

Rayons X

1 Rappels

découverte par hasard par ROENTGEN

(1895) lors de l'étude de rayons cathodiques (faisceau de e^-) de \rightarrow tube à discharge.

échantillon de platine à côté \Rightarrow lumineux.

ce phénomène continuait si le tube était placé de \rightarrow une boîte étanche aux rayons lumineux.

\Rightarrow rayons X

On a vu que ces rayons X n'étaient pas déviés ni par \vec{B} ni par \vec{E} \Rightarrow particules non chargées

RX sont diffractés par cristallin de $\text{CuSO}_4 \Rightarrow$ nature ondulatoire.

Absorption photoélectrique par les atomes met en évidence le caractère corpusculaire de ce rayonnement.

\Rightarrow R se compose de photons, de masse nulle, d'énergie $h\nu$ $\nu = \text{fréquence} = \frac{c}{\lambda}$

\Rightarrow Il s'agit de radiations électromagnétique au même titre que radiations visibles et invisibles (UV, IR, IF), différence: ν et E , par leur origine (\rightarrow électronique)

$$E: 10^3 \rightarrow 10^6 \quad \lambda: 10^{-12} \rightarrow 10^{-8} \text{ m}$$

énergie transportée par un photon dont $\lambda = 0,1 \text{ nm}$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$E(J) = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{2,338 \cdot 10^8}{10^{-10}} = 1,385 \cdot 10^{-15} J$$

$$E(eV) = \frac{1,385 \cdot 10^{-15}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 12,4 \text{ eV}$$

$$\text{en généralisant: } E(\text{eV}) = \frac{12,4}{\lambda(\text{nm})}$$

2 production.

2.1 dispositif expérimental

de vide : vide poussé, 10^{-4} Pascals

1 atm = 10^5 Pascal.

filament F porté à haute température : 2000 K
par circuit de chauffage.

devenir: cathode. provoque une focalisation
des e^- émis. \ominus

à face : anti-cathode (Zn, Cu, Pb, Ag) \oplus

enveloppe (E)

utilisé à génération continue

faire varier tension.

par effet thermoélectrique, e^- émis par
filament, accélérés par anti-cathode, vont venir
sur la cible, converger sur qq mm² de surface.

⇒ anti-cathode devient siège de production des RX
qui sortent par la fenêtre.

le nb d' e^- émis par F ne dépend que de I
du courant de chauffage.

on peut faire varier la tension et accélérer
des e^- à modifier.

2.2 résultats.

analyse à l'aide d'un spectromètre à cristal.
cathode : cible en cuivre. $U = 99$ dizaines de kV.
le spectre de rayons X issu de la partie : spectre
continu. de 25 à 154 pm. auquel on superpose
un spectre de raies. $\lambda = 138$ $\lambda = 154 \Rightarrow K_1, K_2$

2.2.1 spectre continu.

• allum général

Il les λ ne sont pas émis avec la même intensité
elles ne transportent pas toutes la même flux d'E
le spectre débute de façon très nette par un λ
minimum. à 25 pm. qui est émis à faible
intensité, indépendante de la nature de la cible
inversement proportionnel à la tension d'
accélération $U \quad \lambda_m \rightarrow qd \quad U \uparrow$.

• influence de U

qd tension est doublée : $\lambda_m \rightarrow$ et proportionnelle-
ment à U , proportion des courtes de λ , du faisceau
pouvoir de pénétration \uparrow .

• l'intensité du faisceau \uparrow très rapidement avec U
qd $U : 50 \text{ à } 100 \text{ kV}$, $I \times \text{par } 4$

• influence de nb d'e⁻ mis par le filament
de I du courant électrique

la position et les limites du spectre continu ne se
modifient pas : il n'y a pas durcissement du
faisceau.

intensité du faisceau $\times 2$ qd I passe de 2 à 4 mA

• le spectre continu $\hat{=}$ à la transf. d'une partie
ou de la totalité de l'E_c des e⁻ en énergie
photoniq. au sein de la cible.

γ ou e^- incidents, arrivent au pénétrateur sur
 la cible, pour un voisinage d'un rayon
 il subit 1 force coulombienne qui modifie et
 incurve sa trajectoire et \rightarrow sa E_c (sa vitesse)

E_c (eV) \Rightarrow énergie photonique $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

$0 \leq E_c$ perdue par $e^- \leq E_c$ incidente de e^-

\Downarrow

$0 \leq h\nu \leq h\nu_m = h \frac{c}{\lambda_{\min}}$
fréquence max λ_{\min} longueur onde minimum.

la longueur d'onde λ_{\min} correspond à l' E_c maximale
 des photons X.

l'énergie non utilisée se transforme sans faire
 de chaleur \Rightarrow refroidissement par air (ailettes)
 ou courant d'eau.

2.2.2 spectre de raies.

dépend essentiellement de la nature de l' e^-
 anti-cathode contrairement au spectre continu

les λ des raies :

sont indépendantes de la tension d'accélération
 \Rightarrow de l' E_c des e^- incidents.

caractéristiques des éléments chimiques des
 matériaux cibles. on observe l'éloignement des
 raies spectrales vers les courtes λ pour des $Z \uparrow$.

Origine des raies.

lors du bombardement de la cible par les e^-
 certains atomes de la cible ionisés

l' E_c transportée par les
 = aux raies est linéaire
 inférieure à E_c des photons
 de spectre continu.
 cette E_c n'intervient pas
 beaucoup de applications
 microscopiques.

↳ des \bar{e} des couches profondes est arraché et expulsé.

↳ Il s'en suit un réarrangement de cortège \bar{e} de l'atome touché : un \bar{e} d'une couche superficielle va venir occuper la place vide.

3 Absorption du rayonnement X

3.1 étude expérimentale.

↳ faisceau de RX, posside flux d'E : Φ_0 , monochromatique (1 seule λ) rencontre un absorbant (Pb, Cu ...) d'épaisseur x , on mesure le flux de sortie Φ avec un compteur R quelconque sensible aux RX

↳ faisant varier x , nature de l'absorbant, λ .

l'absorption posside des caractéristiques minimes :

- elle \uparrow rapidement avec x et λ
- de la car d'un corps simple absorbant, elle \uparrow très rapidement avec Z (Pb plus absorbant que Cu)
- pour un matériau comportant plusieurs types d'atomes, il faut faire intervenir l' Σ des absorptions partielles pour chaque type d'atomes supposés seuls

3.2 loi de l'absorption.

conditions : faisceau monochromatique, traverse un corps simple dont $x \uparrow$ progressivement

résultat : qd $x \uparrow$ en progression arithmétique le flux d'E transporté par le faisceau après traversée de l'absorbant décroît en progression géométrique.

$$\Phi_x = \Phi_0 e^{-\mu x}$$

μ = proba d'interaction, + sa valeur est grad + sa α d'E c'est de l'ordre de la longueur d'absorbant est important.

μ = coef d'absorption ou atténuation linéaire s'exprime en m^{-1}

ρ densité de l'absorbant

- nb de atomes de l'absorbant par unité de longueur.

aussi on introduit le coef d'absorption massique μ_m

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad \rho: \text{masse volumique}$$

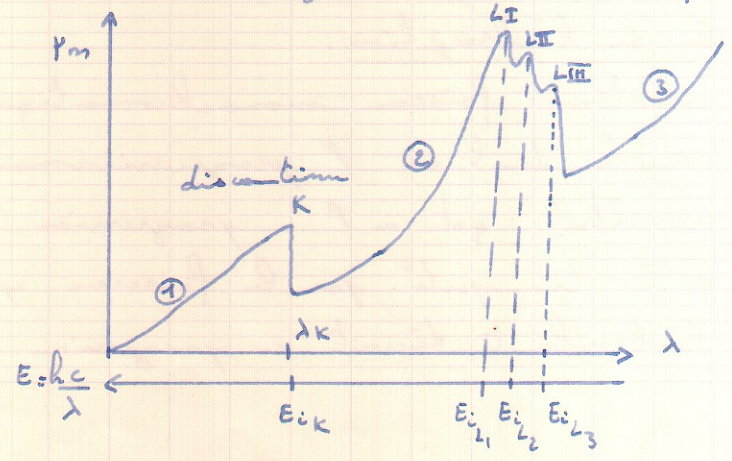
μ_m s'exprime en $m^2 \cdot kg^{-1}$

ainsi μ_m indépendant de la masse volumique de l'état physique de l'absorbant. (gaz - liquide, solide)

$$\Phi_x = \Phi_0 e^{-\mu x} = \Phi_0 e^{-\mu_m \rho x}$$

- la valeur du Z de l'absorbant; un radiat X monochromatique de λ , est d'autant plus absorbé que Z de l'élément est grad.

de la longueur d'onde du faisceau RX



3e q, a des discontinuités qui $\hat{=}$ arrachent e^- couche K, L...

entre les discontinuités, la courbe est de la forme:

$$\rho_m(\lambda) = K Z^4 \lambda^{-3}$$

les discontinuités d'ionisation $\hat{=}$ aux E d'ionisation des niveaux K, L, M... de l'élément absorbant. Le minimum correspondant de l'atténuation du faisceau de RX est l'effet photo. électronique (arrachement e^- d'une couche profonde)

pour que cela se produise, il faut: E = h ν du RX soit supérieur ou égal à l'E de liaison de cet $e^- = E$ d'ionisation

ex: pour couche K:

$$hc/\lambda_K \geq E_{iK}$$

si $\lambda > \lambda_K$ $hc/\lambda < E_{iK}$ effet photo e^- est possible
région ① absorption photo e^- possible sur les couches K, L, M.

région ② le photo a une énergie non suffisante pour arracher e^- de K, mais possible pour L, M...

région ③, impossible sur K et L.

Notion d'épaisseur $x_{1/2}$ absorbante (CDA)

épaisseur d'absorbant qui $1/2$ de neutie

l'intensité du faisceau ou Φ E transmise

$$\Phi_{x_{1/2}} = \Phi_0 e^{-\mu x_{1/2}} = \frac{\Phi_0}{2}$$

$$\Rightarrow \ln 2 = +\mu x_{1/2} = 0,693 \Rightarrow x_{1/2} = CDA = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{\ln 2}{\rho_m \rho}$$

c'est le seul moyen pour mesurer ρ et
valent α

3.3 phénomènes responsables de l'absorption des RX par la matière.

3.3.1 phénomène de diffusion

• sans changement de λ (diff Rayleigh)
simple changement de direction du rayonnement
incident, l'incision du rayonnement se
fait de toutes les directions.

phénomène élastique comparable à la diff
de la lumière.

ne $\hat{=}$ pas à absorption vraie, il n'y a
pas de transfert d'E du rayon X au milieu
absorbant.

• avec changement de λ : effet Compton.

e^- libre ou peu lié, E à couche superficielle
de l'absorbant, choc avec photon X,
diffusion angle θ , avec $E = h\nu' < h\nu$
 $\lambda' > \lambda$: e^- expulsé avec E et φ .
de photon incident ($h\nu$) confie à e^- libre
ou peu lié une partie de son énergie.

$$\Delta v = v - v' = \frac{h\nu^2}{mc^2} (1 - \cos \theta)$$

$$\Delta \lambda = \frac{h}{m \cdot c} (1 - \cos \theta)$$

à chaque diffusion d'un photon X par effet
Compton sans angle $\theta \hat{=}$ e^- monoénergétique
il y a autant de catégories de e^- monoénergétique
que de valeurs de θ .

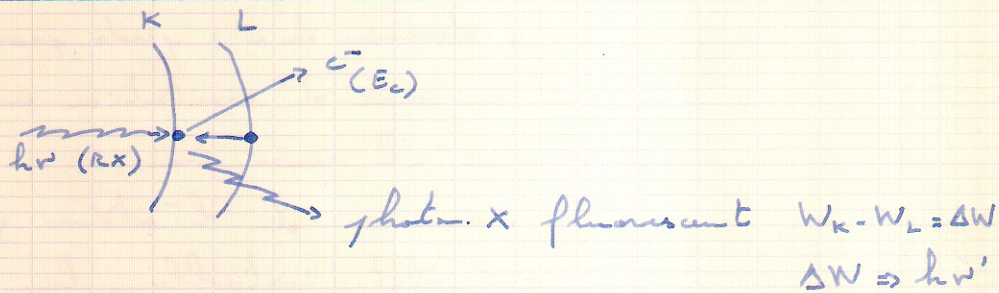
après un effet captif :

devenir de e^- : il perd progressivement son énergie lors de chocs avec les atomes de l'absorbant qu'il excite au passage.

Il n'y a pas d'émission de RX de fluorescence car e^- qui interagit est un e^- superficial.

devenir du photon : poursuit sa trajectoire jusqu'à de nouvelles rencontres. perte progressive de E photonique.

3.3. c phénomène d'absorption vraie par effet photo e^-



phénomène : Il y a rencontre entre photon X et un e^- d'une couche profonde, puis arrachement d'un e^- d'une couche profonde qui apporte une E_c égale à $h\nu - E_c$ (E de liaison sur couche K) au cours de ce processus, le photon X cède toute son énergie

condition d'apparition d'un effet photoélectrique.

un photon entre en interaction avec un e^- de la couche K ne peut donner d'effet photo e^- que si son énergie de liaison de e^- est inférieure à sa propre énergie. $h\nu \geq \Delta W$

les énergies de liaison varient de 0,01 à 140 keV

éléments	C	Al	Cu	Ag	U
Z	6	13	29	47	92
W_K (keV)	0,284	1,56	7,11	25,5	115

énergies de liaison des e^- sur n couches pour Pb
en keV

W_K	W_L	W_M	W_N
87,3	15,8	3,8	0,84.

conséquences:

- devenir de e^- : perd progressivement son E_c au cours de l'excitation ou ionisation des atomes qu'il rencontre.
- devenir de l'atome qui a perdu e^- : il est de n état instable, la place vacante sur la couche K occupée par e^- d'une couche supérieure la différence d' E : $W_K - W_L = \Delta W$ est émise sous la forme d'un photon X secondaire dit de fluorescence, qui perd progressivement son E par ionisation ou recombinaison avec un e^- par lui-même qui sera expulsé, = e^- AUGER monoélectronique.

Ce réarrangement se poursuit: passage d'un e^- de la couche M à L...

Rq: à côté de l'effet Auger, et photon e^- , il

3 phénomènes responsables de l'absorption:

phénomène de paires d' e^- qui avec des photons d' $E \geq 1,02 \text{ MeV}$.

le rayonnement e^- annihile

$$\begin{array}{c} \xrightarrow{h\nu \geq 1,02 \text{ MeV}} \\ \uparrow e^+ (0,511 \text{ MeV}) \\ \downarrow e^- (0,511 \text{ MeV}) \\ \hline 1,02 \text{ MeV} \end{array}$$

ce phénomène que les RX utilisent en radio-
thérapie (1 → 15 MeV), concerne surtout les
photons γ (étudiés avec γ).

$$\text{si } h\nu = 1,02 \text{ MeV}$$

$$-1,02 \rightarrow 0,51 \begin{cases} 0,20 \text{ MeV } \gamma \text{ ou } e^- \\ 0,20 \text{ MeV } " e^+ \end{cases}$$

coef d'absorption totale des RX (γ)

définition de la participation des 3 phénomènes
= fonction de E (voir photon γ)

3.4 absorption d'un faisceau complexe de rayons X.

par le tube de Coolidge

si absorption obéit à loi simple de cas d'un
faisceau monochromatique, il n'en est plus
le même pour le faisceau émis par ce tube, qui
par def est polychromatique.

Il y a autant d'énergies qu'il y a
de nb de λ .

conséquence: filtration d'un faisceau complexe
consiste à intégrer un trajet du faisceau
= sera absorbé qui, suivant sa nature, ne
modifie pas les caractéristiques de spectre
continu.

après filtration par 1 mm de Cu: les grandes λ
de spectre initial ont disparu, des restes
inchangés, valeur moyenne des λ est déplacée
vers les valeurs faibles.

conclusion: le faisceau filtré transporte relative-
ment \oplus d'E de courts λ , il est plus pénétrant,
plus dur

E totale transportée par le faisceau filtré
+ faible que celle sans filtration.
de filtration \Rightarrow durcissement et affaiblissement
du faisceau.

ces caractéristiques sont mieux marquées par un
filtre de 1 mm d'Al ($Z=13$) comparé à Cu ($Z=29$)
pratique radiologique : irradiation d'un
organe, on filtre le faisceau ; on élimine
les gros λ , et on a une utilité pour
irradiation profonde.

IV obtention des RX

4.1 qualitative

- cristaux fluorescents, constitués de substances
cristallines qui sous influence des RX pro-
duisent un effet de fluorescence.

ex: sulfure de Zn, Pt cyanure de Ba, tungstate de Ba

- plaque ou film photographique, impressionnée
par des RX (résol. θ des halogénures d'Ag)
de noircissement obtenue est proportionnel
à l'intensité du faisceau de RX.

applications médicales, industrielles (poudre, sondes)

4.2 quantitative.

- compteur proportionnel (\approx gaz)

- détecteur avec scintillateur solide (INA (TC))

- " \approx semi conducteurs.

V radiocristallographie. spectrométrie x

diffraction des RX par cristal.

— un faisceau de RX ne propage rectilignement à travers une substance absorbante.

Ceci — est plus le cas lorsque la substance est constituée par un cristal de CuSO_4 ou NaCl — observe sur la plaque photo ou verre de tâches régulières distribuées (tâches de LAUE)

⇒ des RX ont été diffractés par le cristal.

lié à la nature \vec{n} de la structure cristalline. cristal: constitué de éléments identiques distribués périodiquement de façon à former un réseau de mailles et un réseau.

des atomes — situés à l'intersection de feuilles de plans identiques // et équidistants, les plans réticulaires.

la distance entre 2 plans voisins d'une feuille = distance réticulaire = d est de l'ordre de la λ des RX = 10^{-10} m.

considérons 1 faisceau de RX passant sur un cristal — faisant un angle θ avec les plans réticulaires. les particules du cristal (atomes) se comportent comme des centres de diffraction.

de l'axe principal du gheramine. l'intensité entre l' Σ des rayons diffractés se traduit par un "angle" réflexion pour certaines valeurs de θ .

des rayons réfléchis par les réticulaires p_1 et p_2 distants de d sont en phase à condition que.

$$S = \pi_2 H + \pi_2 H' = h \lambda$$

comme $\pi_2 H = \pi_2 H' = d \sin \theta$

des directions des maxima d'amplitude donnée par :

$$d \sin \theta_k = k \lambda \quad (\text{loi de Bragg})$$

k : entier : ordre du max d'amplitude.

θ_k : direction du max à l'ordre k .

\Rightarrow l'angle θ_k associé à k , est déterminé par mesure d'angle direction (égal à $2\theta_k$) du faisceau incident.

La mesure de θ_k permet d'évaluer λ (d étant connu) ou d (λ étant connu)

Ainsi la structure des cristaux se déduit de la diffraction des RX par loi de Bragg
Les RX peuvent être analysés par phénomène de diffraction.

spectrométrie à l'aide d'un cristal tournant.

S : source polychromatique.

f : fente d'entrée \rightarrow fin pinceau de R //
(fines)

C : cristal tournant autour de O

f' : fente de sortie, solidaire du cristal.

pour un ordre K , on balaye successivement
toutes les λ

$$D_K = \varepsilon \theta_K \quad \text{où} \quad \varepsilon \lambda \quad \text{soit} \quad \frac{D_K}{\varepsilon} = K \lambda$$

LES SPECTRES D'EMISSION

I - GENERALITES SUR LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES

- I - 1 - Structure de l'onde électromagnétique
- I - 2 - Propagation
- I - 3 - Intensité d'une onde monochromatique
- I - 4 - Domaines des ondes électromagnétiques

II - LE RAYONNEMENT THERMIQUE

- II - 1 Définitions
 - II - 1 - a - Différents types d'émission lumineuse
 - II - 1 - b - Angle solide
 - II - 1 - c - Luminance spectrale énergétique
- II - 2 - Notions sur le Corps Noir
- II - 3 - Spectres d'émission du Corps Noir
- II - 4 - Hypothèse de Planck

III - LES SPECTRES D'EMISSION ATOMIQUES

- III - 1 - Généralités
- III - 2 - Le spectroscopie
 - III - 2 - a - Description
 - III - 2 - b - Pouvoir de résolution
 - III - 2 - c - Applications
- III - 3 - La photométrie à flamme
 - III - 3 - a - Principe
 - III - 3 - b - Le photomètre à flamme
 - III - 3 - c - Applications
- III - 4 - Spectre de raies de l'hydrogène
 - III - 4 - a - Spectre observé dans le visible
 - III - 4 - b - Spectre observé dans l'ultraviolet
 - III - 4 - c - Spectre observé dans l'infrarouge
 - III - 4 - d - Cas général

des spectres
d'émission.

I généralités sur les ondes électromagnétiques

1) structure de l'OEM

l'OEM progressive monochromatique polarisée rectilignement est constituée de 2 vibrations transversales, l'une est le champ électrique \vec{E} , l'autre le champ magnétique \vec{B} . Les 2 vibrations sont en phase, synchrones.

(fig 1)

la fréquence ν de vibration est la fréquence de l'onde. \vec{E} est le vecteur "lumineux" c'est-à-dire la grand. responsable des propriétés ondulatoires de l'OEM

2) propagation

les OEM ont la propriété de pouvoir se propager dans le vide c'est-à-dire en l'absence de support matériel contrairement aux ondes acoustiques, mécaniques...

leur vitesse de propagation dans le vide est une constante universelle: la célérité c

$$c = 299.792.458 \text{ m.s}^{-1} = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

la Théorie de Maxwell (Th de l'OEM) a permis d'établir la relation entre c ; ϵ_0 (permittivité du vide) et μ_0 (perméabilité du vide)

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$$

$$\mu_0 = 4,26 \cdot 10^{-6} \text{ SI}$$

$$c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2} \Leftrightarrow \epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_r \epsilon_0 & \epsilon_r &: \text{permittivité relative} \\ \mu &= \mu_r \mu_0 & \mu_r &: \text{perméabilité} \end{aligned}$$

$$v = (\epsilon \mu)^{-1/2}$$

dans un milieu diélectrique, non ferro \vec{B} (cas le plus général):

$$\mu_r \approx 1 \Rightarrow \mu_0 \approx \mu$$

on définit l'indice de réfraction de l'OEM du milieu par rapport au vide: $n =$ indice absolu.

$$n = \frac{c}{v} \quad (n \geq 1)$$

$$n = \frac{(\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}}{(\epsilon \mu)^{-1/2}} = \frac{(\epsilon \mu)^{1/2}}{(\epsilon_0 \mu_0)^{1/2}} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_r \mu_0}{\epsilon_0 \mu_0} \right)^{1/2}$$

$$\mu_r \approx 1 \text{ donc } n^2 = \epsilon_r$$

n est fonction de λ

$\frac{dn}{d\lambda}$ est la dispersion du milieu.

Ces-ci sont donnés par un λ donné, celle de la raie D du sodium $\lambda_D = 589 \text{ nm}$.

exemple:

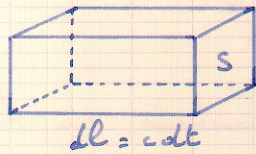
milieu:	vide	air (CNTP)	eau	verres	diamant
n_0 :	1	1,00029	1,33	1,5-1,7	2,4

3) intensité d'une OEM plane.

considérons une telle onde se propageant de la raie à travers une surface S de μ milieu non ferro \vec{B}
le champ \vec{E} :

$$\|\vec{E}\| = E_0 \cos(\omega t) = E_0 \cos(2\pi \nu t)$$

Soit dW l'énergie traversant S fort dt
 Le calcul montre que dW est proportionnel à
 dV :



$$dV = S dl = S c dt$$

$$dW = \epsilon_0 E^2 dV = \epsilon_0 E^2 S c dt$$

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dW}{dt} = \epsilon_0 E^2 c ; \text{ puissance par unité de surface.}$$

est appelé flux énergétique surfacique ($W \cdot m^{-2}$)

On appelle intensité moyenne I de l'OEP

$$I = \epsilon_0 c \overline{E^2} \quad \overline{E^2} = \overline{E_0^2 \cos^2 \omega t}$$

$$\text{moyenne: } \overline{f(x)} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx$$

$$\overline{\cos^2 \omega t} = \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \quad \overline{E^2} = E_0^2 \frac{1}{2}$$

$$\text{donc } I = \frac{\epsilon_0 c E_0^2}{2} \quad I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2$$

4) domaines des OEP

(fig 2)

des ondes OEP détectables de nos jours ont des λ allant
 de 10^{-16} à 10^{+7} m environ. Elles ont des noms
 différents selon leur mode d'émission, mais le
 phénomène fondamental correspondent tous à un

rigueur de la matière à sa excitation. Il n'y a pas de discontinuité entre les diverses OET, au contraire, les domaines se couvrent.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Il des diagrammes gradués en longueur d'onde ou en énergie.

En pratique, on désigne les différents rayonnements par leur longueur d'onde pour le visible, pour les IR, les γ ondes, par les fréquences pour les ondes hertziennes, par leur énergie pour les α , les β et les rayons cosmiques.

Les γ ondes ont la propriété de dissiper une large fraction de l'E qu'elle transporte de les milieux contenant une forte proportion d'eau. (\rightarrow cuisson des aliments).

le visible $\hat{=}$ \approx 1 eV.

II de rayonnement thermique.

1) définitions

a) différents types d'émission lumineuse.

L'émission de lumière par la matière nécessite une excitation soit un apport préalable d'E.

a. le rayonnement thermique (incandescence).

les corps liquides, solides, gazeux comprimés portés à haute température émettent un rayonnement dont le spectre est continu et présente un maximum de l'infrarouge (3000 K), le visible (6000 K), l'UV (12000 K).

cas du rayonnement émis par la lampe à incandescence (cathode à filament de tungstène), arc au carbone, couche interne des étoiles.

Rq: de la corps humain à 310 K, émet de l'IR on utilise des détecteurs spéciaux pour obtenir l'enregistrement photographique de l'IR émis par le sujet lors de la technique d'exploration appelée thermographie (précision de 0,1°C)

• la luminescence: émission de rayonnement par suite d'excitation autre que la chaleur.

chimique: chimioluminescence

mécanique: triboluminescence (quartz, textile)

lumineuse: photoluminescence (immédiate: fluorescence,

retardée: phosphorescence)

radiative: (particules ionisantes, RX) radioluminescence

si e^- ; cathodoluminescence (TV, oscillo)

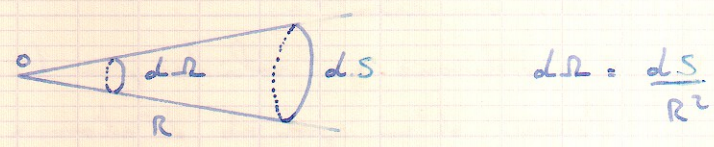
électrique: (décharges de gaz) électroluminescence

gaz = néon \Rightarrow tube néon (de signal)

acoustique: (ultrasons de liquides) sonoluminescence.

b) angle solide

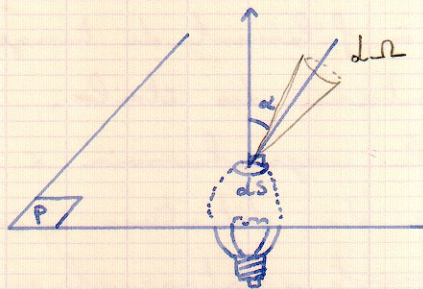
partie de l'espace comprise de la cône formé par l' Σ des $\frac{1}{2}$ droites passant par ω pt.



c) luminescence spectrale énergétique

soit ω élément de surface (dS) d'un corps chauffé ω équilibre avec θ K absolue (T) de ω milieu non absorbant. ω émet ω rayonnement thermique de toutes les directions de l'espace.

Considérons l'angle α avec la normale:



Soit $d\Omega$ l'angle solide autour du rayon
 dP_λ : énergie rayonnée par dS par unité de
 temps et transportée par les λ comprises entre
 λ et $\lambda + d\lambda$

$$dP_\lambda = l_\lambda \cos \alpha d\Omega dS d\lambda$$

l_λ s'appelle la luminiscence énergétique
 spectrale du corps considéré, fonction de λ et
 de la nature du corps émetteur

$$[l_\lambda] = \frac{P}{[L]^2 [L] [sr]} = W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$$

e) notions sur le corps noir.

de la langage courant, un corps noir absorbe tous
 les λ du visible.

Considérons un solide, un liquide, un gaz comprimé
 formé d'un grand nombre d'atomes par unité de volume.
 Supposons-le à l'équilibre thermodynamique cad
 déterminé par sa $\theta^\circ K$ T. L'agitation thermique
 entraîne des collisions internes au corps. Celles-ci
 excitent les oscillateurs élémentaires (atomes) qui
 se désolvent en émettant un rayonnement.

Obligons ce raisonnement à laisser le corps en l'enfermant ce corps et le raisonnement de la cavité dont la paroi = miroirs. raisonnements et oscillations sont fortement couplés (forte interaction entre excitateur et résonnateur. ex en mécanique, en électricité). Le rayonnement résultant est produit par l'ensemble des oscillateurs. Ainsi, à la $\theta \cdot K$ d'équilibre, le corps rayonne autant qu'il absorbe. Pratiquons une légère ouverture de la cavité, suffisamment petite pour ne pas perturber l'équilibre et observons le rayonnement: c'est un spectre continu: rayonnement du corps noir.

Une telle ouverture susceptible d'émettre des λ est capable de les absorber des qu'ils que le rayonnement entrant ne ressort pas.

L'ouverture ainsi décrite a une luminosité spectrale énergétique particulière L_λ : très supérieure à $L_\lambda \forall$ corps considéré.

Par def, un corps noir est un corps parfaitement absorbant pour des radiations \Rightarrow ces limites qui n'existent pas réellement, mais on peut constater des corps noirs expérimentaux, le corps noir a une importance théorique considérable.

3) Spectre et émission du corps noir.

\equiv spectre du rayonnement thermique.

On peut tracer les courbes isothermes de ce rayonnement c'est-à-dire courbes L_λ en fonction de λ pour différentes $\theta \cdot K$.

fig 3

⊕ $\theta \cdot K$ élevée, ⊕ émission se déplace vers les

courtes λ . Si on chauffe suffisamment le corps, le max se déplace de l'IR vers le visible puis l'UV.

des corps non noirs ont un λ_{λ} qui se comporte d'une façon analogue ($\lambda_{\lambda} < L_{\lambda} \forall$ corps). Ainsi, un métal chauffé de la noir : chaud mais invisible, puis rouge (incandescence) puis blanc (tous les λ de visible émises).

a) Loi de WIEN

donne la relation existant entre λ du maximum et la $\theta^{\circ}K$ de l'isotherme.

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = \text{cte} = 2,896 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

On peut ainsi moyennement correctement estimer un corps par la connaissance de son λ_{max} mesuré en Angström :

T °K	λ_{max}	source.
3	1mm (radio)	rayonnement fossile
300	10µm (IR)	corps Humain, Terre
4000	750nm (rouge)	lampe halogène
6000	470nm (bleu)	soleil.
10^6	2nm (RX)	lampe H, supernova.

Rq: rayonnement des étoiles semblable à celui d'un gaz comprimé chaud, ce spectre est émis par les couches profondes de l'étoile. Il peut y avoir absorption par un gaz superficiel: on observe des raies noires de ce spectre du rayonnement thermique. La présence de l'hydrogène atomique: raies de Balmer.

b) loi de STEFAN

On remarque que l'aire sous la courbe de L_λ croît très rapidement avec $\theta \cdot K$.

La loi donne la puissance rayonnée par la surface par $\theta \cdot K$

— l'appelle émissivité du corps noir.

$$P = \sigma \cdot T^4 \quad \sigma = \text{cte de Stefan pour corps noir}$$

$$\sigma = 5,668 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$m = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad \text{émissivité d'un corps } \epsilon < 1$$

Ainsi la terre, dont $\theta \cdot K_{\text{moy}} = 300$ rayonne une énergie proportionnelle à 300^4 vers l'espace, dont $\theta \cdot K_{\text{moy}} = 3$

la nuit, le refroidissement sera très intense sans la présence de l'atmosphère. La Terre peut être considérée comme une source noire, l'atmosphère jouant le rôle de vitrage. H_2O_g et CO_2_g qui absorbent de l'IR émit par la surface de la Terre maintient cte la $\theta \cdot K$.

actuellement : \uparrow de concentration de $CO_2 \Rightarrow \uparrow$ effet de serre $\Rightarrow \uparrow \theta \cdot K_{\text{moy}}$ de la Terre

4) hypothèse de Planck.

La théorie classique de l'électromagnétisme (Maxwell) considérant que les atomes (oscillateurs) peuvent échanger des Q quelconques d'énergie avec le rayonnement conduit à calculer une expression de E avec λ en conflit désaccord avec l'expérience.

C'est Max Planck, en 1900, propose de quantifier l'énergie des oscillateurs matériels.

des échanges d'énergie entre l'onde et les atomes se fait par quantité multiple entière d'un quantum d'énergie, proportionnel à la fréquence de l'onde (h : cte de Planck).

$$E = h \nu \quad h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ sI}$$

Cette hypothèse permet de calculer L_λ

$$L_\lambda = f(T; \lambda)$$

$$L_\lambda = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} \quad c_1 = 2hc^2 \quad c_2 = \frac{hc}{k}$$

$$k = \frac{R}{N} = \text{cte de Boltzmann.}$$

Cette expression est en accord avec l'expérience. Les lois du rayonnement du corps noir sont vérifiées à plus de 1500 K. Pour Planck, il ne s'agirait pas d'une hypothèse sur la nature du rayonnement. En 1905, Einstein interprète l'effet photoélectrique en utilisant cette nouvelle notion.

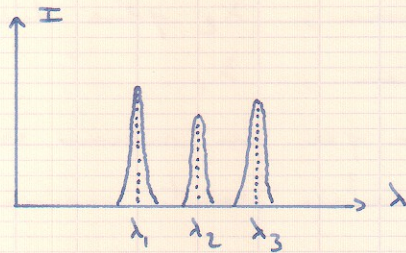
III Les spectres de raies = d'émission atomique

1) généralités

On appelle gaz monoatomique un gaz constitué d'atomes isolés: He, Ne, Ar, H (à certaines conditions).

Un vapeur monoatomique est une vapeur obtenue lorsqu'on porte à l'état gazeux des métaux alcalins (Na, K), les sels comme les halogénures alcalins le mercure sous faible pression. Les particules restent sous la forme d'atomes libres.

Si on excite un tel gaz en le chauffant, on voit par une décharge d'électrisation, une émission de luz, mais le spectre émis est discontinu car il y a émission d'un Σ de λ distinctes.



Chaque élément a un spectre constitué par des λ définies caractéristiques de cet élément. Un tel spectre peut servir à l'identification d'un élément dans une source émettrice.

analyse qualitative : spectroscopie.

Il peut permettre le dosage de l'élément de cette source par la mesure de l'intensité relative caractéristique de l'élément : photométrie à flamme.

2) le spectroscopie.

Il permet de séparer les \neq radiations émises par la source, de les observer et de mesurer leur λ . Si on l'utilise de l'UV, l'optique est en quartz, on parle de spectrographe. Pour les autres rayonnements on parle de spectromètre (RX et γ).

a) description.

composé de 4 parties :

- la collimation, constitué d'une fente + une lentille convergente pour former un onde plane
- le système dispersif (prisme, réseau optique) détermine la qualité de l'instrument.
- oculaire, pour la détection par observat visuelle,

une ϕ (soit photo-immersive PE ; photoconductrice et photomultiplicateur PM)

• source : objet d'observation : polychromatique, lampe spectrale, Na H α H)

fig 4 : à prisme, λ_2 plus dévié que λ_1

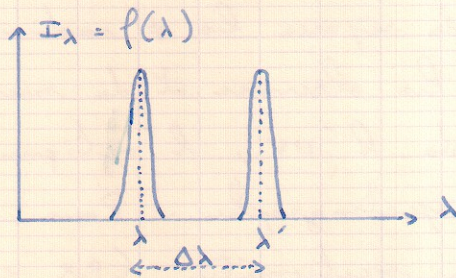
fig 5 : à réseau, λ_1 " " λ_2

La dispersion par un réseau est plus efficace mais les spectres sont moins lumineux que ceux obtenus avec un prisme avec une même source. Comme l'instrument donne de plus dans ces cas une image de la fente, nous observons sous une série de raies lumineuses d'où le nom de spectre de raies.

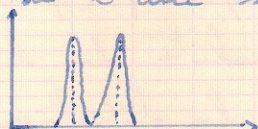
b) puissance de résolution.

une radiation réelle n'a pas de λ parfaitement définie, à l'observation, une raie se présente tjrs avec une certaine largeur.

Soit un λ , on observe la raie avec un spectroscopie



Supposons un autre $\lambda : \lambda'$ telle que $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$ selon le critère de Rayleigh que les 2 raies sont vues séparées par l'instrument tant qu'elles sont séparées de $\Delta\lambda \geq \Delta\lambda_0$, $\Delta\lambda_0$ telle que le minimum de l'une se trouve au maximum de l'autre.



$\Delta\lambda_0$ est la plus petite différence de longueur d'onde séparable par l'instrument, c'est la limite de résolution.

On appelle pouvoir de résolution = séparateur le rapport :

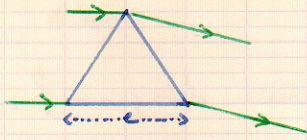
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_0} \quad \text{plus } R \text{ élevé, meilleur est l'instrument}$$

. cas du prisme

c = épaisseur base du prisme

$$R = c \frac{dn}{d\lambda}$$

n = indice



pour les milieux réfringents :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

$$\text{donc } \frac{dn}{d\lambda} = -\frac{2B}{\lambda^3} = -\frac{K}{\lambda^3} \quad A \text{ et } B = \text{cte}$$

⇒ le bleu est plus dévié que le rouge.

. cas du réseau

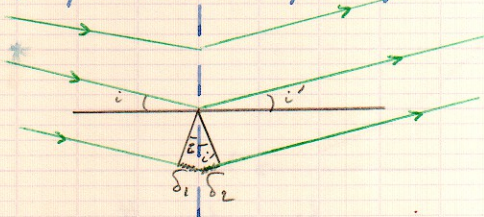
* pouvoir de résolution : un réseau constitué d'un nb grad de fentes parallèles, distance entre 2 fentes consécutives est le pas du réseau : d .

$$n = \frac{1}{d} = \text{nb de fentes par unité de longueur.}$$

N : nb total de fentes.

pouvoir séparateur : $R = hN$ h : ordre du spectre

* pouvoir dispersif.



$$S_1 = d \sin i$$

$$S_2 = d \sin i' \quad b = S_1 + S_2$$

$$S = d (\sin i + \sin i') = h \lambda \text{ pour les maxima.}$$

$$\sin i + \sin i' = h \frac{\lambda}{d} = h n \lambda$$

le pouvoir dispersif du réseau est: $\frac{di'}{d\lambda}$; c'est une dispersion angulaire.

$$\cos i' \frac{di'}{d\lambda} = h n \Rightarrow \frac{di'}{d\lambda} = \frac{h n}{\cos i'}$$

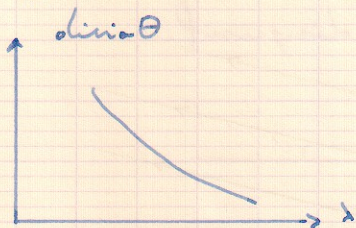
pour \nearrow pouvoir dispersif, $\nearrow h$, ou $\nearrow n$ (limite microscopique) $n = \oplus$ dans certaines de traits μm

ex: soit un spectroscopie dont le pouvoir de résol $R = 3000$, sa limite de résol = million de visible (400 \rightarrow 800 : 600 nm)

$$\Delta\lambda_0 = \lambda R^{-1} = 600 \cdot 10^{-3} \cdot 3000^{-1} = 0,2 \text{ nm}$$

c) applications.

On peut identifier les éléments d'un mélange gazeux contenu de la source après avoir mesuré les λ des radiations émises. On étalonne au préalable le spectroscopie en traçant la courbe en fonction de la $d \sin \theta$ pour diverses raies connues



Puis, à partir de cette courbe, on étalonne les λ

λ ($\lambda_{x_1}, \lambda_{x_2}, \dots, \lambda_{x_n}$) émises par la source inconnue.
En recherchant sur les tables de λ , les \neq éléments
la présence des $\neq \lambda_{x_i}$, on peut les associer à
l'élément correspondant, donc affirmer sa
présence de la source.

Rq: c'est ainsi qu'en spectroscopie, on a pu
déterminer la composition des étoiles et mettre en
évidence l'expansion de l'Univers.

3) la photométrie à flamme.

a) principe.

Un élément porté à haute Θ K par une flamme,
il émet donc son spectre caractéristique, l'inten-
sité des raies émises est fonction de la Q d'atomes
excités, \Rightarrow de la Q d'atomes présents de la flamme
si il s'agit d'une sol diluée de cet élément, cette
sol étant vaporisée de la flamme, il y a propor-
tionnalité entre l'intensité des raies d'émission
et la concentration de cette sol tant qu'elle reste
faible (fig 6)

b) la photométrie à flamme

La solution est nébulisée à l'aide d'un compresseur,
le nébulisant étant envoyé vers la flamme avec
un débit constant. Un filtre optique isole la raie
la plus intense du spectre de l'élément à doser
(raie D du Na). L'intensité de la raie est propor-
tionnelle à la concentration de Na. Le détecteur qui
est soit un \neq photovoltaïque (ou au mieux un
photomultiplicateur PM) donne un photocourant I_c
proportionnel à l'intensité.

\Rightarrow nec d'étalonner le photomètre avant la mesure

de la concentration de la solution inconnue.
 Le soluté doit être éventuellement dilué
 afin de se trouver sur la partie linéaire de $I=f(c)$
 (cas du plasma sanguin).

c) applications.

Cette méthode est utilisée en biologie pour la mesure
 des concentrations en Na^+ K^+ du plasma sanguin car
 ces éléments sont difficiles à séparer par voie
 chimique. Le plasma dilué convenablement est
 directement nébulisé et introduit de la flamme
 (ionogramme). On peut doser Li^+ mais pas les
 autres (car divalence).

d) spectre de raies de l'H.

Le gaz étant sous une faible pression de l'enceinte en
 quartz, on excite les atomes d'H par le passage
 du courant grâce à une haute tension. (fig 7)

a) dans le visible.

constitué d'une série de raies comprenant 4 raies
 intenses étalées du rouge au violet, puis un
 Σ de raies très proches en λ + un continuum
 de lumière. Série de Balmer. (fig 8)

Balmer a montré que l' λ d'une raie
 empirique entre le nb d'onde $\bar{\nu}$ ou $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ d'une
 radiation et un entier n prenant les valeurs 3 4 5...

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad R_H = \text{cte de Rydberg pour H}$$

$$R_H = 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

b) spectre de l'UV

composé d'une série de raies \rightarrow série de Lyman

$$\bar{\nu} \text{ suit } \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

c) spectre de l'IR

série de raies : série de Paschen.

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

d) cas général.

On constate expérimentalement que les λ et émission de H sont donnés par la loi expérimentale de Balmer-Ritz.

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 = n_1 + 1; n_1 + 2; n_1 + n \dots$$

La mécanique classique et électromagnétique sont incapables d'expliquer cette loi.

Onde plane électromagnétique monochromatique

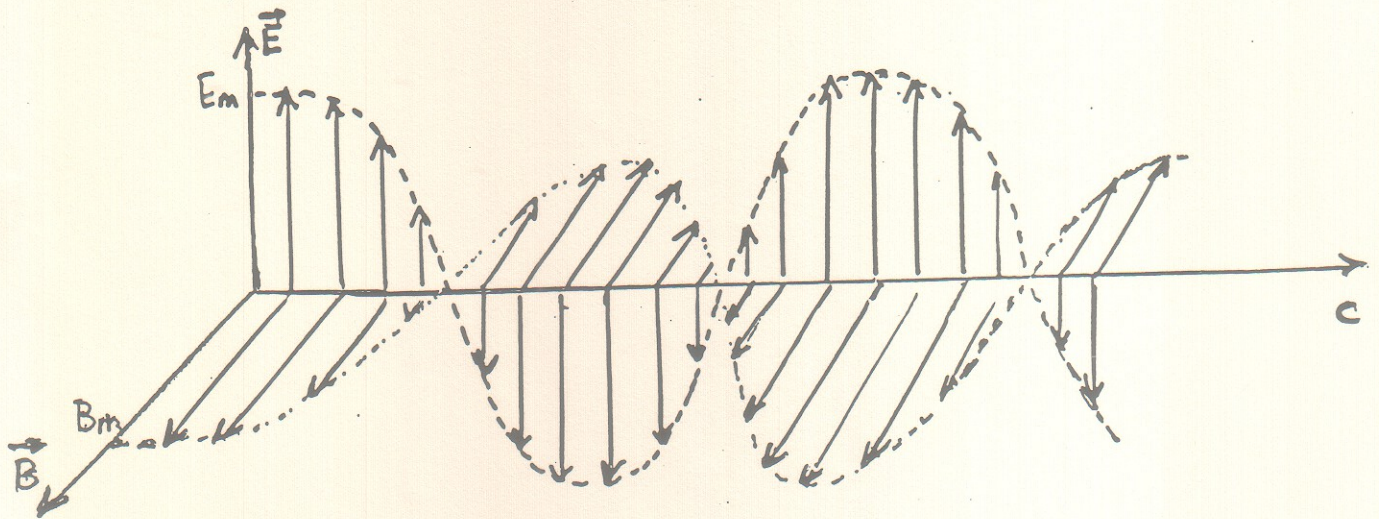


Figure 1

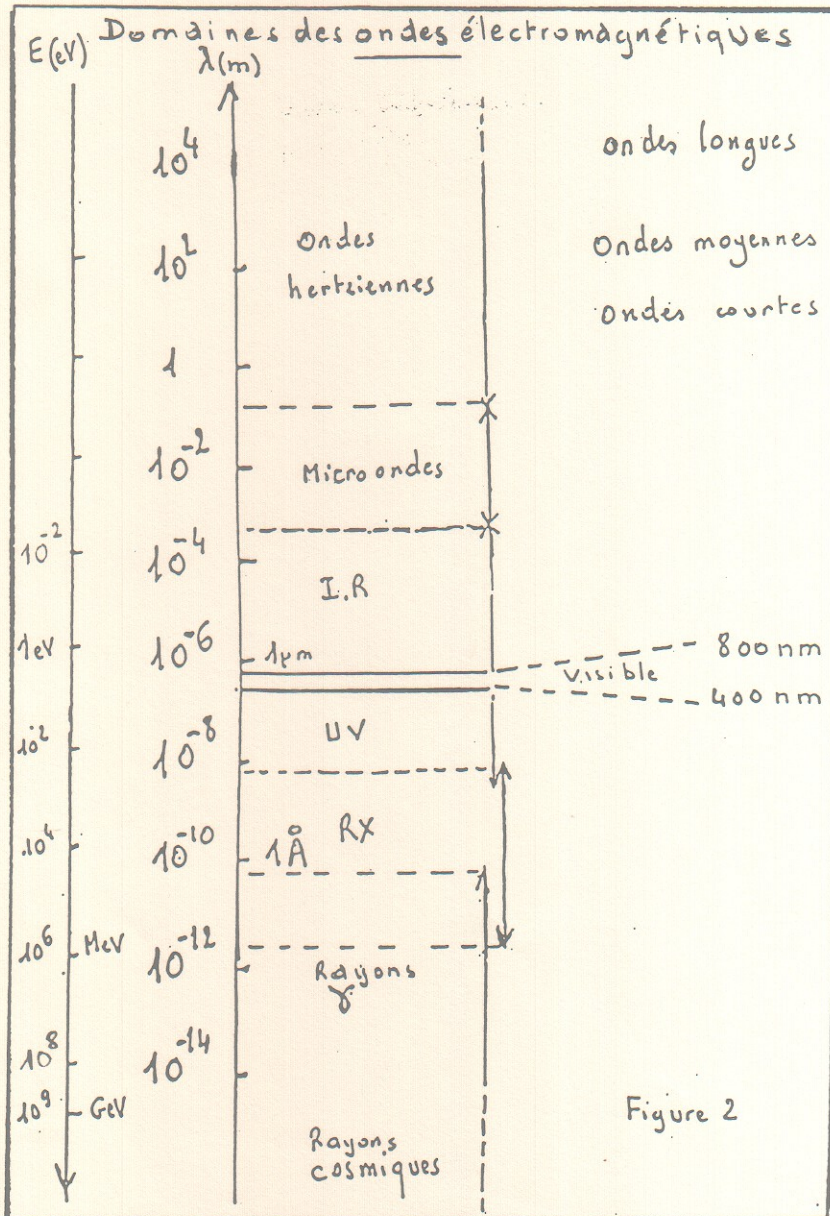


Figure 2

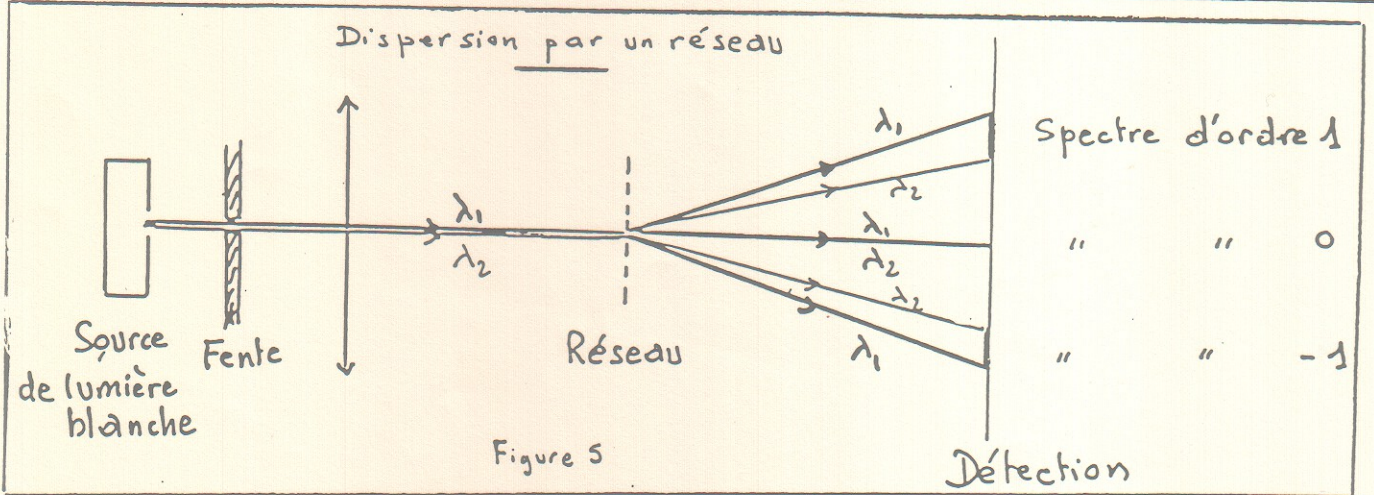
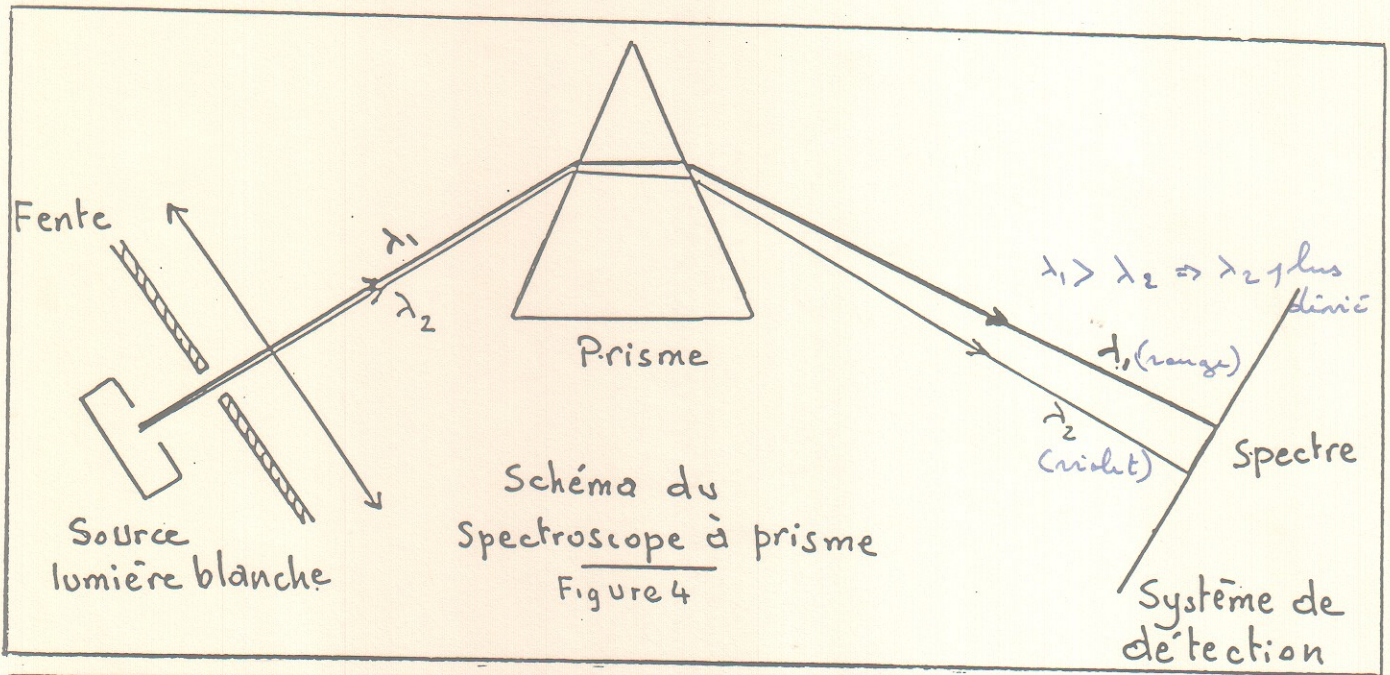
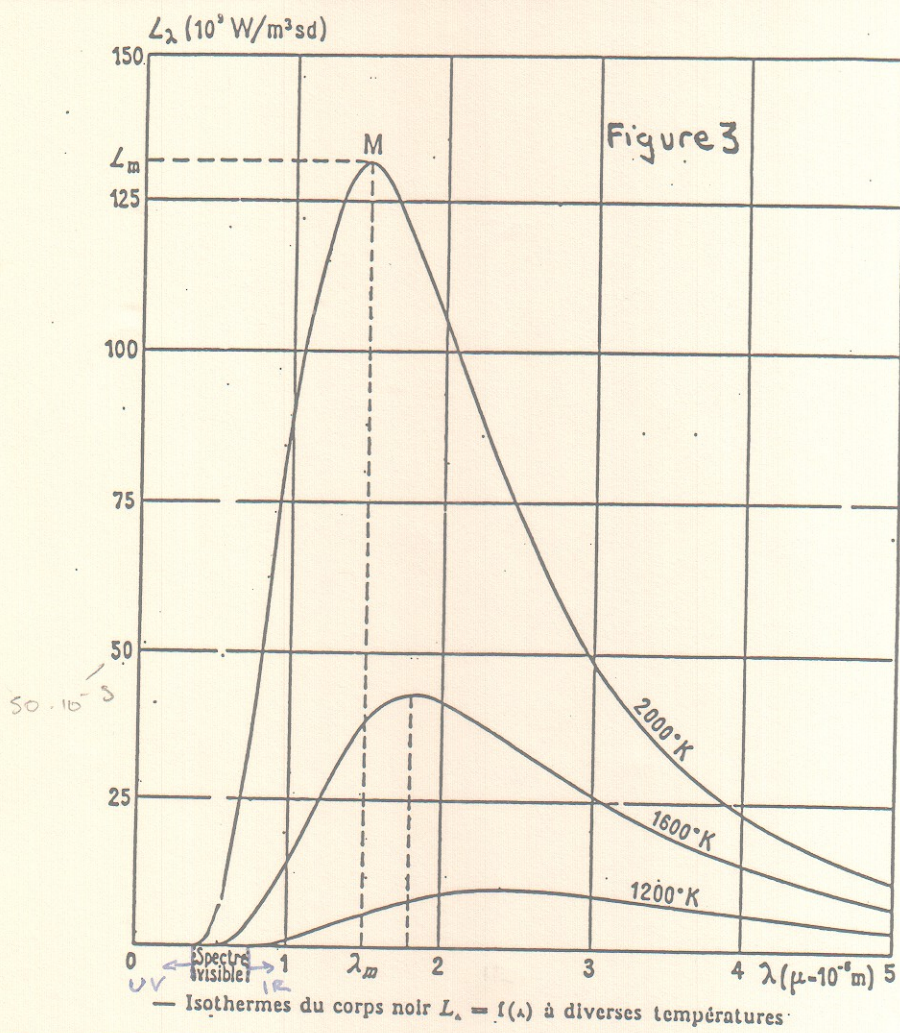
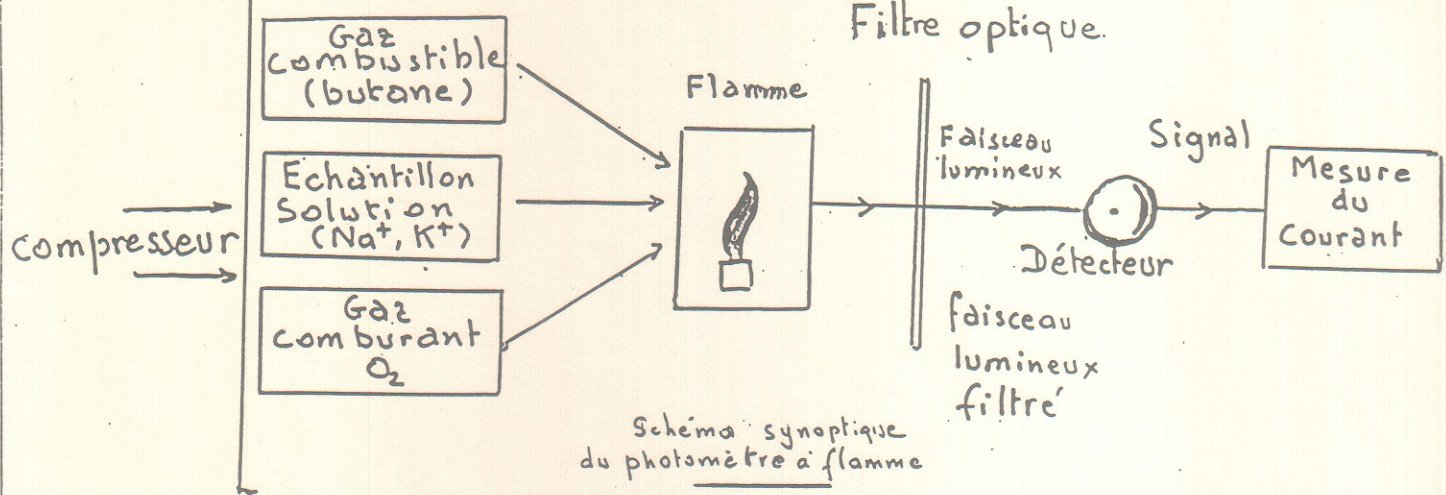
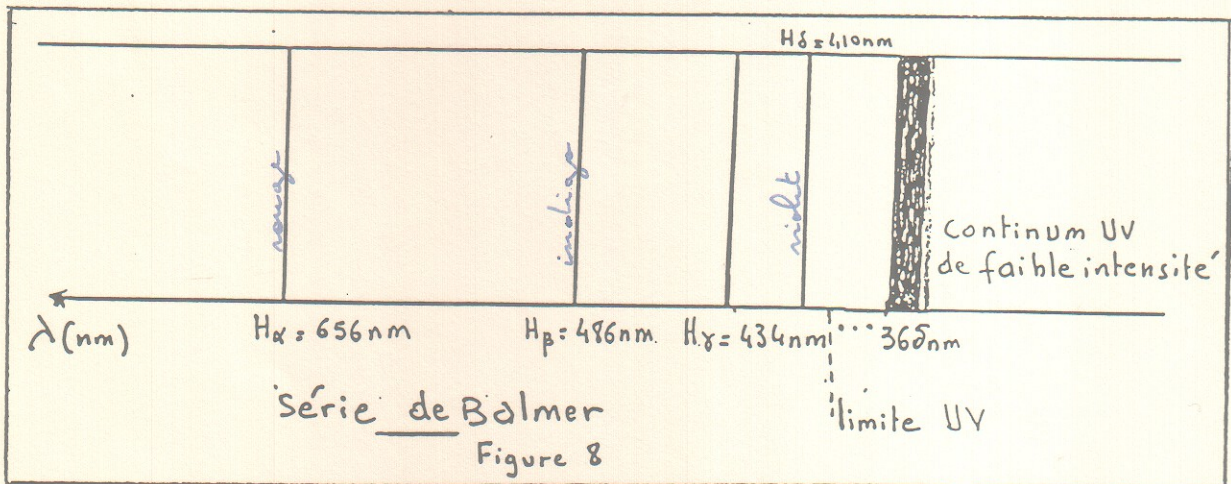
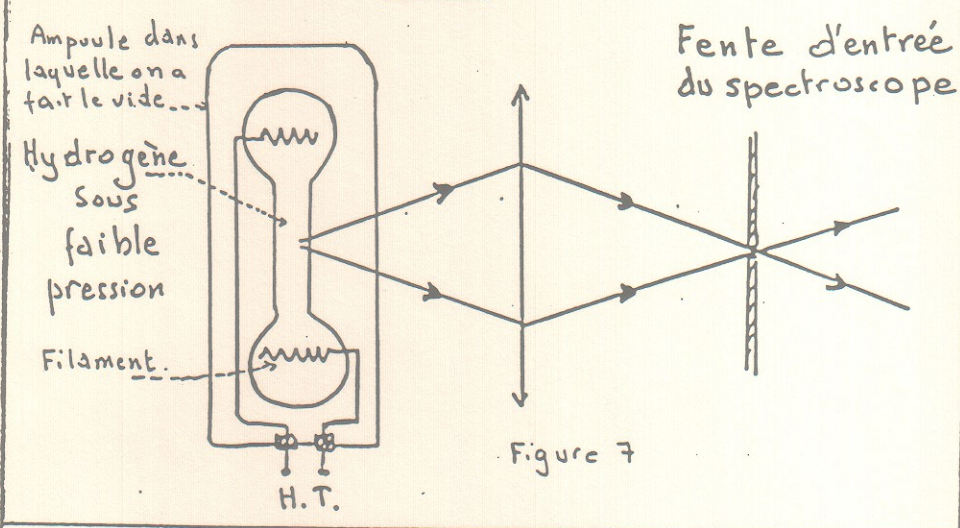


Figure 6



Lampe spectrale à hydrogène



LE PHOTON

I - NAISSANCE DU MODELE PARTICULAIRE

II - L'EFFET PHOTOELECTRIQUE

II - 1 - Mise en évidence expérimentale

II - 2 - La cellule photoémissive

II - 3 - Etude du photocourant

II - 3 - a - Loi du seuil

II - 3 - b - Loi du flux

II - 3 - c - Caractéristiques d'une cellule photoémissive

II - 4 - Interprétation de l'effet photoélectrique

II - 5 - Sensibilité spectrale d'une photocathode

II - 6 - Le photomultiplicateur d'électrons

III - L'EFFET COMPTON

III - 1 - Mise en évidence expérimentale

III - 2 - Interprétation

IV - LA PRESSION DE RADIATION

V - CONCLUSION

Le photon.

I naissance du modèle particulaire.

L'idée que la lumière constituait de particules remonte à l'antiquité. Des particules subtiles s'échappaient des corps à la manière des fumées, des odeurs.

1680, Newton propose un modèle corpusculaire de la luz. il rejette les controverses et en l'honneur de 18^e et ne résistera pas aux travaux de Huygens et Fermat.

Théorie de Maxwell : triomphe du modèle ondulatoire mais impossibilité d'analyser et d'intégrer le corps noir. Planck : introduit la notion de quantum. Effet photoélectrique découvert par Hertz reste rebelle à l'interprétation du modèle ondulatoire.

1905, Einstein, de article célèbre, interprète et effectue en considérant l'E lumineuse comme une distribution de l'espace : modèle particulaire.

1926, le physicien emploie le mot photon pour désigner le quantum de luz.

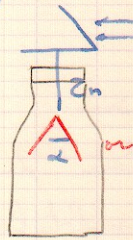
diverses phénomènes qui résistent au modèle des ondes en utilisant modèle particulaire naïf de lequel la luz serait constituée de particules ou grains de lumière qui suivent la trajectoire des rayons et transportent l'E associée à l'onde par la relation $E = h\nu$.

II L'effet photoélectrique PE.

1) mise en évidence expérimentale.

expérience de Hertz 1887

utilise un électroscope à feuille d'or + lame de Zn
placé irradié par RX (arc ou carbone)

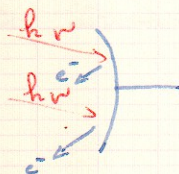
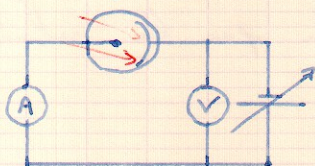


3 cas pour l'électroscope avant irradiation.

- il est neutre : les feuilles d'or s'écartent d'un angle α et se charge \oplus .
- il est chargé \ominus , les feuilles se rapprochent.
- il est chargé \oplus au maximum, il ne se passe rien.

\forall intensité rayonnement, rien ne se passe si λ est du domaine du visible ou IR. Cette expérience ne peut s'interpréter que par émission négative de la charge de Zn, les e^- sont émis sous action des UV.

2) la ϕ photoémission PE : photoélectrique : photoémission qui a lieu à l'intérieur d'un angle de laquelle se trouve le vide pour se trouver 2 électrodes, l'anode et la photocathode (PC). La PC est constituée d'un objet métallique, propriété d'avoir un faible potentiel d'ionisation. Quand elle est éclairée, la PC émet des e^- , il y a donc un courant sans l'action du rayonnement incident.



3) étude du photocourant.

a) loi du seuil.

L'émission des photoélectrons (e^-) n'a lieu que si ν du rayonnement $>$ $\tilde{\nu}$ seuil $= \nu_s$ qui dépend de la nature de la photocathode.

$$\nu > \nu_s$$

$$\lambda < \lambda_s$$

Cs	K	Zn	Ni
650	540	370	250 nm.

b) loi du flux.

Soit un rayonnement monochromatique $\lambda < \lambda_s$ éclairant la photocathode, l'anode portée à tension $+U$ de qq volts (ta que $\#_s$ les photoélectrons recueillis par elle. Le courant correspondant est le courant de saturation i_s . Soit n_p le nb de quanta d' $E = h\nu$ arrivant sur la cathode pdt unité de temps.

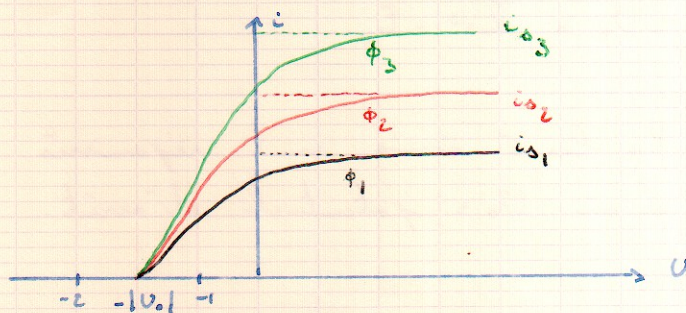
Φ : flux énergétique incident: $E_{\text{photon}} \times n_p$

$$\Phi = n_p h \nu \quad (\text{en W; puissance})$$

i_s courant proportionnel à Φ ; $i_s = k \Phi$.

c) caractéristique d'une ϕ photoémission.

On trace les courbes phototension pour $\neq \Phi$ de même fréquence $\nu > \nu_s$



$$\Phi_3 > \Phi_2 > \Phi_1$$

$$n_{p1} < n_{p2} < n_{p3}$$

pour une tension négative $-|U_0|$, le courant s'annule, c'est le potentiel d'arrêt.

4) interprétation.

L'E du rayonnement incident ne peut s'échanger avec la matière que par quanta d'E = $h\nu$. Le corpuscule correspondant est appelé photon. Il se déplace avec la vitesse c , sa masse est nulle au repos.

$h\nu = E$ du photon incident

soit $E_e = \frac{1}{2} m v^2$ l'E du photon incident

$h\nu_0$ l'énergie utile correspondant à ν_0

la conservation de l'E permet d'écrire :

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

$h\nu_0$: E d'extraction de l'e⁻ du métal : E_0

$$h\nu - E_0 = \frac{1}{2} m v^2 \quad : \text{relation d'Einstein.}$$

lorsque U de polarisation de l'ensemble devient 0 les photo e⁻ sont repoussés et le photocourant s'annule lorsque $U = U_0$ tel que eU_0 est égal à $\frac{1}{2} m v^2$

$$-U_0 = \frac{1}{2} m v^2 = E_e$$

$$eU_0 = h\nu - E_0$$

Il s'agit des e⁻ émises sont repoussés vers le photocathode de l'air $U_0 = \text{potentiel d'arrêt.}$

5) sensibilité spectrale d'une photocathode pc.

soit n_e le nb d' e^- émis par unité de temps par la pc sans l'action du flux de photons Φ

$$\Phi = n_p h \nu$$

Soit U appliquée telle que H_0 les e^- recueillis

$$\Rightarrow i = i_s$$

on appelle $n_e = p(\nu) n_p$; $p(\nu)$ est le rendement quantique, fonction de ν ou λ .

pour un λ donné, il dépend de la nature de la photocathode.

$$0 \leq p(\nu) < 1 \quad \text{puisque } U \text{ tel que } i = i_s$$

$$i_s = e \cdot n_e = e p(\nu) n_p = e p(\nu) \frac{\Phi}{h \nu}$$

$$i_s = e p\left(\frac{c}{\lambda}\right) \frac{\Phi}{h c} \lambda$$

$$i_s = \underbrace{\frac{e}{h c} p\left(\frac{c}{\lambda}\right) \lambda}_{s(\lambda)} \cdot \Phi$$

$$s(\lambda) \Rightarrow i_s = s(\lambda) \Phi \quad s(\lambda) \sim A \cdot W^{-1}$$

$s(\lambda)$ est la sensibilité spectrale de la photocathode en général; $s(\lambda)$ varie de $2 \sim 50 \text{ mA} \cdot W^{-1}$

(Φ de mW)

donc i_s de l'ordre de μA .

les photocathodes sont des couches polycristallines d'antimoniures (Sb) alcalins.

Rq: couches minces: dépôts obtenus par évaporation sous vide de la substance. (ex: $SbCs_3$; $SbKCs$: mélange de faible ionisation).

les photoC couvrent le domaine proche UV, visible et proche IR selon le matériau utilisé.

L'intensité du photocourant suit fidèlement les variations du flux de rayonnement incident. Il faut un flux notable, le courant doit être amplifié.

Les ϕ photoémissoires utilisés pour mesures énergétiques des rayonnements : photométriques. Pour commande de certains réseaux : converge faisceau lumineux converge le photocourant. (parties automatiques, sécurité pour bimodulation, reproduction et lecture du son cinématographique).

c) le photomultiplicateur P.M.

a) description fig 3a

coupe sagittale d'un cylindre.

tube permettant d'amplifier considérablement le photocourant et en conservant la fidélité et la rapidité de réponse de la ϕ .

Tube en quartz (par ex) de lequel s'échappe un très bon vide. à l'intérieur, les photo e^- émis par la pc sous action d'un rayonnement sont accélérés vers un anode appelé dynode, électrode recouverte d'un matériau précis ($AgClO_2$, $SbCs$) qui a la propriété d'émettre \oplus ions e^- secondaires sous action d'un e^- incident. Ces e^- secondaires, accélérés vers une seconde dynode, puis vers 3^e etc... les dynodes sont portées par un potentiel croissant $V_1, V_2 \dots V_n$ et dirigées convenablement $V_i \approx 100V$, après la dernière dynode, les e^- sont collectés par l'anode.

b) schéma e^- : fig 3b

$$U = 10^3 V \quad \text{si } n = 10 \quad ; \quad V_i = 100V$$

c) fonctionnement: principe de l'amplification.

soit h le nb d' e^- secondaires emis par 1 e^- incident
 n : nb de dynodes, le gain du PM est le nb de e^-
par 1 e^- à l'entrée: $h \cdot h \cdot h \dots n$ fois.

$$G = h^n$$

ex: dynodes en Ag_2O

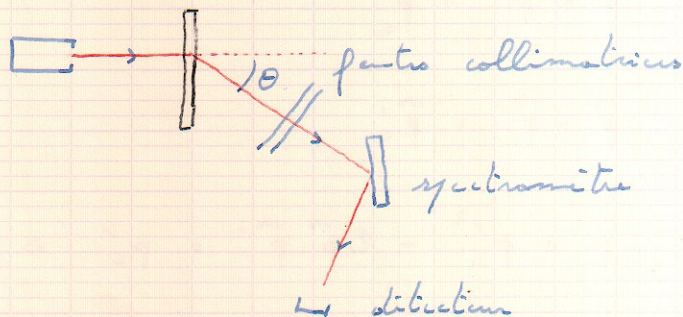
$$h = 2, n = 10 \rightarrow G = 2^{10} = 1024$$

les PM peuvent donc mesurer des Φ très faibles,
ils requièrent des circuits électroniques complets et une
alimentation soigneusement stabilisée. Ils ne sont donc
utilisés que dans des appareils de gros technicité, en
spectrophotométrie d'absorption, en photométrie à
flamme, en radioactivité (spectrométrie α et β)
associés à un cristal scintillant, en photométrie
stellaire.

III effet Compton 1923

1) mise en évidence expérimentale.

phénomène caractéristique de l'aspect corpusculaire
du rayonnement électromagnétique, un faisceau de α
monochromatique sur feuille de C , les radiations
diffusées dans toutes directions. étude montre que le λ
du rayonnement diffusé tel que $\lambda' > \lambda$ et dépend
de θ , angle de diffusion $f(\theta) = \lambda' - \lambda$

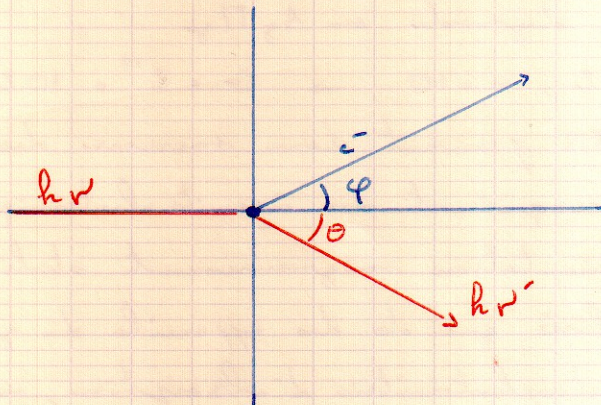


diffusion: dans
les directions.
diffract: direction
préférentielle.

2) interprétation

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$$

C'est un choc élastique entre la particule : le photon \times incident et e^- au repos de la cible ($\vec{p} = \vec{0}$; $v = 0$)



photon :

avant : \vec{p} ; $E_p = \frac{hc}{\lambda} = m_p c^2$

après : \vec{p}' ; $E_p' = \frac{hc}{\lambda'} = m_p' c^2$

e^- :

avant : 0 ; E_e

après : \vec{p}_e' ; E_e'

photon :

$$p = m_p c = \frac{m_p c^2}{c} = \frac{hc}{c\lambda} = \frac{h}{\lambda}$$

e^- :

$$E_e = m_e c^2$$

$$E_e' = (m_e^2 c^4 + p_e'^2 c^2)^{1/2}$$

a) conservation de \vec{p}

$$\vec{p} = \vec{p}' + \vec{p}_e'$$

$$\vec{p} - \vec{p}' = \vec{p}_e'$$

$$p^2 + p'^2 - 2\vec{p} \cdot \vec{p}' = p_e'^2 \Rightarrow p^2 + p'^2 - 2pp' \cos\theta = p_e'^2$$

$$\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda'}\right)^2 - 2 \frac{h^2}{\lambda\lambda'} \cos \theta = p_e'^2 \quad \text{①}$$

b) conservation de l'énergie

$$E_p + E_e = E_p' + E_e'$$

$$\frac{hc}{\lambda} + m_e c^2 = \frac{hc}{\lambda'} + (m_e c^2 + p_e'^2 c^2)^{1/2}$$

$$\left(\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'} + m_e c^2\right)^2 = m_e^2 c^4 + p_e'^2 c^2$$

$$\left(\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'} + m_e c^2\right)^2 - m_e^2 c^4 = p_e'^2 c^2$$

$$\left(\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'}\right)^2 + \cancel{m_e^2 c^4} + 2 \left(\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'}\right) m_e c^2 - \cancel{m_e^2 c^4} = p_e'^2 c^2 \quad \text{②}$$

$$\left(\frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda'}\right)^2 + 2 \left(\frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda'}\right) m_e c = p_e'^2 \quad \text{③}$$

$$\text{①} = \text{③}$$

$$\left(\frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda'}\right)^2 + 2 \left(\frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda'}\right) m_e c = \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda'}\right)^2 - 2 \frac{h^2}{\lambda\lambda'} \cos \theta$$

$$\cancel{\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2} + \cancel{\left(\frac{h}{\lambda'}\right)^2} - 2 \frac{h^2}{\lambda\lambda'} + 2 \left(\frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda'}\right) m_e c = \cancel{\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2} + \cancel{\left(\frac{h}{\lambda'}\right)^2} - 2 \frac{h^2}{\lambda\lambda'} \cos \theta$$

$$-2 \frac{h^2}{\lambda\lambda'} + 2 m_e c h \left(\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda\lambda'}\right) = -2 \frac{h^2}{\lambda\lambda'} \cos \theta$$

$$-h^2 + m_e c h (\lambda' - \lambda) = -h^2 \cos \theta$$

$$-h + m_e c (\lambda' - \lambda) = -h \cos \theta$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

$$\Delta \lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

$$\frac{h}{m_e c} = \text{cte de Compton} = \lambda = 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ m vérifiée par exp.}$$

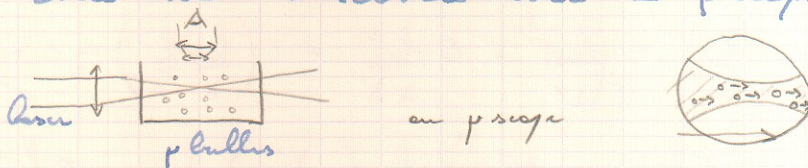
La diffusion Compton est une diffusion avec changement de λ , mais \exists une diffusion sans changement de λ : diffusion de Rayleigh, qui est le choc d'un photon avec un e^- fortement lié aux couches internes de l'atome.

IV La pression de radiation.

Lorsque des particules matérielles comme les atomes frappent une surface, elles transfèrent de l'impulsion à cette surface \Rightarrow à échelle macroscopique: la pression, valeur moyenne de la somme des impulsions par unité de surface.

Les photons exercent eux-aussi une pression lorsqu'ils atteignent une surface absorbante, c'est la pression de radiation: elle est double si la surface est réfléchissante.

expériences: la luz d'un laser est focalisée sur un liquide de lequel on trouve des p bulles d'air elles sont observées avec un microscope.



Les bulles sont "poussées" par le faisceau, elles s'écartent si le faisceau s'évase.

en tenant compte du transfert total d'impulsion $\Delta p = n \frac{h}{\lambda}$: c'est en accord avec l'expérience.

ex: le vent solaire, à l'impact des photons sur une voile tendue flottant de l'espace accélère la voile spatiale. la queue des comètes est tirée

orientée de la sens opposé du soleil.

Rq: le modèle électrostatique de l'onde prévoit aussi l'existence d'une pression de radiation moyenne, mais si les photons arrivent 1 par 1 sur la surface, alors la pression ne peut être calculée que par le modèle corpusculaire.

V Conclusion

La théorie corpusculaire de la luz permet d'intégrer l'effet photoélectrique, Compton, la P de radiation mais pas la diffraction et les interférences qui ne peuvent s'intégrer que par la théorie ondulatoire.

Il y a une manière de dire la luz sous forme d'un double aspect.

Pour concilier les 2 aspects, on associe aux photons considérés comme une particule un onde représentée par sa fonction d'onde

$\psi(x, y, z, t)$ comme pour les ondes matérielles, la Q de mot du photon étant $p = \frac{h}{\lambda}$

Réciproquement à 1 particule matérielle, on doit associer une onde: hyp de Louis de Broglie 1924. Ainsi on généralise à des particules autres que le photon l'onde associée, la matière présente elle aussi un double aspect ondulatoire et corpusculaire. La mécanique correspondante: mécanique ondulatoire.

Soit une particule matérielle de masse m , de Q de mot $\vec{p} = m\vec{v}$, on lui associe une onde de $\lambda = \frac{h}{p}$

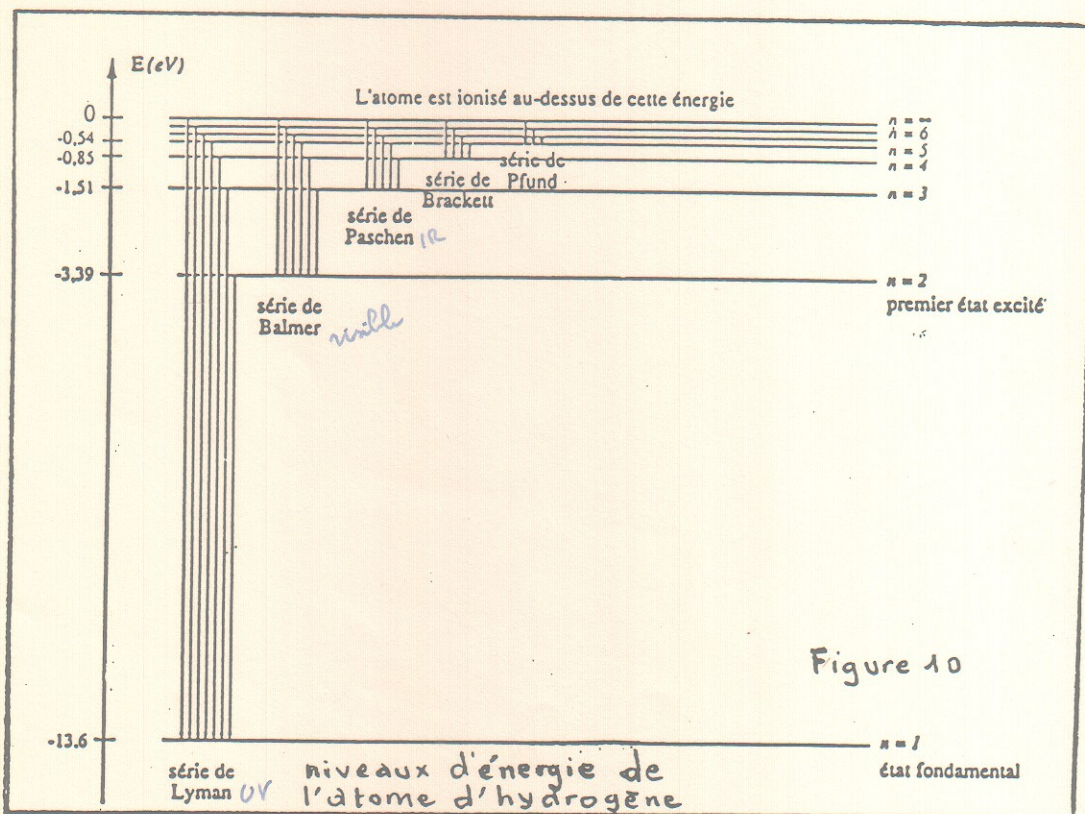
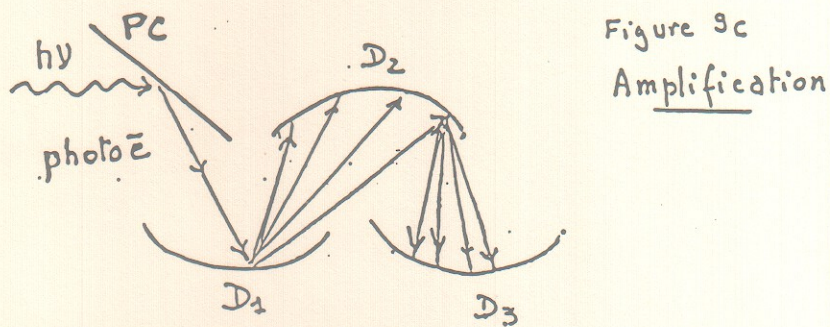
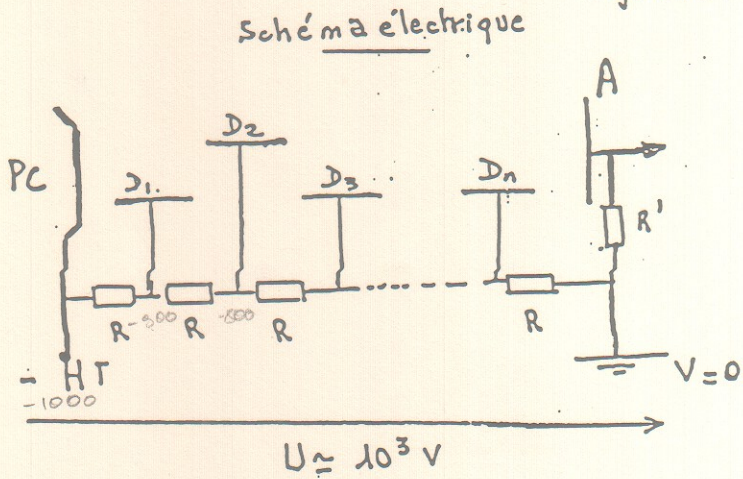
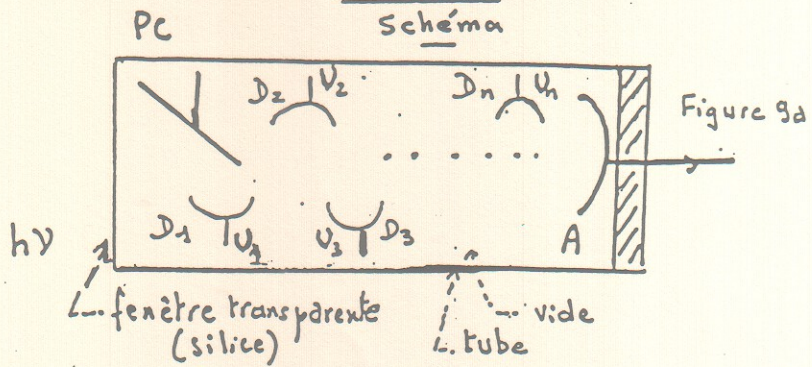
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Nous utiliserons ce résultat pour la description
du modèle oscillatoire de l'atome.

Aujourd'hui, modèle accepté pour lui :

Électrodynamique quantique, théorie qui sort du
cadre de ce cours. Le modèle naïf de double aspect
oscillatoire et corpusculaire = représentation mutuelle
concomitante et on ne peut dire de savoir s'il est positif ou
non = connaissons les limites.

Figure 9
PHOTOMULTIPLIEUR



LES NIVEAUX D'ENERGIE ATOMIQUES

I - LE MODELE DE BOHR DE L'ATOME D'HYDROGENE

- I - 1 - Les postulats de Bohr
- I - 2 - Energie totale de l'électron sur son orbite
- I - 3 - Rayons des orbites stationnaires
- I - 4 - Energie des orbites stationnaires
- I - 5 - Différence d'énergie entre deux orbites stationnaires: Loi de Balmer
- I - 6 - Conclusion

II - LES QUATRE NOMBRES QUANTIQUES

- II - 1 - Couches et sous-couches électroniques
 - II - 1 - a - Le nombre quantique principal
 - II - 1 - b - Le nombre quantique orbital
 - II - 1 - c - Nomenclature des sous couches
- II - 2 - Le nombre quantique magnétique
- II - 3 - Le nombre quantique de spin
- II - 4 - Principe d'exclusion de Pauli
- II - 5 - Représentation des niveaux d'énergie de l'atome

III - LE MODELE ONDULATOIRE : GENERALITES

- III - 1 - Hypothèse de L. De Broglie : rappel
- III - 2 - Fonction d'onde
- III - 3 - Principe d'incertitude
- III - 4 - Conclusion

les niveaux d'énergie atomiques.

L'étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène nous a amené à écrire la loi empirique de Balmer
1884 :
$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Aucune théorie classique n'a pu interpréter ce résultat en contradiction avec l'image de l' e^- décrivant des orbites arbitraires autour du noyau.

I le modèle de Bohr de l'atome d'H.

c'est en 1913 que Niels Bohr propose une théorie interprétant ce résultat, th. dont parfaitement successif a conduit à la théorie moderne de l'atome. Ce modèle convient pour les hydrogénoïdes c'est-à-dire particules constituées d'un noyau $(+Ze + 1 e^-)$. (H, He⁺, Li⁺⁺)

1) des postulats de Bohr.

a) 1^{er} postulat

l' e^- décrit des orbites circulaires autour du noyau sans émettre d'énergie rayonnante ce qui n'est pas possible hors de l'atome comme le prévoit la Th. électro \vec{B} .

b) 2nd postulat

l' e^- ne peut décrire que des orbites stationnaires telles que son moment cinétique orbital \vec{L} est quantifié c'est-à-dire ne peut prendre que les

valeurs égales à un nb entier de fois $\frac{h}{2\pi}$

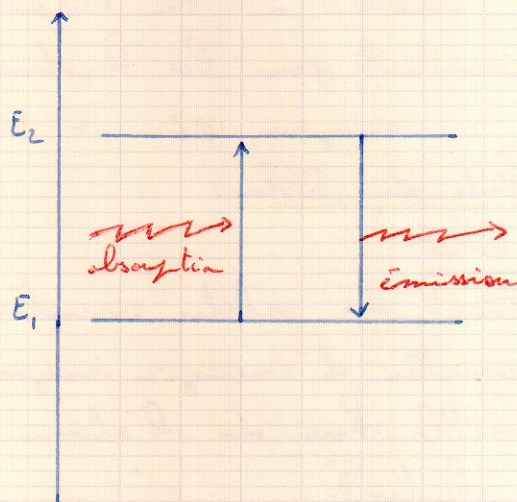
$$\|\vec{L}\| = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar$$

pour une orbite circulaire: $\vec{L} = m\vec{v} \wedge \vec{R}$
($\vec{R} \perp \vec{v}$)

$$\text{donc } \|\vec{L}\| = m v R$$

$$\Rightarrow m v R = n \hbar$$

- d) l'électron sur une orbite a une énergie totale $E = E_c + E_p$ le passage d'une orbite d'énergie E_2 à une orbite d'énergie E_1 , s'accompagne d'un rayonnement si $E_2 > E_1$, et d'une absorption si $E_2 < E_1$, l'énergie du rayonnement absorbé ou du photon correspondant est égal à $|E_2 - E_1| = h\nu$



- 2) Énergie totale de l'électron sur son orbite

$$\Rightarrow \underline{E_p}$$

nous savons que l'inégale force \vec{F}_c déplacé son pt d'application de $d\vec{r}$, il y a

une variation dE_p du système telle que
 $dE_p = - \vec{f}_R \cdot d\vec{r}$
 si \vec{f}_R colinéaire à $d\vec{r}$
 on a $dE_p = - f_R \cdot dr$
 ds le cas ds 2 charges q q' séparés par la
 distance R , la force de Coulomb s'exerçant
 est :

$$f_R = + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r^2}$$

$$\text{donc } dE_p = - \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0} \frac{dr}{r^2}$$

$$E_p = - \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{dr}{r^2}$$

$$E_p = + \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$r \rightarrow R$ rayon de la
trajectoire

cas des hydrogénéoïdes.

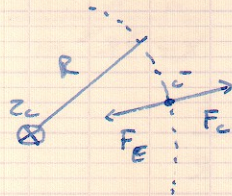
$$q = +Ze$$

$$q' = -e$$

$$E_p = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{R}$$

b) E_c mécanique classique.

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$



F_E : forces de Coulomb

F_c : " centrifuge.

$$F_E = F_c$$

$$F_c = \frac{m v^2}{R} \quad \text{et} \quad F_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{R^2}$$

$$\frac{m v^2}{R} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{R^2}$$

$$m v^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{R} \Leftrightarrow E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{R}$$

c) E totale

$$E = E_c + E_p = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_c^2}{R} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z_c^2}{R}$$

$$\text{donc } E = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z_c^2}{R}$$

Cette E est d'autant plus élevée que sa valeur absolue faible,

$$E \uparrow \text{ si } R \uparrow$$

3) rayon des orbites stationnaires.

$$m v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_c^2}{R} \quad (1) \times m$$

$$\|\vec{L}\| = m v R = n \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow m^2 v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_c^2 \cdot m}{R}$$

$$(2) \Rightarrow m v = \frac{n h}{2\pi R} \Leftrightarrow m^2 v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 R^2}$$

$$\Rightarrow m v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 R^2 m} \quad (3)$$

$$(3) = (1) \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_c^2}{R} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 R^2 m}$$

$$\frac{Z_c^2}{\epsilon_0} = \frac{n^2 h^2}{\pi m R}$$

$$R = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi Z_c^2 m}$$

le rayon des orbites varie suivant n^2
les orbites sont discrètes.

$$n=1 \Rightarrow R = R_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi Z e^2 m}$$

pour H, $Z=1$ $R = \frac{\epsilon h^2}{\pi e^2 m} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m.}$

$R =$ rayon de Bohr.

4) E des orbites stationnaires.

$$(c) \quad E = - \frac{1}{8\pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{R}$$

$$E = - \frac{1}{8\pi \epsilon_0} \cdot \frac{Z e^2}{\frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi Z e^2 m}} = - \frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

$$E = - \frac{Z^2}{n^2} K \quad K = \frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$$

L'énergie ne peut prendre que des valeurs discrètes

$$E_n (\text{eV}) = - 13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

pour H :

$$\begin{aligned} E_1 &= -13,6 \text{ eV} \\ E_2 &= -3,4 \text{ eV} \\ E_3 &= -1,5 \text{ eV} \\ E_4 &= -0,85 \text{ eV} \end{aligned}$$

exemple: la raie H α de l'H correspond à la transition $n_1=2 \rightarrow n_2=3$ (Balmer)

$$E_2 - E_1 = -1,5 - [-3,4] = 1,9 \text{ eV}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1 \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,9 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}$$

$$\lambda = 0,653 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$\lambda = 653 \text{ nm}$ soit rouge orangé en accord avec expérience.

5) différence d'énergie entre deux orbites stationnaires
loi de Balmer

considérons le passage de l' e^- d'une orbite E_2 sur l'orbite E_1 , $E_2 > E_1$, il y a donc émission d'un photon d' $E = h\nu = E_2 - E_1$

$$\frac{hc}{\lambda} = -\frac{Z^2 h^2}{n_2^2} - \left(-\frac{Z^2 h^2}{n_1^2} \right)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = Z^2 h^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad h = \frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_{\infty} = \frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$$

$$\sigma = Z^2 R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ pour les hydrogénéoïdes.}$$

$$\text{pour H : } \sigma = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} (n_1^{-2} - n_2^{-2})$$

du calcul de R_{∞} donne $1,037 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

l'expérience montre $R_H = 1,036 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

L'accord peut être meilleur si l'on tient compte de la masse réduite de l' e^- de H, μ_H , du mot relatif de l' e^- et du noyau autour du centre de masse.

$$\mu_H = \frac{m \Pi}{m + \Pi} \quad m = \text{masse } e^- \quad \Pi = \text{masse noyau.}$$

On peut donc représenter les \neq niveaux de raies de l'H par le diagramme de la fig 10.

6) conclusion.

L'émission des séries spectrales de l'H \cong aux transitions entre les \neq niveaux d'E des e^- de l'atome.

On appelle symboliquement les \neq niveaux d'E K L M N selon la valeur $n=1, 2, 3, \dots$

Pour les ions hydroginoïdes

$$\lambda = Z^2 R_{\infty} (n_1^{-2} - n_2^{-2})$$
$$H_c^+ : \lambda = 4 R_{\infty} (n_1^{-2} - n_2^{-2})$$

La Théorie de Bohr intégre d'une façon satisf. les raies de l'H.

elle introduit le nb entier n qui quantifie l'énergie totale de l' e^- sur sa orbite

$n=1$, $R = 0,053 \text{ nm}$, $E = -13,6 \text{ eV}$ (niveau fondement.)

Rq: une e^- ne peut subir qu'une transition à la fois, si on observe Hcs séries spectrales simultanément, c'est que l'échantillon de H contient tjrs un nb très élevé d'atomes

ex: 54. milliard de milliards d'atomes de cm^3 de la CNTP, statistiquement, nb moyen constant de chacune des transitions après excitation.

II des 4 nb quantiques.

1) couches et sous-couches électroniques.

ds le cas des atomes autres que l' H seul, atomes polyé, la théorie quantique organise le image électronique en des niveaux et énergies.

a) nb quantique principal.

n : nb quantique n introduit par modèle de Bohr caractérisant le niveau et E de l' e^- est conservé, il est appelé nb quantique principal, ainsi, à chaque valeur de n est associée une couche K L M N... suivant les valeurs de n .

b) le nb quantique orbital.

chaque couche de l'atome comporte des sous-couches caractérisées par nb quantique l introduit par Sommerfeld qui considérait que le cas le plus général est l'ellipse et non le cercle.

la quantification du moment cinétique orbital conduit à introduire le nb entier l compris entre 0 et $n-1$, pour chaque couche correspondant à n existe n sous-couches $\hat{=}$ avec différentes avec différentes valeurs de l .

c) nomenclature des sous-couches.

pour une couche n , on trouve des sous-couches 0, 1, ... $n-1$, elles portent des noms.

$l=0$ s sharp

$l=1$ p principal

$l=2$ d diffuse.

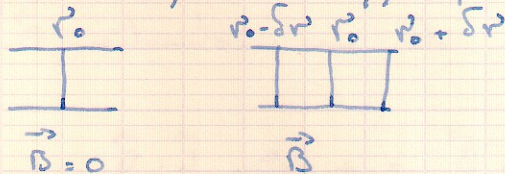
$l = n - 1$ f. fondamental.

mais par lesquels les spectroscopistes caractérisent les sous-couches que l'on rencontre de la série de raies.

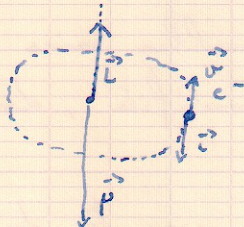
2) le nb quantique magnétique

$l = l$ de couche et sous-couche est le nb n et l n'est pas suffisante pour expliquer certaines observations contre l'effet Zeeman.

lorsque atomes excités sont soumis à act d'un champ \vec{B} et que l'on observe et immission et au champ, pour une raie spectral donnée ν_0 , apparaissent 2 autres raies symétriques lorsque le champ est appliqué.



interprétation classique : en l'absence de champ, l'orbite i^- peut être considérée comme une spire de courant à laquelle est donc associé un moment magnétique \vec{p} . Le moment cinétique orbital, \vec{p} et \vec{L} de sens opposé car charge $i^- < 0$



Si on appelle S la surface surfac \hat{s} à la spire, la charge \ominus , S orienté vers le bas, $\vec{p} = i \hat{s}$ avec $\|\hat{s}\| = \pi R^2$ $i = ne$ $n = \frac{v}{2\pi R}$

$$i = \frac{v e}{2\pi R}$$

$$\text{donc } p = \frac{\sigma e}{2\pi R} \cdot \pi R^2$$

$$p = \frac{e \sigma R}{2}$$

$$\|\vec{L}\| = L = m \omega R$$

$$\frac{\|\vec{p}\|}{\|\vec{L}\|} = \frac{p}{L} = \frac{\frac{e \sigma R}{2}}{m \omega R} = \frac{e}{2m}$$

$$\|\vec{p}\| = \frac{e}{2m} \|\vec{L}\|$$

$$\vec{p} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

nous savons que l'E magnétique de la aimant de moment \vec{p} de la induction \vec{B} , est

$$E_m = -\vec{p} \cdot \vec{B} = +\frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B}$$

θ angle entre \vec{L} et \vec{B}

$$E_m = \frac{e}{2m} \cdot L \cdot B \cdot \cos \theta.$$

L'apparition de nouvelles raies au nb fini indique que E_m est quantifiée, donc que $L \cos \theta$ est aussi quantifiée.

$L \cos \theta = L_z =$ composante du \vec{L} de la direction \vec{B} .

$L_z =$ nb entier de fois $\frac{h}{2\pi} = m =$ nb quantique magnétique.

$$-1 \leq \cos \theta \leq 1$$

$$-l \leq m \leq l \quad \text{car } \|\vec{L}\| = L = \frac{e h}{2\pi}$$

ainsi à un niveau d'E, caractérisé par n et l
≅ 2l + 1 niveaux.

En l'absence de champ magnétique, ces niveaux
ont la même énergie, on dit qu'ils sont dégénérés.

3) nb quantique de spin.

Les 3 nb n, l, m ne sont pas suffisants pour
expliquer l'∫ de certains raies doubles comme
la raie D du sodium.

Pour expliquer ce ni faille ≠ d'énergie entre 2
niveaux très proches de l'E de l'e⁻, on a
introduit le 4^e nb quantique s appelé nb
quantique de spin (spinning, girotement)
l'e⁻ a un mot de rotation sur lui-même auquel
est associé le \vec{S} : moment cinétique de spin, celui-
ci étant aussi quantifié, mais ici, 2 orientations
sont possibles: donc 2 valeurs pour s
 $s = \pm \frac{1}{2}$.

4) principe d'exclusion de Pauli.

ainsi 4 nb n, l, m, s caractérisent l'état d'E d'un e⁻
donné du cortège électronique d'un atome.

"Il ne peut y avoir plus d'un e⁻ par état d'é-
nergie." On dit par convention, pour avoir image
concrète, qu'il y a un ∑ de 2 valeurs n, l et m ≅ le
cas quantique, de chaque cas, 2 niveaux
seulement sont possibles ≅ une 2 valeurs du spin.

ex: n = 4 (N)

l = 3 (f)

7 valeurs possibles de m donc 7 cases.

donc 14 e⁻ possibles

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
----	----	----	----	----	----	----

$$n_2 = 3, n_1 = 1 \text{ série K : } \Delta j = 0 \quad Kp_1$$

$$\Delta j = 1 \quad Kp_2$$

$$n_2 = 3, n_1 = 2 \rightarrow \text{série L}$$

conclusion : le modèle quantique par soi-même satisfait ces théories introduit au coup par coup les nbs quantiques menés à l'intégrité des \neq phénomènes observés.

Le principe de la quantification de l'E et la définition des nb quantiques sont les 2 pts importants constituants acquis définitifs. Les 2 principes sont convertis en conceptions modernes.

III le modèle ondulatoire : généralités.

1) hypothèse de De Broglie Rayet

en 1924, la nouvelle mécanique, mécanique ondulatoire se développe sous la base de l'hypothèse de De Broglie

à une particule matérielle en mouvement, il faut associer une longueur d'onde telle que $\lambda = \frac{h}{mv}$

à usage de confirmation expérimental avec ceux de Davisson et Germer qui ont réalisés la diffraction avec des e^- (effets ondulatoires avec particules matérielles). en 1927

la MO a conduit par ailleurs au développement de l'optique électronique (ex: pe^-)

2) la fonction d'onde.

l'onde associée à l' e^- de l'atome est une onde stationnaire car son amplitude en chaque pt de l'espace est indépendante du temps. elle est

ondulatoire est l'équation de Schrödinger
équation d'onde appliquée au cas de l'électron soumis
au potentiel du noyau. On dit qu'il est de
type de potentiel.

Les fonctions d'onde ou orbitales sont solutions
de cette équation. Pour qu'elles existent, il
faut introduire 3 nb entiers = 3 nb quantiques
 n, l, m .

Cette équation ne peut être entièrement résolue
que pour H et hydrogénoïdes. On retrouve dans ce
cas les principales résultats de la mécanique
quantique, en particulier l'existence des niveaux d'E
l'étude de ces orbitales se fait en chimie générale

avec postulat orbitale stationnaire, à travers le
concept orbital et proba de présence. Cependant
on peut connaître H ce qui a été dit en particulier.
L'émission ou absorption de l'électron au cours
de la transition d'un état entre 2 des niveaux d'E
de l'atome considéré.

L'ABSORPTION DE LA LUMIERE

I - LES MECANISMES DE L'ABSORPTION

I - 1 - Absorption par les atomes : rappels

I - 2 - Absorption par les molécules

II - LES LOIS DE L'ABSORPTION

II - 1 - Définitions

II - 2 - Loi de Lambert

II - 2 - a - Expression de la loi

II - 2 - b - Additivité de la loi

II - 3 - Cas des solutions : loi de Beer- Lambert

II - 3 - a - Expression de la loi

II - 3 - b - Représentation graphique

II - 3 - c - Additivité de la loi

II - 3 - d - Conditions de validité

III - LE SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

III - 1 - Description schématique du spectrophotomètre à monofaisceau

III - 2 - Fonctionnement

IV - APPLICATIONS A L'ANALYSE CHIMIQUE

IV - 1 - Analyse qualitative

IV - 2 - Analyse quantitative

IV - 3 - Cinétique enzymatique

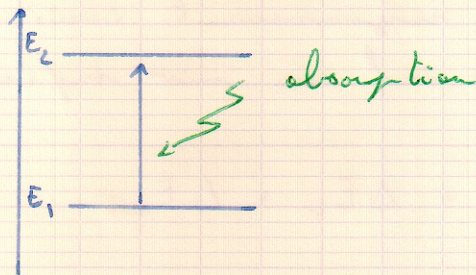
L'absorption de la lumière.

I les mécanismes de l'absorption

1) par les atomes.

considérons gaz ou vapeur monoatomique, l'énergie "optique" ne peut occuper que certains niveaux discrets de E bien définis.

soit E_1 et E_2 2 de ces niveaux. $E_2 > E_1$, lorsqu'un photon de $E_2 - E_1 = h\nu$ atteint l'atome, si l'atome est dans E_1 ou E_2 , il y a échange de E le photon a été absorbé.



2) par les molécules

considérons molécules à l'état gazeux ou en solution diluée (pas d'interactions entre elles), l' E totale d'une molécule se compose de 4 termes :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_0$$

électronique vibration rotation translation

E_{el} : les niveaux électroniques : quantifiés

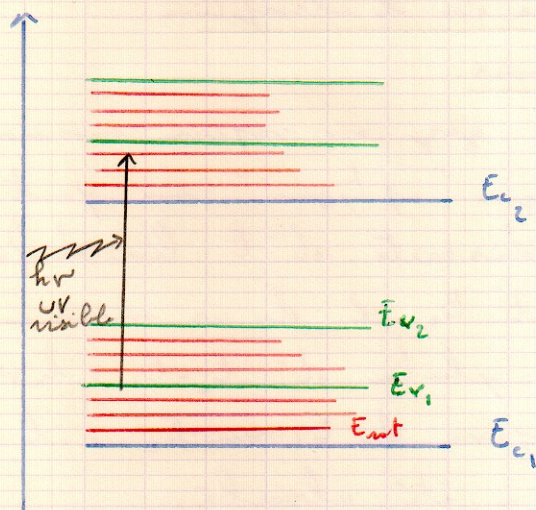
E_{vib} : oscillation rayonnante autour de leur position d'équilibre.

E_{rot} : énergie de rotation de la molécule autour de son

centre de masse.

E_T de translation, dépend $\theta \cdot K$, n'est pas quantifié et n'est pas modifiée par l'osc.

consistants à niveau électronique et niveau de vibration et rotation associés.



l'absorption rayonnement incident provoque passage niv inf sur niv supérieur. varia θ de l'E : ΔE

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$

si la molécule absorbe un photon UV ou visible elle change de niv e^- en passant sur niveau supérieur.

l'absorption d'un photon infrarouge $\hat{=}$ passage niv de vibration inf \rightarrow sup de la $\hat{=}$ niveau électronique. transi θ vibration

transi θ rotationnelle $\hat{=}$ absorption photon du domaine des p-onde

la combinaison des 3 possibilités fait complexifier
des spectres.

ΔE_n fait que raies observées regroupées en bandes
→ spectres de bande.

II les lois de l'absorption

1) définitions.

considérons une subst. homogène absorbant le rayonnement
de longueur d'onde λ qui la traverse.

soit I_0 l'intensité incidente

I " " après la traversée d'une
épaisseur x

on appelle transmittance le rapport

$$T = \frac{I}{I_0} < 1 \text{ (en \%)} \quad \begin{array}{c} I_0 \rightarrow \left| \begin{array}{c} I \\ \left| \begin{array}{c} I + dI \end{array} \right. \end{array} \right. \\ \leftarrow x \rightarrow dx \end{array}$$

$$O = \frac{I_0}{I} \text{ opacité}$$

absorbance : densité optique $A = \log \frac{I_0}{I}$

Ces 3 qds sont sans dimension.

2) loi de Lambert.

a) expression de la loi.

soient I_0 , I les intensités définies précédem.
et $I - dI$ l'intensité après la traversée de dx
l'expérience montre que dI proportionnel à
 I , à dx .

$$dI = -\mu I dx \quad \mu = \text{coef d'absorption linéique } L^{-1}$$
$$\left(\frac{dI}{I} = - \right) dx$$

$$\ln I = -\mu x + K \quad x=0, I = I_0$$

$$\ln I_0 = K$$

$$\ln(I/I_0) = -\mu x$$

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

supposons que l'on appelle e : l'épaisseur.
 I_e , l'intensité émergente

$$I_e = I_0 e^{-\mu e}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I_e} = \log e^{\mu e} = \frac{1}{2,3} \ln e^{\mu e}$$

$$A = \frac{\mu}{2,3} e \quad \text{posons } \frac{\mu}{2,3} = k.$$

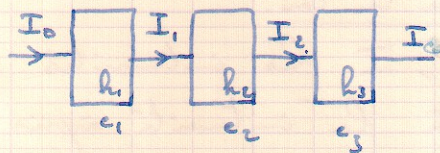
k = coef d'extinction

$$A = k e$$

\Rightarrow loi: l'absorbance d'une subst. est proportionnelle à l'épaisseur traversée.

b) additivité de la loi.

considérons \oplus ieurs subst. de coef d'extinction
 k_1, k_2, k_3 d'épaisseur e_1, e_2, e_3



$$A = \text{absorbance totale} = \log \frac{I_0}{I_e}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} \frac{I_1}{I_2} \frac{I_2}{I_e}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} + \log \frac{I_1}{I_2} + \log \frac{I_2}{I_3}$$

$$A = A_1 + A_2 + A_3$$

$$A = \sum_i A_i$$

3) Cas des solutions : loi de Beer-Lambert

a) expression de la loi

lorsqu'une substance absorbante est en sol, le nb de molécules absorb. par unité de volume proportionnel à la $[c]$ donc l'absorption doit être proportionnel à la $[c]$
pour les solutions diluées, le coef. d'extinction est proportionnel à la $[c]$, tant que la sol voisine de la sol initiale.

$$h = \epsilon c \quad \epsilon = \text{absorptivité}$$

$$n \text{ c en mol.l}^{-1} : \epsilon \text{ a absorptivité molaire}$$

$$c \text{ en g.l}^{-1} : \text{absorptivité spécifique.}$$

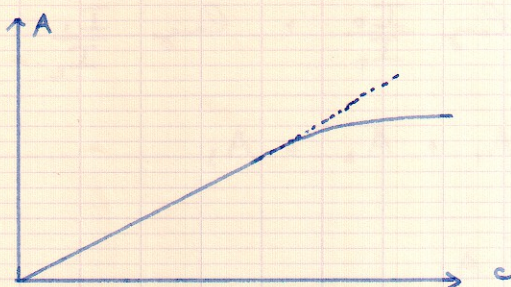
$$\Rightarrow A = hc \text{ donc } A = \epsilon c \cdot c = \epsilon c \cdot c$$

c en g/mol c en mol, ϵ en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$
l'absorption d'un sol pour un λ fixe proportionnelle à l'épaisseur traversée et à sa concentration θ .

b) représentation graphique.

$$A = f(c)$$

pour λ fixe.



λ fixe doit être en général le λ de la raie d'un maximum d'absorption de la substance.

c) additivité de la loi.

$$A = \sum_i A_i$$

si plusieurs solutions absorbantes sont en solution dans une épaisseur e

$$A_1 = \epsilon_1 c_1 e$$

$$A_2 = \epsilon_2 c_2 e$$

$$A_n = \epsilon_n c_n e$$

$$A = (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n) e$$

d) conditions de validité

- avec utilisation
- en solution diluée
- en faisceau monochromatique, de préférence λ max absorption
- en solution non diffusante, ne doit pas diffuser la lumière, pas trouble, ni bulles, ni précipité sinon la diffusion s'ajouterait à l'absorption du faisceau.
- en solution non fluorescente, sinon photons de fluorescence s'ajoutent aux photons transmis ($A \searrow$)

III le spectrophotomètre d'absorption.

principe de fonctionnement UV-visible.

1) description

Il permet d'obtenir le spectre d'absorption d'une substance c'est la courbe représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement traversant la subst.

On se limite à la représentation schématisique du SPN monofaisceau.

(fig 11)

S : source polychromatique, soit le rayonnement thermique, émission visible ex: lampe à iode, pour UV, lampe spectrale au deutérium.

le monochromateur, Σ vison + fentes

la cuve, lames // et transparentes. \exists faces différentes. doit être en quartz pour l'UV.

le photodétecteur est un ϕ photo ou un photodiode en Si, ou mieux, un photomultiplicateur (UV).

2) fonctionnement.

le monochromateur permet de faire varier la λ du faisceau traversant la cuve, si la substance en sol absorbant à cette λ donnée par le monochr., l'intensité I est inférieure dans le courant, le signal de sortie aussi.

si I. intensité avec le solvant, l'électronique permet d'obtenir $A = \log(I_0/I)$

IV application à l'analyse chimique.

1) analyse qualitative

l'étude du spectre d'absorption d'une sol., en particulier par θ mes. et forme de la courbe peuvent permettre d'identifier une espèce moléculaire en solut.

ex: spectre de l'Hb fig 12

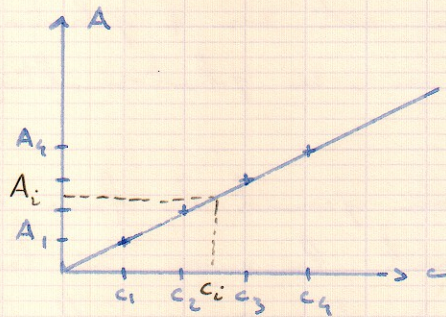
T: absorption due au tryptophane. (protéine)

S: " " à la porphyrine (noyau)

H: bandes caractéristiques de l'Hème (Fe)

2) analyse quantitative.

λ_m des rayonnements traversant la subst. étant celle du max d'absorption, on mesure l'absorbance d'une gamme étendue de $[c]$ connue après avoir fait le zéro avec le solvant pur et on trace la droite d'étalonnage.



la mesure de l'absorbance de la sol étudiée (on solute) permet de connaître sa $[c]$ en se reportant à la droite d'étalonnage.

3) cinétique enzymatique. (biochimie)

on utilise des Coenz à nicotinamide, par exemple le couple NAD/NADH

NAD nicotinamide adénine

leur absorption se situe de la proche UV

orange: pas absorbé

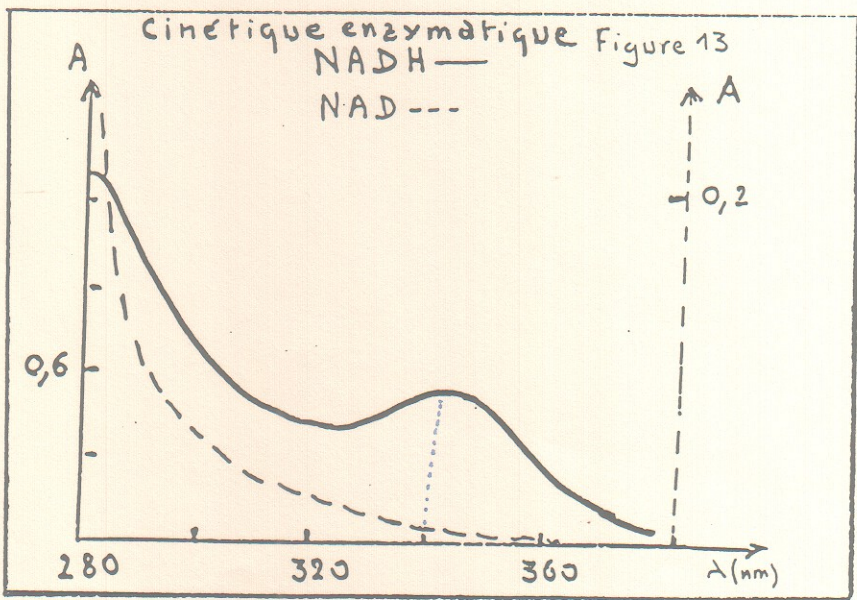
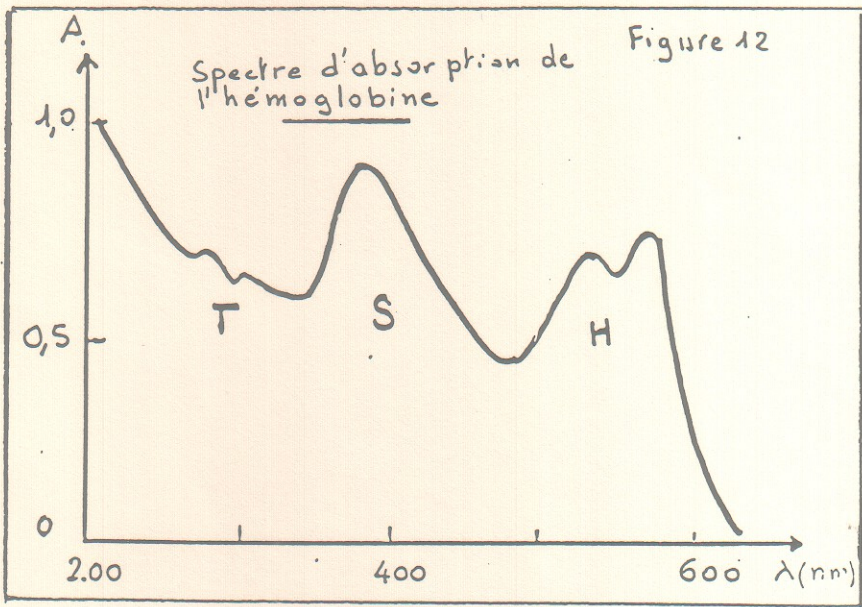
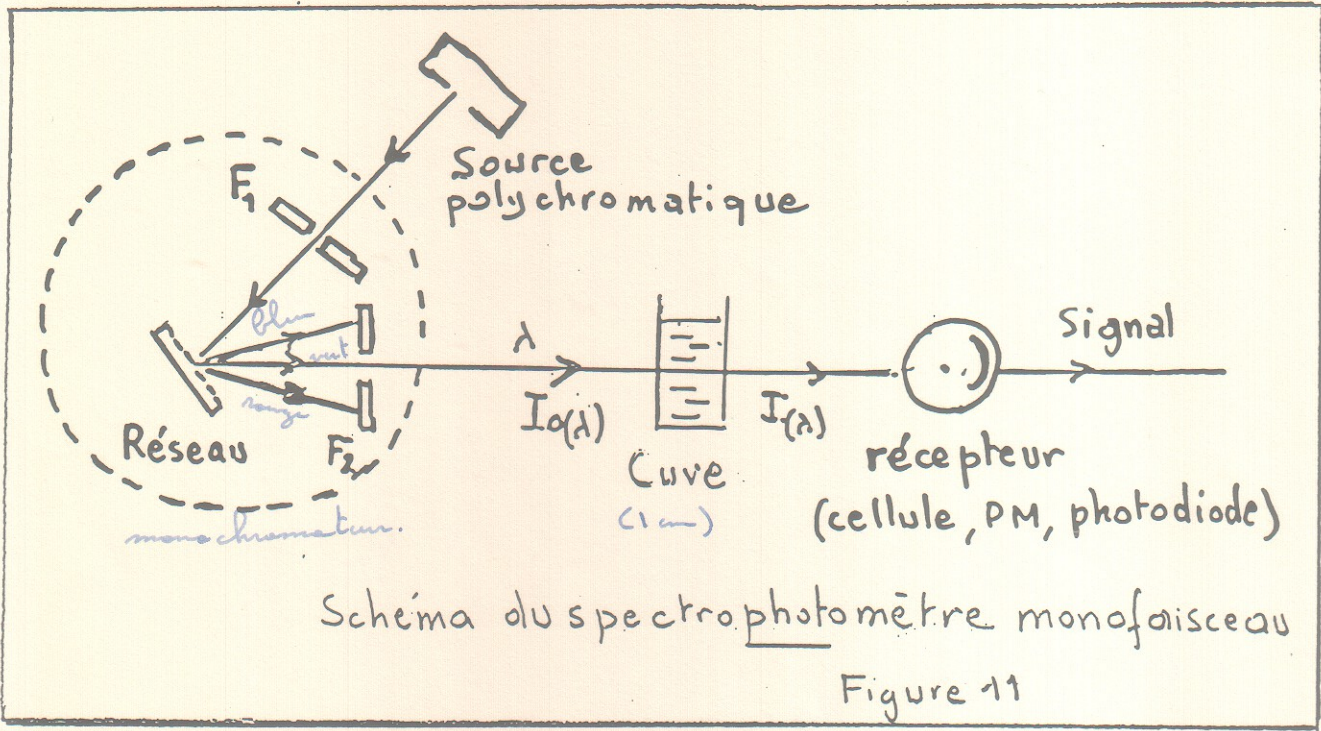
et elle est \neq selon la forme. Il y a changement de structure de l'azote de l'hétérocycle.

Cette propriété est mise à profit pour les mesures de cinétique enzymatique. (fig 13)

exemple: l'acide pyruvique + NADH $\xrightarrow{\text{présence de l'enzyme lactico-déshydrogénase}}$ \rightarrow obtient l'acide lactique + NAD

ainsi la sol initiale absorbe $\approx 340 \text{ nm} = \epsilon \cdot c \cdot l$,
puis la [c] $\xrightarrow{\text{NADH}} \Rightarrow A \searrow$ \rightarrow acide
ainsi à la vitesse de réaction enzymatique.

conclusion: l'absorptiométrie interfère de trois ou six disciplines en particulier la biochimie (dosage ac urique, cholestérol, protéines, glucides...)
en hydrologie (dosage, phosphates, phosphates,
en pharmacologie (alcaloïdes, antibiotiques, vitamines)



LA POLARISATION DE LA LUMIERE

I - LUMIERE NATURELLE ET LUMIERE POLARISEE

- I - 1 - Lumière naturelle
- I - 2 - Lumière polarisée
 - I - 2 - a - Vibration rectiligne
 - I - 2 - b - Vibration circulaire

II - POLARISATION RECTILIGNE DE LA LUMIERE

- II - 1 - Définitions
- II - 2 - Polarisation rectiligne par réflexion vitreuse
- II - 3 - Polarisation rectiligne par biréfringence
 - II - 3 - a - La biréfringence
 - II - 3 - b - Le prisme de Nicol
- II - 4 - Polarisation rectiligne par dichroïsme rectiligne
 - II - 4 - a - Le dichroïsme rectiligne
 - II - 4 - b - Application
- II - 5 - Analyse de la lumière : loi de Malus

III - POLARISATION ROTATOIRE

- III - 1 - Mise en évidence expérimentale
- III - 2 - Origine moléculaire du pouvoir rotatoire
 - II - 2 - a - Asymétrie cristalline
 - II - 2 - b - Asymétrie moléculaire
- III - 3 - Loi de Biot
 - III - 3 - a - Déviation rotatoire par un liquide
 - III - 3 - b - Déviation rotatoire par une solution active
- IV - 4 - Polarimétrie
 - IV - 4 - a - Le polarimètre à équipénombre
 - IV - 4 - a - α - Description schématique
 - IV - 4 - a - β - Fonctionnement
 - IV - 4 - a - γ - Applications
 - IV - 4 - b - Le polarimètre photométrique à analyseur tournant
 - IV - 4 - c - Le saccharimètre
- IV - 5 - Dispersion rotatoire

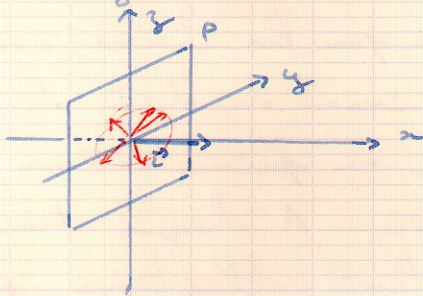
de polarisation de la lumière.

I lumière naturelle et lumière polarisée

1) lumière naturelle

appelons que \vec{E} , le vecteur lumineux représente le champ utile de l'onde, vibration transversale normale à la trajectoire

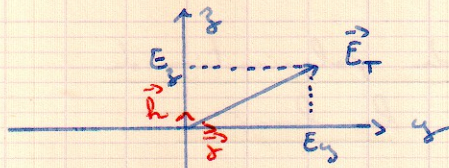
lumière naturelle : lumière issue par les sources ordinaires composée de vibrations transversales incohérentes sans relation de phase entre elles. présente une symétrie de révolution autour de la direction.



considérons une vibration transversale donnée : \vec{E}_T associé de cas général, sa direction de vibration pas été, elle tourne autour de Oz de la plan d'onde (P) décomposons la vibration selon yOz .

est écrit donné

$$\vec{E}_T \begin{cases} E_y = a \cos \omega t \\ E_z = b \cos(\omega t - \varphi) \end{cases}$$

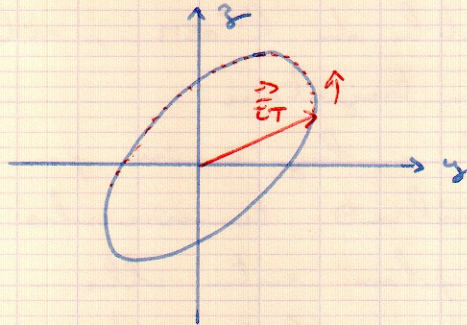


de la cas général, φ quelconque.

$$\vec{E}_T = \vec{y} a \cos \omega t + \vec{z} b \cos (\omega t - \varphi)$$

c'est équation paramétrique d'une ellipse.

en: si $0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$



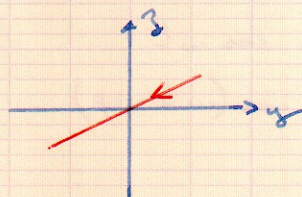
La lumière émise par les étoiles, sous forme de train d'onde, émise de durée de 10^{-3} s, de façon aléatoire, ne présente donc pas de direction privilégiée. A chaque train d'onde, on associe un vecteur elliptique quelconque.

c) lumière polarisée

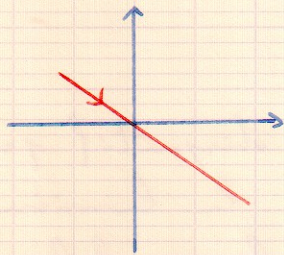
$$\vec{E}_T = \vec{y} a \cos \omega t + \vec{z} b \cos (\omega t - \varphi)$$

a) vibration rectiligne.

$$\cdot \varphi = 0 \quad \vec{E}_T \begin{cases} E_y = a \cos \omega t \\ E_z = b \cos \omega t \end{cases}$$



• $\varphi = \pi$ $\vec{E}_T = \begin{cases} E_y = a \cos \omega t \\ E_z = -b \cos \omega t \end{cases}$



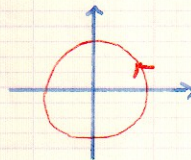
la lumière est polarisée rectilignement

$\|\vec{E}\| = E = E_0 \cos \omega t$

b) vibration circulaire.

$a = b = R$

• $\varphi = \frac{\pi}{2} \Rightarrow$ onde



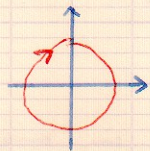
$E_y = R \cos \omega t$

$E_z = R \sin \omega t$ la vibration tourne à gauche.

• $\varphi = \frac{3\pi}{2}$

(sens trigo)

la vibration tourne à droite

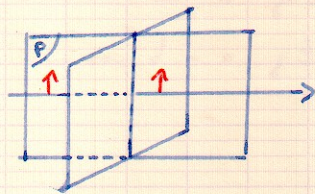


la luz polarisée circulairement à gauche ou à droite, si $a \neq b$, ellipse rapportée à ses axes, la vibration est dite elliptique. (à gauche ou à droite).

II polarisation rectiligne de la lumière.

» définitions.

polarisation rectiligne de la luz consiste à obtenir une onde ne transportant plus qu'une seule direction de vibration. le plan constitué par cette direction et la propagation s'appelle le plan de propagation.



Le polariseur = dispositif permettant de polariser utilement la lumière naturelle. On le représente par le symbole \uparrow , l'orientation de la flèche $\hat{=}$ à la direction de vibration obtenue après traversée du polariseur.

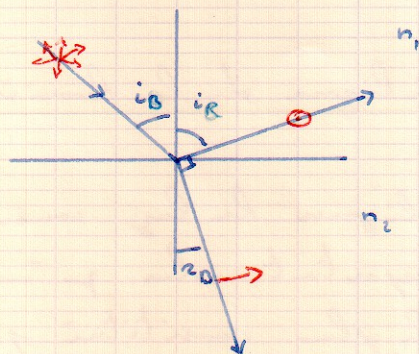
c) polarisation utilement par réflexion vitreuse.

On appelle réflexion vitreuse, la réflexion sur surface de séparation de 2 milieux homogènes d'indices de réfraction n_1 et n_2 .

La lumière naturelle subissant réflexion vitreuse est très partiellement polarisée si angle d'incidence quelconque. Il en est de même pour le faisceau réfracté.

(fig 14)

On montre que pour un angle d'incidence = incidence de Brewster i_B , la luz naturelle réfléchie est totalement polarisée, i_B telle que le rayon réfléchi et rayon réfracté sont \perp .



$$i_B + r_B = \frac{\pi}{2}$$

$$n_1 \sin i_B = n_2 \sin r_B$$

$$i_B = \frac{\pi}{2} - r_B$$

$$\cos i_B = \cos \left(\frac{\pi}{2} - r_B \right) = \sin r_B$$

$$n_1 \sin i_B = n_2 \cos i_B$$

$$\frac{\sin i_B}{\cos i_B} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\tan i_B = \frac{n_2}{n_1} = n \quad (n_1 = 1 = \text{air})$$

n indice / nich.

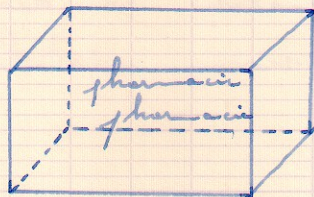
$$\tan i_B = n$$

Le changement de direction des rayons sur la réflexion rituelle par pratique. On utilise pas ce dispositif comme polariseur.

3) polarisation multiple par biréfringence

→ biréfringence = double réfraction.

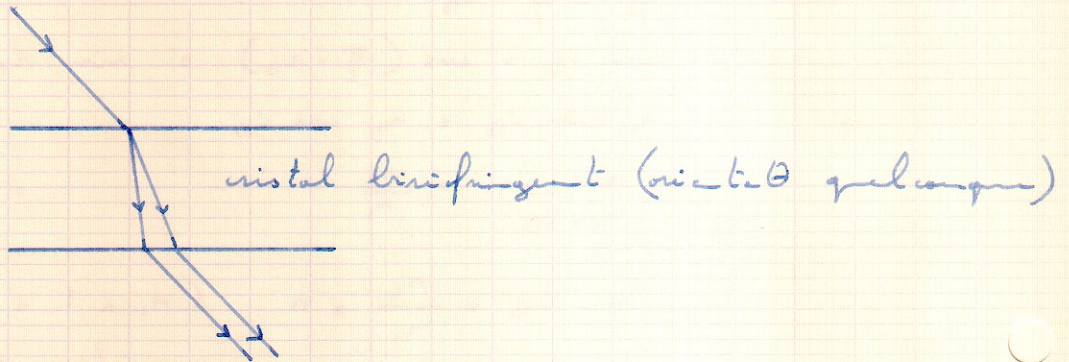
Observer un objet à travers une lame d'une substance transparente cristalline comme le quartz (variété de SiO_2), on obtient 2 images.



La plupart des cristaux (sauf ceux cubiques) sont biréfringents, leurs propriétés optiques ne sont pas identiques selon les 3 directions de l'espace ils sont anisotropes.

ainsi, lorsqu'un rayon de lumière naturelle incidents traverse une surface d'une telle substance il donne de ce cas général 2 rayons réfractés

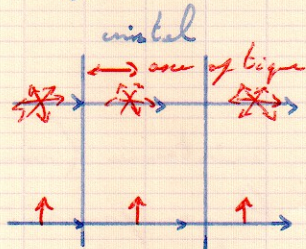
donc 2 rayons émergent \rightarrow 2 indices n
pour le cristal.



l'un des s'appelle : n_o = rayon "ordinaire" mit
loi de Descartes $R_{or} \rightarrow n_o$, l'autre
mit des lois plus compliquées, R "extraordinaire"
 $R_{ex} \rightarrow n_e$

R_{or} et R_{ex} sont polarisés rectilignement
leurs plans de polarisation sont \perp .

lorsqu'on fait varier les conditions d'incidence,
on trouve tjrs au moins 1 direction de
propagation par laquelle le cristal se comporte
comme un cristal isotrope, c'est l'axe
optique du cristal, sa direction liée à
symétrie du réseau cristallin.

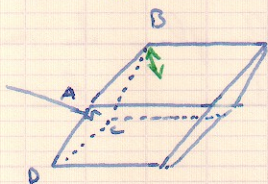


La plupart des cristaux ont 1 seul axe optique
ils sont dits uniaxes, les autres sont biaxes.
La biréfringence d'un cristal se mesure par
la \neq des indices $n_e - n_o$.

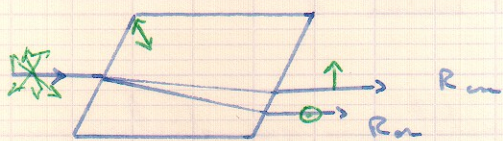
si $n_c - n_o > 0$, uniaxe positif ex: quartz
 si $n_c - n_o < 0$, uniaxe négatif ex: spathe

b) la prisme de Nichol.

un cristal de spathe, le spathe se présente sous forme rhomboédrique, cube étiré selon 1 diagonale.

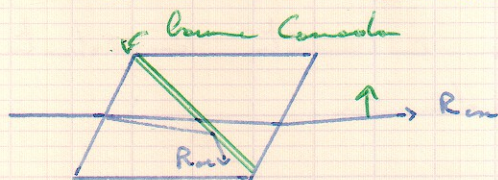


considérons un faisceau qui se ramène à la face ABCD, c'est le plan de section principal. parallèlement à ce plan, la section est un prisme.



en éliminant 1 des rayons :

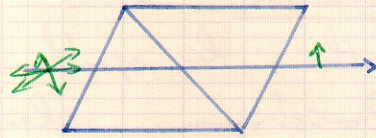
de prisme de Nichol cristal de spathe de longueur convenable que l'on a scié parallèlement au plan de section principal. et dont on a rempli les 2 parties avec une substance particulière: le verre du Canada dont $n_c < n < n_o$.



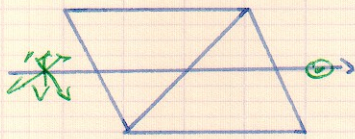
R_{oo} : réfléchi totalement

Le R_{oo} subit la réflexion totale seule énergie le R_{oo} polarisé rectilignement, sans changement

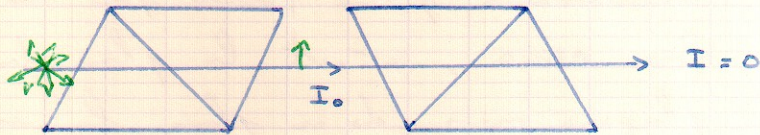
de direction. Le polariseur est un appareil de choix.



le plan de refraction principal est ds le plan de figure.



le plan de refraction principal est \perp au plan de figure.



polariseur - analyseur
 \hookrightarrow sont croisés \downarrow

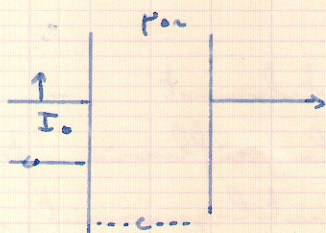
4) polarisation naturelle par dichroïsme naturelle.

\Rightarrow dichroïsme naturelle.

\exists cristaux qui ne sont pas également transparents pour les 2 vibra θ R_{ex} et R_{oa} ils sont dits dichroïques (tourmaline: berilliate d'Al)

μ_{oa} μ_{ex} coef d'absorption linéaire pour chaque vibra θ .

soit I_0 intensité incidente de faisceau de rayon ordinaire.



$$I_{\text{oa}} = I_0 e^{-\mu_{\text{oa}} e}$$

$$I_{\text{ex}} = I_0 e^{-\mu_{\text{ex}} e}$$

de la cas de la tourmaline

$$p_{or} \gg p_{en}$$

$$-p_{or} \ll -p_{en}$$

$$I_{or} \ll I_{en}$$

de tels cristaux, seuls les rayons extraordinaires sont transmis par la lame cristalline.

b) application.

Les polariseurs sont des lames minces plastiques de lesquelles sont inclus des mono-cristaux dichroïques de biréfringence (isolé sulfate de quinine).

Sont très orientés de \vec{z} vers \vec{y} , les rayons extraordinaires passent la lame. Il y a de plus une absorption continue du spectre : c'est pourquoi ils sont teintés en gris. petits cristaux mince diffusion.

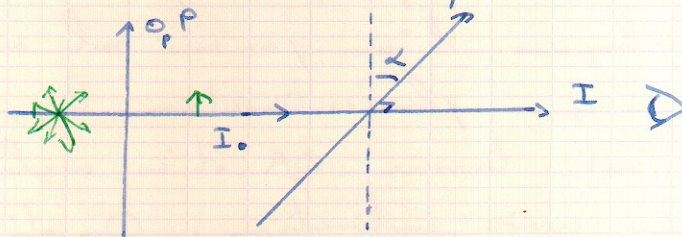
on peut les utiliser pour obtenir des lunettes polarisantes, on élimine la lumière ayant subi une première réflexion sur surfaces planes horizontales, de même pour pare-brin anti-reflets.

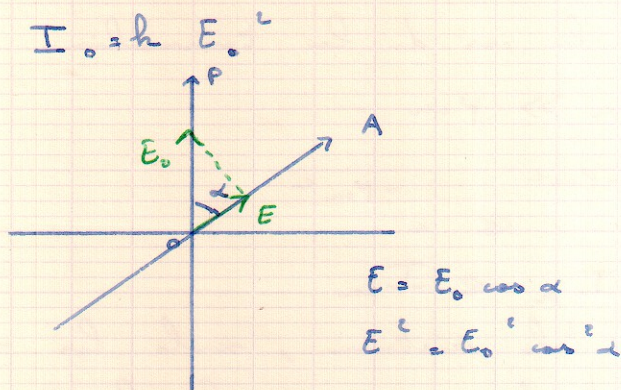
5. analyse de la luz. loi de Malus.

considérons 2 polariseurs dont direction polarisation θ .

$O_p A$ et $O_p P$ font un angle α .

I_0 intensité du faisceau incident.





$I = h E^2 = h E_0^2 \cos^2 \alpha =$

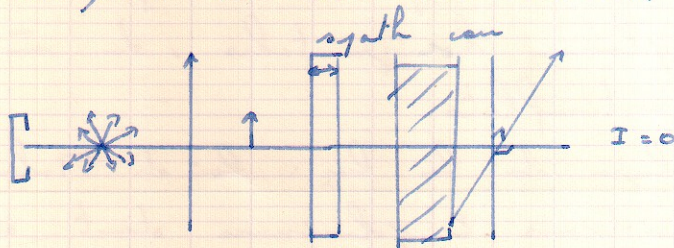
$I = I_0 \cos^2 \alpha$ Loi de Malus.

moyen de mesurer la puissance lumineuse.

III polarisation rotatoire.

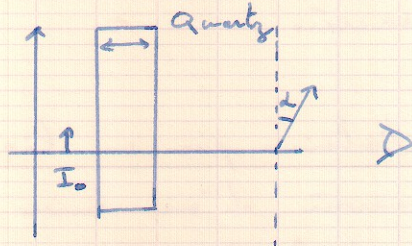
1) mise en incidence expérimentale.

plaque entre polariseur et analyseur croisés sur l'axe de symétrie taillée \perp à l'axe optique ou une substance isotrope comme le verre, l'eau ... d'après la loi de Malus, il y a extinction θ



remplacez le quartz par une lame de quartz taillée \perp à l'axe optique (pas de biréfringence) ou remplacez l'eau par un sel aqueux sucré. Il n'y a plus extinction lors, effet apparent il fait tourner OA d'un angle α donné pour avoir extinction. On dit que le quartz

est actif optiquement
polarisation rotatoire.



si vers la droite, la substance est dite dextrogyre
si vers la gauche, c'est une trixy, la subst. est dite lévogyre.

2. origine moléculaire de la polarisation rotatoire.

elle a lieu avec substances anisotropes oligomères
de chiralité de symétrie : asymétrique.

l'asymétrie peut être :

a) cristalline

le quartz α , forme stable silice SiO_2 constitué
par enroulement hélicoïdal de SiO_4 tétraèdres
liés entre eux par les O. selon ses enroul-
ments, on a une hélice gauche ou droite.

le quartz correspond est quartz gauche ou
droit.

le quartz fond perd la propriété.

b) moléculaire.

He moléculaire qui n'est pas superposable à son
image ds un miroir fait tourner la vibration
lumineuse est dite chiral.

les 2 molécules \pm sont dites énantiomères.

l'1 est dextro, l'autre est lévo.

centre le plus commun : C^* tétraédrique
porteur de 4 substituants \neq

examen de thiribentine (liq)
rayon de courbure
Hes sol sucrés.

3) loi de Biot.

a) divia θ rotatoire par un liq. pur
à la traversée d'une cuve l contenant
liquide actif de masse volumique ρ
liquide, la visée tourne d'un angle.

$$\alpha = [\alpha] l \rho$$

$[\alpha]$ pouvoir rotatoire spécifique de
liquide. si

$$\rho = \rho_0 \cdot \text{cm}^{-3}$$

l en dm

$$[\alpha] \text{ en degré} \cdot \text{dm}^{-1} \rho^{-1} \text{cm}^3$$

b) divia θ rotatoire par un sol active.

soit c la concentration en g/cm³ de
solvant inactif.

la loi de Biot s'écrit:

$$\alpha = [\alpha] l c$$

$[\alpha]$ pouvoir rotatoire ^{spécifique} de la substance active

$[\alpha]$ dépend de θ , K et λ

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} \text{ si } \rho_0 \text{ a dispersion rotatoire.}$$

table polarimétriques donnent valeurs
pouvoir rotatoire pour $T = 20^\circ\text{C}$

$$\lambda = \lambda_0 = 589 \text{ nm}$$

glucose $[\alpha_D^{20}] = 66,5 \text{ degré } \text{dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$

la loi est additive sur $[\alpha_i]$, c_i de concentration équivalente l .

$$\alpha = [\alpha_1] c_1 l + [\alpha_2] c_2 l + \dots$$

$$\alpha = l \sum_i [\alpha_i] c_i$$

4) la polarimétrie.

C'est la détermination de α angle de rot. en la traversée d'un sol optiquement actif en l'absence de la loi de Biot.

l'appareil est le polarimètre

a) polarimètre à équiréfractance. (de Dumas)

. description

fig 15

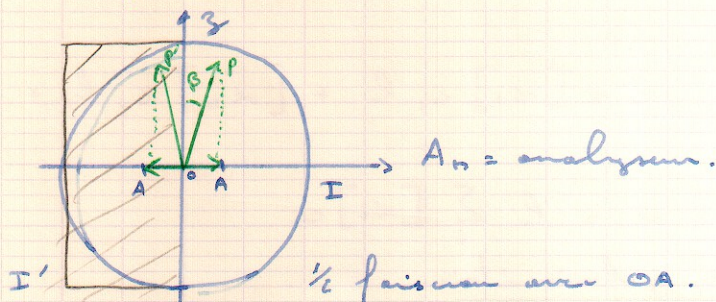
la $\mu \cos \theta$ principale polarisation fait petit angle β angle de gisement avec la ligne nulle O_y ligne particulière de la lame cristalline $\frac{1}{2}$ onde.

Une lame $\frac{1}{2}$ onde = lame cristalline uniaxe cristalline d'épaisseur e d'indice n_e est n_o telle que $e(n_e - n_o) = \left(\frac{\lambda}{2}\right)$

elle agit sur le vibrat incident O_p de telle sorte qu'après sa traversée, le vibrat émergent $O_{p'}$ symétrique de O_p par rapport à la ligne nulle O_y .

Cette lame dirige sur l'axe du faisceau un $\frac{1}{2}$ faisceau, l'autre avec O_p l'autre

avec $O_{p'}$
 . fonctionnement.
 en grisee solvant inactif avec avec la
 dispo mirate :

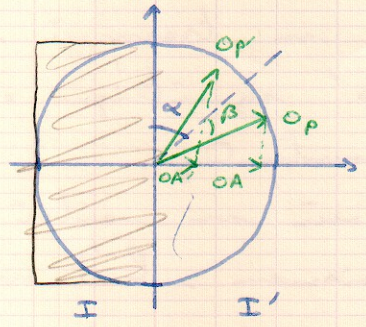


I' $\frac{1}{2}$ faisceau avec OA .
 l'axe $\frac{1}{2}$ onde
 avec $\frac{1}{2}$ faisceau avec OA'
 avec solvant inactif : $\|OA'\| = \|OA\|$

$$I' = h_{OA'}^2 = h_{OA}^2 = I$$

des intensités des $\frac{1}{2}$ ondes sont égales.
 au total, on observe de l'oculaire un cercle
 uniformément éclairé jaune. comme β petit
 OA et OA' sont faibles, l'éclairement est faible
 on a réalisé l'équilibre des $\frac{1}{2}$ plages
 d'angle oculaire, c'est un effet un faible
 éclairement que la visibilité de l'œil
 donc la grisee de la même est la
 meilleure.

Introduisons le solvant active support de la
 faisceau tourne avec la droite les vibrations OP
 et OP' qui la traversent.

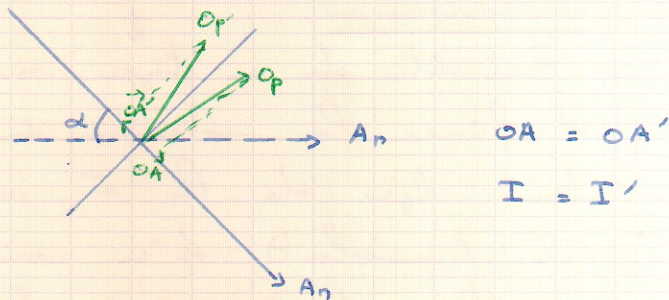


$$\vec{OA} > \vec{OA}'$$

$$OA^2 > OA'^2$$

$$I > I'$$

la plaque de droite est plus éclairée que la gauche
 Il suffit de tourner l'analyseur de l'angle α
 de la \rightarrow vers retourné l'égalité
 d'éclaircissement.



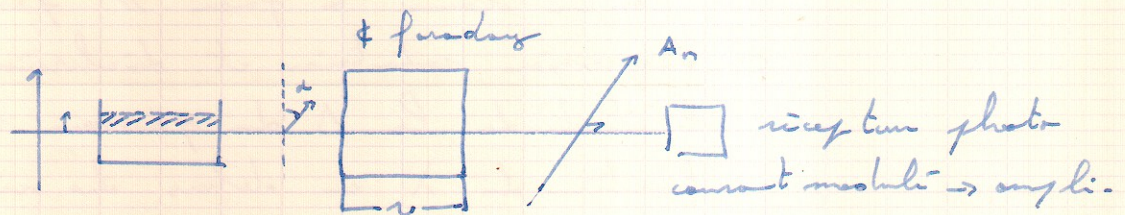
applications.

On peut ainsi construire les tables des pouvoirs rotatoires de α_0 , on peut caractériser et donc les substances actives en sol à l'aide de la loi de Biot. On peut même la cinétique d'une réaction comme l'inversion du saccharose

b) la polarimétrie photométrique à analyseur tournant

On peut être caractériser subjectif de manipulation en utilisant un ϕ récepteur photo.

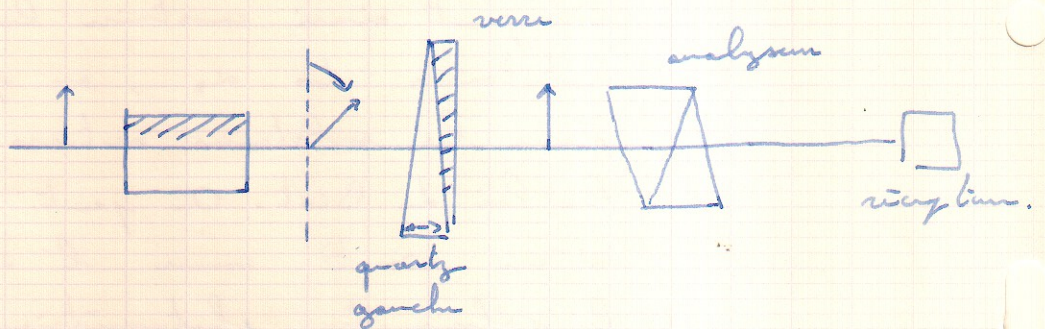
On remplace la lame $\frac{1}{2}$ onde par un ϕ de Faraday dont le rôle est de moduler l'intensité lumineuse en fonction de l'angle θ du courant donné par le détecteur.



en présence du solvant le polariseur et analyseur étant croisés, il y a extinction lumineuse donc pas de courant. la présence d'un sol active rétablit le faisceau sur le récepteur, l'analyseur a servi au courant amplifié de sortie, lorsque de l'angle de diffusion pour rétablir le zéro du courant.

c) saccharimétrie

↓
 polarimètre de ce type mais l'analyseur est fixe, la rotation de la vis θ étant tirée de la vis sans fin, est compensée par translation d'un coin de quartz gauche placé après la cuve polarisométrique.



la translation du quartz gauche vers le haut \rightarrow l'épaisseur traversée par le faisceau dans la rotation à gauche jusqu'à la compensation de la rotation à droite de la sol de saccharose

On ajoute le coin de verre \Rightarrow équivalent d'une lame à face // pour pas de diffusion.

5) dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire
 l'étude de la Δ du pouvoir rotatoire de α en fonction de λ en dehors des régions de

transparence permet de obtenir le spectre de dispersion de la subst.

les caractéristiques du spectre dispersif $n(\lambda)$ et $\rho(\lambda)$ réciproque des atomes de C^* de la molécule.

Cette technique donne des infos sur la structure des macromolécules biologiques.

Certains solides asymétriques ayant une large absorption de visible ont propriété absorbent vibra θ circulaires

coefficient absorb θ droite est \neq celui de la gauche c'est le dichroïsme circulaire.

Le D de cette \neq absorb θ = fonction de λ constitue le spectre de dichroïsme circulaire ce phénomène est relié à la dispersion rotatoire et à la structure des molécules en particulier. connaître la structure = hélicine ou = gélatine des polypeptides.

