

Quelques phénomènes associés à l'absorption de la lumière

A. Un modèle de l'absorption résonante d'une onde électromagnétique par un atome

1. Onde électromagnétique dans le vide

1.a $\omega = ck$

1.b $\vec{B}(z,t) = (E_0/c)\exp[j(\omega t - kz)] \vec{e}_y$

1.c $\vec{P}(z,t) = E_0^2/(c\mu_0)\cos^2(\omega t - kz) \vec{e}_z$

1.d $I(z) = E_0^2/(2c\mu_0) = c\epsilon_0 E_0^2/2$

2. Interaction avec un atome - Coefficient d'absorption

2.a $vB/E = v/c \ll 1$. D'autre part, $kz = 2\pi z/\lambda \ll 1$ où z est la distance entre l'électron et le noyau.

2.b $m \ddot{x} = -m\omega_0^2 x - m\Gamma \dot{x} - eE_0 \cos(\omega t)$ donne $x(t) = \frac{-eE_0 e^{j\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + j\omega m\Gamma}$

2.c $v(t) = j\omega x(t)$ d'où $V_r = \frac{-eE_0 \omega^2 \Gamma}{m(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 m\Gamma^2}$ et $V_i = \frac{eE_0 \omega(\omega_0^2 - \omega^2)}{m(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 m\Gamma^2}$.

2.d $P = -eE_0[V_r \cos^2(\omega t) + V_i \cos(\omega t) \sin(\omega t)]$ d'où $\langle P \rangle = -eE_0 V_r/2 = \frac{AI_0}{1 + \frac{\omega_0^2}{\Gamma^2} \left(\frac{\omega_0}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_0} \right)}$ avec

$I_0 = c\epsilon_0 E_0^2/2$ et $A = e^2/(c\epsilon_0 m\Gamma)$.

3. Coefficient d'absorption

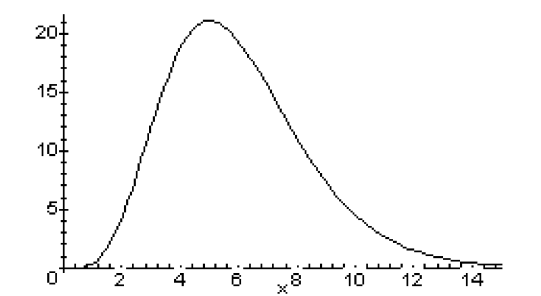
3.a $SI(z) = SI(z+dz) + nSdz \cdot \epsilon(\omega)I(z)$ d'où $dI/dz = -n\epsilon(\omega)I(z)$ dc $\alpha(\omega) = n\epsilon(\omega)$.

3.b $I(z) = I(0)\exp(-\alpha(\omega)z)$ qui s'amortit sur une distance de qqs $l = 1/\alpha$.

3.c $\alpha_{\max}$ si $\omega_m = \omega_0$ et $\alpha_{\max} = \frac{ne^2}{c\epsilon_0 m\Gamma}$
 A.N. $n = N_A P/RT = 2,43 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ d'où
 $\alpha_{\max} = 1,72 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ et $1/\alpha \approx 10^{-10} \text{ m}$ très faible.

3.d $\alpha = \alpha_{\max}$ si $\frac{\omega_0^2}{\Gamma^2} \left(\frac{\omega_0}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_0} \right) = 1$ soit

$\omega \approx \omega_0 \pm \Gamma/2$ et $\Delta\omega \approx \Gamma$.



3.e $Q = \omega_0/v \approx \omega_0/\Gamma = 1,5 \cdot 10^8 \gg 1$ et beaucoup plus grand qu'en mécanique ou en électrocinétique.

B. Détermination du spectre d'absorption par effet photoacoustique.

1. Transferts thermiques dans l'air

$$1.a \quad \vec{J}_Q = -K \vec{\text{grad}} T$$

$$1.b \quad T_a(z) = A + Bz$$

$$1.c \quad \text{En } z = L, J_z = 0 \text{ dc } B = 0 \text{ et } T_a(z) = A.$$

2. Transferts thermiques dans l'échantillon

2.a On considère la puissance moyenne car $\omega \gg$ inverse d'un temps caractéristique de l'évolution thermique. $dP = S[I(z+dz) - I(z)] = Sdz dI/dz = Sdz \alpha I_0 \exp(\alpha z)$.

$$2.b \quad Sdz \rho_e c_e dt \frac{\partial T_e}{\partial t} = Sdz \alpha I_0 \exp(\alpha z) dt + Sdt [J(z) - J(z+dz)] \quad \text{d'où} \quad \frac{\partial T_e}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} + \frac{\alpha I_0}{K_e} \exp(\alpha z) \right)$$

où $D_e = K_e / (\rho_e c_e)$.

$$2.c \quad T_e(z) = -I_0 / (\alpha K_e) \cdot \exp(\alpha z) + B'z + A'.$$

3. Interface air-échantillon et régime stationnaire de l'ensemble

$$3.a \quad T_e(z=0^-, t) = T_a(z=0^+, t) \text{ et } K_e \frac{\partial T_e}{\partial z} (z=0^-, t) = K_a \frac{\partial T_a}{\partial z} (z=0^+, t).$$

$$3.b \quad \text{En } z = 0 : A = A' - I_0 / (\alpha K_e) \text{ et } 0 = B' - I_0 / K_e ; \text{ en } z = -L_e : T_0 = -I_0 / (\alpha K_e) \cdot \exp(-\alpha L_e) + B' L_e + A'.$$

D'où : $B' = I_0 / K_e$ puis $A' = T_0 + I_0 / (\alpha K_e) \cdot \exp(-\alpha L_e) + L_e I_0 / K_e$ et $T_{es}(z) = T_0 + I_0 / (\alpha K_e) \cdot [\exp(-\alpha L_e) \exp(\alpha z)] + (z + L_e) I_0 / K_e$. Pour négliger aussi le terme $I_0 / (\alpha K_e) \exp(\alpha z)$ il faut supposer que $I_0 / (\alpha K_e) \ll L_e I_0 / K_e$ c-à-d $1/\alpha \ll L_e$.

$$3.c \quad \text{En } z = -L_e :: -SJ(-L_e) = -K_e \frac{\partial T_{es}}{\partial z} (-L_e) = SI_0 \text{ c-à-d la puissance qui est entrée dans l'échantillon en } z = 0, \text{ ce qui se retrouve en effectuant un bilan thermique pour tout l'échantillon.}$$

3.d

$$T_{as}(z) = A = T_0 + I_0 / (\alpha K_e) \cdot \exp(-\alpha L_e) + L_e I_0 / K_e - I_0 / (\alpha K_e) = T_0 + (L_e I_0 / K_e) (1 - 1/\alpha L_e) + I_0 / (\alpha K_e) \cdot \exp(-\alpha L_e) \text{ ou}$$

$$T_{as}(z) \approx T_0 + (L_e I_0 / K_e) \text{ car } \alpha L_e \gg 1 \text{ dc } \alpha \text{ disparaît et ne peut être mesuré.}$$

4. Excitation dépendant du temps et régime sinusoïdal

4.I. Température dans l'air

$$4.I.a \quad \frac{\partial \theta_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \theta_a}{\partial z^2} \text{ puis } \frac{\partial^2 g_a}{\partial z^2} - \frac{j\Omega}{D_a} = 0 \text{ et } (1+j)^2 = 2j \text{ dc } \bar{\delta}_a = \sqrt{2D_a / \Omega}.$$

4.I.b En $z = L$, $J_Q = 0$ dc $dg_a/dz = 0$. Or la solution générale est $g_a(z) = a \cdot \exp[(1+j)z/\bar{\delta}_a] + b \cdot \exp[-(1+j)z/\bar{\delta}_a]$. Comme $L \gg \bar{\delta}_a$, il faut prendre $a = 0$. D'où $g_a(z) = \theta_0 \exp[-(1+j)z/\bar{\delta}_a]$ $g_a(z)$ disparaît sur une distance de qqs $\bar{\delta}_a$. Ici : $\bar{\delta}_a = 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ m} \ll L = 1 \text{ cm}$.

4.II. Température dans l'échantillon

4.II.a De $\frac{\partial \theta_e}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 T_{es}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \theta_e}{\partial z^2} + \frac{\alpha I_o}{K_e} \exp(\alpha z) (1 + \cos(\Omega t)) \right)$ et $0 = D_e$

$\left(\frac{\partial^2 T_{es}}{\partial z^2} + \frac{\alpha I_o}{K_e} \exp(\alpha z) \right)$ on déduit $\frac{\partial \theta_e}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 \theta_e}{\partial z^2} + \frac{\alpha I_o}{K_e} \exp(\alpha z) \cos(\Omega t) \right)$ puis $\frac{\partial^2 g_e}{\partial z^2} -$

$\left(\frac{1+j}{\delta_e} \right)^2 g_e = \frac{\alpha I_o}{K_e} \exp(\alpha z)$ où $\delta_e = \sqrt{2D_e / \Omega}$.

- 4.II.b En $z = 0$: $T_e = T_a$ et $T_{es} = T_{as}$ dc $\theta_e = \theta_a$ et $g_e = g_a = \theta_o$. En $z = -L_e$: $T_o = T_e = T_{es}$ dc $\theta_e = 0$ et $g_e = 0$.

4.III. Température de surface

- En $z = 0$: $J_{Qa} = -K_a \frac{\partial T_a}{\partial z} = -K_a \frac{\partial T_{as}}{\partial z} - K_a \frac{\partial \theta_a}{\partial z}$ et $\frac{J_{Qa}}{K_a} = -\exp(j\Omega t) \theta_o [-(1+j)/\delta_a]$
- $J_{Qe} = -K_e \frac{\partial T_e}{\partial z} = -K_e \frac{\partial T_{es}}{\partial z} - K_e \frac{\partial \theta_e}{\partial z}$ et $\frac{J_{Qe}}{K_e} = -\exp(j\Omega t) \left[\left(\frac{1+j}{\delta_e} \right) \theta_o + \frac{\alpha I_o \delta_e^2}{K_e (\alpha^2 \delta_e^2 - 2j)} \left(\frac{1+j}{\delta_e} - \alpha \right) \right]$

- 4.III.a Il reste : $K_a \theta_o [-(1+j)/\delta_a] \approx K_e \theta_o [(1+j)/\delta_e] + (I_o/\alpha) [(1+j)/\delta_e - \alpha]$ ou $\theta_o (1+j) [K_e/\delta_e + K_a/\delta_a] \approx I_o$ et α disparaît.

- 4.III.b Ici : $K_a \theta_o [-(1+j)/\delta_a] \approx K_e \theta_o [(1+j)/\delta_e] + (-\alpha I_o \delta_e^2 / (2j)) [(1+j)/\delta_e - \alpha]$ ou $\theta_o (1+j) [K_e/\delta_e + K_a/\delta_a] \approx \alpha I_o \delta_e (1+j - \alpha \delta_e) / (2j) \approx \alpha I_o \delta_e (1+j) / (2j)$ d'où $\theta_o \approx \alpha I_o A$ avec $A = \frac{\delta_e / (2j)}{(K_e / \delta_e + K_a / \delta_a)}$. Dc θ_o est proportionnel à α . Pour diminuer δ_e il faut augmenter Ω .

- 4.III.c $\delta_e = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ et $|\theta_o| \approx \alpha I_o \delta_e^2 / (2K_e) = 9,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}$.

5. Variation de pression induite

- 5.a $(P_o + \delta P_a)(L - \delta_a - \delta z_a)^V = \text{cst}$ d'où $\delta P_a / P_o = \gamma (\delta z_a / L)$.
- 5.b $(P_o + \delta P_a)(\delta_a + \delta z_a) / (T_{ao} + \theta) = \text{cst}$ d'où $\delta P_a / P_o + (\delta z_a / \delta_a) = \theta / T_{ao}$.
- 5.c $\delta P_a / P_o = [(\gamma \delta_a / L)(1 + (\gamma \delta_a / L))](\theta / T_{ao})$. $\gamma \delta_a / L = 3,71 \cdot 10^{-2}$; $\delta P_a / P_o = 1,14 \cdot 10^{-9}$; $\delta P_a = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

C. Etude d'une cinétique réactionnelle par spectroscopie d'absorption.

1 Mesures

- 1.a On compare avec une mesure faite avec le solvant seul.
- 1.b $c_T = c_o(0) + c_b(0) = c_o(t) + c_b(t) = c_o(\infty) + c_b(\infty) = c_o(\infty)$ d'où

$$A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} = L[c_o(t)\epsilon_o(\lambda) + c_b(t)\epsilon_b(\lambda) - c_o(\infty)\epsilon_o(\lambda)] = Lc_b(t)[\epsilon_b(\lambda) - \epsilon_o(\lambda)].$$

- 1.c On prend les λ pour lesquels A varie le plus càd 484 nm ou 600 nm.
- 1.d $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} \approx -Lc_b(t)\epsilon_o(\lambda)$ d'où $0,25-0,92 \approx -Lc_b(0)\epsilon_o(\lambda)$ et $K_1 = c_b(0)/c_o(0) = c_b(0)/[c_1 - c_b(0)] = ?$
-
- 2. Etude expérimentale de la disparition de HgDZ_{2b}
-
- 2.a $dc_b/dt = -k_{-1}c_b$ d'où $c_b(t) = c_b(0)\exp(-k_{-1}t)$ puis $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty} = [A_\lambda(0) - A_{\lambda,\infty}]\exp(-k_{-1}t)$
- 2.b On trace $y = \ln[(A_\lambda(0) - A_{\lambda,\infty})/(A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty})]$ en fonction de t : on vérifie que les points sont alignés sur une droite d'équation : $y \approx 2,0 \cdot 10^{-2}t - 2,4 \cdot 10^{-3}$ d'où $k_{-1} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

t (s)	0	20	40	60	80	100
y	0	0,398	0,804	1,21	1,64	2,01

- Soit $z = [(A_\lambda(0) - A_{\lambda,\infty})/(A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty})]$. Après avoir calculé dz/z , puis $\Delta z/z$, puis $\Delta k = (\Delta z/z)/t$, j'arrive à Δk compris entre 0,01 et 0,02 càd du même ordre de grandeur que k ! C'est donc surestimé mais je ne vois pas de moyen rapide d'estimer Δk .