

Chapitre 9

La susceptibilité électronique¹

Objectifs spécifiques :

- 1) *Établir l'équation différentielle qui régit le mouvement d'un électron élastiquement lié soumis à un champ électrique oscillant, incluant un effet d'amortissement dû au rayonnement;*
- 2) *établir l'expression de la fréquence de résonance et la valeur du coefficient d'amortissement en fonction de la puissance irradiée dans le cadre du modèle de Lorentz;*
- 3) *connaissant la puissance irradiée par un dipôle, pouvoir déduire le temps de vie radiatif en fonction de la fréquence d'émission;*
- 4) *comprendre la notion de temps de cohérence, connaître son origine physique ainsi que son effet sur le comportement collectif d'un ensemble de centres luminescents;*
- 5) *en utilisant la notion de vecteur de Fresnel, pouvoir exprimer la susceptibilité complexe d'un dipôle en fonction de la fréquence dans le cadre du modèle de Lorentz;*
- 6) *connaître les règles de correspondance qui permettent de passer de la formule de la susceptibilité dans le modèle de Lorentz à celle utilisée dans le formalisme de la mécanique quantique;*
- 7) *pouvoir établir le lien entre la susceptibilité complexe et l'indice de réfraction complexe, et entre la susceptibilité et le coefficient d'absorption;*
- 8) *pouvoir établir la formule de Füchtbauer-Ladenburg à partir de l'expression de la susceptibilité complexe obtenue dans le cadre du modèle de Lorentz transposé en mécanique quantique;*
- 9) *pouvoir expliquer la présence d'un facteur trois d'écart entre ce que le modèle de Lorentz transposé à la mécanique quantique et la formule de Füchtbauer-Ladenburg donnent comme expression de la section efficace d'émission en fonction τ_{rad} et $g(\nu)$;*
- 10) *connaître et comprendre la notion de force d'oscillateur.*

Nous allons maintenant étudier plus en détails la réponse d'un atome soumis à un champ électromagnétique résonnant avec une transition entre deux niveaux électroniques. Ceci va nous permettre d'introduire la notion de susceptibilité électronique et de donner une interprétation plus claire de la fonction forme de raie $g(\nu)$ que nous avons introduite au chapitre 5. Nous allons d'abord utiliser un modèle classique de l'atome afin d'obtenir une expression de la susceptibilité électronique; nous verrons ensuite que l'on peut transposer directement ces résultats à la mécanique quantique. Sauf mention contraire, tous les calculs seront faits en supposant un indice de réfraction $n=1$, c.-à-d. une permittivité $\varepsilon = \varepsilon_0$.

9.1 Calcul du taux de relaxation d'un dipôle électronique classique (modèle de Lorentz)

On considère un électron soumis à la fois à l'attraction du noyau, à l'écrantage des autres électrons, et à un champ électromagnétique oscillant. Nous allons nous intéresser au champ électrique puisque, pour des vitesses non relativistes, ce dernier exerce une force plus importante sur un électron que le champ magnétique. On suppose que le champ électrique est polarisé linéairement dans la direction de l'axe des x . L'électron est assujéti à l'attraction du noyau par la force de Coulomb, qu'on modélise, dans le modèle de Lorentz, comme une force de rappel isotrope d'un ressort, Cf. Fig. 1 [2]. Soit $x(t)$ la composante selon x de la position en fonction du temps de l'électron par rapport à sa valeur au repos. Dans la suite, on utilisera la

notation $\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$ et $\ddot{x} \equiv \frac{d^2x}{dt^2}$. La deuxième loi de Newton, $\sum F_x = ma_x$, appliquée à l'électron s'écrit :

$$-kx - eE(t) = m\ddot{x}, \quad (1)$$

où $e=1.6 \times 10^{-19}$ C et $m= 9.1 \times 10^{-31}$ kg sont la charge élémentaire et la masse de l'électron, et k est la constante de rappel du ressort. L'équation (1) peut se réécrire sous la forme suivante:

$$\ddot{x} + \omega_a^2 x = -\frac{e}{m} E(t), \quad (2)$$

où

$$\omega_a = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3)$$

est la fréquence angulaire de résonance.

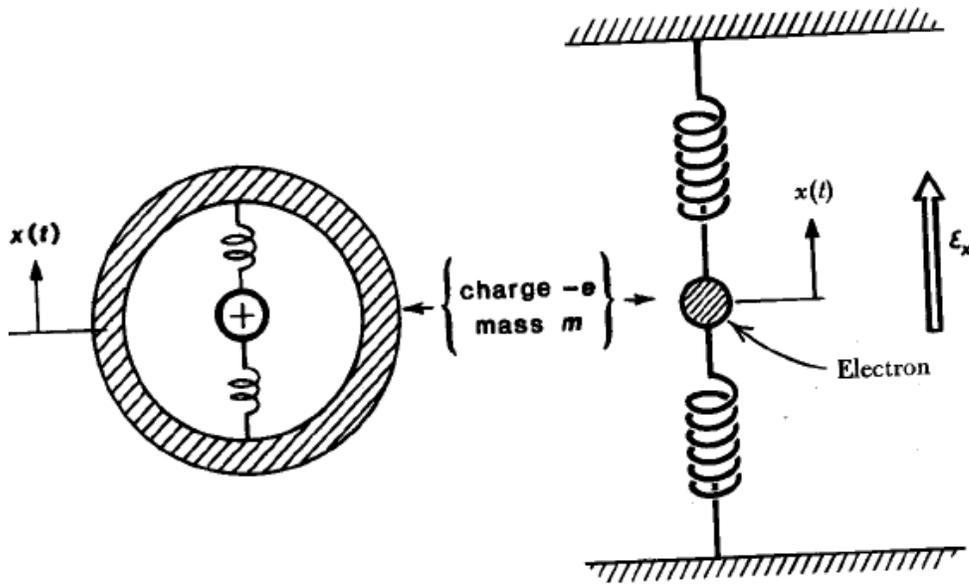


Fig. 1 Illustration du modèle classique de l'électron élastiquement lié de Lorentz [3].

Maintenant, nous allons prendre en considération le fait qu'un dipôle électrique classique oscillant doit s'amortir puisqu'un électron qui subit une accélération doit perdre de l'énergie en rayonnant [4]. On introduit alors, de façon empirique, un terme d'amortissement proportionnel à la vitesse contenant un coefficient d'amortissement γ en $[s^{-1}]$. Les équations (1) et (2) sont modifiées respectivement comme suit:

$$-kx - m\gamma\dot{x} - eE(t) = m\ddot{x} \quad (4)$$

et

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_a^2 x = -\frac{e}{m} E(t) \quad (5)$$

La position en fonction du temps de l'électron en l'absence de signal externe, c'est-à-dire après que l'on coupe le champ $E(t)$, est donnée par la solution homogène de l'équation (5):

$$x(t) = \text{Re} \left\{ x_0 \exp \left(-\frac{\gamma}{2} t - i(\omega_a' t + \varphi) \right) \right\}, \quad (6)$$

où

$$\omega_a' = \sqrt{\omega_a^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (7)$$

Dans la suite, on choisira l'origine du temps t tel que $\varphi = 0$. De plus, nous allons considérer l'oscillation du dipôle comme étant très faiblement amortie, de sorte que $\gamma \ll \omega_a$, et on aura alors : $\omega_a' \approx \omega_a$.

L'énergie mécanique, U , s'écrit comme la somme des énergies potentielle et cinétique:

$$U = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} mv^2. \quad (8)$$

En remplaçant (6) et sa dérivée, $v=dx/dt$, dans (8), on trouve :

$$U = \frac{1}{2} kx_0^2 \exp(-\gamma t). \quad (9)$$

Ainsi, le terme d'amortissement conduit, en l'absence d'excitation extérieure, à une décroissance exponentielle de l'énergie mécanique. Maintenant, la conservation de l'énergie nous permet d'attribuer la perte d'énergie mécanique de l'oscillateur au rayonnement électromagnétique. La puissance rayonnée P_r par le dipôle est l'opposé de la variation par unité de temps de l'énergie mécanique:

$$P_r = -\frac{dU}{dt} = \frac{1}{2} \gamma kx_0^2 \exp(-\gamma t). \quad (10)$$

L'inverse de γ est l'analogie classique de la durée de vie d'un niveau excité, τ_{rad} . On définira donc une constante de temps $\tau_{classique}$ comme suit :

$$\tau_{classique} \equiv 1/\gamma. \quad (11)$$

Ensuite, on définit le moment dipolaire électrique μ comme :

$$\mu(t) = -ex(t) \quad (12)$$

et l'amplitude d'oscillation du moment dipolaire, μ_0 , tel que :

$$\mu_0 = ex_{\max}, \quad (13)$$

où x_{\max} est l'amplitude d'oscillation du dipôle au temps t , donnée par :

$$x_{\max}(t) = x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (14)$$

En comparant (10), (11), (12) et (14), on peut alors écrire $\tau_{classique}$ comme suit :

$$\tau_{classique} = \frac{k\mu_0^2}{2e^2 P_r}. \quad (15)$$

Or, la théorie classique de l'électromagnétisme montre que la puissance totale irradiée dans le vide par un dipôle classique oscillant à la fréquence ω_a est donnée par [5]:

$$P_r = \frac{\omega_a^4 \mu_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}. \quad (16)$$

En insérant (16) dans (15) puis en exprimant la constante de rappel k en fonction de ω_a et m , on trouve :

$$\tau_{classique}^{-1} = \frac{e^2 \omega_a^2}{6\pi\epsilon_0 m c^3}. \quad (17)$$

Il est intéressant à ce stade de comparer ce résultat avec celui obtenu avec la mécanique quantique pour une transition dipolaire électrique. L'utilisation de la règle d'or de Fermi permet de calculer le taux d'émission spontanée entre un niveau excité (appelé le niveau 2) et un niveau plus bas (appelé le niveau 1) [6]:

$$A_{21} \equiv \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{\omega_{12}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \|\vec{\mu}\|^2, \quad (18)$$

où $\|\vec{\mu}\|^2 = \left\| \iiint \psi_1^*(\vec{r}) e\vec{r} \psi_2(\vec{r}) d^3\vec{r} \right\|^2$ et où ψ_1 et ψ_2 sont les fonctions d'onde associées aux niveaux bas et excité concernés par la transition [7]. Rappelons que A_{21} s'assimile à l'inverse d'un temps de vie. On y voit des ressemblances et des différences avec la formule classique sur lesquelles nous reviendrons à la section 9.4.

9.2 Comportement collectif d'un ensemble de dipôles : polarisation d'un milieu.

Nous allons maintenant considérer un ensemble de N dipôles électriques contenus dans un volume V . Soit μ_j la composante selon x du moment dipolaire du j -ième dipôle, qui peut être un atome neutre, un ion ou une molécule. La composante de la polarisation selon x , P , s'écrit comme le moment dipolaire total par unité de volume:

$$P = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \mu_j. \quad (19)$$

Dans la suite, étant donné que le moment dipolaire suit un mouvement oscillatoire, nous adoptons la notation complexe, où le moment dipolaire μ_j de chaque atome est décrit par un nombre complexe $\tilde{\mu}_j$, avec une grandeur et un déphasage. La quantité physique correspondante s'écrit:

$$\mu_j(t) = \text{Re} \left\{ \tilde{\mu}_j(t) \exp(-i\omega_a t) \right\}. \quad (20)$$

Dans l'équation (20), on a sorti le terme qui oscille à la fréquence de résonance ω_a , de telle sorte que $\tilde{\mu}_j(t)$ est l'amplitude d'oscillation du dipôle (c'est-à-dire l'enveloppe de l'oscillation), qui peut décroître à cause des pertes par rayonnement. Supposons maintenant que tous les dipôles sont parallèles et oscillent en phase à l'instant initial, i.e., $\forall j, \tilde{\mu}_j(t=0) = \tilde{\mu}_0(t=0)$. À ce moment-là, en l'absence d'excitation extérieure, la polarisation \tilde{P} décroîtra exponentiellement avec la constante $\gamma/2$, i.e.,

$$\tilde{P}(t) = \frac{N}{V} \tilde{\mu}_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{2} t\right). \quad (21)$$

Cependant, dans la plupart des cas réels, chaque dipôle va interagir avec son environnement. Par exemple, dans le cas d'un gaz d'atomes, le dipôle subira des collisions aléatoires élastiques qui vont modifier soudainement la phase sans changer l'amplitude du moment dipolaire; dans un langage plus quantique, on dira "sans provoquer de relaxation vers un niveau plus bas" [8]. Dans le cas d'un ion dans un solide, il s'agira plutôt d'interactions aléatoires et incohérentes avec des modes de vibration du réseau cristallin. Dans les deux cas, le résultat important est le suivant: il y a une perte de synchronisme dans la phase de l'oscillation des différents dipôles.

On définit le temps T comme l'intervalle de temps moyen entre deux collisions, qui correspond aussi à l'inverse du taux de collision. Ce temps T est souvent plus court que le temps de relaxation lié à l'émission spontanée $\tau_{classique} = \gamma^{-1}$. Par exemple, pour un ion dans un solide, on peut avoir $T = 10^{-12}$ s alors que τ_{rad} peut être de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-3} s. Pour un gaz, on peut modifier le taux de collision en changeant la pression; pour une pression suffisamment élevée, on peut avoir $T = 10^{-9}$ - 10^{-8} s $< \tau_{rad} = 10^{-7}$ - 10^{-5} s, alors que pour un gaz dilué et une raie aux courtes longueurs d'onde, tel que pour le laser hélium-néon, le temps de collision peut-être plus grand que le temps de vie. Le temps T s'appelle le temps de cohérence d'un dipôle ou d'un niveau excité.

Considérons le cas le plus fréquent, celui où le temps de vie du niveau excité est très grand par rapport au temps de cohérence, $\tau_{rad} \gg T$. Ainsi, si à $t=0$, ces N dipôles sont en phase, le nombre de dipôles $n(t)$ qui n'ont subi aucune collision et qui oscillent en phase va décroître exponentiellement et, au bout d'un temps t , leur nombre est donné par:

$$n(t) = N \exp(-t/T) \quad (22)$$

Les $N-n(t)$ dipôles restants ont une phase relative aléatoire et leur contribution moyenne à la polarisation du milieu est nulle, comme le montre la Fig. 2. On aura alors :

$$\tilde{P}(t) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{n(t)} \mu_j = \frac{n(t)}{V} \mu_0 \exp\left(-\frac{t}{2\tau_{classique}}\right) = \frac{N}{V} \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{1}{2\tau_{classique}} + \frac{1}{T}\right)t\right) \quad (23)$$

En résumé, en ce qui concerne le comportement collectif d'un ensemble de N dipôles, la décroissance de la polarisation est plus rapide que celle associée à chacun des dipôles pris séparément. Le comportement

collectif est tel que si on avait un taux de relaxation de la polarisation donné par $\frac{1}{2\tau_{classique}} + \frac{1}{T}$ plutôt que

par $\frac{1}{2\tau_{classique}}$. Le comportement des dipôles est illustré sous forme de vecteur de Fresnel à la Fig. 2 et en

fonction du temps à la Fig. 3.

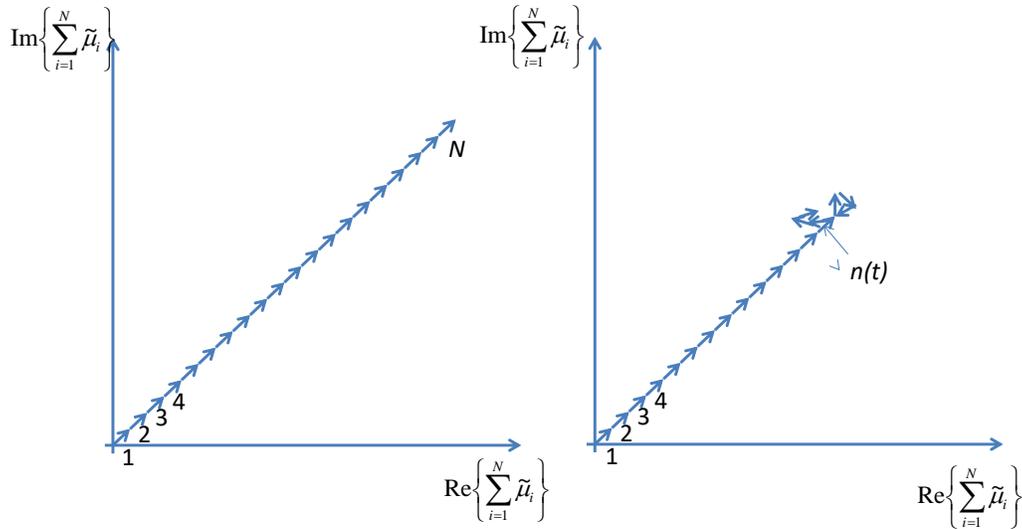


Fig. 2. Illustration dans le plan complexe du comportement du moment dipolaire total à deux instants différents. À gauche : on suppose qu’au départ, tous les N dipôles sont alignés. À droite : au bout d’un temps t , plus petit, mais du même ordre, que T , seule une fraction de ces dipôles oscille encore en phase à cause de la décohérence sur une échelle de temps T . La décroissance de chaque dipôle, indiquée par la longueur de la flèche, se fait en général à une échelle plus lente, i.e., $2\tau_{classique} \gg T$ et est donc omise sur la figure.

On a défini:
$$\tilde{\mu}_i = \mu_0 \exp\left(-\frac{t}{2\tau_{classique}} + i\varphi_i(t)\right).$$

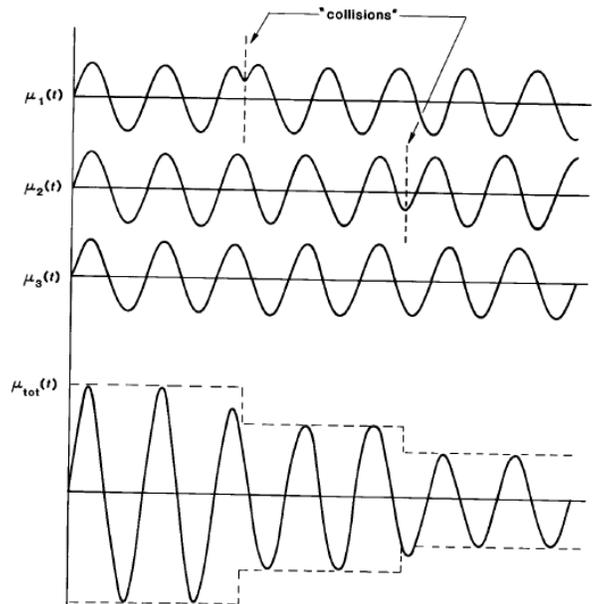


Fig. 3. Illustration de l’effet de la décohérence sur le moment dipolaire total associé à trois dipôles [9].

9.3 Comportement des dipôles soumis à un champ extérieur oscillatoire : la susceptibilité électronique.

Par analogie avec l'équation (5), l'équation différentielle qui va régir la polarisation d'un ensemble de N dipôles sera alors donnée par :

$$\ddot{P}(t) + \left(\frac{1}{\tau_{classique}} + \frac{2}{T} \right) \dot{P}(t) + \omega_a^2 P(t) = \frac{Ne^2}{m} E(t). \quad (24)$$

On suppose maintenant que les dipôles sont soumis à un champ électrique harmonique de fréquence angulaire ω dans l'équation (24). Noter que ω est une fréquence différente, et indépendante en général, de la fréquence de résonance ω_a . On cherche une solution en régime permanent de l'équation (24) pour P . De manière analogue aux autres vecteurs de Fresnel définis dans ce chapitre, on peut définir les champs complexes \tilde{E} et \tilde{P} comme suit:

$$E \equiv \text{Re} \left\{ \tilde{E} \exp(-i\omega t) \right\} \quad (25a)$$

et

$$P \equiv \text{Re} \left\{ \tilde{P} \exp(-i\omega t) \right\} \quad (25b)$$

On cherche des solutions en régime stationnaire. \tilde{P} est un vecteur de Fresnel qui ne dépend pas du temps en régime stationnaire. En remplaçant (25a) dans (24), on obtient une équation algébrique pour \tilde{P} :

$$-\omega^2 \tilde{P} - i\omega \left(\frac{1}{\tau_{classique}} + \frac{2}{T} \right) \tilde{P} + \omega_a^2 \tilde{P} = \frac{Ne^2}{m} \tilde{E} \quad (26)$$

On définit la susceptibilité complexe χ comme suit :

$$\tilde{P} = \varepsilon_0 \chi \tilde{E} \quad (27)$$

En insérant (26) dans (27), on trouve :

$$\chi = \frac{\tilde{P}}{\varepsilon_0 \tilde{E}} = \frac{Ne^2 / \varepsilon_0 m}{\omega_a^2 - \omega^2 - i\omega \left(\frac{1}{\tau_{classique}} + \frac{2}{T} \right)}. \quad (28)$$

Maintenant, on définit $\Delta\omega_a = \frac{1}{\tau_{classique}} + \frac{2}{T}$ et on suppose que : $\Delta\omega_a \ll \omega_a$; alors, la susceptibilité χ ne

prendra des valeurs appréciables que si ω est au voisinage de la résonance. On peut donc écrire :

$$\omega_a^2 - \omega^2 \cong 2\omega(\omega_a - \omega), \quad (29)$$

et alors :

$$\chi = \frac{Ne^2 / \varepsilon_0 m}{2\omega(\omega_a - \omega) - i\omega\Delta\omega_a} \quad (30)$$

On peut aussi écrire l'équation (30) sous la forme :

$$\chi = i\chi_0 \frac{1}{1 - i\Delta}, \quad (31)$$

où

$$\chi_0 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m \omega \Delta \omega_a} \quad (32)$$

et

$$\Delta = 2 \frac{\omega - \omega_a}{\Delta \omega_a}. \quad (33)$$

Ensuite, on peut réécrire l'équation (31) sous la forme:

$$\chi \equiv \chi' + i\chi'', \quad (34)$$

$$\text{où } \chi' = \frac{-\chi_0 \Delta}{1 + \Delta^2} \quad (35)$$

et

$$\chi'' = \frac{\chi_0}{1 + \Delta^2}. \quad (36)$$

Les quantités χ' et χ'' sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité complexe.

$\Delta\omega_a$ correspond à la largeur à mi-hauteur de la partie imaginaire de la susceptibilité complexe, alors que

χ_0 correspond à la valeur maximale de la partie imaginaire de la susceptibilité lorsque $\omega = \omega_a$. L'allure

des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité en fonction de la fréquence est illustrée à Fig. 4.

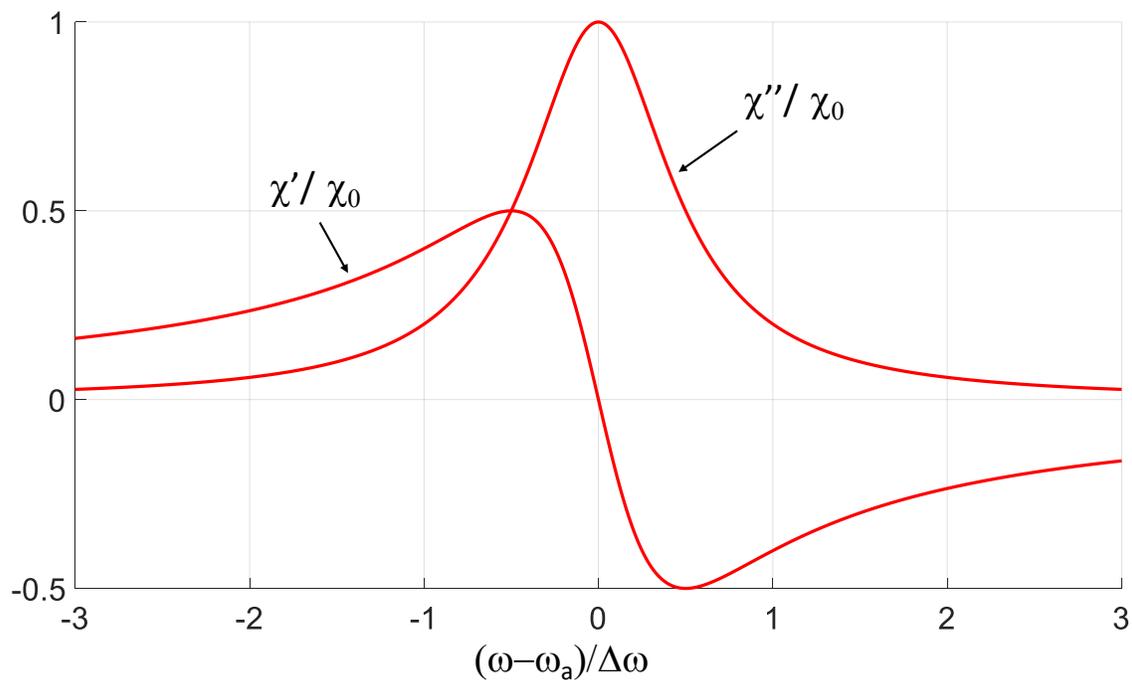


Fig. 4 Illustration des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité classique créé par un centre d'absorption en fonction de la fréquence angulaire.

9.4 Transposition des résultats classiques en mécanique quantique.

9.4.1 Expression quantique de la susceptibilité électronique

Jusqu'ici, tous les résultats ont été établis par des calculs de physique classique. Nous allons voir maintenant que, malgré sa naïveté apparente, le modèle de l'électron élastiquement lié permet d'obtenir facilement l'expression quantique correcte de la susceptibilité complexe; il suffit seulement de modifier et d'adapter légèrement les termes qui composent le résultat classique. Pour ce faire, nous allons exprimer la susceptibilité χ_0 en fonction de $\gamma = \tau_{classique}^{-1}$, qui est un taux de relaxation radiative.

La combinaison de (17) avec (32) et la relation $\omega_a = 2\pi c/\lambda$ donne :

$$\chi_0 = \frac{3N\lambda^3}{4\pi^2 \Delta\omega_a \tau_{classique}}, \quad (37)$$

où l'on a supposé que la transition est suffisamment étroite pour écrire : $\omega \cong \omega_a$. En remplaçant (37) dans (35-36), on obtient :

$$\chi' = -\frac{3N\lambda^3}{4\pi^2 \tau_{classique} \Delta\omega_a} \frac{2 \frac{\omega - \omega_a}{\Delta\omega_a}}{1 + \left(2 \frac{\omega - \omega_a}{\Delta\omega_a}\right)^2}, \quad (38)$$

et

$$\chi'' = \frac{3N\lambda^3}{4\pi^2 \tau_{classique} \Delta\omega_a} \frac{1}{1 + \left(2 \frac{\omega - \omega_a}{\Delta\omega_a}\right)^2} \quad (39)$$

Notons que les parties réelle et imaginaire de χ ne sont pas indépendantes; en effet, on peut montrer qu'elles sont reliées par des transformations dites de Kramers-Kronig [10]. Par ailleurs, on peut montrer

que la fonction forme de raie normalisée associée à cette expression de la partie imaginaire de la susceptibilité est donnée par

$$g_L(\nu = \omega / 2\pi) = \frac{4 / \Delta\omega_a}{1 + \left(2 \frac{\omega - \omega_a}{\Delta\omega_a}\right)^2}, \quad (40)$$

qui correspond à une distribution dite ‘‘Lorentzienne’’, d’où l’indice L dans g_L . On peut alors écrire :

$$\chi'' = \frac{3N\lambda^3}{16\pi^2\tau_{classique}} g_L(\nu) \quad (41)$$

Maintenant, nous donnons ci-dessous les substitutions que l’on doit faire dans l’équation (41) pour obtenir le résultat valide en mécanique quantique:

- 1) N est remplacé par $N_1 - N_2$, qui est la différence de populations entre les deux niveaux impliqués dans la transition, le niveau 1 étant le niveau bas de la transition.
- 2) ω_a est remplacé par ω_{12} qui est la fréquence angulaire de résonance, i.e., $E_2 - E_1 = \hbar\omega_{12}$ où $E_2 - E_1$ est la différence d’énergie entre les deux niveaux considérés.
- 3) $1/\tau_{classique}$ est remplacé par $1/\tau_{rad}$ où τ_{rad} est soit mesuré expérimentalement, soit calculé à l’aide de l’équation (18).
- 4) Il faut prendre en considération les propriétés tensorielles du tenseur de susceptibilité : en effet, le vecteur polarisation n’est pas nécessairement parallèle au champ électrique; nous allons voir dans la section 9.4.3 que ceci revient à remplacer le facteur 3 par un facteur qui varie de 1 à 3 selon la situation et que l’on note 3^* .
- 5) On remplace g_L par une forme de raie g qui est de forme quelconque mais normalisée, i.e.,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) d\nu = 1. \text{ Le spectre de } \chi''(\nu) \text{ n'est pas nécessairement de forme lorentzienne, contrairement}$$

à ce que l'équation (40) indique, Cf. Devoir 3. En effet, la forme lorentzienne s'applique à des raies isolées mais pas quand on considère un ensemble de raies qui se chevauchent partiellement (Cf. Fig.5). De plus, nous allons voir que la position des raies peut changer d'un atome à l'autre; le résultat net est une convolution des différents élargissements homogènes, que l'on nomme élargissement inhomogène. Ce dernier a parfois une forme proche de la distribution gaussienne [11].

Au final, on obtient le résultat quantique pour la partie imaginaire de la susceptibilité:

$$\chi'' = \frac{3 * \Delta N \lambda^3}{16\pi^2 \tau_{rad}} g(\nu). \quad (42)$$

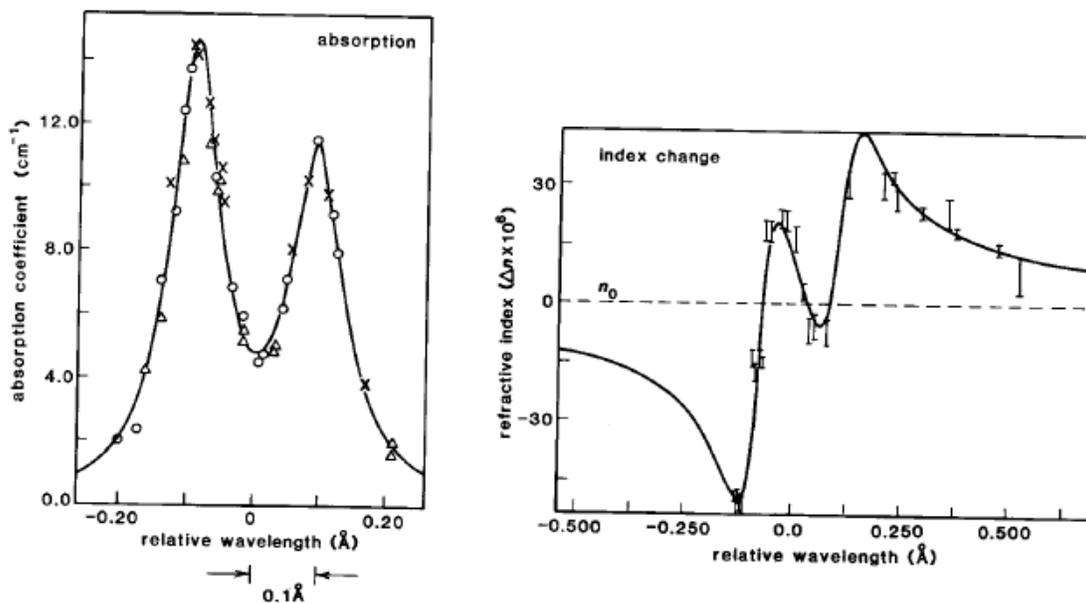


FIGURE 7.5

Measured absorption coefficient and index change for the ground-state absorption line in a ruby crystal at 95 K. (Adapted from B. L. Bean and J. R. Izatt, *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 832-839, July 1973.)

Fig. 5 Courbes d'absorption et de distribution de la partie réelle de l'indice de réfraction lorsque deux raies voisines du chrome Cr^{3+} se chevauchent [12].

9.4.2 La relation entre la susceptibilité et le coefficient d'absorption.

La partie imaginaire de la susceptibilité peut s'interpréter comme étant reliée à l'absorption. L'équation (42) montre qu'elle est négative si $N_1 > N_2$, i.e., si le coefficient d'absorption est positif. On peut faire le lien entre χ'' et α en trouvant la relation qui existe entre $\chi = \chi' + i\chi''$ et l'indice de réfraction complexe $n = n' + in''$. D'abord, on sait que le vecteur déplacement \vec{D} s'exprime comme:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} + \vec{P}_a, \quad (43)$$

où \vec{P}_a est la polarisation provenant uniquement de la transition atomique qui prendra part à l'émission laser et qui est prise en compte dans χ . La quantité ϵ_r est la permittivité relative du matériau, qui prend en compte toutes les contributions du matériau hôte à la permittivité sauf la transition prenant part à l'émission laser. En combinant (27) avec (43), on trouve :

$$n \equiv n' + in'' = \sqrt{\epsilon_r + \chi' + i\chi''} \quad (44)$$

Si l'on suppose que la susceptibilité atomique est très petite devant ϵ_r , alors on peut faire un développement limité au premier ordre:

$$n \equiv n' + in'' \cong \sqrt{\epsilon_r} \left(1 + \frac{\chi' + i\chi''}{2\epsilon_r} \right) \quad (45)$$

et identifier :

$$n' = \sqrt{\epsilon_r} \left(1 + \frac{\chi'}{2\epsilon_r} \right) \cong \sqrt{\epsilon_r}, \quad (46a)$$

car l'on suppose aussi que la partie réelle de l'indice n' est peu affectée par la résonance, i.e., $\frac{\chi'}{2\epsilon_r} \ll 1$,

et

$$n'' = \frac{\chi''}{2\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{\chi''}{2n'} \quad (46b)$$

Considérons maintenant une onde plane qui se propage dans la direction positive de l'axe des z . On aura :

$$\tilde{E} = \tilde{E}_0 \exp\left(i\left(\frac{2\pi n}{\lambda} z - \omega t\right)\right) \quad (47)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide. L'amplitude du champ E évolue avec la coordonnée z selon :

$$|E| = E_0 \left| \exp\left(i\frac{2\pi n}{\lambda} z\right) \right| = E_0 \left| \exp\left(i\frac{2\pi(n' + in'')}{\lambda} z\right) \right| = E_0 \exp\left(-\frac{2\pi n'' z}{\lambda}\right) \quad (48)$$

L'intensité de l'onde, qui est proportionnelle au carré du champ électrique, évolue alors selon l'expression :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi n'' z}{\lambda}\right) \quad (49)$$

En faisant l'identification avec la loi de Beer-Lambert,

$$I = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (6.13)$$

on trouve :

$$\alpha = \frac{4\pi n''}{\lambda} \quad (50)$$

Finalement, en combinant les équations (46b) et (50), on trouve:

$$\alpha = \frac{2\pi\chi''}{\lambda n'} \quad (51)$$

Grâce à la relation (51), on peut comparer l'expression de la susceptibilité, i.e., l'équation (42), avec l'équation de Füchtbauer-Ladenburg (6.19). Pour simplifier l'analyse, on suppose que $n'=1$, par exemple un gaz dilué. Dans le cas d'une seule raie d'émission, nous avons vu que le coefficient d'absorption α pouvait s'exprimer en fonction des sections efficaces spectroscopiques comme:

$$\alpha = \sigma_{12}(N_1 - N_2) \quad (6.11)$$

Alors, la combinaison de (51) avec $n'=1$ avec (6.11) et la comparaison avec l'équation (42) donne :

$$\sigma_{12} = \frac{3^* \lambda^2}{8\pi\tau_{rad}} g(\nu) \quad (52)$$

L'expression (52) est la même que la formule de Füchtbauer-Ladenburg (6.19) à condition que le facteur 3^* soit remplacé par 1. Nous allons voir à la prochaine section que ceci provient du caractère anisotrope d'une transition atomique en mécanique quantique, caractéristique qui n'a pas été prise correctement en compte dans le modèle de Lorentz.

9.4.3 Prise en compte du caractère anisotrope d'une transition atomique en mécanique quantique : élucidation du facteur 3^* .

Le modèle de l'électron élastiquement lié de Lorentz produit apparemment un facteur de trois en trop pour la section efficace par rapport à la relation de Füchtbauer-Ladenburg que nous avons établie au chapitre 6. La raison de cette différence tient à ce que toutes les transitions atomiques ont en réalité un caractère intrinsèquement anisotrope, c'est-à-dire que l'orientation du champ électrique par rapport à la fonction d'onde joue un rôle important dans la capacité de produire une transition et ainsi d'exciter un dipôle.

Une transition dipolaire électrique entre deux états peut avoir lieu à condition que la valeur moyenne du moment dipolaire électrique entre ceux-ci soit différente de zéro. À titre d'exemple, la distribution de la fonction d'onde de deux orbitales $1s$ et $2p_z$ (associée à $m_l=0$) est illustrée à Fig. 6. La fonction d'onde de l'orbitale s possède la symétrie sphérique (fonction paire) alors que l'orbitale p_z est impaire en z et paire en x et en y . Supposons qu'un champ électrique oscillatoire résonant avec la transition puisse induire une telle transition entre ces deux états. Alors, la fonction d'onde s'écrira (si on néglige la composante de spin) :

$$\Psi(\vec{r}, t) = c_1(t)\psi_{1s}(\vec{r})\exp\left(\frac{iE_1 t}{\hbar}\right) + c_2(t)\psi_{2p_z}(\vec{r})\exp\left(\frac{iE_2 t}{\hbar}\right) \quad (53)$$

Si on calcule le module au carré de la fonction d'onde Ψ , i.e., $\Psi^* \Psi$, en fonction du temps lorsque celle-ci est dans une superposition de ces deux états, on constate que le nuage électronique oscille dans la direction de l'axe des z , tel que montré à la Fig. 7. Ceci suggère que seule la composante d'un champ électrique orientée selon z peut exciter un tel dipôle. On peut voir en effet que seule la composante selon z du moment dipolaire électrique moyen sera non-nulle:

$$\left\langle \begin{matrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{matrix} \right\rangle = \left\langle \Psi \left| -e \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right| \Psi \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\text{Re} \left\{ c_1(t)^* c_2(t) \exp\left(-\frac{it}{\hbar}(E_2 - E_1)\right) \langle \psi_{1s}(\vec{r}) | -ez | \psi_{2p_z}(\vec{r}) \rangle \right\} \end{pmatrix} \quad (54)$$

Ainsi, seule la composante selon z d'un champ électrique oscillatoire peut donner lieu à une transition entre les deux niveaux $1s$ et $2p_z$. Les composantes selon x et y du champ électrique ne peuvent produire ni absorption ni émission stimulée entre ces deux états, et ce même si la fréquence de l'oscillation est en résonance avec la transition considérée. Or, le caractère anisotrope d'une transition dipolaire entre deux états a été complètement ignoré dans le modèle de l'électron élastiquement lié (modèle de Lorentz); quand on a transposé les résultats obtenus avec le modèle de Lorentz au cas de la mécanique quantique, on a implicitement supposé que l'orientation du champ électrique était optimisée pour qu'une transition dipolaire puisse avoir lieu entre deux états.

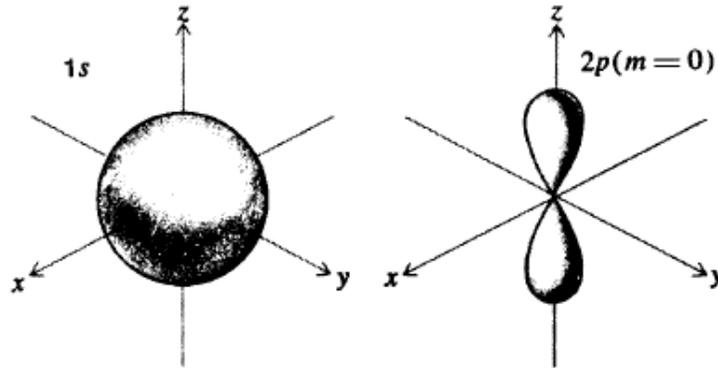


Fig. 6 Illustration d'une orbitale 1s et 2p_z. Notez que la fonction d'onde 2p est paire selon x et y mais impaire selon z puisque les deux lobes montrés sont en opposition de phase [13].

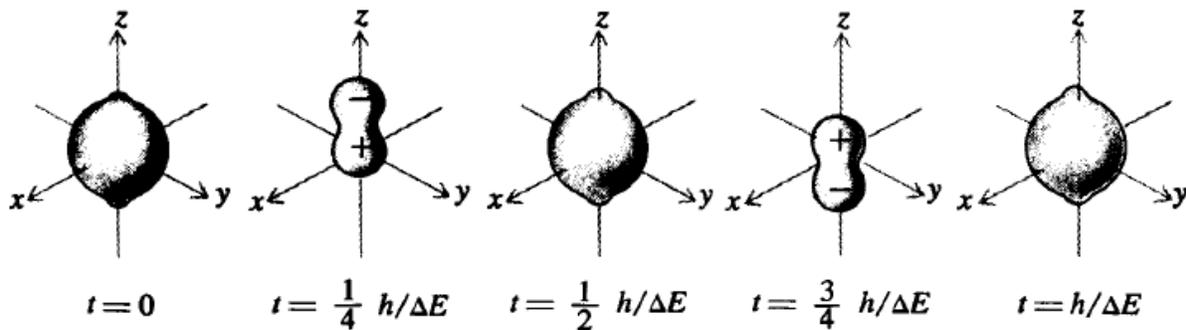


Fig. 7. Illustration de l'amplitude de la fonction d'onde (52) qui est une superposition cohérente d'états 1s et 2p_z. On voit que le nuage électronique oscille dans la direction de l'axe z. Classiquement, un tel dipôle ne pourrait être excité que par un champ oscillant orienté dans selon l'axe des z. D'un point de vue quantique, la règle de sélection de la transition 1s → 2p_z, exprimée par l'équation (53), est en accord avec cette image classique [14].

Si on veut prendre en considération ce caractère anisotrope, il faut utiliser un formalisme tensoriel pour décrire la susceptibilité. Dans le cas d'un alignement parfait du dipôle selon l'axe des x, on aura de (41):

$$\chi'' = \frac{3\Delta N \lambda^3}{16\pi^2 \tau_{rad}} g(\nu) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{55}$$

i.e., le dipôle ne peut être excité que par un champ orienté selon l'axe des x . Ceci est la situation implicitement supposée dans le modèle de Lorentz. Le fait de négliger le caractère tensoriel de la section efficace dans l'établissement de la formule de Füchtbauer-Ladenberg (6.19) revenait plutôt à considérer que les dipôles sont orientés de manière aléatoire. Dans ce cas, le tiers des dipôles sont en moyenne orientés selon chacun des axes et le tenseur de susceptibilité devient alors isotrope :

$$\chi'' = \frac{3\Delta N\lambda^3}{16\pi^2\tau_{rad}} g(\nu) \begin{pmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{pmatrix} = \frac{\Delta N\lambda^3}{16\pi^2\tau_{rad}} g(\nu) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (56)$$

Les équations (54) et (55) illustrent les deux cas extrêmes, où tous les dipôles sont orientés soit dans la même direction et soit de manière parfaitement aléatoire. Si les états sont dégénérés, alors la réponse peut alors être considérée comme isotrope, par exemple si on considère une transition impliquant les états $2p : 3$ orbitales mutuellement orthogonales dont la réponse globale moyenne est isotrope. Dans le cas d'un ensemble d'ions de terres rares placés aléatoirement dans un solide cristallin cubique, le tenseur de susceptibilité sera aussi isotrope parce qu'il n'y a pas de direction privilégiée pour un grand nombre d'ions. Cependant, dans le cas d'un cristal biréfringent (uniaxial ou biaxial), le tenseur de susceptibilité sera anisotrope et la section efficace d'un ion dépendra de la polarisation du champ électrique.

Le calcul de la section efficace d'émission à l'aide de la formule de Füchtbauer-Ladenburg est plus difficile à mettre en œuvre dans le cas d'un milieu anisotrope que pour le cas isotrope, en partie à cause de la difficulté de calculer la fonction forme de raie $g(\nu)$. Si on connaît les axes neutres (parfois appelés les axes propres du cristal), que l'on appellera (x, y, z) , alors on peut mesurer le tenseur de section efficace d'émission de la manière suivante [15]:

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_{rad} \int 1/3 (I_x(\nu) + I_y(\nu) + I_z(\nu))/h\nu d\nu} \begin{pmatrix} I_x(\nu)/h\nu & 0 & 0 \\ 0 & I_y(\nu)/h\nu & 0 \\ 0 & 0 & I_z(\nu)/h\nu \end{pmatrix}, \quad (57)$$

où I_x est l'intensité mesurée, par exemple en watts, lorsqu'on excite l'ion avec un rayonnement polarisé selon l'axe des x , etc. *Noter que le rayonnement émis par émission spontanée, I_x , n'est pas polarisé*

nécessairement selon l'axe des x . Par ailleurs, $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ est la longueur d'onde dans le cristal et non dans le

vide. La formule (57) devient identique à (6.19) lorsque l'ion répond de manière isotrope. La formule 6.19 se généralise pour le cas d'un matériau isotrope d'indice n par :

$$\sigma_e(\nu) = \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{c^2}{8\pi\nu^2 n^2} g(\nu). \quad (58)$$

9.4.4 Force d'oscillateur

Les équations (16) et (17) donnent respectivement les prédictions théoriques de taux de relaxation radiative d'un niveau dans le cadre du modèle de Lorentz et de la mécanique quantique :

$$\frac{1}{\tau_{classique}} = \frac{e^2 \omega_a^2}{6\pi\epsilon_0 mc^3}; \quad (17)$$

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{\omega_{12}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \left\| \iiint \psi_1^*(\vec{r}) e\vec{r} \psi_2(\vec{r}) d^3\vec{r} \right\|^2. \quad (18)$$

Notons tout de suite que c'est l'équation (18) qui donne le résultat juste. En effet, le résultat classique (17) ne prend pas en considération les règles de sélection, c.-à-d. le fait que des transitions puissent être interdites à cause de considérations de symétrie; il ne dépend que de la fréquence de l'oscillateur, par exemple, pour une longueur d'onde 1 μm , $\tau_{classique} = 45$ ns. En effet, l'inspection de l'équation (18) montre que si les fonctions d'ondes sont paires ou impaires par rapport à une coordonnée (ce qui va arriver si l'hamiltonien a la symétrie d'inversion), alors, à cause de la présence du terme impair ex ou ey ou ez dans l'intégrale, cette

dernière sera nulle entre fonctions ψ_1 et ψ_2 de même parité; la transition dipolaire sera interdite et le temps de vie associé sera très long par rapport au calcul classique [16]. Ainsi, on a presque toujours :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} \leq \frac{1}{\tau_{classique}}. \quad (59)$$

On définit la force d'oscillateur F par la fraction du taux de transition par rapport au résultat classique:

$$F = \frac{\tau_{classique}}{\tau_{rad}}. \quad (60)$$

Si F est très petit par rapport à un, alors on parle de transition "interdite". Pour la transition du Nd^{3+} placé dans une matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) depuis le niveau $^4\text{F}_{3/2}$ responsable de l'émission autour de $1 \mu\text{m}$, on a $\tau_{rad}=230 \mu\text{s}$, qui est environ dix mille fois plus grand que le résultat classique, i.e., $F \approx 10^{-4}$. Ce sont les transition avec une faible force d'oscillateur qui ont un long temps de vie et qui se prêtent le mieux à une inversion de population.

9.5 Conclusions

En résumé, le modèle de Lorentz de l'électron élastiquement lié incluant un amortissement a permis d'exprimer une constante de temps $\tau_{classique}$ en fonction de la puissance irradiée. La comparaison avec l'expression théorique de la puissance irradiée par un dipôle électrique classique oscillant a permis d'exprimer $\tau_{classique}$ en fonction de caractéristiques intrinsèques du dipôle :

$$\tau_{classique}^{-1} = \frac{e^2 \omega_a^2}{6\pi \epsilon_0 m c^3}. \quad (17)$$

Le comportement collectif d'un ensemble de dipôles est décrit par la polarisation P :

$$P = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \mu_j . \quad (19)$$

Il diffère de celui d'un seul atome à cause des phénomènes de décohérence qui altèrent le synchronisme de l'oscillation des différents dipôles. On est amené à définir une constante de temps T , qui est le temps de cohérence, souvent très court par rapport au temps de vie radiatif des niveaux excités.

Ensuite, la réponse collective de cet ensemble d'ions à un champ électrique oscillant est décrite par la susceptibilité électrique complexe χ telle que:

$$\tilde{P} = \epsilon_0 \chi \tilde{E} \quad (27)$$

Cette susceptibilité dans le modèle de Lorentz contient une partie réelle et une partie imaginaire associée respectivement à la dispersion et à l'absorption de l'atome. Lorsque le temps de décohérence, T , est court par rapport au temps de vie des niveaux, c'est T qui détermine la largeur de la réponse atomique décrite par χ' et $\chi''(\omega)$.

La transposition des résultats classiques au cas, plus réaliste, de la mécanique quantique se fait très simplement au moyen de quelques substitutions (Cf. section 9.4.1). Le résultat pour la partie imaginaire de la susceptibilité est :

$$\chi'' = \frac{3 * \Delta N \lambda^3}{16 \pi^2 \tau_{rad}} g(\nu) . \quad (42)$$

Le lien existant entre χ'' et le coefficient d'absorption α :

$$\alpha = \frac{2\pi\chi''}{\lambda n'} \quad (51)$$

permet de retrouver la formule:

$$\sigma_{12} = \frac{3^* \lambda^2}{8\pi\tau_{rad}} g(\nu), \quad (52)$$

qui ne diffère de la formule de Füchtbauer-Ladenburg que par le terme 3^* . Celui-ci est attribuable au fait qu'une transition atomique en mécanique quantique est intrinsèquement anisotrope, ce qu'ignore la théorie de Lorentz. Rappelons que la largeur de la fonction $g(\nu)$ est déterminée par les interactions des atomes avec leur environnement qui créent une décohérence des fonctions d'onde.

Finalement, la notion de force d'oscillateur F a été introduite dans le contexte d'une transition dipolaire électrique. Elle est définie par le rapport entre le taux de transition réel, calculé au moyen d'éléments de matrice en mécanique quantique qui, dans le cas de la transition dipolaire électrique s'écrit:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{\omega_{12}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \left\| \iiint \psi_1^*(\vec{r}) e\vec{r} \psi_2(\vec{r}) d^3\vec{r} \right\|^2. \quad (18)$$

et le taux de transition classique (éq. 17):

$$F = \frac{\tau_{classique}}{\tau_{rad}}. \quad (60)$$

Ce nombre indique à quel point une transition est permise par les règles de sélection liées à la symétrie des fonctions d'onde. Les transitions qui ont un long temps de vie ont une force d'oscillateur faible et vice versa.

Questions

1. En vous servant du théorème de Gauss et les effets d'écrantage d'un électron par les autres électrons, justifier la dépendance linéaire de la force exercée sur un électron similaire à la force de rappel d'un ressort, telle qu'utilisée par Lorentz.

2. Quelles sont les unités de γ ?

3. Démontrer les résultats (6) et (7).
4. Démontrer le résultat (10).
5. Démontrer le résultat (15).
6. En exprimant la puissance rayonnée P_r en fonction A_{21} et de l'énergie d'un photon, puis en remplaçant A_{21} par son expression quantique (18), montrer que P_r prend une forme très similaire à la forme classique (16).
7. À partir de l'équation (5), retrouver l'équation (24) pour le cas où $T \gg \gamma^{-1}$.
8. Vérifier le calcul qui permet de passer de (30) à (31-33).
9. Démontrer le résultat (37).
10. Montrer que la fonction $g_L(v)$ telle que définie à l'équation (40) est normalisée.
11. Retrouver l'équation (51) à partir des équations qui la précèdent.
12. Pourquoi les quantités I_x , I_y , et I_z dans l'équation (57) sont divisés par $h\nu$?
13. Dans le cas d'un milieu d'indice n , montrer que $\frac{1}{\tau_{classique}}$ est proportionnel à n . Indice : établir une correspondance pour la vitesse de la lumière et la permittivité qui ne sont plus celles du vide.
14. Calculer la section efficace d'un dipôle oscillant en fonction de la fréquence et identifier les régimes de Rayleigh, résonant, et de Compton.
15. (Difficile). Réaction de rayonnement. À partir de l'équation de Larmor, qui donne la puissance radiative comme étant proportionnelle à l'accélération au carré, a^2 , démontrer, par analogie avec la notion de travail, que le terme d'amortissement dans l'équation différentielle qui régit le mouvement du dipôle est en fait proportionnel à da/dt . Indice : supposer un mouvement quasi-périodique et intégrer par partie sur un cycle.

Références et commentaires

¹ La référence principale du chapitre est A. E. Siegman, *Lasers*, chapitres 2 et 3.

² Voir la question 1 pour une justification d'une force de rappel linéaire.

³ Figure tirée de A. E. Siegman, *Lasers*, p. 82.

⁴ Voir J.-P. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger, *Électromagnétisme Fondements et applications* 3^{ème} Édition Masson, 1997, chapitre 20 pour la théorie classique du rayonnement d'un dipôle électrique.

⁵ Voir par exemple J.-P. Pérez et al, "Électromagnétisme : fondements et applications", 3^{ème} éd., p. 373, 1997, Masson.

⁶ Voir C. Delsart, "Lasers et optique non linéaire", Ellipse 2008, p.95.

⁷ Il est intéressant de noter qu'en exprimant la puissance rayonnée P_r en fonction A_{21} et de l'énergie d'un photon, puis en remplaçant A_{21} par son expression quantique (18), on peut montrer que P_r prend une forme très similaire à la forme classique (16), à une constante près (Cf. question 6).

⁸ Comment une collision peut-elle causer un déphasage dans l'oscillation du dipôle? Lorsque deux atomes sont suffisamment proches l'un de l'autre, il apparaît entre eux une interaction qui se traduit par un déplacement des niveaux d'énergie; pendant la durée de la collision, qui est très brève, la fréquence d'oscillation ω_a devient $\omega_a + \Delta\omega$ et un déphasage supplémentaire apparaît. Ainsi, à une échelle de temps de l'ordre de $\tau_{classique} = \gamma^{-1}$, qui est longue par rapport au temps de collision, la variation de phase accumulée pendant la collision apparaît comme un saut de phase aléatoire.

⁹ Figure tirée de *Lasers*, Siegman, p. 91.

¹⁰ C'est le principe de causalité qui est à la base de ces transformations. Voir G. Arfken, *Mathematical methods for physicists*, 3rd Edition, Academic Press, 1985, section 7.3 du chapitre 7 pour une démonstration des transformations de Kramers-Kronig à l'aide du calcul des résidus dans le plan complexe.

¹¹ C'est le cas d'un milieu gazeux où l'effet Doppler joue le rôle principal dans la largeur spectrale d'un ensemble d'atomes ayant une distribution de vitesse donnée par la loi de Maxwell-Boltzman. Le laser hélium-néon est un exemple connu d'un tel milieu.

¹² Figure tirée de A. E. Siegman, *Lasers*, p.274.

¹³ Figure tirée de A. E. Siegman, *Lasers*, p.139.

¹⁴ Figure tirée de A. E. Siegman, *Lasers*, p.140.

¹⁵ P. F. Moulton, 'Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃', J. Opt. Soc. Am. B, **3(1)**, 125-133, 1986.

¹⁶ En fait, dans le cas d'une transition interdite, le temps de vie sera déterminé par les parties dipolaires magnétiques, ou quadrupolaires, etc., de l'hamiltonien d'interaction.