

TRAVAUX AVANCÉS DE PHYSIQUE

Spectroscopie Fourier

Objectifs:

- Comprendre le fonctionnement d'un interféromètre Fourier.
- Mesurer le spectre de réflectivité du cristal MgO .
- Déterminer les paramètres de phonons de ce cristal.
- Mesurer le spectre de transmission de la molécule HCl
- Identifier les structures obtenues et calculer la distance internucléaire dans l'état fondamental de vibration de même que dans le premier état excité.

Dans cette expérience, nous étudierons deux aspects bien distincts de la spectroscopie infrarouge : la réflectivité d'un cristal et la transmission dans un gaz formé de molécules diatomiques. Vous constaterez que ces deux types de spectroscopie font appel à des notions théoriques presque entièrement découplées.

1. Théorie

1.1 Réflectivité d'un solide

La réflectivité d'un matériau est complètement déterminée par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega, \vec{k})$. En effet, la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega, \vec{k})$ permet de décrire la réponse d'un cristal soumis à l'action d'un champ électromagnétique extérieur.

Dans les domaines de l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet, le vecteur d'onde $\vec{k}$ est très petit comparé au plus petit vecteur du réseau réciproque. $\vec{k}$ peut à toutes fins pratiques être considéré comme nul.

Ce que nous désirons connaître, ce sont les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Physiquement, on ne peut mesurer directement $\varepsilon(\omega)$. Les quantités accessibles sont la réflectance, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $K(\omega)$. Nous allons maintenant dériver les

équations qui relient ces quantités expérimentalement observables.

1.2 Réflectance et transmission

La mesure optique qui fournit l'information la plus complète sur un système électronique est la réflectivité à incidence normale. Le coefficient de réflectivité $r(\omega)$ est une fonction complexe qui est définie à la surface du cristal comme étant le rapport entre le champ électrique réfléchi $\vec{E}(réf)$ et le champ électrique incident $\vec{E}(inc)$.

$$r(\omega) = \frac{E(réf)}{E(inc)} = \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)}$$

où l'on a séparé l'amplitude $\rho(\omega)$ et la phase $\theta(\omega)$. D'une façon analogue, on peut définir le coefficient de transmission $t(\omega)$, le rapport entre le champ électrique transmis par une substance et le champ incident :

$$t(\omega) = \frac{E(trans)}{E(inc)} = \tau(\omega)e^{i\theta(\omega)}$$

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction $K(\omega)$ du cristal sont reliés à la réflectivité à incidence normale par la relation:

$$r(\omega) = \frac{n + iK - 1}{n + iK + 1} = \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1}$$

avec $\sqrt{\varepsilon(\omega)} \equiv n(\omega) + iK(\omega) = N(\omega)$ où $N(\omega)$ est l'indice de réfraction complexe.

La quantité que l'on mesure expérimentalement est la *réflectance* $R(\omega)$, qui est donnée par le rapport des intensités réfléchie et incidente:

$$R(\omega) = \frac{E^*(réf)E(réf)}{E^*(inc)E(inc)} = r^*r = \rho^2$$

De son côté, l'intensité transmise sera : $T(\omega) = t^*t = \tau^2$

Il n'est pas évident de mesurer la phase $\theta(\omega)$ de l'onde réfléchie. On montrera plus loin, qu'elle peut être calculée à partir de $R(\omega)$ si cette dernière quantité est connue pour toutes les fréquences.

Connaissant $R(\omega)$ et $\theta(\omega)$, il devient possible de calculer $\varepsilon_1(\omega) = n^2 - K^2$ et $\varepsilon_2(\omega) = 2nK$

1.3 Relations de Kramers-Kronig

Ce sont les relations de Kramers-Kronig qui permettent de calculer la partie réelle de la fonction de réponse d'un système d'oscillateurs linéaires passifs amortis, à condition de connaître la partie imaginaire à toutes les fréquences et vice-versa.

La réponse d'un système linéaire passif est représentée par une superposition d'un ensemble d'oscillateurs amortis. Supposons une fonction de réponse de la forme:

$\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega) + i\alpha_2(\omega)$ d'un ensemble d'oscillateurs, définie par:

$$\chi_\omega = \alpha(\omega)F_\omega$$

où la force F_ω est la partie réelle de $F_\omega e^{-i\omega t}$ et le déplacement total est la partie réelle de $\chi_\omega e^{-i\omega t}$. L'équation du mouvement s'écrit:

$$\sum_j M_j \left(\frac{d^2}{dt^2} + \rho_j \frac{d}{dt} + \omega_j^2 \right) \chi_j = F$$

et la fonction de réponse complexe est donnée par:

$$\alpha(\omega) = \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\rho_j} = \sum_j f_j \frac{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\rho_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\rho_j^2}$$

où les constantes f_j et les fréquences de relaxation ρ_j sont tous positifs dans le cas d'un système passif.

Pour un système mécanique, on a que $f_j = 1/M_j$. Si $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité diélectrique des atomes de concentration n , alors f a la forme d'une force d'oscillateur multipliée par ne^2/m .

Pour qu'une fonction puisse satisfaire les relations de Kramers-Kronig, elle doit posséder les propriétés suivantes:

- Les pôles de $\alpha(\omega)$ sont situés au dessous de l'axe des réels.
- L'intégrale de $\alpha(\omega)/\omega$ tend vers 0 lorsque prise autour d'un demi-cercle infini dans la partie supérieure du plan complexe (de ω). Il suffit que $\alpha(\omega) \rightarrow 0$ lorsque $|\omega| \rightarrow \infty$.

- c) La fonction $\alpha_1(\omega)$ est paire et la fonction $\alpha_2(\omega)$ est impaire par rapport à la variable réelle ω

Considérons maintenant l'intégrale de Cauchy suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha(s)}{s - \omega} ds$$

où P signifie la partie principale de l'intégrale. Il faut effectuer l'intégrale sur un demi-cercle infini dans la partie supérieure du plan complexe. Comme nous avons vu en b), le résultat de cette intégration est nul. Commençons donc par évaluer les parties réelles de l'équation précédente:

$$\alpha_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_2(s)}{s - \omega} ds$$

$$\alpha_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P \left[\int_0^{\infty} \frac{\alpha_2(s)}{s - \omega} ds + \int_{-\infty}^0 \frac{\alpha_2(p)}{p - \omega} dp \right]$$

Dans la dernière intégrale, nous remplaçons p par $-s$ et utilisons le fait que: $\alpha_2(-s) = -\alpha_2(s)$. Cette intégrale devient donc:

$$\int_0^{\infty} \frac{\alpha_2(s)}{s + \omega} ds$$

En utilisant la relation: $\frac{1}{s - \omega} + \frac{1}{s + \omega} = \frac{2s}{s^2 - \omega^2}$

on trouve:

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{s \alpha_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds$$

Ceci est la première relation de Kramers-Kronig. L'autre relation s'obtient en égalant les parties imaginaires de l'équation de départ, soit:

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_1(s)}{s - \omega} ds = -\frac{1}{\pi} P \left[\int_0^{\infty} \frac{\alpha_1(s)}{s - \omega} ds - \int_0^{\infty} \frac{\alpha_1(s)}{s + \omega} ds \right]$$

on obtient donc:

$$\alpha_2(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\alpha_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds$$

1.4 Application à la réflectance

Appliquons maintenant le résultat précédent à la fonction de réponse $r(\omega)$ reliant les champs électriques incident et réfléchi. On écrit:

$$\ln r(\omega) = \ln R^{1/2}(\omega) + i\theta(\omega)$$

A l'aide des relations précédentes, on obtient:

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln R(s)}{s^2 - \omega^2} ds$$

Nous pouvons intégrer par parties et obtenir:

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left| \frac{s+\omega}{s-\omega} \right| \frac{d \ln R(s)}{ds} ds$$

Cette équation montre bien que les régions où la réflectance est constante ne contribuent pas à l'intégrale. Également, les régions où $s \gg \omega$ et $s \ll \omega$ contribuent peu car le terme $\ln \left| \frac{s+\omega}{s-\omega} \right|$ est très petit à l'intérieur de ces régions.

Rappelons qu'une fois que nous connaissons $\rho(\omega)$ et $\theta(\omega)$, il devient possible de calculer $\varepsilon(\omega)$.

1.5 Analyse des paramètres de phonons

Pour un système à plusieurs phonons, la fonction diélectrique est donnée par l'expression:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^M \frac{S_j \omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Tj} \omega}$$

ou encore par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^M \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Lj} \omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Tj} \omega}$$

Le modèle (1) est appelé modèle somme alors que (2) est le modèle factorisé. Les $\gamma_{L,j}$ et $\gamma_{T,j}$ sont les paramètres d'atténuation en cm^{-1} pour chacun des modes j , et $\varepsilon_{\infty} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon(\omega)$ de même que $\varepsilon_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + S$ où S est la force d'oscillateur. Pour un seul oscillateur, l'égalité de ces deux expressions pour nous permet de déduire la relation de Lyddane-Sach-Teller qui relie les deux modèles:

$$S = \varepsilon_{\infty} \left[\left(\frac{\omega_L}{\omega_T} \right)^2 - 1 \right] \quad \text{ou} \quad \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} (LST)$$

Les parties réelles et imaginaires sont données par:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{S\omega_T^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{S\gamma\omega_T^2\omega}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_{\infty}) \frac{\gamma\omega}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

l'indice de réfraction complexe $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ s'écrit:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon_1 + |\varepsilon|]^{1/2}$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\varepsilon_1 + |\varepsilon|]^{1/2}$$

où $|\varepsilon|$ est la valeur absolue de $\varepsilon(\omega)$.

On vous réfère aux pages 328 et 329 de Kittel (édition no.5) pour un exemple typique de spectre de réflectivité où il y a un seul phonon (cas du CdS). On y montre le déroulement complet de l'analyse où l'on reproduit successivement: l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction K et les parties

réelles et imaginaires de $\varepsilon(\omega)$. La figure 7 de Kittel montre une façon élégante de déterminer les fréquences des phonons en traçant les courbes de:

$$\Im m(\varepsilon) = 2nK \quad \text{et} \quad \Re m\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{2nK}{(n^2 + K^2)^2}$$

qui donnent respectivement les fréquences des modes *TO* et *LO*.

2. Analyse de l'absorption par un gaz (application à la molécule HCl)

La molécule de *HCl* en est une qui possède un moment dipolaire permanent. Pour cette raison, elle pourra absorber de la lumière aux fréquences qui correspondent à ses énergies propres de rotation et de vibration. En effet, une telle molécule est constamment en mouvement de vibration, c'est-à-dire que la distance entre l'atome d'hydrogène et celui de chlore varie périodiquement. De même, cette molécule entretient un mouvement de rotation autour de l'axe perpendiculaire à celui reliant les deux atomes et passant par le centre de masse.

Note : La molécule peut aussi tourner autour de l'axe reliant les deux atomes mais le moment d'inertie de ce type de rotation est tellement faible que les énergies impliquées pour observer ce type de rotation sont pratiquement inaccessibles expérimentalement.

Lorsqu'un photon de la bonne énergie est absorbé par la molécule, l'énergie de vibration-rotation de cette dernière est modifiée. Si c'est un quantum de vibration qui est absorbé, la molécule vibrera avec une plus grande amplitude. Dans le cas de l'absorption d'un quantum de rotation, elle tournera sur elle-même avec une plus grande vitesse angulaire.

2.1 L'état fondamental

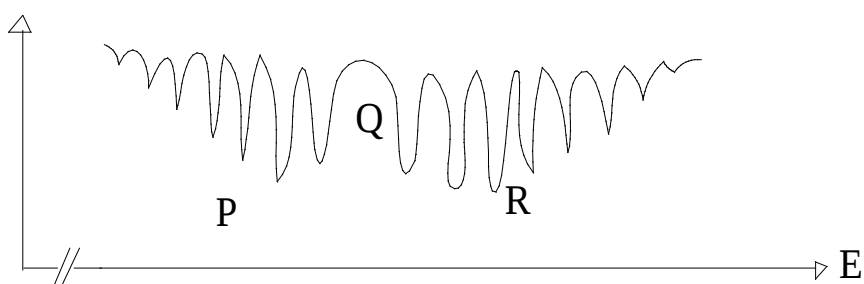
L'énergie la plus faible que la molécule puisse absorber ($\tilde{\nu}_1$) est celle d'un quantum de rotation. Il s'agit d'une énergie de l'ordre d'une dizaine de cm^{-1} (ce qui représente une longueur d'onde située à la frontière de l'infrarouge lointain et des micro-ondes, d'environ 1 mm). A cette valeur, on observerait un creux dans le spectre de transmission.

Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule raie d'absorption fondamentale. On peut cependant observer les répliques de cette raie dues à l'absorption de plusieurs quanta de rotation aux positions $\tilde{\nu}_2 \approx 2\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_3 \approx 3\tilde{\nu}_1$ etc.. Ce domaine de longueur d'onde nous est cependant inaccessible au laboratoire.

Note : On utilise la notation $\tilde{\nu}$ pour spécifier l'énergie en cm^{-1} que possède un photon de fréquence ν .

2.2 Excitation vibration-rotation

Si nous excitons maintenant la molécule avec de l'énergie au voisinage de son premier niveau de vibration, ce n'est plus une simple raie d'absorption que nous obtiendrons mais bien une bande constituée de raies situées de part et d'autre de la transition impliquant le changement de niveau de vibration. Voici un schéma qualitatif du spectre de transmission de la molécule HCl .



On note la présence de trois bandes P , Q et R qui caractérisent ce type de spectre. La bande Q est une absence de raie que vous devrez expliquer pour le cas du HCl . Afin de pouvoir expliquer l'origine de ces 3 bandes, nous devons revoir les schémas décrivant les énergies propres de vibration et de rotation d'une molécule diatomique.

2.3 Niveaux d'énergie de vibration et de rotation

Les niveaux de vibration d'une molécule diatomique sont donnés par la solution du problème de l'oscillateur harmonique. On trouve comme solution que :

$$E_n = h\nu_{osc} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{où } n = 0, 1, 2, \dots$$

On rappelle également que la fréquence de vibration d'un tel système (molécule diatomique) est donnée par :

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

où f est la constante de force (force qui relie les deux atomes) et μ la masse réduite du système H-Cl .

Pour les énergies de rotation, il faut solutionner le problème du rotateur rigide qui donne :

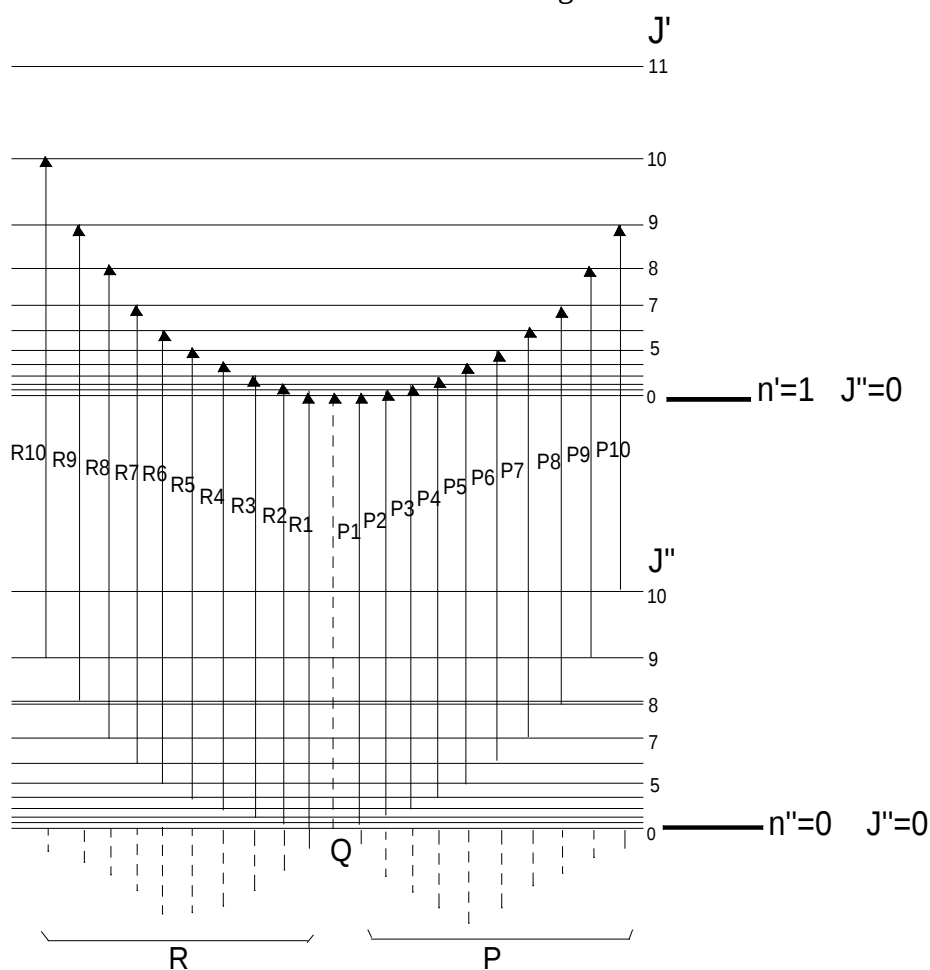
$$E_J = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I_B} \quad \text{où } J = 0, 1, 2, \dots$$

Pour ce qui suit, il vaut mieux exprimer cette équation en unités c.g.s..
 $I_B = \mu r_e^2$ est le moment d'inertie de la molécule HCl (μ étant la masse réduite et r_e la distance entre les deux atomes) autour de l'axe perpendiculaire à celui reliant les deux atomes et passant par le centre de masse.

En unités de cm^{-1} , cette énergie E devient F : $F = \frac{E}{hc} = BJ(J+1)$ où $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$

On remarque que la séparation en énergie entre deux niveaux successifs augmente avec J .

Si on trace maintenant le niveau fondamental de vibration et ses rotations de même que le premier niveau excité de vibration et ses rotations on obtient le diagramme suivant :



Lorsque l'on passe de l'état vibrationnel fondamental au premier état excité on a :

$$\Delta n = n' - n'' = +1$$

De plus, la règle de sélection sur le nombre quantique J impose que :

$$J' - J'' = \Delta J = \pm 1$$

Toutes les transitions respectant ces règles apparaissent sur le graphique précédent. Notez l'absence de la transition centrale (Q). La branche R correspond aux transitions pour lesquelles $\Delta J = +1$ et la branche P aux transitions pour lesquelles $\Delta J = -1$.

2.4 Énergies des transitions

Voyons maintenant ce que prédit le modèle exposé. Nous savons que l'énergie d'un niveau est donnée par :

$$E = h\nu_{osc}(n + 1/2) + \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I_B}$$

L'énergie d'une transition entre le niveau fondamental (caractérisé par n'' et J'') et un niveau excité (n', J') sera :

$$E' - E'' = h\nu_{osc}[(n' + 1/2) - (n'' + 1/2)] + \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]$$

L'énergie (en cm^{-1}) de cette transition sera notée $\tilde{\nu}$:

$$\frac{E' - E''}{hc} = \tilde{\nu} = \omega_e [(n' + 1/2) - (n'' + 1/2)] + B[J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]$$

où ω_e est l'énergie de la transition Q en cm^{-1} .

Cette équation nous permet d'écrire les énergies (en cm^{-1}) des transitions des branches P et R sous la forme :

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_R &= \omega_e + 2B + 2BJ'' \quad \text{avec} \quad J'' = 0, 1, 2, 3, \dots \\ \tilde{\nu}_P &= \omega_e - 2BJ'' \quad \text{avec} \quad J'' = 1, 2, 3, \dots\end{aligned}$$

Ces deux dernières équations montrent que la séparation entre deux raies consécutives de la branche P ou R est de $2B$. Expérimentalement, on constate que cette séparation n'est pas constante. Il faut donc

raffiner notre modèle. En effet, nous avons négligé le fait que lorsque la molécule se trouve dans son état de vibration $n=1$, la distance interatomique moyenne est plus grande que dans l'état fondamental.

Ceci confère à la molécule un plus grand moment d'inertie si elle tourne en plus de vibrer. Nous noterons donc B' et B'' les deux énergies de rotation (en cm^{-1}) associées respectivement à l'état $n=1$ et $n=0$.

L'énergie des transitions peut donc s'écrire pour la branche R :

$$\tilde{\nu}_R = \omega_e + 2B' + (3B' - B'')J'' + (B' - B'')(J'')^2 \quad \text{avec} \quad J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$$

et pour la branche P :

$$\tilde{\nu}_P = \omega_e - (B' + B'')J'' + (B' - B'')(J'')^2 \quad \text{avec} \quad J'' = 1, 2, 3, \dots$$

Ces équations permettent donc d'expliquer pourquoi lorsque J'' augmente, la distance entre les raies diminue pour la branche R et augmente pour la branche P .

2.5 L'anharmonicité des vibrations

Le modèle de l'oscillateur harmonique utilisé précédemment nous a donné les niveaux de vibration (sans rotation) aux énergies :

$$E_n = h\nu_{\text{osc}} \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{où } n = 0, 1, 2, \dots$$

On rappelle que l'énergie (en cm^{-1}) de la première transition (Q) était notée ω_e . Cette transition est située à environ 2886 cm^{-1} . Selon ce modèle, il existe une seconde transition située à $2\omega_e$. Expérimentalement, on trouve que la seconde transition est située à une énergie légèrement inférieure à $2\omega_e$. Ceci s'explique par le fait qu'on doit, pour représenter correctement la molécule HCl , utiliser un modèle d'oscillateur anharmonique ; les énergies propres de ce modèle étant données par :

$$E(\text{ergs}) = hc\omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e\chi_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (\omega_e \text{ est en } \text{cm}^{-1})$$

où le terme $\omega_e\chi_e$ est appelé la *constante d'anharmonicité*.

Lorsqu'on passe de $n=0$ vers $n=1$ on obtient la transition à l'énergie (en cm^{-1}) :

$$E_{0 \rightarrow 1} = \omega_e - 2\omega_e\chi_e$$

et la transition de $n=0$ vers $n=2$ apparaît à :

$$E_{0 \rightarrow 2} = 2\omega_e - 6\omega_e \chi_e$$

Les valeurs expérimentales étant : $E_{0 \rightarrow 1} = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$ et $E_{0 \rightarrow 2} = 5668.0 \text{ cm}^{-1}$

Ceci nous permet d'en tirer la constante d'anharmonicité : $\omega_e \chi_e = 51.9 \text{ cm}^{-1}$

Note : Ce dernier résultat vous a été donné car l'interféromètre que vous utiliserez ne possède pas une source lumineuse suffisamment intense dans la région de 5600 cm^{-1} pour reproduire ce résultat.

3. Interféromètre Fourier

Le coeur de cet appareil est constitué d'un interféromètre de Michelson. Une source polychromatique émet principalement de 200 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} . Le faisceau est séparé en deux par une séparatrice. Un premier faisceau frappe un miroir fixe alors que le deuxième faisceau frappe un miroir mobile. Par la suite, les deux faisceaux se recombinent, interagissent avec l'échantillon et atteignent le détecteur (TCGS).

L'amplitude incidente sur la séparatrice est:

$$E(z, \sigma) d\sigma = E_0(\sigma) e^{i(\omega t - 2\pi z \sigma)} d\sigma$$

avec $\sigma = 1/\lambda (\text{cm}^{-1})$ le nombre d'onde.

Dans l'interféromètre, les faisceaux se recombinent après des parcours z_1 et z_2 respectivement. On note δ la différence de parcours optique $z_1 - z_2$. Avec r le coefficient de réflexion et t le coefficient de transmission de la séparatrice, on obtient:

$$E_R(z_1, z_2, \sigma) d\sigma = r t E_0(\sigma) [e^{i(\omega t - 2\pi \sigma z_1)} + e^{i(\omega t - 2\pi \sigma z_2)}] d\sigma$$

et

$$I_R d\sigma = E_R E_R^* d\sigma = 2E_0^2(\sigma) |rt|^2 [1 + \cos[2\pi(z_1 - z_2)\sigma]] d\sigma$$

Le flux total pour une différence de parcours $\delta = z_1 - z_2$ s'écrit:

$$I_R(\delta) = \int_0^\infty I(\delta, \sigma) d\sigma$$

avec $r=t=0.5$ on a:

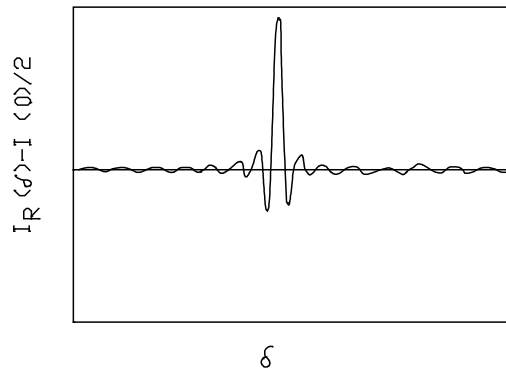
$$\left[I_R(\delta) - \frac{1}{2} I_R(0) \right] = 2|rt|^2 \int_0^\infty E_0^2(\sigma) \cos(2\pi \sigma \delta) d\sigma$$

$$E_0^2(\sigma) \propto B(\sigma) = \int_0^\infty \left[I_R(\delta) - \frac{1}{2} I_R(0) \right] \cos(2\pi \sigma \delta) d\delta$$

où $B(\sigma)$ est le spectre de réflectance recherché.

La quantité mesurée au détecteur est notée $I_R(\delta)$. La différence de parcours optique δ est régie par le déplacement du miroir mobile. Une autre quantité importante est $I_R(0)$. $I_R(0)$ représente l'intensité reçue au détecteur lorsque la différence de parcours optique est nulle. C'est à cette position du miroir mobile que l'effet d'interférence entre les deux faisceaux est optimal.

C'est la quantité $I_R(\delta) - \frac{1}{2} I_R(0)$ qui sera affichée à l'écran lorsque le miroir mobile aura complété son trajet. Le graphique de $I_R(\delta) - \frac{1}{2} I_R(0)$ en fonction de δ est appelé *l'interférogramme*. Le spectre de réflexion (ou de réflexion dans l'air) d'un miroir (pour une source polychromatique étendue en fréquence) donne un interférogramme de la forme suivante:



- Questions:**
- Pourquoi l'interférogramme ci-haut a-t-il cette forme?
 - Quelle serait la forme de l'interférogramme si l'on utilisait une source dont l'étendue en fréquence serait beaucoup plus faible?
 - Que signifie physiquement le terme $I_R(\delta) - I_R(0)/2$?

En prenant la transformée de Fourier de l'interférogramme, nous obtenons directement le spectre en fréquence de la lumière détectée.

4. Partie expérimentale

Commencez par lire le manuel BOMEM (chapitre 3) qui décrit l'appareil. Il faudra également vous familiariser avec le logiciel Bomem Grams32 avant de commencer à acquérir vos résultats finaux. Demandez l'aide du moniteur pour les informations de base avant de débiter.

4.1 Etude du fonctionnement de l'appareil

- 1- Pour les résolutions suivantes: 2, 4, 8, 16 et 32 cm^{-1} et un faible nombre de balayages (~ 5): tracez une référence en notant la largeur des pics d'absorption de l'eau et du CO_2 présentes dans l'air (choisissez une plage d'énergie permettant de mettre en évidence le phénomène à observer).
- 2- Pour une résolution fine (2 cm^{-1}) et un nombre de balayages élevé (~ 25): Tracez la référence et analysez de nouveau la largeur des pics d'absorption. Quelle est votre conclusion pour la poursuite des mesures?
- 3- Identifiez et décrivez quelques pics et bandes d'absorption de l'eau et du CO_2 à l'aide du Handbook of Chemistry and Physics.
- 4- Quelle lecture vous permet de vous assurer du fonctionnement normal de la source et du détecteur? Essayez d'évaluer la dimension du faisceau infrarouge à l'intérieur de l'interféromètre.
- 5- Afin de s'assurer de la bonne calibration de l'interféromètre, mesurez le spectre de transmission du polystyrène. Comparez la position des différentes bandes avec celles données au chapitre 3 du manuel Bomem.
- 6- Purgez l'appareil à l'aide d'azote sec. Quelles améliorations observez-vous?

Question: Comment la résolution de l'appareil est-elle reliée au déplacement du miroir mobile? Expliquez quantitativement.

4.2 Etude de la réflexion sur le cristal de MgO

- 1- Tracez un spectre de réflexion du cristal de MgO à température ambiante.
- 2- Procédez à l'analyse de Kramers-Kronig pour obtenir l'indice de réfraction n du cristal et tracez le graphique. Commentez l'allure de la courbe obtenue.
- 3- Calculez le coefficient d'extinction K et tracez le graphique. Commentez l'allure de la courbe obtenue.
- 4- Tracez les graphiques appropriés permettant d'identifier directement les fréquences LO et TO des

phonons.

- 5- Comparez les valeurs obtenues à celles données dans Kittel.
- 6- Tracez un spectre de transmission du MgO . Expliquez votre résultat.
- 7- Déterminez les constantes diélectriques ϵ_0 et ϵ_∞ et comparez les valeurs obtenues à celles contenues dans Kittel.
- 8- Que donne la relation de LST appliquée à vos résultats? Discutez.

Questions:

- Quel serait l'effet de la température sur les fréquences des phonons? Expliquez.
- Quel serait l'effet d'utiliser un miroir ayant une mauvaise réflectivité pour obtenir le spectre de référence. Est-ce que la valeur de ϵ_∞ serait modifiée, et si oui dans quelle mesure?
- Décrivez la procédure à suivre permettant d'obtenir un lissage du spectre de réflectivité et par le fait même d'extraire des meilleures valeurs de ω_{LO} et ω_{TO} .

4.2 Etude de la transmission dans le HCl gazeux

- 1- Faites le vide dans la cellule qui sera utilisée pour y mettre le gaz et obtenez un spectre de la région allant de 2500 à 3200 cm^{-1} en utilisant une résolution de 1 cm^{-1} .

Note : Évitez de toucher aux fenêtres avec vos doigts. Ces dernières sont faites de CaF_2 et ne peuvent pas être nettoyées.

- 2- Sous la hotte, faites entrer du HCl gazeux dans la cellule en suivant les recommandations de sécurité du moniteur (qui doit être présent avec vous pour cette opération).
- 3- Obtenez le spectre de transmission du HCl gazeux dans la même région spectrale.
- 4- Refaites le vide dans la cellule pour empêcher que le HCl n'attaque les fenêtres et les parois de celle-ci.
- 5- Obtenez la fréquence d'oscillation ν_{osc} de la molécule. Quelle est la constante de force ?
- 6- Identifiez chacune des raies des branches P , Q et R et tracez la position des minima de transmission en fonction de J pour les branches P et R .
- 7- Expliquez quantitativement la distribution des intensités des raies dans les branches P et R .

- 8- Déterminez la valeur de l'énergie (en cm^{-1}) d'un quantum de rotation, et ce, pour les états de vibration $n=0$ et $n=1$.
- 9- Déduisez à l'aide de ces dernières valeurs la distance interatomique pour les niveaux $n=0$ et $n=1$.
- 10-Vérifiez si les positions des raies associées à la présence de Cl^{37} p/r à celles du Cl^{35} sont en accord avec la prédiction théorique.

Références:

Introduction to Solid State Physics. Charles Kittel.

Solid State Physics, Ashcroft/Mermin. Saunders College. 1976.

Elementary Solid state physics. Omar Ali. Addison-Wesley. 1975.

Interference of Electromagnetic Waves. A.H. Cook. Clarendon Press. Oxford. 1971.

Optical Interferometry. M. Françon. Academic Press 1966.

Fourier Optics, an introduction. E.G. Steward. Ellis Horwood Ltd, 1983, pp139-145.

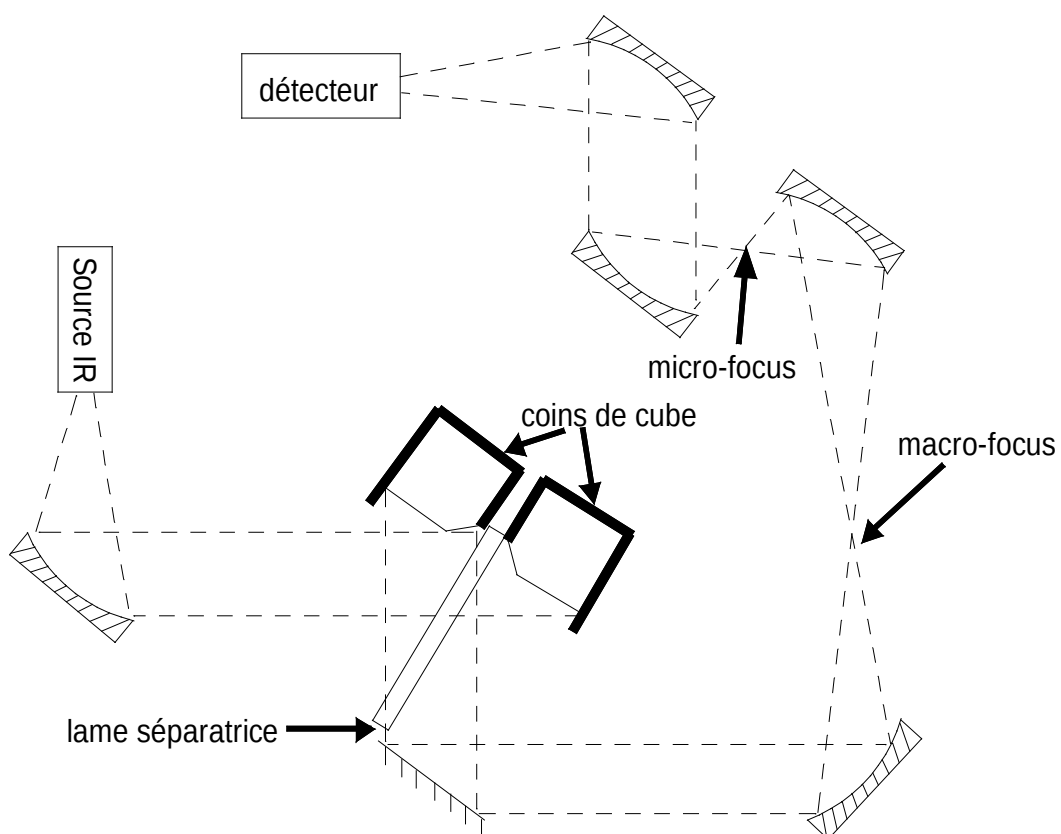
Theory and Practice of infrared Spectroscopy. Alpert, Keiser and Szymanski. pp.77-95. Plenum Pub. Corp. 1970.

Infrared & Raman spectroscopy. Ed. By Bernhard Schrader. P. 263-265.

Quantum physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particules. R. Eisberg & R Resnick. John Wiley & Sons. 1974.

ANNEXE 1

Voici le schéma du fonctionnement interne de l'appareil. Une source infrarouge de global émet un large spectre. La lumière traverse ensuite une séparatrice et atteint l'ensemble des coins de cube. Au lieu d'avoir un miroir mobile pour générer la différence de parcours, c'est la rotation simultanée de l'ensemble des coins de cube qui est utilisée.



Barème de correction du rapport:

Intro +Conclusion	1.0
Théorie:	2.5
Résultats	2.5
Analyse	3.5
Présentation et qualité du français	0.5
total:	10

P. Fournier
octobre 2003

Version originale : Janvier 2001
G. Bernier