

Chapitre 8

Les sections efficaces effectives et le principe de réciprocité de McCumber

Objectifs spécifiques :

- 1) *Pouvoir calculer la population des sous-niveaux d'un multiplet en fonction de la position énergétique de chacun et de la température;*
- 2) *connaître la définition des sections efficaces effectives d'absorption et d'émission et comprendre la différence avec les sections efficaces spectroscopiques;*
- 3) *connaître les hypothèses sous-jacentes au calcul des sections efficaces effectives en fonction de des sections efficaces spectroscopiques;*
- 4) *pouvoir établir la relation de McCumber;*
- 5) *savoir utiliser la relation de Füchtbauer-Ladenburg (FL) pour calculer la section efficace effective d'émission en fonction de la fréquence (Devoir 2);*
- 6) *être en mesure de comparer la méthode de McCumber avec celle de FL pour l'estimation de σ_e en fonction de ν (Devoir 2);*
- 7) *comprendre les effets de réabsorption (lorsque les sections efficaces se chevauchent) et de relaxation non-radiative sur l'estimation du temps de vie d'un ion de terre rare (Devoir 2);*
- 8) *être en mesure d'identifier la position énergétique des sous-niveaux impliqués dans une transition optique à partir de la position des raies d'émission et d'absorption.*

Nous avons vu au chapitre 7 que les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare trivalent pouvaient être représentés par des niveaux notés, $^{2S+1}L_J$, $2J+1$ fois dégénérés qu'on appelle multiplets. Ensuite, si on place cet ion dans un environnement cristallin, ceci provoque un abaissement de la symétrie locale de l'ion et peut donner lieu à une levée de dégénérescence, c'est-à-dire à une séparation des sous-niveaux associés à chacun des multiplets. Dans le cas des ions de terre rare, cette séparation n'est pas grande à l'échelle de l'énergie thermique $k_B T$, de sorte que les sous-niveaux d'un même multiplet vont être occupés simultanément dans des proportions dictées par la loi de Maxwell-Boltzmann à l'intérieur de chaque multiplet. Ces probabilités d'occupation dépendent de l'écart énergétique exact entre les sous-niveaux. Cependant, la position énergétique de ces sous-niveaux, de même que leur profil d'émission $g(\nu)$ individuel peuvent difficilement être connus avec précision à cause du chevauchement des raies d'émission de niveaux voisins. La connaissance exacte de la position des niveaux requiert souvent des mesures de spectres d'absorption et d'émission à des températures cryogéniques afin de réduire la largeur des raies d'absorption ou d'émission, permettant ainsi d'attribuer chaque raie à une paire de sous-niveaux de façon non ambiguë et, du même coup, de déterminer leur position énergétique. La difficulté de déterminer la fraction d'atomes occupant tel sous-niveau, combinée au chevauchement des raies d'émission ont pour conséquence qu'il est généralement difficile de déterminer les valeurs des sections efficaces spectroscopiques des différentes transitions.

Dans ce chapitre, nous allons voir qu'il est possible cependant d'utiliser une définition différente de la section efficace, qui est plus accessible expérimentalement et qui intervient directement dans les propriétés optiques mesurables des solides luminescents utilisés comme amplificateurs ou oscillateurs laser. Nous allons définir et utiliser le concept de *sections efficaces effectives d'absorption et d'émission*. Nous allons ensuite montrer que les sections efficaces effectives d'émission et d'absorption ne sont pas égales mais plutôt reliées l'une à l'autre par une formule très simple que l'on appelle la relation de McCumber.

8.1 Définition des sections efficaces effectives

Considérons deux multiplets $^{2S+1}L_J$, numérotés 1 et 2, correspondant respectivement au niveau fondamental et à un niveau excité, tel que montré à la Fig. 1. On suppose que le niveau excité a une durée de vie assez longue pour pouvoir accumuler un nombre appréciable d'atomes dans cet état lors d'un processus d'excitation, que l'on appelle pompage [1]. Soient N_1 et N_2 les populations des deux multiplets, comportant chacun i_{\max} et j_{\max} sous-niveaux. Les sous-niveaux ne sont pas fortement espacés à l'échelle de $k_B T$, de sorte qu'ils peuvent être occupés à cause des interactions avec les phonons du réseau cristallin qui vont contribuer à peupler les niveaux à cause de l'agitation thermique. À l'intérieur de chaque multiplet, les sous-niveaux sont considérés comme étant à l'équilibre thermodynamique. En revanche, on suppose que la

différence d'énergie entre la bande d'énergie du niveau excité et celle du niveau fondamental est grande devant $k_B T$. Le niveau excité peut quand même avoir une population N_2 appréciable, c'est-à-dire différente de celle à l'équilibre thermodynamique, à cause de processus de pompage externes qui portent des ions dans leur état excité. Soient n_{1i} et n_{2j} les populations des i -ème et j -ème sous-niveaux des niveaux fondamental et excité respectivement, Cf. Fig. 1. On a :

$$N_1 = \sum_{i=1}^{i_{\max}} n_{1i} \tag{1a}$$

et

$$N_2 = \sum_{j=1}^{j_{\max}} n_{2j} \tag{1b}$$

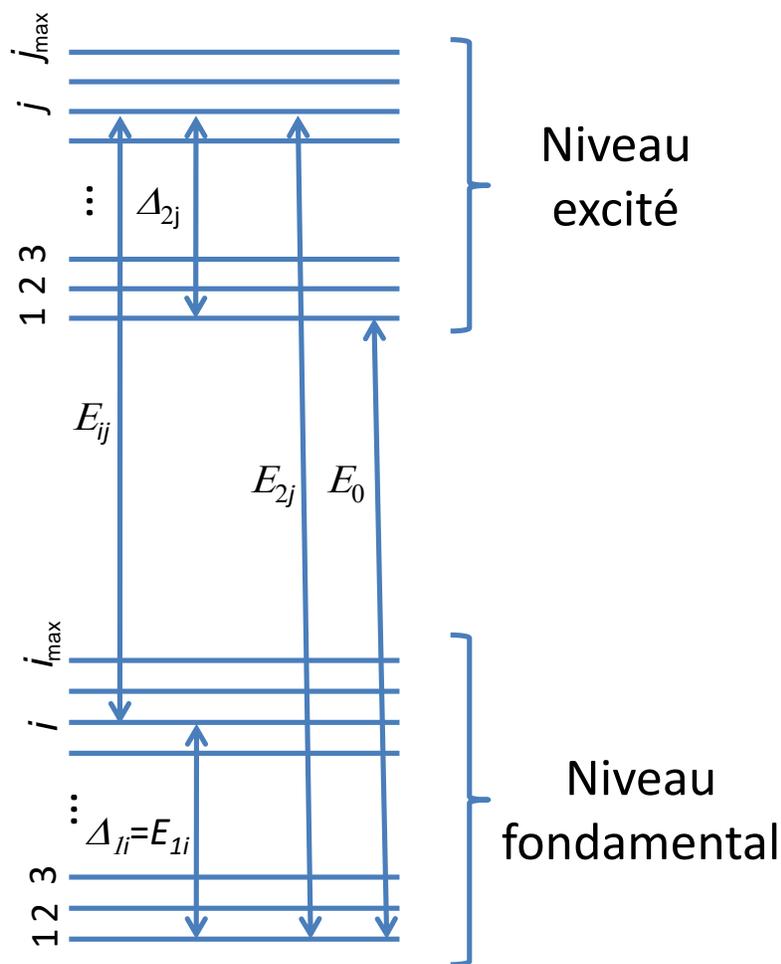


Fig. 1. Diagramme de deux multiplets avec la nomenclature utilisée dans le texte.

Notons que les populations relatives des multiplets ne correspondent pas à l'équilibre thermodynamique entre les multiplets et peuvent prendre des valeurs quelconques. Si l'on connaît la position des sous-niveaux, alors on peut connaître leur population relative en utilisant la distribution de Maxwell-Boltzmann. La population de chaque sous-niveau est alors donnée par :

$$n_{1i} = \frac{N_1}{Z_1} \exp(-\beta \Delta_{1i}) \quad (2a)$$

et

$$n_{2j} = \frac{N_2}{Z_2} \exp(-\beta \Delta_{2j}), \quad (2b)$$

où :

$$\beta \equiv 1/k_B T, \quad (3)$$

et les énergies Δ_{1i} et Δ_{2j} sont celles des i -ème et j -ème sous-niveaux mesurées à partir de leur plus bas sous-niveau respectif, Fig. 1. On peut définir les fonctions de partition [2] associées à chaque multiplet de la façon suivante :

$$Z_1 = \sum_{i=1}^{i_{\max}} \exp(-\beta \Delta_{1i}) \quad (4a)$$

et

$$Z_2 = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \exp(-\beta \Delta_{2j}). \quad (4b)$$

Expérimentalement, on va mesurer le coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ en fonction de la fréquence ν (ou de la longueur d'onde). Tel que vu au chapitre 6, on aura :

$$\alpha(\nu) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} \sum_{j=1}^{j_{\max}} (n_{1i} - n_{2j}) \sigma_{ij}(\nu), \quad (5)$$

où $\sigma_{ij}(\nu)$ désigne la section efficace spectroscopique, en fonction de la fréquence, entre les sous-niveaux i et j des niveaux fondamental et excité respectivement. En remplaçant (2) dans (5), on trouve :

$$\alpha(\nu) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} \sum_{j=1}^{j_{\max}} \left(\frac{N_1}{Z_1} \exp(-\beta\Delta_{1i}) - \frac{N_2}{Z_2} \exp(-\beta\Delta_{2j}) \right) \sigma_{ij}(\nu). \quad (6)$$

On définit les sections efficaces *effectives* d'absorption et d'émission, notées $\sigma_a(\nu)$ et $\sigma_e(\nu)$ respectivement, telles que les taux d'absorption et d'émission stimulés s'écrivent :

$$W_a = \frac{N_1 \sigma_a(\nu) I(\nu)}{h\nu} \quad (7a)$$

et

$$W_{st} = \frac{N_2 \sigma_e(\nu) I(\nu)}{h\nu}. \quad (7b)$$

Le coefficient d'absorption s'exprime ainsi:

$$\alpha(\nu) = N_1 \sigma_a(\nu) - N_2 \sigma_e(\nu). \quad (8)$$

L'équation (8) ressemble à celle qu'on a trouvée pour un système à deux niveaux *sauf que maintenant, les sections efficaces effectives d'absorption et d'émission, σ_a et σ_e , ne sont plus égales*. C'est la raison pour laquelle nous les différencions par un indice *a* ou *e*.

8.2 Principe de réciprocité de McCumber [3]

La comparaison de (6) avec (8) permet de faire l'identification suivante:

$$\sigma_a(\nu) = \frac{\sum_{i=1}^{i_{\max}} \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{1i})}{Z_1} \quad (9)$$

et

$$\sigma_e(\nu) = \frac{\sum_{i=1}^{i_{\max}} \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{2j})}{Z_2} \quad (10)$$

Considérons maintenant le rapport entre ces sections efficaces effectives :

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \frac{Z_2 \sum_{i=1}^{i_{\max}} \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{1i})}{Z_1 \sum_{i=1}^{i_{\max}} \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{2j})} \quad (11)$$

À chaque paire de sous-niveaux appartenant à des multiplets différents correspond une section efficace spectroscopique qui varie avec la fréquence. À partir de la théorie vue au chapitre 6, on a:

$$\sigma_{ij} = B \frac{h\nu}{c} g_{ij}(\nu), \quad (6.4)$$

où $g_{ij}(\nu)$ est la fonction forme de raie associées à la transition entre le sous-niveaux i et j des deux multiplets distincts. Soit $\Delta\nu_{ij}$ la largeur de la fonction g_{ij} . Étant donné que les différentes raies ont une largeur finie

$\Delta\nu_{ij}$, seules les transitions ij pour lesquelles $|v_{ij}-\nu| \leq \Delta\nu_{ij}$ vont contribuer significativement aux sections efficaces d'absorption et d'émission à la fréquence ν . On note $E_{ij} \equiv h\nu_{ij}$. On peut donc réécrire l'équation (11) approximativement sous la forme suivante:

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} \cong \frac{Z_2 \sum_{i,j \text{ tels que } |v_{ij}-\nu| \leq \Delta\nu_{ij}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{1i})}{Z_1 \sum_{i,j \text{ tels que } |v_{ij}-\nu| \leq \Delta\nu_{ij}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{2i})}. \quad (12)$$

Notons que la condition $|v_{ij}-\nu| \leq \Delta\nu_{ij}$ peut aussi s'écrire sous la forme $|E_{ij}-h\nu| \leq h\Delta\nu_{ij}$. Maintenant, McCumber a fait remarquer [3] qu'en faisant une hypothèse simple, qui s'avère être valide pour de nombreux matériaux, les sections efficaces $\sigma_a(\nu)$ et $\sigma_e(\nu)$ pouvaient être reliées de manière très simple avec seulement un paramètre ajustable. *L'hypothèse est la suivante : on suppose que la largeur de raie associée à chacune des transitions entre deux sous-niveaux $i \leftrightarrow j$, $h\Delta\nu_{ij}$, est petite par rapport à $k_B T$, i.e.,*

$$\beta h \Delta \nu_{ij} \ll 1 \quad [4]. \quad (13)$$

Dans ce cas, étant donné que l'expression (12) ne fait intervenir que les transitions telles que:

$$|E_{ij} - h\nu| \leq h\Delta\nu_{ij}, \quad (14)$$

l'association de (13) et (14) donne :

$$\beta |E_{ij} - h\nu| \ll 1. \quad (15)$$

Or, nous pouvons écrire (Cf. Fig. 1):

$$\Delta_{1i} = E_0 + \Delta_{2j} - E_{ij}. \quad (16)$$

E_0 est la différence d'énergie entre les deux sous-niveaux les plus bas des deux multiplets. On appelle souvent la transition $i=1 \leftrightarrow j=1$, la "raie à zéro phonon" parce qu'elle correspond à la fréquence commune aux spectres d'absorption et d'émission lorsque T tend vers zéro. Alors, de (15), on obtient l'approximation suivante:

$$\exp(-\beta\Delta_{1i}) = \exp(-\beta(E_0 + \Delta_{2j} - h\nu - (E_{ij} - h\nu))) \approx \exp(-\beta(E_0 + \Delta_{2j} - h\nu)) \quad (17)$$

En insérant l'approximation (17) dans (12), on trouve :

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} \cong \frac{Z_2}{Z_1} \frac{\exp(-\beta(E_0 - h\nu)) \sum_{i,j \text{ tels que } |v_{ij}-\nu| \leq \Delta v_{ij}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{2j})}{\sum_{i,j \text{ tels que } |v_{ij}-\nu| \leq \Delta v_{ij}} \sigma_{ij}(\nu) \exp(-\beta\Delta_{2j})}, \quad (18)$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \frac{Z_2}{Z_1} \exp(\beta(h\nu - E_0)). \quad (19)$$

L'équation (19) s'appelle la relation de McCumber; elle peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \exp(\beta(h\nu - \varepsilon)), \quad (20)$$

où ε est l'énergie pour laquelle les sections efficaces d'absorption et d'émission sont égales. Notez qu'il faut connaître la position de tous les niveaux $1i$ et $2j$ pour connaître ε puisque les fonctions de partition Z_1 et Z_2 en dépendent et interviennent dans ce calcul. Très souvent, le rapport Z_1/Z_2 est connu avec une précision raisonnable. Si l'on ne connaît pas ε , ce dernier devient un paramètre ajustable. La grande simplicité de cette relation provient des deux caractéristiques suivantes : d'abord que les sections efficaces spectroscopiques d'absorption et d'émission pour une paire de sous-niveaux sont égales; ensuite que les populations relatives des différents sous-niveaux sont réparties dans les différents sous-niveaux selon la loi de Maxwell-Boltzmann.

8.3 Applicabilité de la formule de Füchtbauer-Ladenburg pour des multiplets

Au chapitre 6, nous avons établi la formule de Füchtbauer-Ladenburg (éq. 6.19) qui relie le temps de vie d'un niveau excité à la section efficace d'émission stimulée spectroscopique :

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{c^2}{8\pi\nu^2} g(\nu). \quad (6.19)$$

Cette formule a été établie pour un système à deux niveaux. Maintenant, la question se pose de savoir s'il existe une formule similaire pour relier τ_{rad} à la section efficace d'émission *effective*. Pour répondre à cette question, nous allons reprendre la même démarche que celle utilisée au chapitre 5 pour déterminer la relation existant entre les coefficients d'Einstein :

$$\frac{A_{21}}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \quad (5.17)$$

c'est-à-dire que nous allons combiner le principe de bilan détaillé avec la condition d'équilibre thermodynamique pour établir une relation similaire à l'équation (5.15) :

$$u = \frac{A_{21}}{B_{12} \exp(h\nu/k_B T) - B_{21}}, \quad (5.15)$$

puis allons la comparer avec l'équation de Planck. Cependant, nous utiliserons l'intensité du rayonnement par unité de fréquence I_ν [W/(m²·Hz)] au lieu de u , les sections efficaces effectives σ_e et σ_a au lieu de B_{12} et B_{21} , le temps de vie τ_{rad} au lieu de A et la fonction forme de raie $g(\nu)$. Nous supposons que la relation de McCumber (eqs. 19 et 20) est valide. Ainsi, la condition de régime stationnaire (5.10) pour l'absorption et l'émission s'écrira pour une fréquence ν sous la forme:

$$\frac{N_1 \sigma_a I_\nu}{h\nu} = \frac{N_2 \sigma_e I_\nu}{h\nu} + \frac{N_2}{\tau_{rad}} g(\nu). \quad (21)$$

La fonction $g(\nu)$ est la fonction forme de raie mesurée expérimentalement, c'est-à-dire qu'elle prend en compte toutes les transitions entre deux multiplets. En insérant la relation de McCumber (19) dans (21), on peut éliminer σ_a :

$$\frac{N_1 \sigma_e I_\nu}{h\nu} \frac{Z_2}{Z_1} \exp(\beta(h\nu - E_0)) = \frac{N_2 \sigma_e I_\nu}{h\nu} + \frac{N_2}{\tau_{rad}} g(\nu). \quad (22)$$

Par ailleurs, on suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique : il s'agit ici d'une hypothèse qui n'a aucun effet sur l'estimation des paramètres spectroscopiques, mais qui nous permettra d'estimer ces derniers en faisant une comparaison avec la distribution de Planck. Dénotons N_{10} et N_{20} comme les populations N_1 et N_2 à l'équilibre thermodynamique. Alors, la relation de Maxwell-Boltzmann s'applique et l'on a :

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} = \frac{Z_2}{Z_1} \exp(-\beta E_0). \quad (23)$$

En remplaçant (23) dans (22), et en isolant I_ν , on trouve :

$$I_\nu = \frac{g(\nu)}{\tau_{rad} \sigma_e(\nu)} \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}. \quad (24)$$

Or, puisqu'on est à l'équilibre thermodynamique, l'équation (24) doit être égale à l'équation de Planck, qui s'écrit pour l'intensité I_ν :

$$I_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(\beta h\nu) - 1}. \quad (25)$$

On peut alors identifier :

$$\sigma_e(\nu) = \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{c^2}{8\pi\nu^2} g(\nu), \quad (26)$$

qui est la forme usuelle de la formule de Fichtbauer-Ladenburg. Cette formule, qui s'applique à la section efficace effective d'émission, sera valide dans la mesure où la formule de McCumber s'appliquera. Pour que ce soit le cas, il faut que les sous-niveaux d'un même multiplet de Stark soient à l'équilibre thermodynamique, ce qui est presque toujours vrai en pratique. Il faut aussi que l'hypothèse de l'éq. (13) soit vérifiée.

8.4 Détermination expérimentale des sections efficaces en utilisant la relation de McCumber

Expérimentalement, la section efficace effective d'absorption est plus facile à déterminer que la section efficace d'émission. En effet, si on se place dans des conditions où le niveau métastable est inoccupé, ce qui est souvent automatiquement réalisé à l'équilibre thermodynamique lorsque l'énergie du niveau métastable mesurée depuis l'état fondamental est très grande devant $k_B T$, alors $N_1=N$ et le coefficient

d'absorption s'écrit : $\alpha(\nu) \cong N\sigma_a(\nu)$. Donc, il suffit en principe de connaître la concentration N de centres luminescents et de faire une mesure du spectre d'absorption pour déterminer $\sigma_a(\nu)$. On peut ensuite utiliser $\sigma_a(\nu)$ pour déterminer la section efficace d'émission $\sigma_e(\nu)$ avec le principe de McCumber, ce qui représente une façon d'estimer $\sigma_e(\nu)$ complémentaire à l'utilisation de la loi de Füchtbauer-Ladenburg, qui permet d'estimer $\sigma_e(\nu)$ à partir des mesures de $g(\nu)$ et de τ_{rad} , et qui est discutée dans le prochain paragraphe. Pour ce qui est de l'approche de McCumber, on examine la position des pics d'absorption, puis on peut dans certains cas déduire la valeur du paramètre ε dans l'équation (20) et en déduire aussi la section efficace d'émission $\sigma_e(\nu)$. Il peut arriver que l'approximation (13) menant à la formule McCumber ne soit pas valide. De plus, pour les longueurs d'onde où les absorptions sont faibles, le rapport signal à bruit deviendra important et induira une erreur importante dans l'estimation de $\sigma_e(\nu)$ après qu'on aura multiplié $\sigma_a(\nu)$ par $\exp(\beta(\varepsilon - h\nu))$, qui prend des valeurs importantes aux longues longueurs d'onde.

La seconde approche exploite le spectre de luminescence du matériau. La mesure du spectre de fluorescence requiert l'utilisation d'une source de pompage permettant de porter des ions dans leur état excité; les ions pourront ensuite relaxer en réémettant des photons. Une telle mesure non biaisée en fonction de la longueur d'onde est très délicate. En effet, il faut prendre soin d'étalonner la réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde; par exemple, le spectromètre doit donner un portrait fidèle de la puissance émise par unité de longueur d'onde, i.e. donner un signal proportionnel en W/nm. Il faut aussi en principe mesurer toutes les raies de transition vers lesquelles le niveau excité d'intérêt peut se désexciter, ce qui implique la mesure de leur taux d'embranchement. À partir de là, on a tout ce qu'il faut pour extraire la fonction forme de raie $g(\nu)$. Ensuite, on mesure le temps de vie dans le niveau excité τ_f . Finalement, on peut déduire le spectre de section efficace d'émission en utilisant la formule de Füchtbauer-Ladenburg (FL):

$$\sigma_e(\nu) = \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{c^2}{8\pi\nu^2} g(\nu).$$

On appelle parfois cette méthode la méthode β - τ puisqu'elle fait intervenir les

mesures des taux d'embranchement et des temps de vie.

Un problème qui apparaît ici est que c'est le temps de vie de fluorescence, τ_f , qu'on mesure mais c'est le temps de vie radiatif, τ_{rad} , qui apparaît dans la formule; τ_f est presque toujours plus court que τ_{rad} . Il faut donc estimer le rendement quantique de luminescence, qui donne une relation entre les deux temps de

vie ; on prendra alors $\sigma_e(\nu) = \frac{\eta}{\tau_f} \frac{c^2}{8\pi\nu^2} g(\nu)$ où η est le rendement de fluorescence. Si on utilise τ_f dans la

formule de FL en supposant que le rendement est de $\eta=1$, alors on surestime la section efficace. Les mesures de rendement quantique de fluorescence sont extrêmement difficiles à réaliser à cause de l'étalonnage précis des détecteurs et du comptage précis des photons qu'elles requièrent. On peut aussi s'inspirer des valeurs

publiées pour estimer le rendement de fluorescence. C'est pourquoi il est souhaitable de recourir aux deux méthodes (McCumber et Füchtbauer-Ladenberg) puis de comparer les résultats pour obtenir la meilleure estimation possible de $\sigma_e(\nu)$.

Finalement, une dernière difficulté majeure pour cette deuxième approche est, qu'étant donné que les spectres d'absorption et d'émission se chevauchent, il y aura réabsorption de l'émission, surtout aux longueurs d'onde où l'absorption est appréciable. Ceci contribue à déformer les spectres de fluorescence, de telle sorte que l'intensité aux courtes longueurs d'onde est atténuée par rapport aux longueurs d'onde élevées. Le même phénomène fait aussi en sorte que le temps de vie apparent dans le niveau excité est rallongé puisque des photons sont absorbés puis réémis, et ce processus se répète ce qui a pour effet d'allonger le temps de vie.

Bref, les deux méthodes (FL et McCumber) ont chacune ses avantages et ses inconvénients et leur utilisation combinée donne les résultats les plus fiables [5]. Le test pour vérifier la validité de la relation de réciprocité de McCumber est la suivante:

- 1) Mesurer le spectre d'absorption et en déduire la section efficace d'absorption d'un ion connaissant sa concentration;
- 2) Mesurer le spectre d'émission et le normaliser convenablement pour estimer $g(\nu)$;
- 3) Mesurer le temps de vie du niveau excité;
- 4) Si nécessaire, mesurer le taux d'embranchement si la désexcitation peut se faire dans plusieurs niveaux différents;
- 5) Avec les étapes 2), 3) et 4), déterminer $\sigma_e(\nu)$ avec l'équation de Füchtbauer-Ladenburg;
- 6) Avec 1) et une connaissance de la position des niveaux (souvent une connaissance approximative suffit), déterminer $\sigma_e(\nu)$ à l'aide du principe de réciprocité de McCumber (ceci requiert d'estimer ϵ);
- 7) Comparer les résultats en 5) et en 6). Réévaluer la valeur du paramètre ϵ au besoin.

C'est ce qu'a fait M. Digonnet [6] avec des verres dopés à l'erbium trivalent, voir les Fig. 2 et 3. Dans le devoir 2, vous êtes amenés à utiliser le principe de McCumber pour vérifier vos calculs de spectre de section efficace d'émission effectués avec la relation de Füchtbauer-Ladenburg.

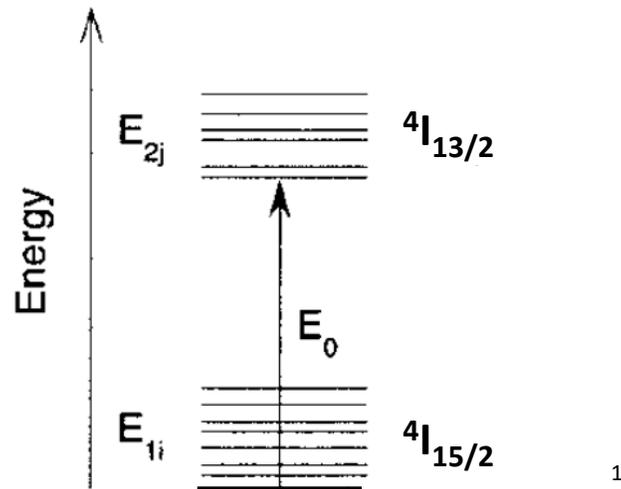


Fig. 2 Diagramme d'énergie des deux premiers multiplets de l'ion Er³⁺ placé dans un solide au voisinage d'autres atomes. Figure tirée de la référence [6].

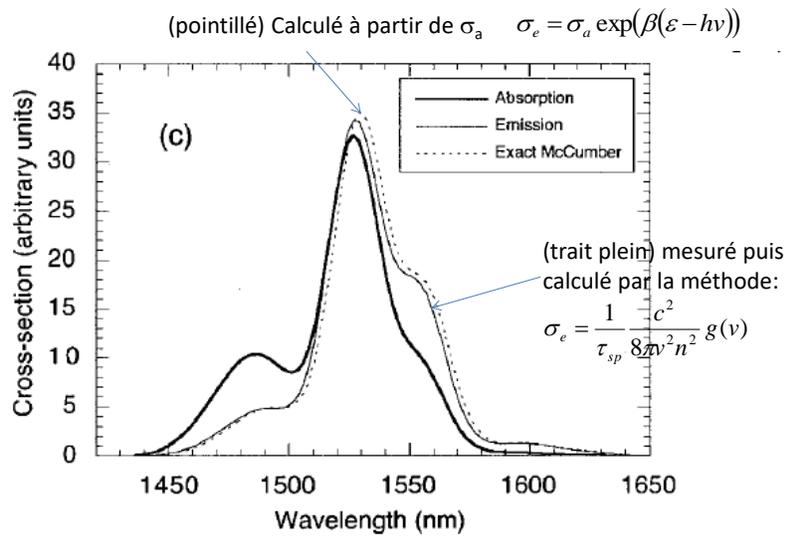


Fig. 3 Spectre de sections efficace d'absorption mesuré de l'erbium trivalent placé dans une matrice de verre et spectre de section efficace d'émission obtenus à l'aide de l'équation de Füchtbauer-Ladenburg (trait plein) et le principe de McCumber (lignes tiretées). Figure tirée de la référence [6].

8.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit la notion de sections efficaces *effectives* d'absorption et d'émission, $\sigma_a(\nu)$ et $\sigma_e(\nu)$, qui permettent de calculer le coefficient d'absorption en fonction des populations N_1 et N_2 des multiplets concernés par une transition :

$$\alpha(\nu) = N_1 \sigma_a(\nu) - N_2 \sigma_e(\nu). \quad (8)$$

À la différence des sections efficaces spectroscopiques, les quantités $\sigma_a(\nu)$ et $\sigma_e(\nu)$ ne sont pas égales; cependant, il existe un lien étroit entre elles, que l'on appelle la relation de McCumber :

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \frac{Z_2}{Z_1} \exp(\beta(h\nu - E_0)). \quad (19)$$

Nous avons aussi montré que la formule de Füchtbauer-Ladenburg s'appliquait à $\sigma_e(\nu)$:

$$\sigma_e(\nu) = \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{c^2}{8\pi\nu^2} g(\nu), \quad (26)$$

La combinaison des formules (19) et (26) permet de déterminer la section efficace effective d'émission en fonction de ν , $\sigma_e(\nu)$ avec un niveau de confiance élevé lorsque les deux méthodes mènent à des résultats similaires.

Questions

1. Proposer une façon expérimentale de déterminer le coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Indice: supposer que l'échantillon a des faces planes et parallèles et que celles-ci soient polies.
2. Une partie de la fluorescence est prélevée par un monochromateur, filtrée sur une largeur $\Delta\lambda$, puis envoyée vers un détecteur corrigé pour donner un signal $S(\lambda)$ proportionnel à une puissance (W) pour toute la gamme spectrale considérée. Trouver la relation entre $S(\lambda)$, $\Delta\lambda$ et la fonction forme de raie $g(\nu)$.
3. Décrire le phénomène de réabsorption rencontré lors d'une mesure de spectre de fluorescence ou de temps de vie. Expliquer comment ce phénomène nuit à ces mesures. Proposer une méthode pour minimiser le phénomène de réabsorption lors d'une mesure du spectre de fluorescence ou de temps de vie.

4. Proposer une méthode expérimentale pour mesurer le rendement de luminescence d'une paire de niveaux ion lorsque celui-ci est éclairé avec une source lumineuse en résonance avec cette paire de niveaux.

5. Démontrer l'équation (23).

6. Considérer un centre luminescent hypothétique ayant deux multiplets 1 et 2 contenant chacun deux sous-niveaux dont la position est : $k=0, 200 \text{ cm}^{-1}$, pour le premier multiplet et 10000 et 10100 cm^{-1} pour le second multiplet. Les sous-niveaux sont à l'équilibre thermodynamique à l'intérieur de chaque multiplet. Les différentes sections efficaces spectroscopiques σ_{ij} pour les transitions entre les deux multiplets (au nombre de quatre) ont une forme Lorentzienne, i.e., $\sigma_{ij}(k) = \frac{\sigma_0}{1 + 4\left(\frac{k - k_{ij}}{\Delta k}\right)^2}$ où $\sigma_0 = 1$ (unités arbitraires),

$$\sigma_{ij}(k) = \frac{\sigma_0}{1 + 4\left(\frac{k - k_{ij}}{\Delta k}\right)^2} \text{ où } \sigma_0 = 1 \text{ (unités arbitraires),}$$

$\Delta k = 10 \text{ cm}^{-1}$ et k_{ij} représente la position centrale de la transition. À noter que k représente l'énergie malgré la notation et les unités utilisées.

a. Tracer les sections efficaces **spectroscopiques** en fonction de l'énergie k pour les quatre transitions possibles.

b. Tracer la section efficace **effective d'absorption** en fonction de k . Montrer vos calculs, en particulier l'équation qui est tracée.

c. Tracer la section efficace **effective d'émission** en fonction de k . Montrer vos calculs, en particulier l'équation qui est tracée.

d. Au moyen du principe de McCumber, calculer puis tracer la section efficace **effective d'émission** à partir de celle d'absorption. Montrer vos calculs, en particulier l'équation qui est tracée. Commenter sur la ressemblance entre les réponses c et d.

e. Par inspection des graphes, indiquer à quelle longueur d'onde les sections efficaces effectives sont égales, i.e., $\sigma_e = \sigma_a$.

f. Dans quelle région du spectre, $\sigma_e(k)$ est-elle surestimée avec la relation de McCumber ?

g. Dans quelle région du spectre, $\sigma_e(k)$ est-elle sous-estimée avec la relation de McCumber ?

Note : faire les quatre graphiques sur la même figure. Utiliser des couleurs et types de ligne différents pour bien différencier les courbes et indiquer la légende.

7. Refaire la question 6 cette fois avec $\Delta k = 50 \text{ cm}^{-1}$.

8. On donne les spectres de sections efficaces effective d'absorption et d'émission stimulée à la Fig. 4. On donne aussi la densité d'ions $N_{ion} = 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, de même que le temps de vie radiatif du niveau excité, $\tau_{rad} = 1.5 \text{ ms}$ et on suppose un système à deux niveaux, donc : $N_1 + N_2 = N$.

a) Quelle est la population de l'état excité N_2 minimale pour avoir du gain (i.e. un coefficient d'absorption négatif) à $k = 9800 \text{ cm}^{-1}$;

b) même question pour $k = 9960 \text{ cm}^{-1}$; (à cette valeur de k , $\sigma_a = \sigma_e$)

c) Vous utilisez une diode laser émettant à $k = 10100 \text{ cm}^{-1}$; quelle est la densité de puissance (I en W/m^2) minimale nécessaire pour avoir du gain, c.-à-d. un coefficient d'absorption négatif, à $k = 9800 \text{ cm}^{-1}$? Note: vous pouvez négliger l'émission stimulée à $k = 9800 \text{ cm}^{-1}$.

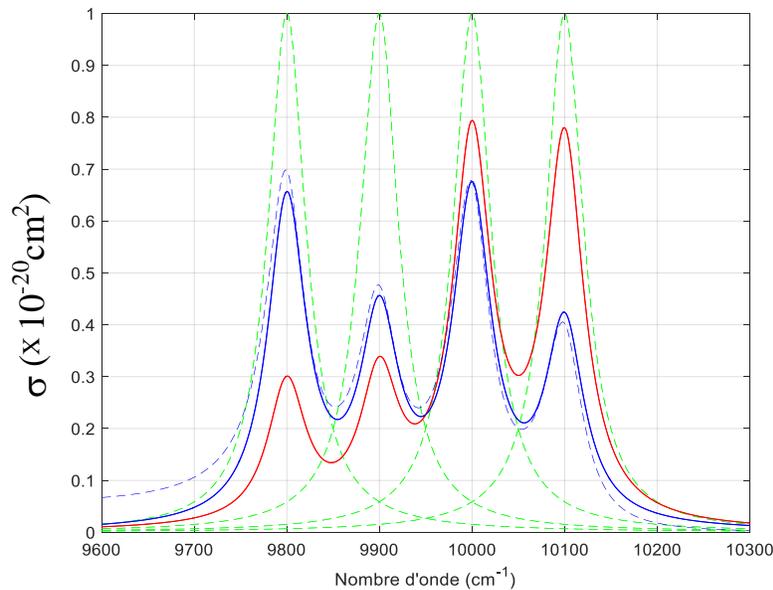


Fig. 4. Sections efficaces effectives d'absorption (en rouge foncé) et d'émission stimulée (en bleu foncé) en fonction de $1/\lambda$. Seules les courbes bleu et rouge en trait plein sont utiles pour cette question. Information additionnelle sur les autres courbes (non utiles pour cette question) : pour le calcul des sections efficaces, on a supposé qu'il y avait 2 sous-niveaux dans chacun des niveaux (1 et 2); les courbes en vert représentent les sections efficaces spectroscopiques pour les quatre combinaisons de niveaux; la courbe en bleu tireté représente le calcul de σ_e à partir de σ_a et l'équation (19).

Commentaires et références

¹ Quand le temps de vie excité est long, on parle parfois d'état *métastable* ; ceci est dû à ce que les transitions vers l'état fondamental sont pratiquement interdites pour des raisons de symétrie.

² La notion de fonction de partition est décrite dans la plupart des livres de thermodynamique statistique. Voir par exemple le chapitre 15 de J. P. Pérez, *Thermodynamique : fondements et applications*, 3^{ème} édition, Dunod-Masson Éd., 2001.

³ Voir D. E. McCumber, "Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra", *Phys. Rev.* 136, A954-A957 (1964) pour l'article original.

⁴ Plusieurs auteurs ont tenté de tester la validité de cette hypothèse pour plusieurs matrices et ions différents. Leurs conclusions est que certains matériaux s'y prêtent mieux que d'autres. Voir réf. [6], ainsi que R. S. Quimby, "Range of validity of McCumber theory in relating absorption and emission cross sections", *J. Appl. Phys.*, 92(1), 180-187, 2002 R. M. Martin et R. S. Quimby, "Experimental evidence of the McCumber theory relating emission and absorption for rare-earth glasses", *J. Opt. Soc. Am. B*, 23(9), 1770-1775, 2006.

⁵ Voir l'article suivant pour une démonstration éloquent de l'efficacité de la méthode consistant à combiner FL et le principe de McCumber : B. M. Walsh, N. P. Barnes et B. Di Bartolo, "Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to Tm³⁺ and Ho³⁺ ions in LiYF₄", *J. Appl. Phys.* **83(5)** 2772-2787, 1998.

⁶ M. Digonnet et al., "Fundamental limitations of the McCumber relation applied to Er-doped silica and other amorphous-host lasers", *IEEE J. Quantum Electronics*, **38(12)**, 1629-1637, 2002.