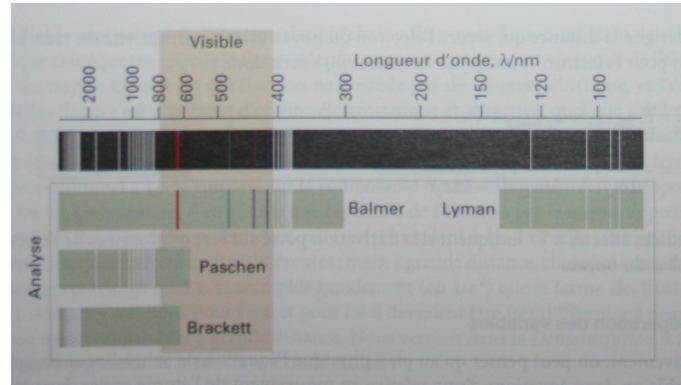


EP19 - Transferts quantiques d'énergie

Introduction

Vers la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e, plusieurs résultats expérimentaux inexplicables par la mécanique classique imposent progressivement la mise en place d'une nouvelle théorie : la mécanique quantique.

Par exemple, l'étude des spectres atomiques révèle que l'émission a lieu à de fréquences de valeurs discrètes limitées.



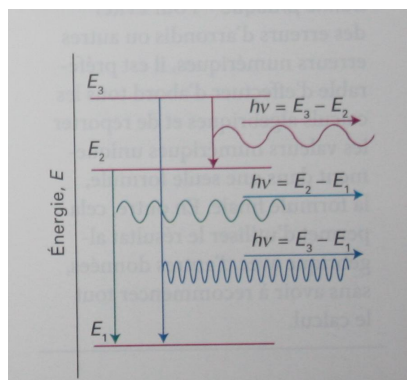
Pour l'atome d'hydrogène, Rydberg remarque que les longueurs d'ondes correspondantes suivent l'équation [1] :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Il en découle que le spectre peut s'interpréter comme l'existence de transitions entre deux niveaux d'énergie dans l'atome dont la différence d'énergie vaut :

$$\Delta E = h\nu$$

et comme l'émission n'a lieu qu'à des valeurs particulières, seuls certains niveaux d'énergie sont permis dans l'atome. **L'énergie est quantifiée.** Cette notion sera reprise dans la partie pédagogique de l'exposé où l'on verra comment l'introduire en classe de première S de lycée.



Cette quantification n'a lieu que lorsque l'électron est lié au noyau et la mécanique quantique permet de l'interpréter. L'électron ayant des propriétés ondulatoire, le fait d'être lié au noyau le confine dans un espace restreint et donc sa fréquence (donc son énergie ne peut prendre que certaines valeurs), de la même façon qu'on onde sonore dans une cavité ne peut prendre que certaines longueurs d'onde.

De la même façon, pour résoudre le problème de la catastrophe ultra-violette de l'étude du rayonnement du corps noir, Max Planck va supposer que chaque oscillateur électromagnétique ne peut prendre que

certaines valeurs discrètes d'énergie. Pour un oscillateur électromagnétique de fréquence ν , son énergie ne peut être qu'un multiple entier de $h\nu$ [1] :

$$E = nh\nu$$

Cette relation suggère qu'une radiation électromagnétique peut être considérée comme étant constituée de n particules (les photons) ayant chacune une énergie $h\nu$. C'est par cette considération qu'Einstein a pu expliquer l'effet photoélectrique [1]. Par la suite, Bohr utilisera ces idées pour expliquer la structure en couche des électrons dans l'atome.

Une application importante des transferts d'énergie quantique est la spectroscopie : l'étude de la lumière absorbée ou émise par la matière renseigne sur sa structure électronique et ainsi sur certaines de ses propriétés physiques.

Une autre application qui fera l'objet de la partie pos-bac est le laser.

Partie post-bac : le laser

Prérequis :

- quantification de l'énergie (intro) ;
- bilan d'énergie.

Le mot laser signifie « *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* » (amplification de la lumière par émission stimulée de radiations).

Interaction lumière-matière

On considère un atome possédant deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 tels que $E_2 - E_1 = h\nu_0$.

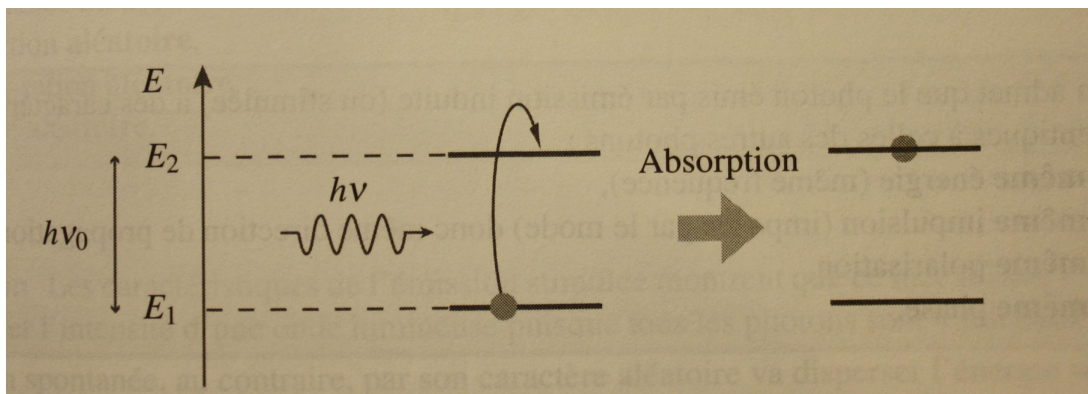
Seules les radiations de fréquences voisines de ν_0 ont une probabilité non nulle d'interagir avec le système. Dans son modèle des probabilités de transition, Einstein identifie trois contributions aux transitions entre états dans un atome [2].

Absorption stimulée

Si le système est initialement dans le niveau d'énergie le plus bas, il peut passer dans le niveau d'énergie plus haut en absorbant un photon dont l'énergie est proche de celle qui sépare les deux niveaux. La vitesse de transition dépend de la population N_1 du niveau et de la densité spectrale d'énergie ρ_ν :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho_\nu(\nu_0)N_1$$

où B_{12} est le **coefficient d'Einstein pour l'absorption stimulée**.

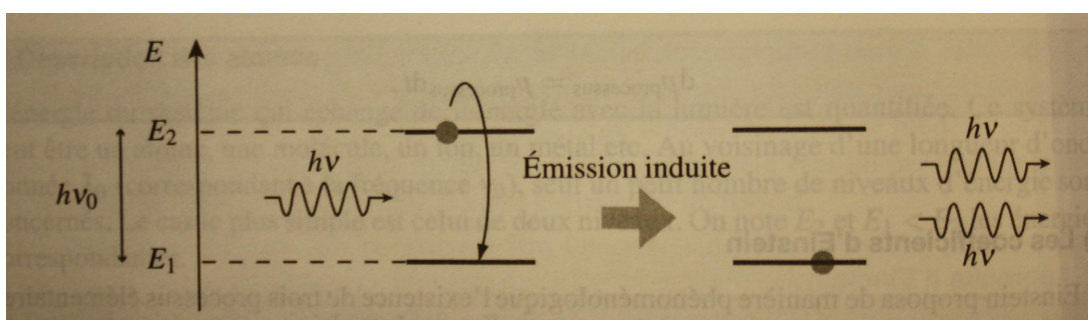


Émission stimulée

Si le système est initialement dans le niveau d'énergie le plus haut, il peut passer dans le niveau d'énergie plus bas en absorbant un photon dont l'énergie est proche de celle qui sépare les deux niveaux. La vitesse de transition dépend de la population N_2 du niveau et de la densité spectrale d'énergie ρ_ν :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho_\nu(\nu_0)N_2$$

où B_{21} est le **coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée**.



Le photon émis par émission stimulée a des caractéristiques identiques à celui qui a induit la transition :

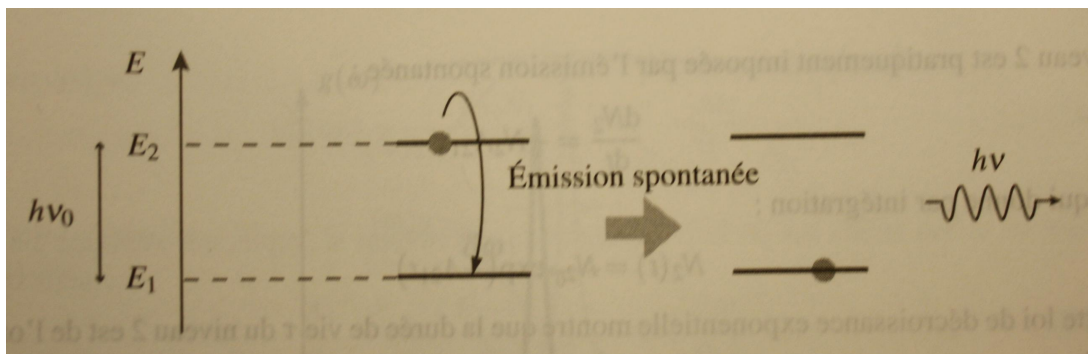
- même énergie (fréquence) ;
- même impulsion (même direction) ;
- même phase ;
- même polarisation.

Émission spontanée

Si le système est initialement dans le niveau d'énergie le plus haut, il peut aussi passer spontanément dans le niveau d'énergie plus bas. La vitesse de transition dépend de la population N_2 du niveau mais ne dépend pas de la densité spectrale d'énergie ρ_ν . La vitesse de transition depuis le niveau 2 devient :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho_\nu(\nu_0)N_2 - A_{21}N_2$$

où A_{21} est le **coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée**.



En se plaçant en régime permanent et en utilisation l'équation de population de Boltzmann, on peut retrouver le lien entre les coefficient d'Einstein par comparaison avec l'équation de la distribution des densités spectrales d'énergie de Planck.

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{et} \quad A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$$

Remarque : si la fréquence est grande, l'émission spontanée sera majoritaire ($\sim \nu^3$) ce qui est le cas dans le domaine optique mais si la fréquence est petite, l'émission stimulée domine, ce qui est le cas dans le domaine des ondes hertziennes.

Effet laser

Le principe du laser est de se servir de l'émission stimulée pour amplifier une radiation.

On place le milieu actif dans une cavité (espace fermé par deux miroirs réfléchissant la lumière de l'un vers l'autre) qui va imposer que les radiations aient une longueur d'onde qui satisfasse la relation :

$$\lambda \frac{n}{2} = L$$

Une radiation incidente va produire l'émission d'une nouvelle radiation de mêmes caractéristiques qui elle-même va stimuler l'émission d'une autre radiation, etc. et cela pour plusieurs aller-retours dans la cavité.

Les photons vont ainsi être fortement amplifiés si leur longueur d'onde correspond à un mode résonnant de la cavité et à l'énergie d'une transition. Le rayonnement laser présente alors des caractéristiques particulières :

Pour que l'amplification fonctionne, il faut qu'un certain nombre de conditions soient réunies, c'est ce qu'on va déterminer en faisant un bilan d'énergie du champ électromagnétique.

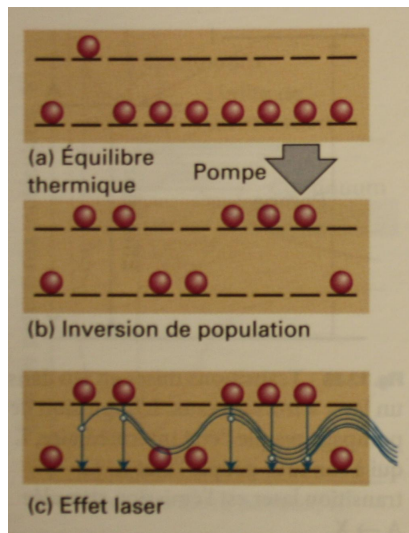
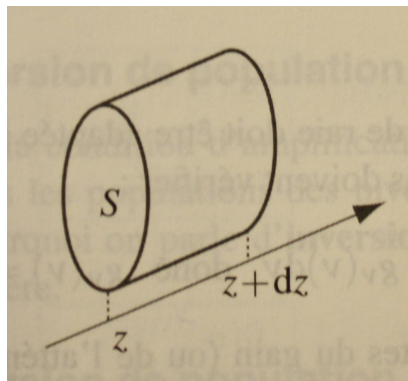


Tableau 13.3 Caractéristiques du rayonnement laser et applications en chimie

Caractéristique	Avantage	Application
Puissance élevée	Processus multiphotoniques Faible bruit du détecteur Intensité de diffusion élevée	Spectroscopie Sensibilité améliorée Spectroscopie Raman (chapitre 12)
Monochromatique	Haute résolution Sélection des états	Spectroscopie Études photochimiques (chapitre 21) Dynamique des réactions d'état à état (chapitre 22)
Faisceau collimaté	Longs trajets optiques Diffusion observable dans la direction du faisceau	Sensibilité améliorée Spectroscopie Raman (chapitre 12)
Cohérent	Interférences entre faisceaux séparés	DRASC (CARS) (chapitre 12)
Impulsionnel	Contrôle précis du moment et de la durée de l'excitation	Réactions rapides (chapitres 21 et 22) Relaxation (chapitre 21) Transfert d'énergie (chapitre 21)

Condition d'amplification

On effectue le bilan d'énergie sur un volume élémentaire [2] :



La variation d'énergie du champ est égale à l'énergie entrante, moins l'énergie sortante, plus l'énergie émise, moins l'énergie absorbée moins l'énergie perdue :

$$\frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} S dz dt = \Pi(z,t) S dt - \Pi(z+dz,t) S dt + \pi_{\text{émis}}(z,t) S dz dt - \pi_{\text{abs}}(z,t) S dz dt - \pi_{\text{perte}}(z,t) S dz dt$$

Au premier ordre en dz et en simplifiant par $S dz dt$, on trouve :

$$\frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial \Pi(z,t)}{\partial z} = \pi_{\text{émis}}(z,t) - \pi_{\text{abs}}(z,t) - \pi_{\text{perte}}(z,t)$$

On suppose que la vitesse de propagation de l'énergie est égale à c (milieu dilué) donc $\Pi = c\rho$. De plus, on inclut l'émission spontanée dans les pertes et on considère que $B_{21} = B_{12} = B$ d'où :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Pi(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial \Pi(z,t)}{\partial z} = \left((N_2 - N_1) B \frac{h\nu}{2\pi c} g(\nu) \right) \Pi - \pi_{\text{perte}}(z,t)$$

$$= \gamma(\nu) \Pi - \pi_{\text{perte}}(z,t)$$

où on introduit $\gamma(\nu)$: le **gain par unité de longueur**.

Si on se place en régime permanent et en négligeant les pertes, on obtient :

$$\frac{\partial \Pi(z,t)}{\partial z} = \gamma(\nu) \Pi$$

soit :

$$\Pi(z) = \Pi(0) \exp(\gamma(\nu)z)$$

Pour qu'il y ait amplification, $\gamma(\nu)$ doit être positif donc $N_2 > N_1$, or d'après la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

à l'équilibre thermique et donc $N_2 < N_1$ (car $E_2 > E_1$).

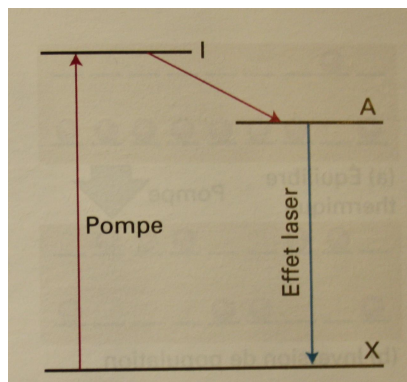
Il est donc nécessaire d'**inverser les populations**.

Inversion de population

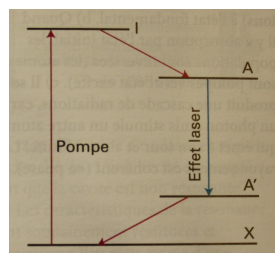
L'inversion de population se fait par **pompage**.

Il existe diverses manières de réaliser le pompage mais l'idée générale est d'exciter un état intermédiaire I qui va céder une partie de son énergie de façon non radiative vers un état excité A puis la transition laser aura lieu lors du retour de A vers X .

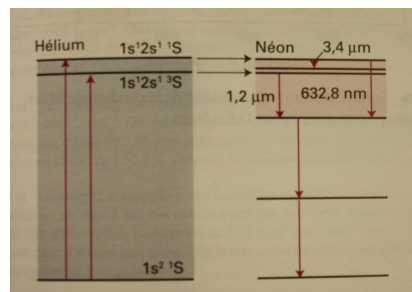
La transition $I \leftarrow X$ se fait par l'intermédiaire d'une décharge électrique ou avec un autre laser mais l'inconvénient est qu'il est difficile d'inverser les populations étant donné le nombre important d'atomes ou molécules dans l'état fondamental.



Pour améliorer l'inversion de population, on peut passer par un quatrième état non peuplé initialement.



Autre exemple : le laser hélium-néon.



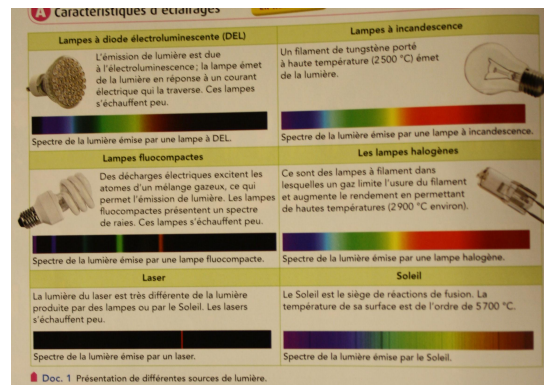
Partie pédagogique : Interprétation d'un spectre d'émission

Les transferts quantiques d'énergie vont être abordés pour la première fois en classe de première S du lycée dans la partie « sources de lumières colorées ».

L'objectif sera d'une part d'introduire la quantification des niveaux d'énergie de la matière et le modèle corpusculaire de la lumière. Puis, d'autre part d'exploiter un diagramme d'énergie pour interpréter les échanges d'énergie entre la matière et la lumière.

La séquence se décompose en deux parties : une activité documentaire de découverte et une activité plus pratique d'exploitation de diagrammes d'énergie. L'ensemble tient sur une séquence d'une heure et demi.

En introduction de la séquence, on rappelle les différents spectres que les élèves ont rencontré en seconde et parfois au collège. Les spectres d'émission de lampe à incandescence pour introduire la partie sur la loi de Wien qui peut être traitée avant les transferts quantiques.



Les spectres d'émission de raies d'émission (ou d'absorption) vont servir à introduire l'activité qui suit. Normalement les élèves ont vu que les raies étaient caractéristiques des atomes qui constituent la source lumineuse (ou du gaz qui absorbe la lumière qui le traverse).

On leur propose d'expliquer en quoi ces raies sont caractéristiques de la matière.

Le photon

L'activité [3] de départ a pour but d'introduire le caractère corpusculaire de la lumière à travers une activité documentaire et d'associer au photon une énergie liée à la fréquence de la radiation correspondante.

Les questions de l'activité ne posent pas de problèmes particuliers en soi.

L'intérêt en plus d'introduire historiquement les concepts qui vont nous être utiles et de relier de nombreuses notions que les élèves ont déjà rencontré ou ont entendu parlé.

Par exemple :

- relation entre λ et ν ;
- relation entre λ ou ν et énergie ;
- lien entre couleur, fréquence énergie ;
- onde électromagnétique et photon.

Il sera donc important de revenir sur ses différents points lors de la correction. Il est fréquent que certains élèves répondent correctement aux questions de l'activité sans réellement comprendre les concepts mis en évidence, notamment la dualité onde-corpuscule (conclusion).

Un point sur lequel il faudra insister aussi : la manipulation des relations permettant de passer de la longueur d'onde à la fréquence et inversement.

Modèle de Bohr

La deuxième partie de l'activité consiste à construire le diagramme d'énergie d'un atome puis de le relier aux interactions avec les photons.

Selon le niveau d'abstraction dont sont capables ou pas les élèves, différentes approches sont possibles :

- une approche directe [4] ;
- une approche plus pratique [3] où l'élève va construire lui-même le diagramme à l'échelle.

Dans le cas de la deuxième approche, la construction en soi du diagramme ne pose pas trop de difficulté mais là aussi il faudra apporter des précisions lors de la correction car les élèves construisent souvent le diagramme mécaniquement sans vraiment comprendre ce qu'il représente. Il faudra ainsi préciser certains points :

- l'unité d'énergie (eV) ;
- le signe des énergies ;
- le lien entre l'énergie et les électrons.

Spectre de raies du mercure

La dernière activité va permettre de faire le lien entre le spectre et le diagramme d'énergie.

Le texte explique le principe de l'émission selon le modèle de Bohr. On peut présenter l'animation qui montre l'acquisition du spectre.

La difficulté de cette partie est la même que celle qu'on rencontre dans la plupart des calculs. Les élèves doivent faire attention aux unités lors des conversions des longueurs d'onde en fréquence, puis des joules en eV...

Comme pour les deux activités précédentes, si les élèves ont fait leurs calculs correctement, ils n'ont pas de mal à associer les énergies des photons aux différences d'énergie des états de l'atome mais pour donner du sens au résultat, il faut reprendre l'explication avec les élèves en leur détaillant le mécanisme sur un exemple.

Exercices

La séquence se poursuivra par la mise au propre des résultats importants dans le cours et par des exercices d'application.

Un exercice type pourra éventuellement servir d'évaluation notée ou pas qui permettra de mettre en place une éventuelle remédiation...

Bibliographie

- [1] P.W. Atkins et J. de Paula, *Chimie Physique*, 4 édition (De Boeck, 2013).
- [2] M.N. Sanz, *Physique : tout-en-un : PC-PC** (Dunod, Malakoff, 2016).
- [3] X. Bataille, *Physique chimie 1re S : programme 2011* (Belin, Paris, 2011).
- [4] T. Dulaurans, *Physique chimie 1re S* (Hachette éducation, Paris, 2011).

Commentaires

- Clarifier l'introduction (notamment sur les photons).
 - Virer le « stimulée » pour l'absorption.
 - Insister sur le fait que le photon émis par émission stimulée a la même phase que celui qui induit la transition. C'est ce qui permet d'obtenir des interférences constructives (sinon la moyenne serait nulle).
 - Simplifier le bilan d'énergie dès le départ plutôt que de traîner des termes qui seront simplifiés à la fin.
- La partie post-bac devrait davantage se focaliser sur l'aspect quantification de l'énergie : par exemple traiter une particule dans un puit de potentiel et montrer que cela justifie la quantification de l'énergie. On peut l'introduire sur un calcul rapide avec la longueur de de Broglie, puis le faire avec l'équation de Schrödinger.

Pour la partie pédagogique, se limiter à l'étude de spectres, éventuellement parler du laser pour faire le lien avec la partie post-bac.