

ÉMISSION ET ABSORPTION DE LUMIÈRE

28 novembre 2017

Milan Rozel & Mohamed Bensmili

*I have taken more good from alcohol than alcohol has
taken from me.*

WINSTON CHURCHILL

Niveau : L3

Commentaires du jury

2015 : Il est bon que les candidats aient réfléchi aux propriétés des diverses formes de rayonnements émis aux dispositifs exploitant ces propriétés et au cadre théorique permettant de les comprendre.

2017 : Cette leçon ne peut se résumer à une présentation des relations d'Einstein.

Bibliographie

✦ *Les Lasers*, **Dangoisse**

✦ *Optique*, **Houard**

✦ *Optique quantique*, **Fox**

✦ *Einstein aujourd'hui*, **Des gens intelligents**

→ La bases des Lasers (2,3 et 4 niveaux)

→ Chapitre 11

→ Idée générale sur les phénomènes d'émission et d'absorption

→ Première approche des coefficients d'Einstein.

Prérequis

- Base de physique de statistique
- Notion de corps noir
- Diffraction
- Notion de photon

Expériences

- ☞ Fluorescence de la Rhodamine
- ☞ Simulation python de la microscopie PALM

Table des matières

1	Compréhension de l'interaction entre la lumière et la matière	2
1.1	Quantification	2
1.2	Processus d'interaction entre la lumière et la matière	2
1.3	Lien entre les coefficients d'Einstein	4
2	Une première application : le LASER	5
2.1	Principe de fonctionnement et de construction du LASER	5
2.2	Traitement ophtalmique et effet photoablatif	6
3	Fluorescence	7
3.1	Principe physique	7
3.2	Microscopie PALM	7

Introduction

On connaît de nombreuses sources de lumière, et depuis longtemps, tout d'abord le feu tel que les bougies, les lampes à filament, les lampes spectrales, etc.

On distingue dès lors deux sources :

- Lumière émise par un corps chaud à température élevée. Pour une température donnée, il existe une distribution assez large des longueurs d'onde de la lumière émise autour d'une valeur d'émission maximum. Plus le corps est chaud, plus l'émission se déplace vers les courtes longueurs d'onde (loi de Wien)
- Les sources dites lumineuses : Lumière "froide". Lumière émise caractéristique de la nature de l'atome ou la molécule qui l'émet (spectre discret) et non plus de la température seulement. On arrive à maîtriser le principe de fonctionnement des sources lumineuses, ce n'était pas le cas au début du XXème siècle.

Problématique : Comment comprendre les spectres d'émission obtenus pour les différentes sources lumineuses ? Quelles applications, notamment dans le milieu de la santé, peut-on imaginer pour mettre à profit les connaissances dont on dispose sur la lumière ?

1 Compréhension de l'interaction entre la lumière et la matière

1.1 Quantification

Intéressons nous à une modélisation fréquente des sources radiatives : le corps noir. Le corps noir est un corps absorbant complètement toute radiation incidente soit car il a une absorptivité très élevée, soit parce que le rayonnement reste piégé suffisamment longtemps pour être en équilibre thermique avec la matière. Il émet un rayonnement dont les caractéristiques dépendent de la température mais pas du matériau ou sa forme.

L'enjeu à la fin du XIXème et au début XXème est de modéliser la répartition spectrale du rayonnement du corps noir. Faisons un petit historique de la modélisation du corps noir

- Loi de déplacement de Wien : $\lambda_{max} \cdot T = cste$
- Loi de Wien : Qui décrit correctement le comportement de la lumière aux petites longueurs d'onde.

$$u(\nu) = C\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{A}{T}}} \quad (1)$$

- La loi de Rayleigh-Jeans (théorie classique) :

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (2)$$

Cette loi fonctionne correctement pour modéliser le rayonnement des corps noirs à grande longueur d'onde (jusque dans le visible), mais diverge pour les très courtes longueurs d'onde (catastrophe ultraviolette), or on observe expérimentalement que la densité d'énergie diminue dans l'ultraviolet. Il n'existe donc pas de loi pour rendre compte de la densité spectrale d'énergie sur tout le spectre à cette époque.

- Loi de Planck : Pour élaborer cette loi, il considère que les parois du corps noir sont des oscillateurs. L'énergie échangée par ces oscillateurs avec le rayonnement de la cavité est quantifiée, mais la quantification est un outil mathématique seulement (dixit Houard) mais sur un autre livre : Quantification que Planck a introduit est liée à l'interaction entre matière et rayonnement seulement, pas un caractère intrinsèque du rayonnement.
- Einstein (1905) : Quantification n'est pas un outil mathématique et n'est pas non plus liée à l'interaction seulement, c'est une caractéristique intrinsèque du rayonnement seul aussi : Notion de quantum d'énergie (photon). L'interaction lumière-matière ne peut se faire que par émission ou absorption de quanta d'énergie $n \cdot h \cdot \nu$. Constante de Planck.
- Einstein (1916-1917) : Pour expliquer le terme -1 de la loi de Planck, Einstein introduit l'émission stimulée !

1.2 Processus d'interaction entre la lumière et la matière

On va ici considérer un atome à deux niveaux d'énergie, E_1 et E_2 de dégénérescence 1.

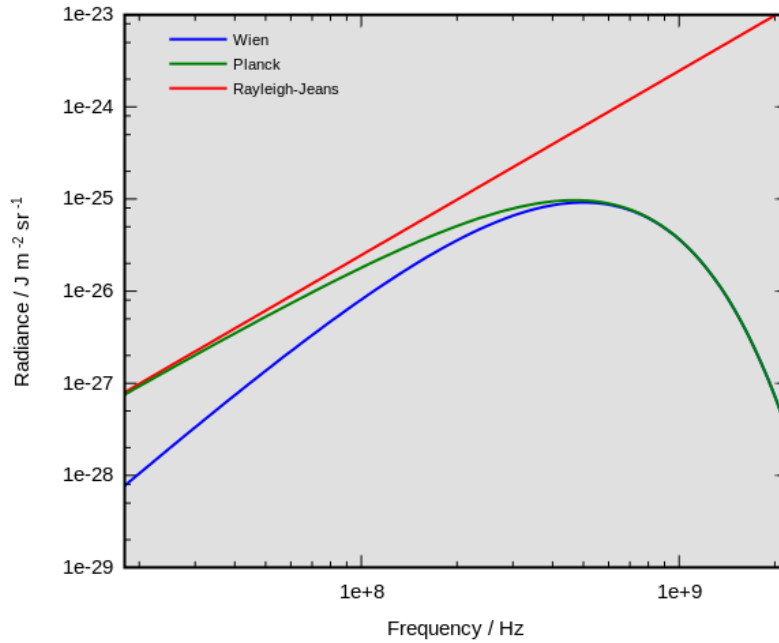


FIGURE 1 – Comparaison des lois de Rayleigh-Jean, Planck et Wien (source wikipédia)

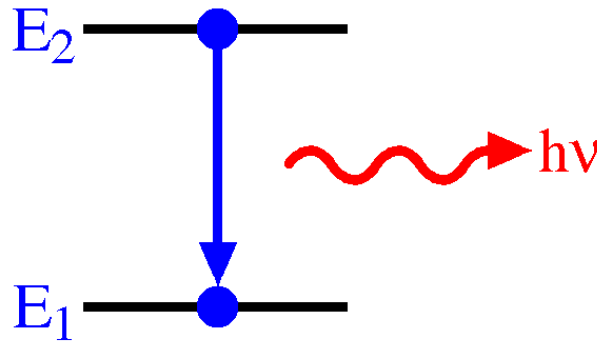


FIGURE 2 – Schéma d'une émission spontanée (source wikipédia)

Emission spontanée Un atome excité à un niveau d'énergie E_2 peut se désexciter dans un niveau d'énergie E_1 en émettant un photon d'énergie $h \cdot \nu = E_2 - E_1$, où h est la constante de Planck.

L'émission spontanée correspond à la tendance naturelle d'un atome excité à restituer son excès d'énergie sous la forme d'un photon. C'est un phénomène aléatoire : le photon émis possède une phase et une polarisation aléatoire, ce qui contribue au caractère incohérent et peu directionnel de ce phénomène.

Notons de plus qu'aucune stimulation externe n'est nécessaire (absence de champ électromagnétique). Il s'agit du phénomène prédominant dans les sources lumineuses usuelles : Soleil, ampoule à incandescence... Si on ne considère que ce phénomène, la variation de population de l'état 2 s'écrit : $\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2$ où A_{21} = probabilité de désexcitation d'un atome par émission spontanée par unité de temps (s^{-1})

Si on résout cette équation, on trouve que la population du niveau 2 décroît exponentiellement sur un temps caractéristique (temps de vie radiatif) $= 1/A_{21}$, qui dépend de la transition.

Absorption Principe : Un atome dans l'état 1 peut passer dans l'état 2 en absorbant un photon d'énergie égale à l'écart énergétique entre les deux niveaux. C'est un phénomène qui n'est pas spontanée, il nécessite la présence d'un champ électromagnétique. Notons d'ailleurs que celui-ci va céder de l'énergie à l'atome et s'amortir. S'il s'agit du seul phénomène considéré, on peut écrire : $\frac{dN_2}{dt} = B_{12} \cdot u(\nu) \cdot N_1$ où B_{12} correspond au coefficient d'absorption d'Einstein et $u(\nu)$ correspond à la densité spectrale d'énergie du champ électromagnétique.

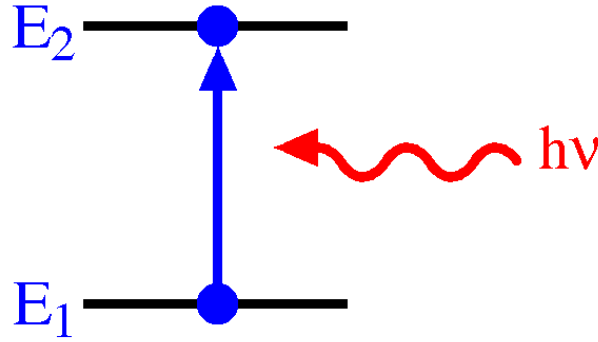


FIGURE 3 – Schéma d'une absorption (source wikipédia)

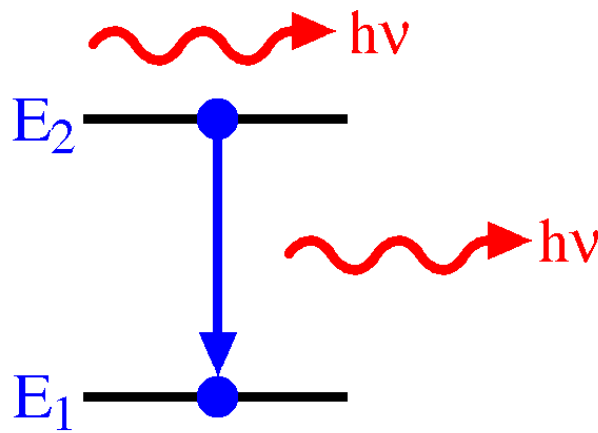


FIGURE 4 – Schéma d'une émission induite (source wikipédia)

Emission stimulée ou induite Un photon stimule la transition d'un atome d'un état excité à un niveau d'énergie plus faible, ce qui implique alors l'émission de deux photons de mêmes caractéristiques : à savoir la même énergie, la même direction de propagation et le même état de polarisation, on peut expliquer ça par la tendance des bosons à se réunir dans des états quantiques identiques (les photons sont des bosons). On peut noter que contrairement au cas de l'absorption, l'émission stimulée “enrichit” le champ électromagnétique incident. En effet, l'émission stimulée augmente l'amplitude du champ incident tout en maintenant sa cohérence. S'il s'agit du seul phénomène en jeu, on peut écrire : $\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot u(\nu) \cdot N_2$ où B_{12} correspond au coefficient d'absorption d'Einstein et $u(\nu)$ correspond à la densité spectrale d'énergie du champ électromagnétique.

1.3 Lien entre les coefficients d'Einstein

Nous pouvons montrer que les coefficients d'Einstein ne sont pas indépendants et sont liés.

Si on considère un gaz de N atomes dans une boîte dont les parois sont noires et à température T .

Hypothèse : Les atomes des parois n'interagissent pas entre eux, mais seulement avec la radiation du corps dans la boîte. Après un temps suffisamment long, les atomes seront à l'équilibre avec la radiation du corps noir, Dans ce cas : les phénomènes se compensent, l'état est alors stationnaire, les populations n'évoluent plus.

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot u(\nu) \cdot N_1 - B_{21} \cdot u(\nu) \cdot N_2 = 0 \quad (3)$$

la distribution des atomes dans les différents niveaux d'énergie est régie par la statistique de Maxwell Boltzmann.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{\frac{-E_1}{k_B T}}}{e^{\frac{-E_2}{k_B T}}} = e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \quad (4)$$

La densité spectrale d'énergie est donnée par la loi de Planck

$$u(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (5)$$

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{N_1}{N_2} - B_{21}} = \frac{\frac{A_{21}}{B_{12}}}{e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} - \frac{B_{21}}{B_{12}}} \quad (6)$$

Où c est la célérité de la lumière, et ν la fréquence associée à la différence d'énergie $E_2 - E_1$. Par identification, $B_{12} = B_{21}$ et $\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{2h\nu^3}{c^2}$

La résolution du problème du corps noir a amené Einstein à considérer une nouvelle forme d'émission (l'émission stimulée). Une émission qui contribue à la directivité et la cohérence du rayonnement par l'émission de deux photons identiques à partir d'un seul photon incident. Il faut attendre 1961 pour que le premier LASER soit mis au point par Ali Javan.

2 Une première application : le LASER

2.1 Principe de fonctionnement et de construction du LASER

Intéressons nous d'abord au milieu actif du LASER qui amplifiera la lumière.

LASER à 2 niveaux Supposons tout d'abord qu'il n'y ait que 2 niveaux non dégénérés. La statistique de Boltzmann nous apprend que $\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}}$ d'où en particulier $N_1 > N_2$.

Ceci signifie que si on envoie de la lumière le phénomène d'absorption domine. Or en ignorant (pour l'instant) le phénomène d'émission spontanée on a :

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12} \cdot u(\nu) \cdot N_1 - B_{21} \cdot u(\nu) \cdot N_2 = B_{12} \cdot u(\nu)(N_1 - N_2) \quad (7)$$

D'où une augmentation progressive de la population de N_2 jusqu'à ce que $N_2 = N_1$ et qu'on ait donc :

$$\frac{dN_2}{dt} = 0 \quad (8)$$

On a donc atteint un équilibre où ni l'absorption ni l'émission ne domine. Ainsi le LASER ne peut donc pas amplifier la lumière si le milieu actif ne compte que deux niveaux. De plus en ajoutant l'émission stimulée on a :

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12} \cdot u(\nu)(N_1 - N_2) - A_{21} \cdot N_2 < 0 \quad (9)$$

Ce qui signifie que l'équilibre est atteint avec $N_1 > N_2$ et que le phénomène d'absorption est toujours dominant.

LASER à 3 niveaux On se rend compte que pour avoir un phénomène d'émission induite dominant on doit avoir à tout moment $N_2 > N_1$ et donc effectuer ce qu'on appelle une "inversion de population" (par rapport à la situation habituelle avec la distribution de Boltzmann).

Pour faire ça on peut utiliser un atome à trois niveaux identique à l'atome précédemment à l'exception du troisième niveau d'énergie $E_3 > E_2$. Le principe de fonctionnement est le suivant : "pomper" les atomes de l'état 1 à l'état 3 pour dépeupler l'état 1 et que $N_1 < N_2$ de plus on peut aussi avoir un atome qui favorise les transitions entre l'état 3 et 2 pour repeupler l'état 2 rapidement. (rappelons que ce qui nous intéresse est l'émission induite entre l'état 2 et 1) On a :

$$\frac{dN_3}{dt} = \gamma_p N_1 - \gamma_p N_3 - A_{32} N_3 - A_{31} N_3 = \gamma_p N_1 - N_3 (A_{32} + A_{31} + \gamma_p) \sim \gamma_p \cdot N_1 - N_3 \cdot A_{32} \quad (10)$$

On peut écrire la relation suivante car $A_{32} \gg \gamma_p, A_{31}, A_{21}$ car on impose (en choisissant le milieu) on cherche à avoir des transitions entre l'état 3 et 2 dominant la désexcitation.

Lorsque le régime stationnaire est établi.

$$\gamma_p N_1 = A_{32} N_3 \quad (11)$$

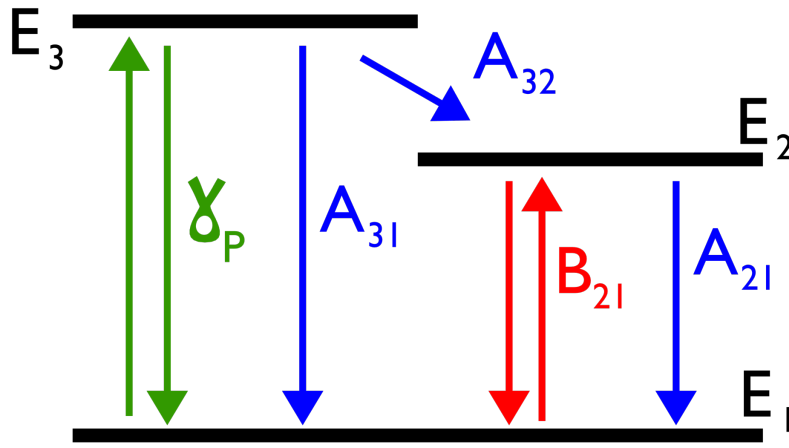


FIGURE 5 – Schéma énergétique d'un laser à trois niveaux.

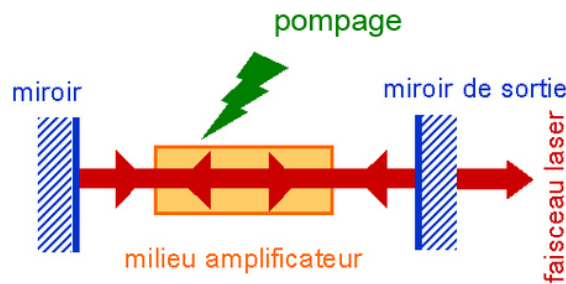


FIGURE 6 – Schéma des composants du LASER

$$N_3 = \frac{\gamma_p}{A_{32}} N_1 \ll N_1 \quad (12)$$

On peut ainsi déduire que $N \sim N_1 + N_2$ on peut ainsi réécrire l'équation de la variation de la population N_2

$$\frac{dN_2}{dt} = 0 = A_{32}N_3 - B_{12}u(\nu)(N_1 - N_2) - A_{21}N_2 \quad (13)$$

Ainsi en posant $\Delta N = N_2 - N_1$ on a $2N_1 = N_{\Delta}N$ et $2N_2 = N + \Delta N$ pour finalement avoir :

$$(B_{12}u(\nu))(N - \Delta N) = (B_{12}u(\nu) + A_{21})(N + \Delta N) \quad (14)$$

$$\Delta N = \frac{\gamma_p - A_{21}}{A_{21} + \gamma_p + 2B_{12}u(\nu)} N \geq 0 \quad (15)$$

En imposant $\gamma_p \geq A_{21}$ en effet si on n'impose pas cette condition on ne peut pas avoir l'inversion de population.

Le pompage peut être optique : avec un flash lumineux par exemple, ou électrique

La cavité Fabry-Pérot concourt à l'amplification du rayonnement car les miroirs dont elle est constituée oblige l'onde à effectuer des allers retours dans le milieu amplificateur, augmentant ainsi le phénomène d'émission stimulée. Cependant, ce phénomène n'a lieu que pour les ondes qui peuvent entrer en résonance avec la cavité. Celles-ci sont déterminées par sa longueur : la fréquence qu'on veut amplifier correspond à un mode propre de la cavité. Au final, la cavité assure un rôle de filtre car elle n'amplifie que les ondes en résonance et donc certaines longueurs d'onde, accroissant ainsi la pureté spectrale du faisceau laser et sa directivité.

2.2 Traitement ophtalmique et effet photoablatif

L'effet photoablatif, appelé aussi photodécomposition ablatif, est basé sur l'utilisation de photons présentant une énergie supérieure à l'énergie de liaisons des molécules biologiques. Le processus photoablatif consiste ainsi en une dissociation ou une rupture de la matière et l'expulsion des fragments à une vitesse supersonique. Des photons ayant une énergie de l'ordre de 3 à 5eV sont susceptibles de dissocier des liaisons peptidiques ou des liaisons carbone-carbone des chaînes polypeptidiques. C'est ainsi que des lasers émettant dans l'UV tels que les lasers à excimères (ArF : 193nm

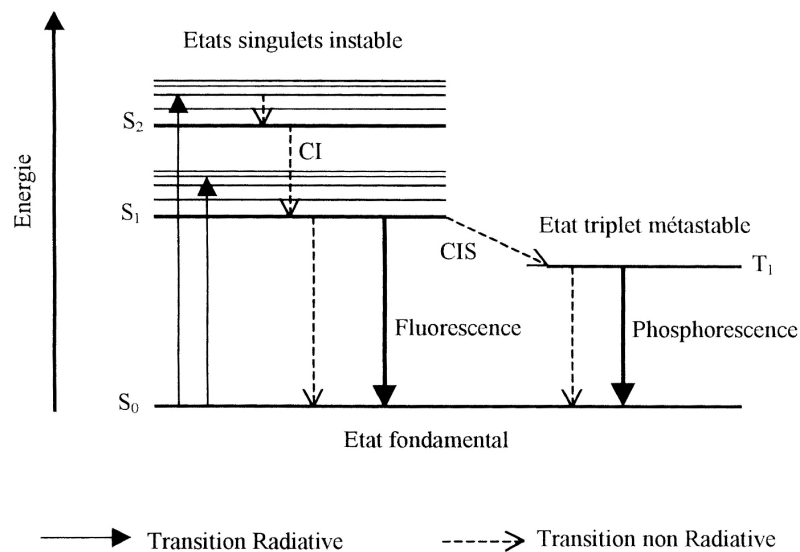


FIGURE 7 – Schéma présentant les émissions pour la fluorescence et la phosphorescence.

$-6,4\text{eV}$ ou XeCL : $308\text{nm} - 4\text{eV}$) Cet effet est particulièrement utilisé en ophtalmologie pour la chirurgie réfractive de la cornée où il est possible de corriger des myopies, des astigmatismes légers à modérés ainsi que des petites hypermétropies.

Avec l'exemple du laser, on a vu qu'on pouvait mettre à profit les propriétés de cohérence et de directivité de l'émission stimulée. Mais jusqu'ici on a parlé uniquement de transitions radiatives, mais il existe des transitions dites non radiatives liées aux collisions et vibrations des atomes. Ceci a pour conséquence que l'émission peut se faire à une longueur d'onde différente de l'absorption qui a permis l'excitation de l'atome. C'est le cas de la fluorescence.

3 Fluorescence

3.1 Principe physique



Emettre de la lumière avec une QI dans un flacon de Rodhamine 6G pour montrer la fluorescence

Le principe est simple. On a un système à trois niveaux 1, 2 et 3 le système absorbe la lumière avec la transition entre l'état 1 et 3 mais émet la lumière grâce à la transition 2 à 1. La transition entre l'état 3 et 2 n'est pas radiative mais vibrationnel (la désexcitation n'est pas due à une émission spontanée mais est due aux vibrations de la molécule fluorescente.)

3.2 Microscopie PALM

La microscopie PALM a pour but de s'affranchir de la limite de résolution due à la diffraction. On place sur un objet à observer des fluorophores. Qu'on active avec des flashes lumineux très brefs. Un nombre N de fluorophores vont s'allumer et émettre de la lumière comme des sources lumineuses ponctuelles et disjointes. On va alors observer N taches d'Airy à cause du phénomène de diffraction. Mais grâce à un traitement informatique on va trouver le centre de chacune des taches. Et on crée une image où on ne conserve que le centre de la tâche en l'identifiant ainsi au

fluorophore. On vient en faisant ça de se débarrasser de la diffraction. En reproduisant cette opération de nombreuses fois (avec plusieurs flashes) on obtient une image débarrassé de la diffraction qui limite la résolution des microscopes.



Simulation de microscopie PALM avec python.

Questions, commentaires, opinions, et surtout ne nous le cachons pas,
prise de notes pendant les questions :)