

Introduction à l'interaction lumière-matière

1 Introduction

Tous les corps ne se comportent pas de la même manière vis à vis de la lumière. En effet, certains sont transparents tandis que d'autres sont colorés ou opaques. Certains réfléchissent la lumière suivant des lois précises, et d'autres la diffusent dans toutes les directions.

L'interaction entre lumière et matière est donc un sujet très vaste, dont nous n'allons voir ici que quelques aspects choisis pour leur importance pratique. Il s'agira de décrire l'absorption et l'émission de lumière par un atome, un ion ou une molécule en vue d'applications à la spectroscopie et au laser. Les résultats obtenus s'appliqueront dans une certaine mesure aux corps solides. La lumière considérée ici couvrira le spectre des micro-ondes ($\lambda \sim 1$ mm) aux UV ($\lambda \sim 10$ nm).

Nous allons utiliser un modèle phénoménologique, c'est à dire décrivant bien les phénomènes sans chercher à les expliquer par des principes plus profonds, dû surtout à Bohr et Einstein dans les années 1910.

2 Absorption et émission de lumière par un atome

Un atome est composé d'un noyau possédant une charge électrique positive, et d'électrons qui se trouvent autour, chargés négativement. La charge électrique totale de l'atome est nulle.

Les électrons sont répartis en couches, ou niveaux, caractérisés entre autre par leur énergie. Chaque niveau ne peut contenir qu'un certain nombre d'électrons. Une plus haute énergie correspond à un éloignement moyen du noyau plus élevé. Ces niveaux d'énergie sont discrets, par opposition à continus.

Dans l'état fondamental de l'atome, les électrons occupent les niveaux les plus bas. Mais si l'atome reçoit de l'énergie, cette énergie peut être absorbée par un des électrons qui passe de son niveau d'énergie bas à un autre d'énergie plus élevée et qui est libre. L'atome est alors dans un état excité.

L'énergie faisant changer l'électron de niveau peut être de l'énergie lumineuse, c'est à dire l'absorption d'un photon dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux.

L'atome peut retourner dans son état fondamental en rendant l'énergie reçue sous forme d'un photon, dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les niveaux excité et fondamental.

L'unité légale d'énergie est le Joule (J), mais pour les énergies des niveaux électroniques on utilise souvent l'électron-volt (eV). La correspondance est : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. L'ordre de grandeur de l'énergie d'un photon dans le domaine IR-visible est l'eV.

La relation entre l'énergie E d'un photon et la fréquence ν de l'onde lumineuse associée est la relation de Planck-Einstein : $E = h\nu$, où $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ est la constante de Planck.

Si un atome passe du niveau a au niveau b , le photon émis ou absorbé est associé à une onde lumineuse de fréquence $\nu_{ab} = |E_b - E_a|/h$ et de longueur d'onde $\lambda_{ab} = hc/|E_b - E_a|$.

Exemple : déterminer en eV la différence d'énergie des deux niveaux de l'atome de sodium impliqués dans la raie D1 $\lambda = 589,0 \text{ nm}$. Réponse : 2,1 eV.

3 Absorption et émission par un ion ou une molécule

3.1 Cas des ions

Les ions qu'on rencontre en optique (Erbium Er^{3+} , Néodyme Nd^{3+}) sont des atomes ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons. Du point de vue de l'émission et de l'absorption de lumière, tout se passe comme pour les atomes, compte-tenu de la nouvelle occupation des niveaux.

3.2 Cas des molécules

3.2.1 Niveaux électroniques de vibration et de rotation

Une molécule est un assemblage de plusieurs atomes liés entre-eux. La proximité des atomes fait qu'ils n'ont plus de niveaux d'énergie individuels : les niveaux sont associés à la molécule entière. Plus le nombre d'atomes est grand et plus les niveaux sont regroupés par "paquets" ou bandes à l'intérieur desquelles ils sont serrés.

En première approximation, une telle bande correspond à l'énergie des électrons pour une position donnée des atomes. A l'intérieur de la bande, on distingue des niveaux serrés qui correspondent aux énergies de vibrations : les atomes peuvent bouger un peu le long de leurs liaisons et les énergies associées sont aussi discrètes. Les niveaux de vibration sont plus rapprochés que les bandes. Une transition entre deux niveaux de vibration correspond à un faible échange d'énergie : les photons émis ou absorbés sont dans le proche ou moyen IR (de $0,8 \mu\text{m}$ à $30 \mu\text{m}$).

Si on analyse les niveaux de vibration de plus près, on voit qu'ils sont eux-même constitués de niveaux très serrés qui sont des niveaux de rotation : les atomes peuvent tourner autour d'une liaison. L'énergie associée à ses rotations est aussi discrète, mais les niveaux de rotation sont très rapprochés. Un photon émis ou absorbé lors d'une transition entre deux niveaux rotationnels a une énergie très faible et se trouve dans l'IR lointain (de $30 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$).

3.2.2 Applications à la spectroscopie

En observant le spectre d'absorption d'une molécule dans l'infrarouge, on détermine sa structure vibrationnelle et rotationnelle qui est caractéristique. On peut en déduire la structure de la molécule.

En pratique, on enregistre les spectres d'absorption d'un grand nombre de molécules connues pour faire un catalogue, et on compare le spectre d'une molécule inconnue à ceux contenus dans le catalogue. Soit il y a correspondance avec un spectre connu, et la molécule est identifiée; soit il y a une ressemblance marquée avec plusieurs spectres connus et on peut déduire par recoupements, en identifiant les pics d'absorption communs, la structure de la molécule inconnue.

3.2.3 Fluorescence

Certaines substances, lorsqu'elles sont éclairées par une source lumineuse, ont la propriété d'émettre dans toutes les directions un rayonnement différent de celui incident. Lorsque ce phénomène dépend de paramètres extérieurs comme la température, on parle de phosphorescence. Mais lorsqu'il ne dépend que du matériau considéré, on parle de fluorescence.

Ce phénomène de fluorescence s'explique simplement lorsque le matériau est composé de molécules. Commençons par décrire la fluorescence.

Le rayonnement émis par le matériau possède une intensité proportionnelle à celle du rayonnement incident, un spectre décalé vers le rouge par rapport au spectre de la lumière incidente (loi de Stokes) et les composantes du spectre émis sont indépendantes de celles du spectre incident.

Cela s'explique par l'absorption de la lumière incidente par une molécule entre deux niveaux dont celui de départ est très bas (état fondamental), et l'émission de lumière lors de la transition vers un niveau un peu plus haut que celui de départ (état légèrement excité). Comme les différents niveaux (vibrations, rotations) sont assez serrés, il y a beaucoup de possibilités de transitions émettant de la lumière et le spectre émis est composé de nombreuses raies serrées formant presque des bandes. Il y a aussi une faible probabilité que la molécule soit initialement dans un état excité et qu'elle retourne à l'état fondamental après l'émission de lumière, et donc il y a aussi un peu de lumière émise ayant une longueur d'onde inférieure à celle incidente.

3.2.4 Spectroscopie Raman

Si on éclaire un échantillon solide ou liquide avec une lumière monochromatique contenant des molécules, on obtient de la lumière composée de raies de longueur d'onde supérieure à celle incidente (raies Stokes) et de raies très faibles de longueurs d'onde inférieure (raies anti-Stokes). L'origine de ces raies vient de l'échange d'énergie entre lumière incidente et molécules (par exemple une molécule dans l'état fondamental gagne de l'énergie en se retrouvant dans un état de vibration et émet une lumière de longueur d'onde supérieure). La mesure de l'écart de ces raies par rapport à la longueur d'incidente est caractéristique des vibrations de la molécule et permet d'identifier celle-ci.

4 Modèle d'Einstein de l'interaction lumière-atome

En 1917, Einstein connaît l'existence des niveaux d'énergie dans les atomes, et le passage de l'un à l'autre par émission ou absorption d'un photon. En supposant que les atomes et la lumière sont à l'équilibre thermique, il essaye de retrouver la formule de Planck pour le rayonnement du corps noir (composé des atomes). Il est alors amené à introduire un nouveau type d'émission de la lumière par les atomes : l'émission stimulée ou induite, qui est à la base des lasers.

4.1 Présentation du modèle

On considère une population de N atomes identiques. Pour simplifier, on suppose que chaque atome possède seulement deux niveaux, le fondamental a et l'excité b . On appelle N_a le nombre d'atomes au niveau a et N_b le nombre d'atomes dans l'état excité.

A l'équilibre thermique, le rapport des deux populations d'atomes est donné par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_b}{N_a} = e^{-(E_b - E_a)/(kT)} = e^{-h\nu_{ab}/(kT)}$$

où $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann et T la température absolue en Kelvin (K).

Le fait que N_a et N_b soient fixés à l'équilibre thermique ne signifie pas que chaque atome reste éternellement dans l'état a ou b : il y a des transitions d'un état vers l'autre qui se compensent globalement.

Il y a trois mécanismes qui permettent de passer d'un état à l'autre :

- L'émission spontanée, qui fait passer un atome de l'état excité b vers l'état fondamental a en l'absence d'influence extérieure.
- L'absorption, qui fait passer une atome de a vers b sous l'effet d'une onde lumineuse extérieure.
- L'émission stimulée ou induite, qui fait passer un atome de b vers a sous l'effet d'une onde lumineuse extérieure.

On va étudier la variation dN_b de N_b lors d'une durée courte dt .

4.2 Emission spontanée

La lumière émise l'est dans n'importe quelle direction.

L'émission spontanée fait diminuer N_b . Sa contribution dN_{bES} à dN_b est donc négative. Plus il y a d'atomes dans l'état b et plus longtemps on attend, plus il y a de chance qu'ils émettent de la lumière. La variation de N_b est donc proportionnelle à N_b et à dt .

On a donc : $dN_{bES} = -AN_b dt$ où A est un coefficient de proportionnalité appelé coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée. Il a la dimension de l'inverse d'un temps : $1/A$ représente la durée de vie de l'état b avant une émission spontanée.

4.3 Absorption

Une lumière incidente est absorbée par des atomes dans l'état a . N_b augmente alors et sa variation est positive. Cette variation est proportionnelle au nombre N_a d'atomes dans l'état a , à la durée dt , mais aussi à la densité d'énergie $u(\nu = \nu_{ab})$ de la lumière incidente à la fréquence de transition car plus la lumière incidente est intense, et plus la probabilité d'absorption est grande.

On a donc $dN_{bA} = BN_a u(\nu = \nu_{ab}) dt$ où B est un coefficient de proportionnalité appelé coefficient d'Einstein pour l'absorption.

4.4 Emission induite

Il s'agit du phénomène inverse de l'absorption : un atome dans l'état excité b peut émettre un photon en présence d'un photon incident. Le photon émis est identique au photon incident (en fait, dans le même mode); en particulier il a la même direction. On trouve parfois dans les livres qu'il a aussi la même phase, mais la phase d'un photon n'est pas définie et cette affirmation n'a pas de sens précis. Elle permet toutefois de transmettre l'idée que le rayonnement par émission induite est cohérent, ce qui est important pour les lasers.

On a ici $dN_{bEI} = -BN_b u(\nu = \nu_{ab}) dt$.

4.5 Régime stationnaire de l'interaction lumière-atome

La variation totale de N_b est $dN_b = dN_{bES} + dN_{bA} + dN_{bEI}$. En régime stationnaire, cette variation est nulle. En divisant par dt , on trouve :

$$AN_b + BN_b u(\nu = \nu_{ab}) = BN_a u(\nu = \nu_{ab})$$

c'est à dire :

$$\frac{N_b}{N_a} = \frac{Bu(\nu = \nu_{ab})}{A + Bu(\nu = \nu_{ab})}$$

4.5.1 Rayonnement du corps noir

En supposant l'équilibre thermique, on a la loi de Boltzmann en plus de l'équation ci-dessus, et on peut en déduire :

$$u(\nu = \nu_{ab}) = \frac{A}{B} \frac{1}{e^{h\nu_{ab}/(kT)} - 1}$$

On retrouve la loi de Planck, à condition que $A/B = 8\pi h/\lambda_{ab}^3$. On remarque que l'émission induite est d'autant plus forte que λ_{ab} est grand. Cela explique qu'il a été plus facile de faire des lasers dans les micro-ondes (masers) avant de faire des lasers optiques, et que les lasers X sont encore en développement dans les laboratoires de recherche.

L'émission stimulée est indispensable pour retrouver la loi de Planck : elle procure le "-1" au dénominateur, terme important aux basses fréquences (grandes longueurs d'onde).

4.5.2 Saturation de la transition atomique

Si on ne suppose plus l'équilibre thermique, on voit que N_b/N_a est nul en l'absence de rayonnement incident, et qu'il croît jusqu'à 1 lorsque l'énergie de ce rayonnement est infinie. N_b est donc toujours inférieur à N_a , et on ne peut pas avoir plus d'atomes dans le niveau excité que dans le niveau fondamental si on se restreint à deux niveaux atomiques. Nous verrons dans le prochain chapitre qu'il est possible de peupler davantage un niveau d'énergie élevée qu'un niveau d'énergie faible à condition de faire intervenir un ou deux niveaux supplémentaires.

4.6 Puissance cédée à l'onde lumineuse incidente par les atomes

Chaque absorption enlève à l'onde incidente l'énergie $h\nu_{ab}$. Pendant la durée dt , cela correspond à l'énergie $BN_a u(\nu = \nu_{ab})h\nu_{ab}dt$.

De même, l'émission stimulée apporte à l'onde incidente une énergie $BN_b u(\nu = \nu_{ab})h\nu_{ab}dt$. L'émission spontanée émet aléatoirement dans toutes les directions. La probabilité qu'un photon émis par émission spontanée soit précisément dans la direction de l'onde incidente est négligeable. Il n'y a donc pas d'apport d'énergie de l'émission spontanée.

Pendant la durée dt , la variation d'énergie dE reçue par l'onde lumineuse est la différence de l'énergie reçue par émission stimulée et de celle perdue par absorption : $dE = B(N_b - N_a)u(\nu = \nu_{ab})h\nu_{ab}dt$. C'est à dire une puissance reçue :

$$P = \frac{dE}{dt} = B(N_b - N_a)u(\nu = \nu_{ab})h\nu_{ab}$$

On voit que la puissance du faisceau incident peut être amplifiée si $N_b > N_a$, c'est à dire si on parvient à réaliser une inversion de population (plus d'atomes dans l'état excité que dans l'état fondamental). On a vu que cela n'était pas possible en ne considérant que deux niveaux. On verra au chapitre suivant qu'avec trois ou quatre niveaux, on peut y parvenir. Cela permettra d'amplifier l'onde incidente par émission stimulée et ainsi de réaliser un laser.