

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 $\lambda = 589,0 \text{ nm}$.

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

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. On parle de photoluminescence.

La fluorescence est un cas particulier de photoluminescence. 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.

Description du mécanisme de la fluorescence :

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 :

4.2 Régime stationnaire de l'interaction lumière-atome

Le modèle d'Einstein permet de décrire quantitativement comment varient les populations N_a et N_b des atomes dans l'état fondamental et dans l'état excité. En régime stationnaire, on peut montrer les résultats suivants :

- Pour un atome à deux niveaux, il y a toujours plus d'atomes dans le niveau fondamental que dans le niveau excité : $N_a > N_b$.
- A l'équilibre thermique, on retrouve la loi de Planck pour le rayonnement émis par un corps noir. Le mécanisme d'émission induite est indispensable pour retrouver cette loi.
- La puissance lumineuse gagnée par un rayonnement lumineux à la traversée d'un milieu est proportionnelle à $(N_b - N_a)$ (émission stimulée moins absorption). Pour amplifier le rayonnement incident, il faut donc plus d'atomes dans l'état excité que dans l'état fondamental : c'est à dire une inversion de population. D'après le premier point, ce n'est pas possible avec un atome à deux niveaux. Mais en faisant intervenir trois ou quatre niveaux, cela devient possible (voir chapitre suivant).