

II – Interactions résonantes atome-rayonnement

1) Interaction dipolaire électrique entre une OEM et un système à 2 niveaux

a- Approximation dipolaire électrique

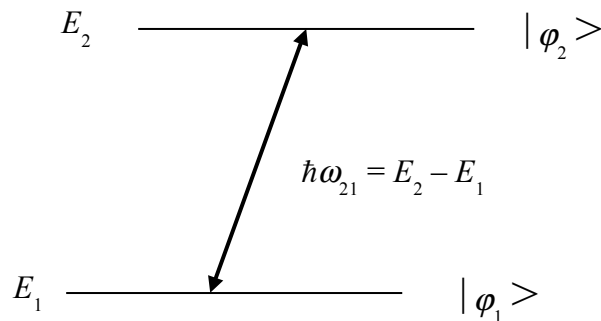
L'approximation dipolaire électrique consiste à négliger les variations spatiales du champ électrique perturbateur à l'échelle de l'atome ($a_0 \ll \lambda$). Les approximations d'ordre supérieures (quadrupolaire électrique, dipolaire magnétique, *etc.*) consistent précisément à prendre en compte, dans le cadre d'un développement perturbatif, les variations locales du champ électrique, ainsi que l'interaction magnétique de spin. L'hamiltonien d'interaction d'un dipôle électrique $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$ avec le champ électrique dépendant du temps, $\mathbf{E}(t)$, s'écrit alors, dans un choix de jauge adapté :

$$w(t) = -\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(t)$$

(dans le cas d'un électron et d'un proton, on a simplement $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) = -e\mathbf{r}$, avec $-e$ la charge élémentaire de l'électron et \mathbf{r} le vecteur proton-électron)

b- Perturbations dépendantes du temps sur un système à 2 niveaux

Soit E_1 et E_2 deux énergies propres de l'hamiltonien d'ordre 0 (indépendant du temps) et $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ les états propres correspondants.



Si en $t=0$, le système est dans l'état $|\varphi_1\rangle$, c'est-à-dire si $|\Psi(t=0)\rangle = |\varphi_1\rangle$, le système va évoluer sous l'effet de la perturbation, de sorte qu'au bout du temps t on a :

$$|\Psi(t)\rangle = C_1(t)e^{-j\omega_1 t}|\varphi_1\rangle + C_2(t)e^{-j\omega_2 t}|\varphi_2\rangle$$

Cette décomposition, limitée à 2 états de base, est justifiée si la pulsation ω de l'OEM perturbative est voisine de $\omega_{21} = (E_2 - E_1) / \hbar$ (c'est-à-dire si on est proche de la résonance). Dans ce cas, seuls les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont significativement couplés et on peut, au premier ordre, ignorer les autres états de base (qui, en général, existent, sauf dans le cas particulier et important d'un spin $1/2$).

c- Probabilité de transition

On montre que la probabilité, au 1^{er} ordre, de mesurer le système à l'instant t dans l'état $|\varphi_2\rangle$ est alors donnée par :

$$P_{1\rightarrow 2}(t) = |\langle \varphi_2 | \Psi(t=0) \rangle|^2 = |C_2(t)|^2 = \pi t / 2\hbar^2 |W_{21}|^2 \times f_{4\pi/t}(\Delta\omega)$$

avec :

$$\Delta\omega = \omega - \omega_{21} ;$$

$f_{4\pi/t}(\Delta\omega)$ une fonction de distribution, de FWHM = $4\pi/t$ et dont l'intégrale vaut 1 ;

$$|W_{21}| = |\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{U}_E | \varphi_1 \rangle_{E_0}| = |\mu_{21}^{E \times E_0}| ;$$

\mathbf{U}_E étant le vecteur unitaire parallèle à la direction de polarisation et E_0 l'amplitude du champ électrique oscillant $\mathbf{E}(t) = \mathbf{U}_E E_0 \cos(\omega t + \varphi)$. $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{U}_E$ est donc la projection de l'opérateur moment dipolaire électrique de transition suivant la direction de polarisation de l'OEM et μ_{21}^E est l'élément de matrice correspondant.

L'expression ci-dessus de la probabilité de transition, du niveau E_1 vers le niveau E_2 , appelle plusieurs commentaires :

i) L'expression de $P_{1\rightarrow 2}(t)$ n'est valable que si la condition de validité de l'approximation du premier ordre est satisfaite, c'est-à-dire si $|C_2(t)|^2 \ll 1$.

ii) $P_{1\rightarrow 2}(t) \propto |E_0|^2$ ($|E_0|^2$ est l'intensité de l'OEM) et $P_{1\rightarrow 2}(t) \propto |\mu_{21}^E|^2$

iii) La largeur spectrale de $P_{1\rightarrow 2}(t)$ diminue comme $1/t$, ce qui traduit le principe d'incertitude d'Eisenberg : plus la mesure (de la différence d'énergie des niveaux E_1 et E_2) s'étale sur un temps long et plus cette mesure est précise.

iv) L'intégrale sur les pulsations de $P_{1\rightarrow 2}(t)$ donne $\pi t / 2\hbar^2 |W_{21}|^2$. En d'autres termes, la probabilité de transition par unité de temps, toutes fréquences confondues, est indépendante du temps.

v) Un calcul exact montre que la probabilité de transition est en fait une fonction oscillante dans le temps : $|C_2(t)|^2 = \left(\frac{\Omega_R}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega}{2} t\right)$, avec $\Omega_R = |W_{21}|/\hbar$ la pulsation de

Rabi et $\Omega^2 = \Omega_R^2 + \Delta\omega^2$. Les oscillations de Rabi sont difficiles à observer en optique, du fait des phénomènes de décohérence. Inversement, elles sont au cœur des expériences de RMN, avec le basculement du spin $1/2$ du proton entre les 2 états up et down. La seule différence avec le cas d'un atome est la nature de l'interaction avec l'OEM, qui se fait par couplage du moment dipolaire magnétique de spin, $\boldsymbol{\mu} = g_I \mu_N \mathbf{I}$, avec le champ magnétique tournant $\mathbf{B}_1(t)$. Une situation analogue existe avec le spin électronique (cas de la RPE).

2) Coefficient B d'Einstein

a- Absorption

L'approche perturbative précédente montre que la largeur spectrale de la probabilité de transition dépend du temps d'interaction. Ce phénomène s'observe si on utilise une source laser pulsée, ou bien si les atomes traversent à une certaine vitesse le faisceau laser.

Cependant, si des précautions particulières ne sont pas prises, différents phénomènes atomiques ou moléculaire déterminent (et dominant) la largeur de raie : durée de vie radiative ou collisionnelle des états couplés, effet Doppler, *etc.* Ceci se traduit par le fait que la fonction forme de raie, $f_{FWHM}(\Delta\omega)$, ne dépend plus du temps. On voit alors que la probabilité de mesurer le système dans l'état excité au temps t , $P_{1\rightarrow 2}(t)$, croit linéairement avec le temps t . On peut donc penser que l'utilisation d'un tel modèle phénoménologique aboutit, aux temps longs, à des aberrations. En fait il n'en est rien, dès lors qu'on inclut l'absorption, l'émission stimulée et l'émission spontanée. On aboutit alors, comme on va le voir, à une description, très souvent suffisante, de l'évolution des populations des niveaux d'énergie.

Notons d'abord que le moment dipolaire électrique de transition, $\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu} | \varphi_1 \rangle$ (constitué par les éléments de matrice des trois composantes de $\boldsymbol{\mu}$) a en fait une orientation aléatoire par rapport à la direction de polarisation, repérée par \mathbf{U}_E , de l'OEM (en tout cas, en phase gazeuse ou liquide où les atomes et molécules se réorientent en permanence) :

$$|W_{21}|^2 = |\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{U}_E | \varphi_1 \rangle|^2 |E_0|^2 = |\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) | \varphi_1 \rangle \cdot \mathbf{U}_E|^2 |E_0|^2$$

Effectuons un raisonnement simplifié, en prenant la moyenne du terme $|W_{21}|^2$ sur l'orientation relative de $\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu} | \varphi_1 \rangle$ et \mathbf{U}_E , repérée par l'angle θ

$$|W_{21}|^2 = |\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) | \varphi_1 \rangle \cos(\theta)|^2 |E_0|^2$$

ce qui correspond à une moyenne de $\cos^2(\theta)$ sur la sphère¹ :

$$|W_{21}|^2 = 1/3 |\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu} | \varphi_1 \rangle|^2 |E_0|^2 = 1/3 \mu_{12}^2 |E_0|^2$$

On appelle $\mu_{12} = |\langle \varphi_2 | \boldsymbol{\mu} | \varphi_1 \rangle|$ le moment dipolaire de transition. La probabilité de transition par unité de temps, $dP_{1\rightarrow 2}(t)/dt$, s'écrit donc :

$$dP_{1\rightarrow 2}(t)/dt = \pi/2\hbar^2 \times |W_{21}|^2 \times f_{FWHM}(\Delta\omega) = \pi/6\hbar^2 \times \mu_{12}^2 |E_0|^2 \times f_{FWHM}(\Delta\omega)$$

Plutôt que de faire intervenir le champ électrique on se réfère souvent à la densité volumique d'énergie du champ EM (en J/m^3), $u = 1/2\epsilon_0 |E_0|^2$. On réécrit donc :

$$dP_{1\rightarrow 2}(t)/dt = \pi/6\hbar^2 \times \mu_{12}^2 \times 2u/\epsilon_0 \times f_{FWHM}(\Delta\omega)$$

ou encore, si on utilise la fonction forme de raie en fréquence, définie par $f_{FWHM}(\Delta\nu)d\nu = f_{FWHM}(\Delta\omega)d\omega$:

$$dP_{1\rightarrow 2}(t)/dt = B_{12} f_{FWHM}(\Delta\nu) u$$

avec $B_{12} = \mu_{12}^2/(6\epsilon_0\hbar^2)$, le coefficient d'Einstein d'absorption (en fréquence) entre les états φ_1 et φ_2 (pour l'émission stimulée de $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1$ on note B_{21}). Cette formulation correspond à une excitation dite en bande étroite, car l'onde électromagnétique est supposée être à la fréquence

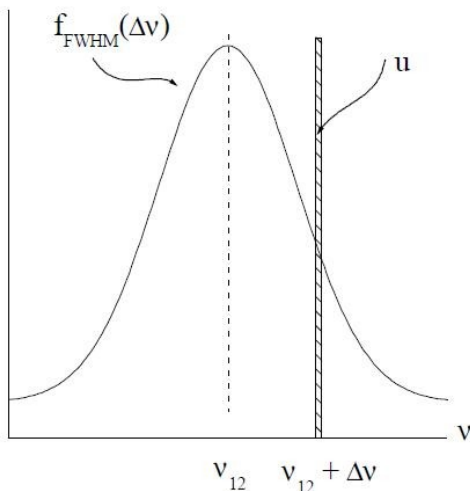
¹ Ce raisonnement n'est pas très rigoureux : en fait un atome ou une molécule peut être préparé (c'est-à-dire polarisé) dans un état $|l, m\rangle$, orienté de façon préférentielle dans l'espace. Le résultat présenté correspond donc à une situation où les atomes ou molécules sont en fait distribués aléatoirement dans les différents états de polarisation possibles ou bien, si ça n'est pas le cas, à une OEM isotrope et non polarisé (source classique de type lampe spectrale)

$\nu = \nu_{12} + \Delta\nu$, le centre de la bande étant à la fréquence ν_{12} . Nous verrons dans la suite quelles sont les origines physiques de la largeur de raie et les expressions correspondantes de la forme de raie $f_{FWHM}(\Delta\nu)$.

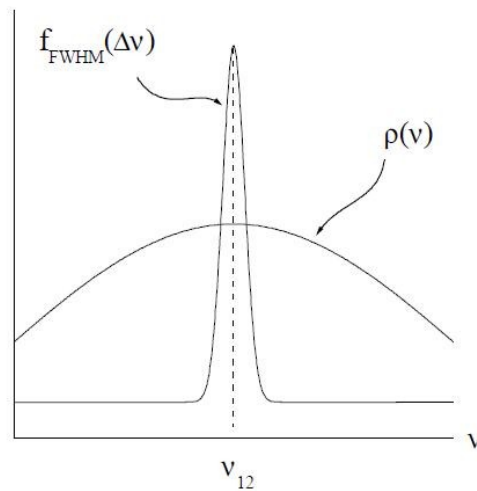
La démonstration qui a abouti au résultat précédent n'est cependant pas très rigoureuse, dans la mesure où on a remplacé une fonction forme de raie dépendante du temps par une fonction *ad hoc* indépendante du temps, mais en conservant une OEM excitatrice monochromatique. Nous aurions pu raisonner différemment en considérant au contraire que l'OEM n'est pas monochromatique, ce qui serait revenu à remplacer la densité volumique d'énergie, u , par $du = \rho_u(\nu)d\nu$, où $\rho_u(\nu)$ est une densité volumique et spectrale (en $J/m^3/Hz$), puis à intégrer sur $d\nu$. Dans ce cas, on obtient, dès lors que la largeur de raie $f_{FWHM}(\Delta\omega)$ est très étroite par rapport à la largeur spectrale du rayonnement excitateur (on parle d'excitation en bande large) :

$$dP_{1\rightarrow 2}/dt = B_{12}\rho_u(\nu_{21})$$

On comprend que la densité volumique et spectrale d'énergie intervient naturellement à la fréquence d'absorption de l'atome, soit $\nu = \nu_{21}$. C'est historiquement sous cette dernière forme qu'Einstein avait écrit la probabilité de transition par unité de temps, puisqu'à l'époque les sources monochromatiques (les lasers) n'existaient pas.



Excitation en bande étroite (laser)
Par ex., bande moléculaire + laser



Excitation en bande large
Par ex., raie atomique + quasi continuum

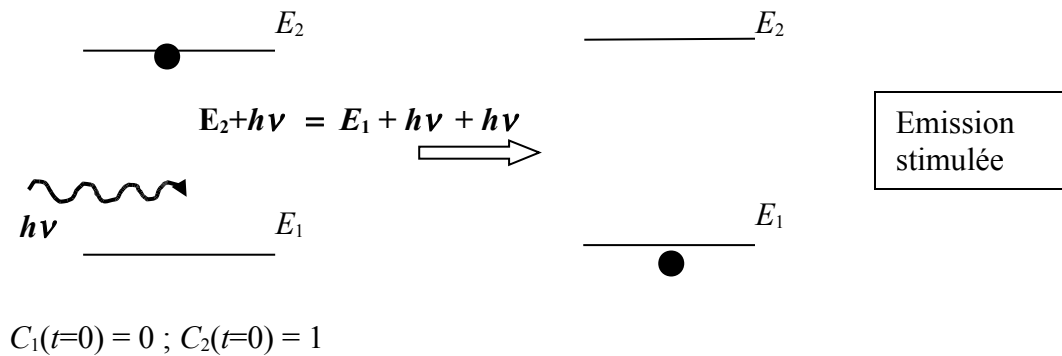
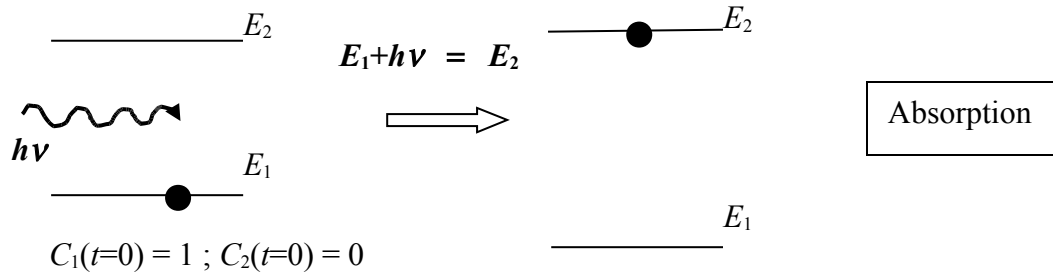
Les deux approches sont évidemment conciliables et on peut englober les expressions précédentes dans une unique formulation :

$$dP_{1\rightarrow 2}/dt = B_{12} \times \int f_{FWHM}(\Delta\nu)\rho(\nu)d\nu$$

Remarque : on peut aussi utiliser des coefficients d'Einstein B_{12}^ω en pulsation, reliés aux coefficients en fréquence (noté ici B_{12}^ν), par la relation $B_{12}^\omega \times f(\Delta\omega) = B_{12}^\nu \times f(\Delta\nu)$, c'est-à-dire $B_{12}^\omega = 2\pi \times B_{12}^\nu$, puisque $f(\Delta\omega) = f(\Delta\nu)/2\pi$.

b- *Emission stimulée*

En fait, les calculs menés pour aboutir à l'expression de la probabilité de transition du niveau E_1 vers le niveau E_2 (absorption) sont complètement équivalents à ceux qui donnent la probabilité de transition du niveau E_2 vers le niveau E_1 (émission stimulée).



Dans le cas de l'émission stimulée, pour des raisons de conservation d'énergie, le photon incident n'est pas absorbé, mais stimule l'émission d'un photon jumeau, c'est-à-dire identique en énergie, vecteur d'onde et polarisation, au photon incident. Si on parvient à contrôler un processus où, partant d'un photon initial, il y a amplification stimulée en cascade, on obtient ainsi un laser. Pour les raisons évoquées, le coefficient d'émission stimulée, B_{21} , est donc identique au coefficient d'absorption B_{12} (car ils dépendent du même et unique moment dipolaire de transition entre les deux états concernés, φ_1 et φ_2).

c- *Dégénérescence des niveaux d'énergie*

Jusqu'à présent nous ne nous sommes pas préoccupés de l'éventuelle dégénérescence des niveaux d'énergie, c'est-à-dire que nous avons associé un seul état à chacun des deux niveaux de la transition. Comme il est cependant très fréquent que les niveaux 1 et 2 soient dégénérés, appelons g_1 et g_2 leurs dégénérescences. Les coefficients d'Einstein utilisés dans ce cas là donnent les probabilités de transition entre niveaux d'énergie, c'est-à-dire entre groupes d'états dégénérés. Par exemple, pour l'absorption à partir du niveau E_1 , il faut donc faire intervenir tous les coefficients B_{12j} élémentaires (g_1 états i dans le niveau 1 et g_2 états j dans le niveau 2) :

$$B_{12} = \frac{1}{g_1} \sum_{i=1}^{g_1} \sum_{j=1}^{g_2} B_{1i2j}$$

puisque le système peut se trouver dans n'importe lequel des g_1 états du niveau 1 (c'est-à-dire dans un état « moyen »), mais qu'il peut transiter vers tous les g_2 états du niveau 2 (dont les probabilités s'ajoutent donc). De façon équivalente, pour l'émission stimulée, il faut faire une moyenne sur tous les g_2 états initiaux possibles et une somme sur les g_1 états finaux atteignables :

$$B_{21} = \frac{1}{g_2} \sum_{j=1}^{g_2} \sum_{i=1}^{g_1} B_{2j1i}$$

$$\text{avec } B_{1i2j} = B_{2j1i} = \frac{\left| \langle \varphi_{2j} | \vec{\mu} | \varphi_{1i} \rangle \right|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}$$

On a donc :

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$$

3) Section efficace d'absorption, coefficient d'absorption et d'extinction

a- Section efficace d'absorption

La section efficace d'un processus d'absorption est définie par :

$$N_{abs} = \Phi_{inc} \sigma_{abs} N_1$$

avec N_{abs} le nbre de photons absorbés / s, Φ_{inc} le flux de photons incidents par s et par m^2 et N_1 le nombre de molécules cibles susceptibles d'absorber (c'est-à-dire, en pratique, situées dans leur niveau fondamental). Notons que, même si cela n'apparaît pas explicitement, la section efficace d'absorption est fonction de la fréquence ν de l'OEM. En effet, sachant que :

$$N_{abs} = dN_2/dt = B_{12} f(\Delta\nu) u N_1$$

avec $u = h\nu\Phi_{inc}/c$ la densité volumique d'énergie, on en déduit que :

$$\sigma_{abs} = h/\lambda B_{12} f(\Delta\nu)$$

Les équations ci-dessus sont souvent utilisées en remplaçant N_1 par le nombre total N de molécules cibles (c'est à dire par $N_1 + N_2$). Ceci revient à négliger la dépopulation du niveau fondamental, ce qui n'est valable qu'à faible intensité laser (c'est à dire en l'absence de saturation).

b- Coefficient d'absorption

Si le milieu contient une densité n d'absorbants (par exemple en molécules / cm³, si la longueur traversée l est donnée en cm), l'intensité transmise est donnée par la loi de Beer Lambert :

$$I_{transmis} = I_0 \exp(-\sigma_{abs} n l) = I_0 e^{-\alpha l}$$

avec $\alpha = \sigma_{abs} n$ le coefficient d'absorption ; $A = \alpha l$ est l'absorbance.

c- Coefficient d'absorption intégré sur le spectre

Considérons un spectromètre d'absorption permettant de mesurer l'absorbance absolue, $A(\nu) = \alpha(\nu)l$, d'un échantillon. Connaissant la longueur l de la cuve d'absorption, il est intéressant de calculer l'intégrale du coefficient d'absorption (au facteur h/λ près) :

$$\int \alpha(\nu) / (h/\lambda) d\nu = \int n \times B_{12} f_{12}(\Delta\nu) d\nu = n \times B_{12}$$

Connaissant la concentration n , on obtient ainsi, en s'affranchissant par intégration de la forme de raie (qui est une fonction qui peut dépendre des conditions expérimentales, comme la pression, la température, etc.), un paramètre qui caractérise la "force" intrinsèque de la transition. Nous verrons dans la suite que le paramètre B_{12} peut être relié à la durée de vie radiative du niveau excité de la transition.

d- Coefficient d'extinction molaire décadique

En chimie ou biochimie on "aime bien" définir l'absorption de la façon suivante :

$$I_{transmis} = I_0 10^{-\epsilon C l}$$

Où C est la concentration de molécules absorbantes en molaire (M) ou mole/L, ϵ étant alors le coefficient d'extinction molaire décadique (en M⁻¹cm⁻¹). On peut facilement montrer que :

$$\epsilon \text{ (en M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)} = \sigma_{abs} \text{ (en cm}^2\text{)} / 3,83 \times 10^{-21}$$

Notons que $\epsilon C l$ n'est pas autre chose que la densité optique du milieu traversé (une D.O. de 1 correspond à une atténuation d'un facteur 10, de 2 à un facteur 100, etc.).

e- Ordres de grandeur (OdG)

Faisons quelques estimations très simples des OdG des différentes quantités, caractérisant l'absorption, calculées jusqu'à présent. Pour ce faire, commençons par supposer (pour un atome d'hydrogène) un moment dipolaire de transition $\mu = e a_0 \Rightarrow B = (e a_0)^2 / 6 \epsilon_0^2 \hbar^2 = 1,2 \times 10^{20}$ S.I.

On observe (en TP par exemple !) des raies de la série de Balmer, situées vers 400 nm, de largeur $\Delta\lambda = 1$ nm, ce qui correspond à une largeur en fréquence de $\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2 = 0,2 \times 10^{13}$ Hz. A cette largeur en fréquence (supposée ne pas être dominée par une largeur d'origine instrumentale), correspond une amplitude au maximum de la fonction largeur de raie, donnée par $f(\Delta\nu = 0) = 1/\Delta\nu = 5 \times 10^{-13}$ s.

On peut ainsi calculer une section efficace d'absorption, au maximum d'une raie d'absorption : $\sigma_{abs} = B \times f(\Delta\nu = 0) \times h/\lambda = 1,2 \times 10^{20} \times 5 \times 10^{-13} \times 6,6 \times 10^{-34} / (0,4 \times 10^{-6}) = 10^{-19} \text{ m}^2 = 10^{-15} \text{ cm}^2 = 10 \text{ \AA}^2 > a_0^2 = 0,25 \text{ \AA}^2$!

En fait, on peut montrer que la section efficace d'absorption est au maximum de l'ordre de λ^2 , si la largeur de raie est minimum, c'est-à-dire uniquement due à la durée de vie radiative (c'est un cas extrême, rarement rencontré, de sorte qu'en général la section efficace est nettement inférieure à λ^2). Ainsi, dans les molécules, les largeurs de raie des transitions électroniques sont augmentées pour tout un ensemble de raisons (parmi lesquelles la structure vibrationnelle) et sont typiquement de quelques dizaines de nm. Ceci conduit à des sections efficaces d'absorption de l'ordre de 10^{-16} cm^2 .

4) Durées de vie

On constate que tout atome, molécule, particule, porté dans un état quantique excité, quitte cet état avec un temps caractéristique τ (qu'on appelle la durée de vie), tel que, si on mesure un signal I proportionnel à la population de cet état excité, celui-ci décroît suivant une loi exponentielle $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$ (fondamentalement analogue à la loi de la désintégration radioactive en physique nucléaire).

a- Coefficient d'Einstein d'émission spontanée – durée de vie radiative

A la différence de l'absorption et de l'émission stimulée, l'émission spontanée ne se décrit pas dans le cadre semi-classique où l'OEM est décrite classiquement. En effet, en absence d'OEM, il n'y pas de perturbation dépendante du temps qui puisse faire évoluer l'état du système : un atome dans l'état excité y reste indéfiniment, puisqu'il s'agit d'un état stationnaire. Pour donner une idée de la description correcte de l'émission spontanée, qui nécessite de quantifier le champ électromagnétique, disons que dans l'état d'énergie de point zéro de l'OEM (le vide), il existe des photons virtuels qui stimulent l'émission à partir de l'état excité (les photons du vide ne sont pas disponibles pour l'absorption). Sachant que l'énergie d'un ensemble de n photons s'écrit $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ (ce sont les niveaux de l'oscillateur harmonique !), l'énergie du vide correspond au terme en $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

Une approche simplifiée permet de relier le coefficient A_{21} de l'émission spontanée à B_{21} . En effet, la densité volumique de modes de l'OEM par unité de fréquence (c'est à dire en modes/m³/Hz) s'écrit $\Gamma_{vide}(\nu) = 8\pi\nu^2/c^3$. En associant à chaque mode de l'OEM l'énergie $h\nu$ d'un photon (virtuel !) on obtient donc une densité volumique et spectrale (en J/m³/Hz) du champ du vide :

² cf. les calculs statistiques des modes \mathbf{k} , $\boldsymbol{\varepsilon}$ d'une OEM stationnaire dans une boîte ou dans un réseau : à 1D, 1 mode du champ électromagnétique occupant un volume $c/2L$, le nombre de modes à 3D vaut donc, compte-tenu des 2 états de spin possibles, $\Gamma_{vide}(\nu)L^3 d\nu = 4\pi\nu^2 d\nu / (c/2L)^3 \times 1/8 \times 2$.

$$\rho_{vide}(v) = 8\pi h v^3 / c^3$$

ce qui conduit à :

$$dP_{21}/dt = A_{21} = B_{21} \times 8\pi h / \lambda^3$$

On remarque tout de suite que pour un coefficient B_{21} donné, le taux d'émission spontanée A_{21} décroît quand λ augmente. En conséquence, l'émission spontanée est en général beaucoup plus importante dans le domaine du visible ou de l'UV que dans celui de l'IR ou des micro-ondes, où c'est un processus négligeable par rapport aux autres sources possibles de désexcitation. Par exemple, cette loi de puissance implique (à dipôles de transition identiques) un facteur 10^3 entre le taux d'émission à 200 nm (domaine uv) par rapport à 2 μ m (domaine IR).

Faisons quelques applications numériques :

i) d'abord dans le domaine du visible, en reprenant la valeur de B ($1,2 \times 10^{20}$ SI) trouvée précédemment. Pour $\lambda = 400$ nm, on trouve $A_{21} = 31 \times 10^6$ /s, soit une durée de vie radiative (pour cette unique transition) de $\tau_{21} = 1/A_{21} = 30$ ns. C'est effectivement l'OdG des durées de vie radiatives des niveaux électroniques excités (en pratique elles sont souvent plutôt de l'ordre de quelques ns, ce qui correspond à un moment dipolaire de transition forcément plus grand que $e \times a_0$).

ii) dans le domaine μ -onde, comme en RMN, l'émission spontanée des spins nucléaires (du niveau $-1/2$ vers $+1/2$) est totalement négligeable. En effet, considérons le moment magnétique de spin du proton : $\mu^m = g_l \mu_N = 5,6 \times 5 \times 10^{-27}$ J/T $\cong 3 \times 10^{-26}$ J/T (avec g_l , le facteur de Landé du proton et μ_N le magnéton nucléaire). Procédons par analogie avec ce que nous avons vu jusqu'à présent, en faisant jouer le rôle de moment de transition à ce moment dipolaire magnétique, de façon à en déduire un coefficient B^m :

$$B^e = \frac{1}{6\epsilon_0} \left(\frac{\mu^e}{\hbar} \right)^2 \Leftrightarrow B^m = \frac{\mu_0}{6} \left(\frac{\mu^m}{\hbar} \right)^2$$

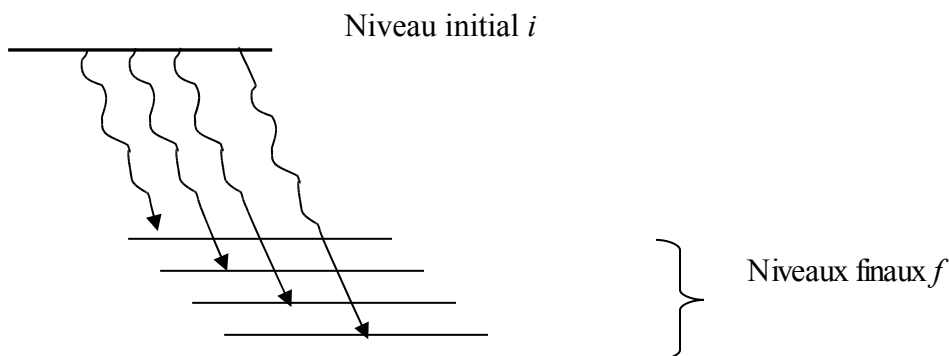
On trouve ainsi $B^m = 1,7 \times 10^{10}$ SI (avec les mêmes dimensions que le coefficient d'Einstein "électrique" habituelle B^e). Si on se place dans un aimant de 30 T, c'est-à-dire à une fréquence de résonance $\nu = \mu^m \times 30 / h \approx 1$ GHz, soit une longueur d'onde $\lambda = 30$ cm, on a donc une durée de vie radiative donnée par :

$$\tau = 1/A = \lambda^3 / (8\pi h B) \approx 10^{20} \text{ s} !$$

C'est donc le couplage avec le réseau qui est responsable de la relaxation nucléaire et non le couplage avec le champ du vide ! Il est intéressant de constater que si on considère le renversement d'un spin électronique au lieu d'un spin nucléaire, on remplace g_l par $g_e = 2$ (facteur de Landé électronique), mais surtout μ_N par $\mu_B = 9,3 \times 10^{-24}$ SI (le magnéton de Bohr), ce qui diminue d'un facteur $2,3 \times 10^{-6}$ la durée de vie qui devient d'environ 5 Ma (à longueur d'onde équivalente) !. C'est justement l'ordre de grandeur de la durée de vie de la transition HF du niveau fondamental de l'atome d'H, dont la raie correspondante à 21 cm est une référence en astronomie μ -onde. C'est évidemment l'abondance astronomique de l'élément H dans l'univers qui rend observable cette transition très peu probable !

Terminons enfin cette partie en notant que, lorsque plusieurs voies de désexcitation radiatives sont simultanément possibles à partir d'un même niveau initial i vers différents niveaux finaux f , les différents coefficients d'Einstein A_{if} s'additionnent pour contribuer au taux de déclin radiatif total, soit :

$$\Gamma_{\text{rad}} = 1/\tau_i = \sum_f A_{if}$$



b- Durée de vie collisionnelle

Des atomes, molécules, particules, peuvent quitter un état excité du fait de collisions. Le taux de déclin d'un état excité dépend alors de la section efficace de collision, σ_{coll} , de la concentration, n , en "projectiles" (les atomes, molécules ou particules du gaz tampon) et d'une vitesse caractéristique, v :

$$\Gamma_{\text{coll}} = \sigma_{\text{coll}} \times n \times v$$

($n \times v$ étant le flux de projectiles en $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$). On peut réécrire Γ_{coll} sous la forme $k \times n$, où k est une constante de réaction chimique. A pression atmosphérique, la concentration d'un gaz est de l'ordre de 10^{25} atomes / m^3 ; à température ambiante la vitesse thermique est de l'ordre de quelques centaines de m/s ; quant à la section efficace de collision, elle est, compte-tenu de la taille des orbites électroniques, de quelques 10^{-20} m^2 . Ceci conduit, dans les conditions thermodynamiques choisies, à un taux de désexcitation, Γ_{coll} , de l'ordre de $10^7 - 10^8$ s^{-1} , soit une durée de vie collisionnelle de 10 à 100 ns.

Si différentes espèces sont simultanément présentes, avec des concentrations n_1, n_2, n_3 etc. et des constantes de réaction correspondantes k_1, k_2, k_3 , le taux de désexcitation global est alors donné par :

$$\Gamma_{\text{coll}} = 1/\tau_{\text{coll}} = k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3 + \dots$$

En général, des atomes excités entrant en collision avec les atomes ou molécules d'un gaz tampon cèdent de l'énergie sous forme cinétique à ces atomes ou molécules (de sorte que celui-ci s'échauffe). Il existe d'ailleurs une méthode très sensible de détection de très faibles absorptions (photoacoustique), basée sur la détection du signal acoustique généré par l'absorption d'une source laser modulée en amplitude (à une fréquence acoustique).

Certaines collisions thermiques peuvent néanmoins apporter de l'énergie à une molécule déjà excitée, mais il s'agit alors plutôt d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle.

D'autres collisions se traduisent par un échange d'énergie électronique, sans transfert

notable d'énergie cinétique. C'est notamment le cas de la collision utilisée dans le laser HeNe ($\text{He}^* + \text{Ne} \rightarrow \text{He} + \text{Ne}^*$), où les niveaux d'énergie concernés dans He et Ne sont très proches.

Notons enfin que certaines collisions perturbent la fonction d'onde de l'état excité, sans que l'atome se désexcite, c'est-à-dire sans affecter la durée de vie. Dans ce cas, la phase de l'OEM émise est interrompue ou perturbée de façon aléatoire, ce qui conduit, en vertu des lois de la transformée de Fourier, à un élargissement de la forme de raie (comme nous le verrons ci-dessous).

c- Bilan des processus de désexcitation

Finalement, différents processus (radiatifs et non radiatifs) peuvent contribuer à la désexcitation d'un atome ou d'une molécule et s'ajouter pour donner un taux de désexcitation total :

$$\Gamma_{tot} = 1/\tau_{tot} = \Gamma_{rad} + \Gamma_{non\ rad}$$

Notons que le taux de déclin non radiatif, $\Gamma_{non\ rad}$, peut correspondre à des collisions, mais aussi, dans le cas de molécules, à des processus intramoléculaires (isomérisation, dissociation, relaxation interne, transfert entre états électroniques, *etc.*) qui correspondent à une perte d'énergie sans émission de photon.

Notons enfin le fait que $\Gamma_{tot} > \Gamma_{rad}$ signifie que l'atome ou la molécule quitte son état excité plus vite que son taux d'émission de photon (à la limite si $\Gamma_{non\ rad} \gg \Gamma_{rad}$ l'atome n'a pas le temps d'émettre un photon avant de quitter l'état excité). On parle de *quenching* ou blocage de la fluorescence. C'est un phénomène banal qui s'observe tout les jours : la plupart des matériaux absorbent de la lumière, mais se désexcitent sans fluorescer.

5) Formes de raies

Jusqu'à présent nous avons utilisé la fonction forme de raie, $f_{FWHM}(\Delta\nu)$, sans en préciser son origine physique. Au-delà de la largeur de raie ultime, que nous avons évoquée au début du cours, avec la théorie des perturbations, il existe de nombreux processus susceptibles d'élargir une raie et qui, de fait, masquent la largeur de raie ultime. On distingue deux catégories de processus et donc deux type de largeurs : les largeurs inhomogènes résultant d'une distribution de fréquences émises par les atomes, molécules, impuretés d'une population *inhomogène* du fait d'environnements différents, de vitesse différentes, *etc.* ; et les largeurs homogènes, dont l'origine existe intrinsèquement au niveau de chaque atome ou molécule.

a- Largeurs inhomogènes

D'un point de vue pratique, ceci se traduit par la possibilité d'utiliser des techniques spectroscopiques raffinées pour sélectionner une classe de molécules au sein d'une largeur inhomogène et mettre ainsi en évidence leur largeur homogène (techniques de *hole burning* en optique du solide, de l'absorption *sub* Doppler à 2 photons en phase gazeuse, *etc.*).

*Largeur environnementale dans les solides

Des ions, des molécules (impuretés) dans une matrice, cristalline ou amorphe, ne sont pas tous placés dans des situations rigoureusement équivalentes, du fait des défauts du cristal,

de la distribution d'orientation de ces molécules, *etc.* Il en résulte une distribution de leur fréquence d'absorption ou d'émission, que la loi des grands nombres permet de supposer gaussienne :

$$f_{solid}(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

σ est l'écart type de la distribution normalisée et ν_0 est le centre de la bande d'absorption

*Largeur Doppler

En phase gazeuse, la distribution gaussienne des vitesses des molécules ou atomes, d'écart quadratique moyen $\langle v_x^2 \rangle = k_B T/m$, induit une distribution gaussienne des fréquences émises ou absorbées par ces particules, dans le repère lié à l'émetteur ou au détecteur du rayonnement. En effet, si l'atome se déplace à une vitesse v_x vers la source de rayonnement, dans le repère du laboratoire ce rayonnement devra être à la fréquence $\nu = \nu_0(1 - v_x/c)$ pour pouvoir être absorbé. A l'écart quadratique moyen de la distribution des vitesses, correspond donc un écart quadratique moyen de la distribution des écarts en fréquences, $\nu - \nu_0 = -v_0 v_x/c$:

$$\sigma^2 = \langle (\nu - \nu_0)^2 \rangle = (v_0/c)^2 \langle v_x^2 \rangle = (v_0/c)^2 k_B T/m$$

Du fait de la proportionnalité entre la vitesse et l'écart en fréquence, la distribution des fréquences (c'est à dire la forme de raie) est également gaussienne et est donc :

$$f_{Dop}(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right] \text{ avec } \sigma^2 = v_0^2 k_B T/mc^2$$

La largeur totale à mi-hauteur, FWHM, est définie par $f_{Dop}(\nu_0 + \text{FWHM}/2) = 1/2 f_{Dop}(\nu_0)$, ce qui donne :

$$\text{FWHM} = 2 v_0 [(2 \ln 2) k_B T/mc^2]^{1/2}$$

Si on exprime la température T en K, la masse m en uma = 10^{-3} kg/Na = $1,6605 \times 10^{-27}$ kg, ce qui revient à la masse molaire M , on a :

$$\text{FWHM} = 7,8 \times 10^{-7} (T/M)^{1/2} \times v_0$$

L'ordre de grandeur typique, dans le domaine du visible et pour des poids moléculaires moyens, se situe entre quelques centaines de MHz et quelques GHz.

Ainsi pour le cas extrême de l'H ($M = 1$), à $T = 300$ K et $\lambda = 400$ nm on obtient FWHM = 10,1 GHz ;

Pour le sodium ($M = 23$), toujours à 300 K, mais à $\lambda = 600$ nm : FWHM = 1,4 GHz ;

En revanche, dans les domaines infra-rouge ou μ -onde, les largeurs de raies Doppler deviennent évidemment très faibles.

b- Largeurs homogènes

En général, dans le domaine du visible, les largeurs homogènes sont dominées par les largeurs inhomogènes. Néanmoins, notons qu'il existe des techniques de spectroscopie à plusieurs photons qui permettent d'observer, au sein d'une distribution inhomogène, des largeurs homogènes (notamment la technique dite de *hole burning*, citée plus haut).

* Emission spontanée et durée de vie radiative – largeur naturelle

On peut décrire phénoménologiquement (c'est à dire classiquement) le processus d'émission spontanée par l'amortissement du champ électrique rayonné avec le temps caractéristique 2τ :

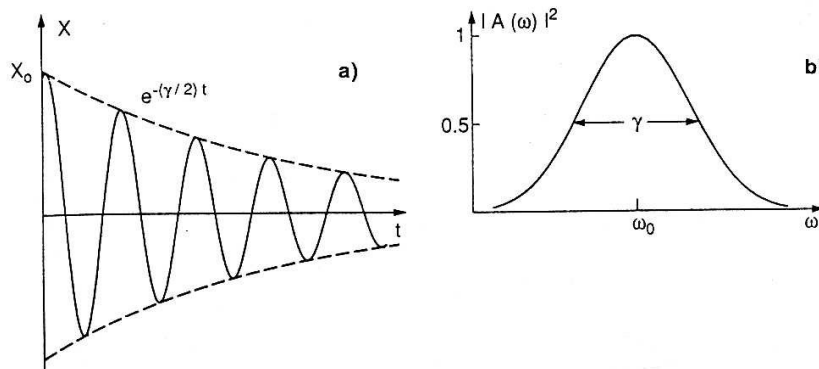
$$E(t) = E_0 e^{-t/2\tau} \times e^{j\omega_0 t}, \text{ pour } t > 0$$

$$E(t < 0) = 0$$

A cet amortissement du champ correspond évidemment un amortissement de l'intensité :

$$\langle I(t) \rangle = I_0 e^{-t/\tau}$$

où $\langle \rangle$ indique une moyenne sur des temps courts, mais supérieurs à la période de l'OEM.



Damped oscillation. (a) The frequency distribution $A(\omega)$ of the amplitudes obtained by Fourier transformation yields the intensity profile $I(\omega - \omega_0) \propto |A(\omega)|^2$ (b)
D'après Demtröder, *Laser spectroscopy*

En vertu du principe de la TF, on sait qu'à une onde amortie avec un temps caractéristique 2τ est associée une largeur spectrale $\Delta\omega \approx 1/\tau$. Plus précisément, considérons la composante de Fourier $A(\omega)$ donnée par :

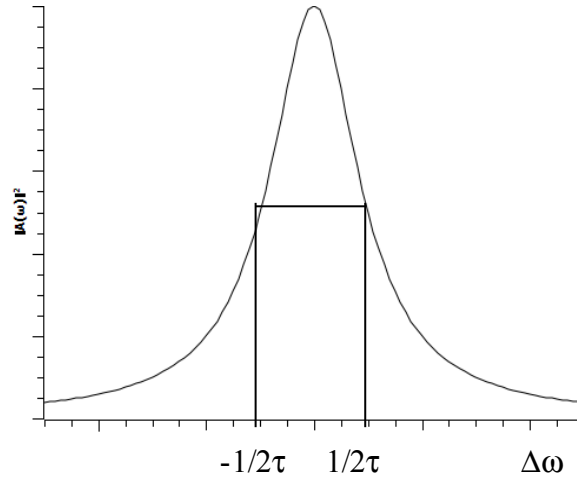
$$A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{j\omega t} dt$$

$$A(\omega) = \frac{E_0}{2\pi} \int_0^{+\infty} e^{-t/2\tau} e^{-j\omega_0 t} e^{j\omega t} dt$$

$$A(\omega) = \frac{E_0}{2\pi} \frac{-1}{j(\omega - \omega_0) - 1/2\tau}$$

c'est à dire :

$$|A(\omega)|^2 = \left(\frac{E_0}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/4\tau^2}$$



On obtient donc une fonction lorentzienne de demi-largeur $1/2\tau$, c'est-à-dire de largeur totale à mi-hauteur (FWHM) égale à $1/\tau$. La fonction forme de raie normalisée, dans l'espace des fréquences s'écrit alors :

$$f_{1/2\pi\tau}(\nu) = \frac{4\tau}{1 + [4\pi\tau(\nu - \nu_0)]^2}$$

avec une largeur, dite naturelle, de $1/2\pi\tau$ (FWHM).

Remarque : les durées de vie radiatives des transitions électroniques permises étant typiquement de l'ordre de grandeur de quelques ns, leurs largeurs homogène sont de quelques dizaines de MHz. De façon plus général, dans le domaine optique, les largeurs de raie naturelles varient entre 1 et 100 MHz, de sorte qu'elles restent inférieures aux largeurs inhomogènes en phase gazeuse ou solide, à température ambiante.

* Elargissement collisionnel

Nous avons déjà évoqué ci-dessus que les collisions subies par une molécule, par exemple en phase gazeuse, sont de deux types : les collisions inélastiques au cours desquelles la molécule perd ou gagne de l'énergie interne et les collisions élastiques pour lesquelles seule la phase du champ électrique émis (c'est à dire la phase des fonctions d'onde des atomes, molécules, *etc.*) est affectée. Ces deux types de collisions dépendent évidemment de la pression.

Dans le premier cas (collisions inélastiques), c'est la population du niveau d'énergie qui est affectée, comme pour l'émission radiative. Comme vu plus haut, les taux de déclin radiatif et collisionnel non élastique (et de façon plus général, non radiatif) s'ajoutent :

$$1/\tau = 1/\tau_{rad} + 1/\tau_{non rad}$$

Comme pour l'émission spontanée, la forme de raie est décrite par une fonction lorentzienne, dont la largeur vaut toujours $1/2\pi\tau_c$, sachant que cette quantité englobe maintenant les différents processus de dépeuplement du niveau excité.

Les collisions élastiques en revanche ne modifient pas les populations des niveaux, mais l'OEM rayonnée subit des sauts de phases aléatoires avec une fréquence moyenne $1/\tau_c$, ce qui affecte la durée de cohérence de l'onde émise. Classiquement, le dipôle émetteur subit des interruptions, de sorte qu'on peut se représenter le train d'onde émis comme une succession d'oscillations, décorréliées les unes des autres. On peut montrer que cela conduit à une forme de raie lorentzienne :

$$f_{1/\pi\tau_c}(\nu) = \frac{2\tau_c}{1 + [2\pi\tau_c(\nu - \nu_0)]^2}$$

mais dont la largeur vaut $1/\pi\tau_c$ (FWHM).

En fait, les différentes sources d'élargissement homogène s'additionnent toutes en ce qui concerne la forme de raie globale qui peut s'écrire :

$$f_{1/\pi T_2}(\nu) = \frac{2T_2}{1 + [2\pi T_2(\nu - \nu_0)]^2}$$

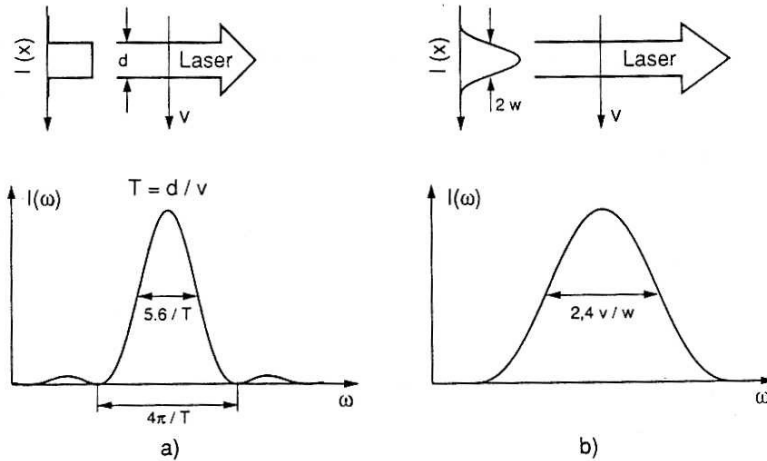
avec, par analogie avec la RMN, T_2 le temps de relaxation transverse et T_1 le temps de relaxation longitudinal (qui correspond à la durée de vie), ces deux temps étant liés *via* le temps de décohérence global :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{\tau_c}$$

L'exposé de ces concepts dépasse le cadre de ce cours (nous reviendrons cependant un peu là-dessus dans la toute dernière partie consacrée à la RMN) et nous nous contenterons d'une description phénoménologique au niveau des populations des niveaux (*cf.* partie 6) ci-dessous.

Avant de terminer cette partie, citons juste une dernière source d'élargissement homogène, lié à la durée finie de l'interaction entre l'atome et le champ (évoquée lors des commentaires du résultat du calcul des perturbations dépendantes du temps, en II-2-a).

* Elargissement par temps de transit



Transition probability $\mathcal{P}(\omega)$ of an atom traversing a laser beam (a) with a rectangular intensity profile $I(x)$ and (b) with a Gaussian intensity profile for the case $\gamma < 1/T = v/d$. The intensity profile $I(\omega)$ of an absorption line is proportional to $\mathcal{P}(\omega)$

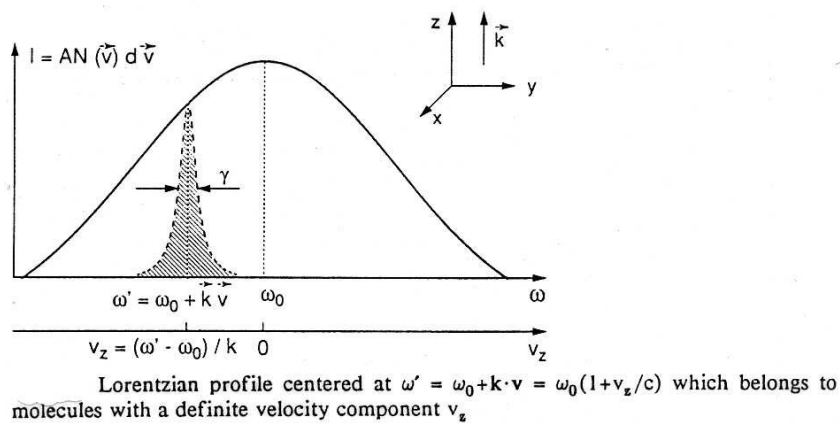
D'après Demtröder, *Laser spectroscopy*

Les molécules interagissant avec le champ électromagnétique d'un laser sont observées, du fait de leur mouvement, pendant le temps limité qu'elles passent dans le faisceau. Du fait du principe d'incertitude, cela conduit à une connaissance limitée sur la position relative des niveaux en jeu et donc à une largeur spectrale. La forme de raie correspondante dépend de la distribution des vitesses et du profil du faisceau laser. Notons que c'est en tenant compte de ce principe que sont conçues les horloges à atomes froids : des atomes sont ralentis et piégés dans une région de l'espace de façon à augmenter la durée de leur interaction avec le champ microonde utilisé pour caler l'oscillateur sur leur fréquence de résonance HF du césium.

c- Situation générale : largeur homogène et inhomogène

En pratique, les différents sources d'élargissement, homogène et inhomogène, coexistent et leurs effets se combinent. Ainsi une forme de raie homogène lorentzienne, f_h , et inhomogène gaussienne, f_{inh} , conduisent à un profil de Voigt :

$$f_V(v) = \int f_h(v - v') f_{inh}(v') dv'$$



D'après Demtröder, *Laser spectroscopy*

d- Bandes d'absorption moléculaires dans les liquides

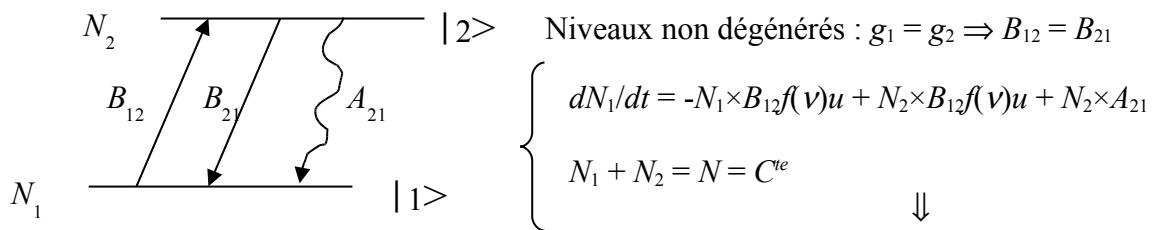
En phase liquide à température ambiante, les transitions moléculaires sont très denses et forment un quasi continuum. Ceci est dû au très grand nombre de niveaux d'énergie peuplés dans l'état électronique supérieur qui peuvent être excités par absorption. Du fait des collisions incessantes, les niveaux individuels sont élargis et le peigne extrêmement serré de transitions possibles devient un continuum. Les bandes d'absorption moléculaires ont cependant des formes d'enveloppe assez caractéristiques, qui découle de la forme de la fonction d'onde vibrationnelle dans l'état électronique fondamental (une gaussienne).

d- Elargissement par saturation

Jusqu'à présent nous avons considéré que le rayonnement électromagnétique était de faible intensité et ne perturbait pas le système. En fait, de fortes intensités laser sont susceptibles de modifier la forme de raie, entre autre par saturation, mais nous n'aborderons pas cet aspect dans ce cours.

6) Equations d'évolution des populations des niveaux

a- *Système à deux niveaux*



$$dN_1/dt = -N_1 \times B_{12} f(\nu) u + (N - N_1) \times B_{12} f(\nu) u + (N - N_1) \times A_{21}$$

$$dN_1/dt + N_1 \times [2B_{12} f(\nu) u + A_{21}] = N \times [B_{12} f(\nu) u + A_{21}]$$

$$N_1(t) = \underbrace{N_{1a} \times \exp[-2B_{12} f(\nu) u + A_{21}] t}_{\text{Terme transitoire}} + \underbrace{N \times [B_{12} f(\nu) u + A_{21}] / [2B_{12} f(\nu) u + A_{21}]}_{\text{Solution stationnaire}}$$

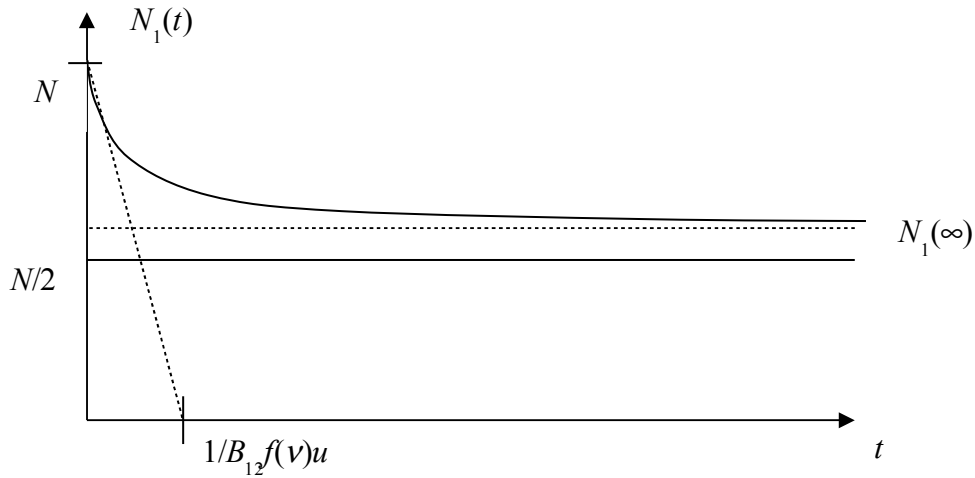
Si on part d'une situation initiale où tous les atomes sont dans l'état fondamental, c'est-à-dire $N_1(0) = N$, la $C^{te} N_{1a}$ vaut :

$$N_{1a} = N \times B_{12} f(\nu) u / [2B_{12} f(\nu) u + A_{21}]$$

ce qui donne :

$$N_1(t) = N \frac{A_{21} + B_{12} f(\nu) u [1 + e^{-[2B_{12} f(\nu) u + A_{21}] t}]}{2B_{12} f(\nu) u + A_{21}}$$

L'allure générale de cette solution est :



On remarque que :

- aux temps très courts ($t \ll 1/[2B_{12}f(\nu)u + A_{21}]$)

$$N_1(t) \cong N \times [1 - B_{12}f(\nu)ut]$$

Le terme < 0 décrit l'absorption, seule présente car le niveau supérieur n'est pas significativement peuplé. La population du fondamental diminue donc linéairement au cours du temps (tangente de l'exponentiel en $t = 0$, interceptant l'axe des temps en $t = 1/B_{12}f(\nu)u$), ce qui correspond d'ailleurs à la solution au 1^{er} ordre de la théorie des perturbations.

- aux temps très longs ($t \gg 1/[2B_{12}f(\nu)u + A_{21}]$)

$$N_1(\infty) = N \frac{A_{21} + B_{12}f(\nu)u}{2B_{12}f(\nu)u + A_{21}}$$

C'est le régime stationnaire, dont on peut discuter en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

Quand l'énergie u est faible, $B_{12}f(\nu)u \ll A_{21}$:

$$\begin{aligned} N_1(\infty) &\cong N \times [1 - B_{12}f(\nu)u/A_{21}] \\ N_2(\infty) &\cong N \times B_{12}f(\nu)u/A_{21} \end{aligned}$$

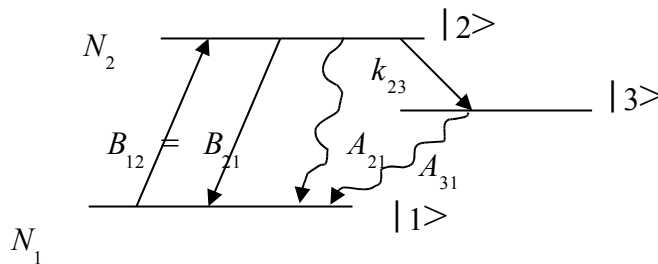
Le niveau inférieur est donc très peu dépeuplé ; dans l'équation d'évolution des populations, on peut négliger la contribution positive, due à son peuplement par l'émission stimulée, par rapport à la contribution négative, due à l'absorption, car $N_2 \ll N_1$.

Quand l'énergie u du rayonnement incident devient très grande, la population du niveau inférieur ne peut diminuer en dessous de $N/2$ (et donc celle du niveau excité ne peut dépasser $N/2$). $N_1 = N/2$ correspond à la saturation.

Remarque : pour obtenir l'inversion de population ($N_2 > N_1$) nécessaire à l'effet LASER, il faut $N_2 B_{21} f(\nu) u > N_1 B_{12} f(\nu) u$, c'est à dire plus d'émission stimulée que d'absorption. Ceci peut être obtenu, dans la cas présent du pompage optique, avec un système à au moins 3 niveaux.

b- Système à trois niveaux

Dans l'exemple choisi, le 3^{ème} niveau est peuplé par un mécanisme de transfert non radiatif (type transfert singulet-triplet), de taux k_{23} (en s^{-1}), ce niveau relaxant à son tour par émission spontanée de photon, caractérisée par le coefficient d'Einstein A_{31} (en s^{-1}). Dans le cas d'un niveau triplet, la durée de vie est grande (μs ou plus) et on parle plutôt de phosphorescence que de fluorescence.



$$N_1 + N_2 + N_3 = N = C^{te}$$

$$(1) \frac{dN_1}{dt} = -N_1 \times B_{12} f(\nu) u + N_2 \times B_{12} f(\nu) u + N_2 \times A_{21} + N_3 \times A_{31}$$

$$(2) \frac{dN_2}{dt} = N_1 \times B_{12} f(\nu) u - N_2 \times B_{12} f(\nu) u - N_2 \times A_{21} - N_2 \times k_{23}$$

$$(3) \frac{dN_3}{dt} = N_2 \times k_{23} - N_3 \times A_{31}$$

En régime stationnaire, chacune des 3 variations de population est nulle. De plus :

$$(2) : (N - N_2 - N_3) \times B_{12} f(\nu) u - N_2 \times B_{12} f(\nu) u - N_2 \times A_{21} - N_2 \times k_{23} = 0$$

$$(3) : N_3 = N_2 \times k_{23} / A_{31}$$

⇓

$$N \times B_{12} f(\nu) u = N_2 [(1 + k_{23}/A_{31}) \times B_{12} f(\nu) u + B_{12} f(\nu) u + A_{21} + k_{23}]$$

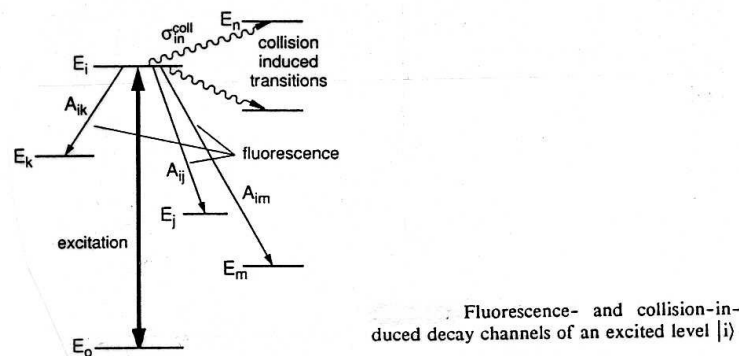
$$N_2 = N \times B_{12} f(\nu) u / [(2 + k_{23}/A_{31}) \times B_{12} f(\nu) u + A_{21} + k_{23}]$$

Si le taux de transfert et si le taux de pompage de l'état excité sont tels que $(2 + k_{23}/A_{31}) \times B_{12} f(\nu) u \gg (A_{21} + k_{23})$, la population de l'état excité devient $N_2 \cong N / [(2 + k_{23}/A_{31})]$, c'est-à-dire qu'elle est inférieure à $N/2$, alors que le taux de pompage est *a priori* élevé. Cela signifie que la population est en fait transférée vers le 3^{ème} niveau, puisque $N_3 = k_{23}/A_{31} \times N_2$, donne alors $N_3 \cong N \times k_{23} / (2A_{31} + k_{23})$. Bref, plus la durée de vie, $1/A_{31}$, du 3^{ème} niveau est élevée (ou bien de façon équivalente, plus le taux de transfert, k_{23} , devient élevé) et plus N_3 s'approche de N (par valeur inférieure, bien sûr !).

On appelle ce processus, dans lequel une population atomique ou moléculaire est progressivement transférée dans un état "étagère", le pompage optique. En effet, on réalise ainsi une inversion de population entre le 3^{ème} niveau et le niveau fondamental. Cette situation est essentielle au fonctionnement d'un laser, puisque ce 3^{ème} niveau va pouvoir être la source d'une émission stimulée à la longueur d'onde λ_{31} , qui va pouvoir l'emporter sur l'absorption correspondante (le niveau fondamental étant pas ou peu peuplé).

Notons enfin que, si le 3^{ème} niveau est de durée de vie infinie ($A_{31} = 0$) (ce qui, dans le cas de molécules peut correspondre à de la dissociation ou à une isomérisation), alors on a $N_3 = N$. Dit autrement, plus aucune molécule ne se trouve dans l'état excité fluorescent et on parle de photoblanchiment, car la fluorescence est donc totalement arrêtée.

c- Généralisation à un système d'un nombre quelconque de niveaux



7) Les limites du modèle d'évolution des populations des niveaux

Le modèle d'évolution des populations des niveaux et, de façon plus générale, l'application faite de la théorie des perturbations dépendantes du temps au 1^{er} ordre, ne prennent en compte, ni les effets de cohérence, ni les effets non linéaires.

a- Non prise en compte de la cohérence

Il est assez étonnant, alors que nous n'avons jamais tenu compte des conditions de validité de l'application de la théorie des perturbations dépendantes du temps au 1^{er} ordre ($P_{1 \rightarrow 2}(t) \ll 1$), que nous n'ayons pas obtenu d'absurdités évidentes ! Cela tient au fait que nous avons introduit l'émission stimulée et spontanée, qui dépeuplent le niveau excité et empêchent les divergences. Les résultats que nous avons obtenus sont d'ailleurs faux si l'émission spontanée est nulle : ainsi, pour le système à 2 niveaux on trouve alors un régime stationnaire avec $N_1 = N_2 = N/2$. Ce régime n'existe pas, car en fait, dans le cas bien particulier

où la durée de vie de l'état excité est infinie, il existe une oscillation de Rabi entre le niveau inférieur et le niveau excité. La valeur $N/2$ apparaît ainsi comme une valeur moyenne ! De façon plus générale, le modèle d'évolution des populations des niveaux ne prend pas en compte les effets de cohérence (c'est-à-dire le fait que le système est dans une superposition linéaire de différent états quantiques, avec des termes de phase bien définis). Par conséquent quand ces effets de cohérence existent, le modèle d'évolution des populations des niveaux devient faux. Introduire une durée de vie (radiative ou autre) revient à introduire de la décohérence et légitime *a posteriori* le modèle des populations ! La théorie de la matrice densité permet de prendre en compte, de façon effective, ces effets de cohérence en faisant porter les équations d'évolution sur les fonctions d'onde Ψ et non plus sur les populations des niveaux d'énergie $\propto |\Psi|^2$. Cette théorie est essentielle en RMN, où la décohérence est beaucoup faible qu'en optique.

b- Interactions non résonantes, optique non linéaire.

Nous évoquerons dans le chapitre suivant quelques aspects liés : aux interactions non résonantes (ω très différent de ω_{21}), comme la diffusion Rayleigh ; aux processus optiques non linéaires, comme l'absorption à 2 photons ; aux processus non linéaires et non résonants, comme la diffusion Raman ou la génération de second harmonique. Les processus non linéaires se manifestent lorsque l'intensité du rayonnement laser devient très forte.

