

Chapitre 4

Processus de transitions entre niveaux atomiques et moléculaires

L'étude des atomes et des molécules se fait en grande partie à travers les processus de transition s'effectuant entre les différents niveaux d'énergie:

-soit par absorption, émission, diffusion de photons ("transitions radiatives")

-soit par absorption, émission ou diffusion d'autres particules, ces particules pouvant être par exemple des électrons, des particules chargées accélérées (ions, protons...), d'autres atomes ou molécules

-mentionnons aussi les transitions s'effectuant au contact d'un grand système réservoir, associées aux processus de relaxation non radiatifs très fréquents en phase condensée.

Plusieurs types d'information peuvent être retirés de ces spectres:

- La position des raies est directement reliée (via la relation $E_e - E_f = h\nu$) aux niveaux d'énergie des atomes ou molécules observés. Cette information est utilisée soit pour caractériser ces niveaux d'énergie quand on ne les connaît pas, soit pour identifier la nature des atomes ou molécules présents dans l'échantillon (analyse qualitative).
- Les intensités des raies sont reliées à la concentration des atomes ou molécules observés que l'on peut ainsi déterminer (analyse quantitative). Elle sont aussi reliées aux populations suivant les différents niveaux accessibles, ainsi qu'aux temps de relaxation, informations également intéressantes.

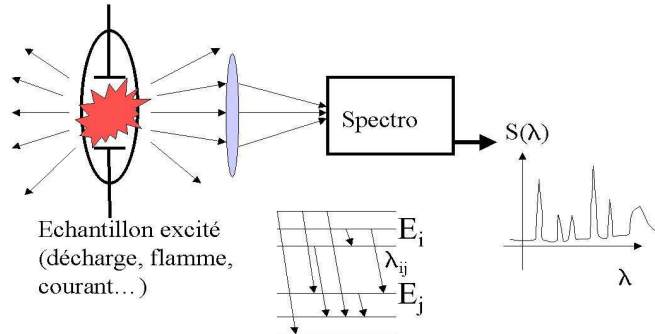


FIG. 4.1 – Montage de spectroscopie d'émission

- En outre ces niveaux d'énergie sont sujets à de petits déplacements fonction d'éventuels champs électriques ou magnétiques régnant dans l'échantillon. La répartition des populations suivant les différents niveaux est fonction de la température et d'autres conditions physiques (cf par exemple le pH qui change la couleur des indicateurs colorés), de même que les temps de relaxation. La spectroscopie est ainsi extrêmement utilisée dans les "méthodes de diagnostic", c'est à dire les mesures de conditions physico-chimiques régnant dans un milieu.

Dans ce chapitre nous allons introduire les principaux concepts permettant de décrire et caractériser quantitativement ces différents processus.

4.1 Principaux schémas d'expériences de spectroscopie

On désigne habituellement sous le nom de "spectre" une courbe représentant les variations d'une propriété atomique ou moléculaire en fonction d'un paramètre. La spectroscopie est l'ensemble des méthodes permettant la détermination de ces spectres, et leur analyse.

4.1.1 Spectroscopie optique

Spectroscopie d'émission

Dans la spectroscopie d'émission (Fig. 4.1) on analyse simplement la répartition spectrale du rayonnement émis par l'échantillon spontanément

émetteur (décharge dans un gaz, électroluminescence d'un semiconducteur, chauffage, chimiluminescence, également excitation par laser ou autre source de lumière...). Le système de spectrométrie le plus souvent utilisé est le spectromètre à réseau qui disperse la lumière suivant sa longueur d'onde. Il en existe de toutes tailles (et de tous prix), qui diffèrent essentiellement par le pouvoir séparateur. Au niveau de la détection, on emploie le plus souvent une caméra CCD qui photographie une portion du spectre (cf TP "Mesure de la constante de Rydberg). On a aussi beaucoup utilisé le photomultiplicateur, caractérisé par sa grande sensibilité, que l'on dispose en face d'une fente isolant une partie du spectre. L'enregistrement du spectre est alors effectué en fonction de la position angulaire du réseau (cf TP "Fluorescence iode"). Avec cette méthode on observe les raies émises depuis les niveaux excités de l'échantillon vers des niveaux d'excitation inférieurs. L'intensité des raies est bien entendu fonction du processus responsable de formation des atomes ou molécules dans les états excités émetteurs. Il est difficile de les relier aux concentrations absolues des atomes ou molécules observés.

Spectroscopie d'absorption

En spectroscopie d'absorption (Fig. 4.2) on enregistre l'atténuation de la lumière passant à travers l'échantillon. On a pour cela besoin d'une source de lumière pour illuminer et sonder l'échantillon. Cette méthode se décline en deux versions:

-soit on utilise une source émettant un spectre large (lampe à halogène, arc au Xénon...), et un spectromètre pour enregistrer et comparer les spectres en l'absence et en présence de l'échantillon

-soit on utilise une source monochromatique (souvent un laser accordable) dont on balaye la longueur d'onde sur l'intervalle spectral étudié. Mentionnons aussi dans cette catégorie une variante de la spectrométrie d'absorption, qui porte le nom de "spectroscopie d'excitation", consistant à utiliser une source monochromatique accordable et à détecter l'absorption du rayonnement par suite des effets photo-induits (production de fluorescence, d'électrons ou d'ions, d'ondes sonores...). Cette méthode est moins quantitative en ce qui concerne les intensités des raies, mais peut être extrêmement sensible.

En spectrométrie d'absorption on observe les raies absorbées depuis les niveaux d'excitation inférieurs de l'échantillon. Un spectre d'absorption donne donc des informations en général différentes d'un spectre d'émission. Par ailleurs l'amplitude de l'atténuation est simplement le produit de la concentration absolue de ces niveaux absorbants par la longueur de l'échantillon et par leur absorbance spécifique. Cette méthode est donc une méthode de choix pour l'analyse quantitative.

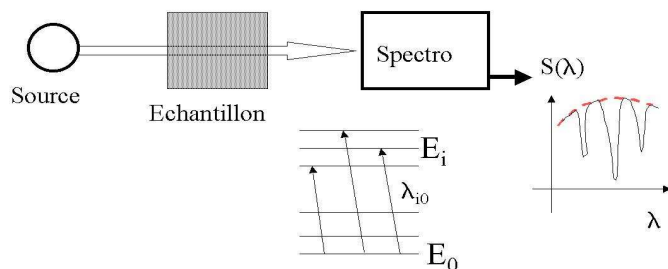


FIG. 4.2 – *Montage de spectroscopie d'absorption*

Spectroscopie de fluorescence

Dans ce cas (Fig. 4.3) on illumine l'échantillon au moyen d'une source souvent monochromatique (laser ou lampe spectrale munie d'un filtre isolant une des raies émises) accordée sur une raie d'absorption de l'échantillon et à enregistrer le spectre de la lumière résultant de la désexcitation des atomes et des molécules excités après absorption du rayonnement incident. Cette technique est très sensible (on est capable dans certaines conditions de détecter une molécule unique) L'analyse du spectre de la lumière de fluorescence permet d'obtenir l'échelle des niveaux d'énergie inférieurs.

Spectroscopies de diffusion

Il y a aussi toutes les spectrométries basées sur la diffusion de la lumière. Dans ce cas du rayonnement est envoyé sur l'échantillon, mais la longueur d'onde n'est en accord avec aucune des transitions radiatives spécifiques aux atomes ou molécules présentes dans l'échantillon. Il peut cependant y avoir interaction avec la matière. On distingue alors les:

- diffusion élastique (Rayleigh) où le rayonnement change de direction sans changer de longueur d'onde. L'énergie interne des atomes ou des molécules n'est alors pas affectée par la diffusion.

- diffusion Raman. Dans ce cas l'énergie des photons diffusé est différente des photons incidents, ce qui s'accompagne d'une modification de l'état interne des atomes ou molécules diffusants. Pratiquement on illumine l'échan-

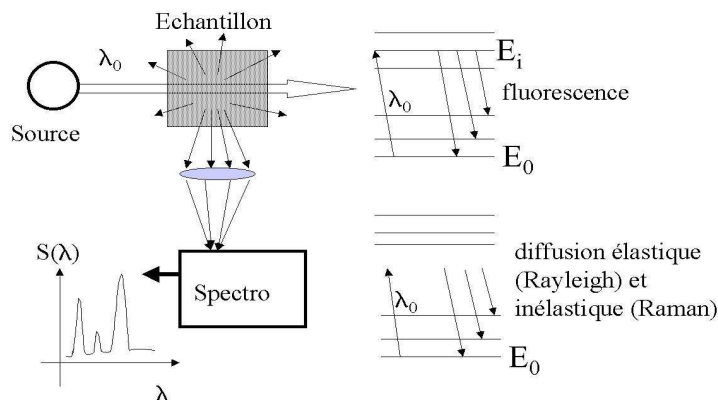


FIG. 4.3 – Montage de spectroscopies de fluorescence et de diffusion

tillon par un faisceau laser monochromatique. Le spectre du rayonnement diffusé comprend alors une série de raies dont les énergies diffèrent de l'énergie incidente de quantité liées aux différences entre les énergies des niveaux initiaux et finaux des molécules présentes dans l'échantillon. Il s'agit d'une technique majeure d'analyse physicochimique, sa seule difficulté étant son relatif manque de sensibilité en termes de concentration, car l'intensité diffusée est toujours extrêmement petite.

4.1.2 Spectroscopies non optiques

Ces méthodes font appel à des techniques où on détecte autre chose que la lumière. Citons par exemple:

- Spectrométrie de masse, consistant à détecter une répartition en fonction de la masse d'ions formés
- Spectrométrie d'énergie d'électrons émis (cf effet Auger) ou diffusés (spectre de perte d'électrons)
- Citons enfin toutes les techniques de "résonance magnétique", qui conceptuellement sont en fait assez proches des méthodes optiques, mais qui techniquement sont complètement différentes.

4.2 Cinétique de désexcitation d'un niveau

Tout atome ou molécule porté dans un niveau assez excité tend à dissiper son énergie et à revenir à des niveaux inférieurs en accord avec l'équilibre thermodynamique.

Ce processus obéit à une loi type déclin exponentiel, formellement analogue à une désintégration radioactive. Si $N_i(0)$ désigne la concentration (ou le nombre) d'atomes excités dans le niveau i à $t = 0$, la concentration à l'instant t est donné par

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-t/\tau} = N_i(0)e^{-\Gamma t} \quad (4.1)$$

où τ est donc la durée de vie moyenne du niveau i , et $\Gamma = 1/\tau$ désigne le taux de désexcitation par unité de temps (unité s^{-1}), tel que le nombre d'atomes se désexcitant pendant le temps dt vaut $N_i\Gamma dt$

En général plusieurs processus sont susceptibles de contribuer à la désexcitation du niveau. Certains s'accompagnent de l'émission d'un photon, l'atome se retrouvant dans un niveau d'énergie inférieur, ce qu'on appelle la fluorescence. D'autres processus conduisent à une désexcitation de l'atome et à une dissipation de l'énergie sans émission de lumière: Un cas est celui des processus de dissociation moléculaire responsables en particulier des phénomènes de "photoblanchiment" lorsque le niveau excité est formé par absorption de lumière. Un autre cas est celui des processus d'"autoionisation" (cf effet Auger). Un cas particulier extrêmement fréquent correspond aux processus d'échanges d'énergie se produisant lors de collisions en phase gazeuse. (cf par exemple la réaction $He^* + Ne \rightarrow He + Ne^*$ à la base du fonctionnement des lasers He-Ne).

La description quantitative de l'effet de ces différents processus consiste à écrire que le nombre d'atomes se désexcitant pendant le temps dt suivant tous les processus possibles $N_i\Gamma dt$, est la somme des nombres d'atomes se désexcitant suivant chacun des différents processus, chacun décrit par un taux de désexcitation particulier:

$$N_i\Gamma dt = N_i\Gamma_{rad}dt + N_i\Gamma_{nonrad}dt \quad (4.2)$$

Le rendement de fluorescence, proportion des atomes se désexcitant par émission de lumière, vaut donc Γ_{rad}/Γ , et est très variable suivant les cas.

4.2.1 Détermination expérimentale de la durée de vie d'un état excité

Différentes méthodes permettent de mesurer la durée de vie d'un état excité:

- observation directe du déclin de la fluorescence après excitation pulsée (cf TP "fluorescence du rubis")
- observation de transitoires en excitation hachée
- observation du déphasage entre excitation modulée et fluorescence

4.2.2 Désexcitation radiative

En général il y a plusieurs voies de désexcitation suivant des processus radiatifs, correspondant aux transitions $i \rightarrow j, i \rightarrow k, i \rightarrow l \dots$ avec chaque fois émission de photons d'énergie $h\nu_{ij} = E_i - E_j, h\nu_{ik} = E_i - E_k, h\nu_{il} = E_i - E_l \dots$ etc.

Ces différentes voies sont caractérisées chacune par des taux partiels de désexcitations $A_{ij}, A_{ik}, A_{il} \dots$ de telle sorte que:

$$\Gamma_{rad} = A_{ij} + A_{ik} + A_{il} + \dots \quad (4.3)$$

Les coefficients $A_{i\alpha}$ portent le nom de "coefficients d'Einstein de désexcitation spontanée". Typiquement, pour $h\nu_{i\alpha}$ de l'ordre de quelques eV, on a $A_{i\alpha}$ de l'ordre de 10^8 s^{-1} , conduisant à des durées de vie $\tau_{rad} = 1/\Gamma_{rad}$ de l'ordre de 10ns. Cependant il y a une grande variabilité:

-les transitions radiatives entre niveaux suivent des "règles de sélection" de telle sorte que seuls certains $A_{i\alpha}$ sont non négligeables. Certains niveaux sont tels que les transitions radiatives vers les niveaux d'énergie inférieurs sont "interdites", ainsi leur durée de vie peut être très longue ("niveaux métastables"): cf par exemple le niveau 2^3S de l'Helium dont la durée de vie est de l'ordre de plusieurs heures.

-la valeur de $A_{i\alpha}$ est corrélée à celle de $h\nu_{i\alpha} = E_i - E_\alpha$: plus $h\nu_{i\alpha}$ est grand, plus $A_{i\alpha}$ est grand et inversement (cf ci-dessous équation 4.50), $A_{i\alpha} \propto \nu_{i\alpha}^3$)

4.3 Processus collisionnels

4.3.1 Désexcitation collisionnelle

C'est un processus de désexcitation extrêmement fréquent en phases gazeuse et condensée. Il porte le nom de "quenching", ou "extinction" de la fluorescence. Clairement sa probabilité est proportionnelle à la fréquence des collisions avec les partenaires de collision, elle-même proportionnelle à leur concentration. On écrit:

$$\Gamma_{coll} = k_1 N_1 + k_2 N_2 + k_3 N_3 + \dots \quad (4.4)$$

où N_1, N_2, N_3, \dots sont les concentrations des partenaires de collision associés à différents processus d'échanges d'énergie, et où k_1, k_2, k_3, \dots sont les constantes de réaction correspondantes.

Expérimentalement, ces processus se manifestent en particulier par un raccourcissement de la durée de vie lorsqu'on augmente la pression d'un gaz ajouté dans la cellule d'expérience, ou une diminution de l'intensité de la fluorescence.

Le graphe de Γ en fonction de N est ainsi une droite de pente k ("diagramme de Stern-Volmer"), dont l'ordonnée à l'origine est le taux de désexcitation "naturel" associé à la durée de vie de l'atome isolé (cf TD).

4.3.2 Transferts collisionnels

Plus généralement on peut considérer non seulement les processus de désexcitation d'une façon globale, mais aussi les processus de transfert de population d'un niveau (ou d'un état quantique) à un autre par collision sous la forme:

$$\Gamma_{coll}(i \rightarrow \beta) = k_{i\beta}N \quad (4.5)$$

Contrairement à ce qui se passe pour les $A_{i\alpha}$, où α est forcément d'énergie inférieure à i , il n'en est pas de même pour β (Il suffit que l'énergie interne ou cinétique des partenaires de collision soit suffisante).

4.4 Notion de section efficace

Cette notion est liée à la probabilité d'interaction se produisant lors d'une collision entre particules (atomes, molécules, électrons, protons,... et aussi photons).

4.4.1 Modèle classique

Considérons deux particules A et B. A quelle distance minimum faut-il qu'elles passent l'une de l'autre pour qu'il "se passe quelque chose"? Si les particules en question sont assimilables à des boules de billard de rayon r_A et r_B , clairement il faut que le paramètre d'impact p soit plus petit que $r_A + r_B$ (cf Fig. 4.4). La section efficace est alors définie par la quantité $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$.

En pratique les choses sont plus compliquées:

- on peut avoir affaire à des objets non sphériques, type "ballon de rugby"
- on peut avoir affaire à des objets "mous", ou à des objets interagissant via des forces à longue portée (cf forces électrostatiques)
- et puis on peut avoir des problèmes pour définir r_A et r_B pour des objets quantiques: en particulier si l'une des particules est un photon!

En fait comme on va le voir cette notion se définit très simplement à partir de sa mesure expérimentale sur un ensemble de particules identiques.

4.4.2 Définition plus formelle

Soit un faisceau de particules A, de flux J = nombre de particules/unité de volume×vitesse, ($J = N_A v$ où N_A est la concentration de particules A, v la vitesse) envoyé en direction d'une cible constituée d'un ensemble de particules B, de concentration N_B disposées sur une longueur l (Fig. 4.5).

Après traversée de la cible, le flux des particules vaut $J - \Delta J$. Ainsi $\Delta J/J$ est la probabilité pour une particule A de subir un choc conduisant à sa déviation ou à sa disparition suite à un choc avec une particule B. Si l

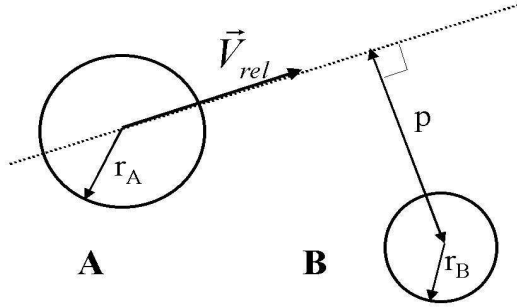


FIG. 4.4 – Image classique de la section efficace avec des particules type "sphères dures"

est assez petit pour que ΔJ soit petit devant J , on imagine que ce ΔJ soit proportionnel à N_B , l et J . Alors:

$$\Delta J = J N_B l \sigma \quad (4.6)$$

soit

$$\sigma = \frac{\Delta J}{J} \frac{1}{N_B l} \quad (4.7)$$

où σ est un nombre qui a la dimension d'une surface: c'est la section efficace d'interaction entre A et B. En pratique, en physique atomique σ est souvent de l'ordre de 1 à 100 angström², pas très éloignée (mais loin d'être égale) à la taille des atomes, soit de 10^{-20} à 10^{-18} m², dépendant des particules, de leur état (leur vitesse), des processus considérés.

De la même façon qu'on avait défini Γ comme la somme de plusieurs contributions correspondant à différents processus de désexcitation, σ est en général la somme de plusieurs contributions, chacune caractérisée par une "section efficace partielle".

En particulier on définit les sections efficaces différentielles de diffusion $d\sigma/d\Omega$ par unité d'angle solide autour d'un angle donné (Fig. 4.6):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{dJ(\theta, \phi)}{J} \frac{1}{N_B l} / d\Omega \quad (4.8)$$

où dJ est le flux diffusé dans un élément d'angle solide $d\Omega$ autour de la direction θ, ϕ (Si les particules A et B sont sphériques ou si elles sont orientées de manière isotrope dJ ne dépend que de θ).

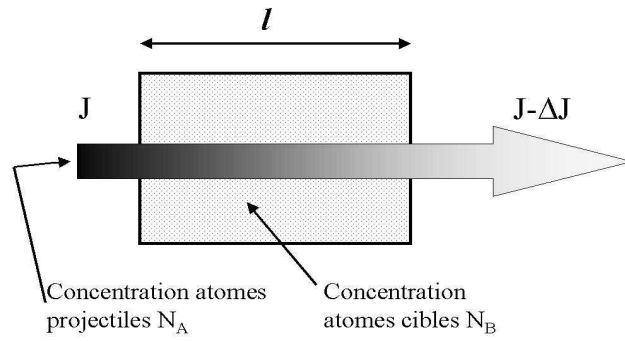


FIG. 4.5 – *Atténuation par collision*

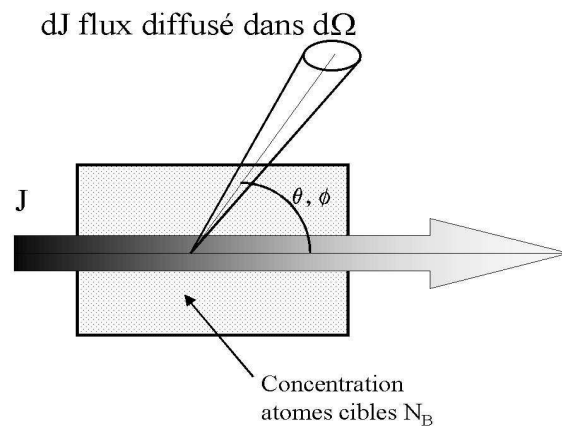


FIG. 4.6 – *Atténuation et diffusion par collision*

4.4.3 Section efficace et taux de collision

Atténuation du flux

Au paragraphe précédent nous avons supposé ΔJ petit devant J . Dans le cas d'une longueur de cible quelconque, on obtient la loi de variation du flux en écrivant:

$$dJ = -JN_B\sigma dx \quad (4.9)$$

où dJ est la variation du flux de particules A après avoir parcouru une longueur dx , d'où:

$$J(x) = J(0)e^{-N_B\sigma x} = J(0)e^{-x/l_c} \quad (4.10)$$

où $l_c = 1/(N_B\sigma)$ désigne le "libre parcours moyen" avant collision.

Exemple: A pression atmosphérique, et température ambiante la concentration moléculaire est $N=2,5 \cdot 10^{25}$ atomes/m³. Avec $\sigma=10$ angströms² = 10^{-19} m² cela donne $l_c = 0,4 \cdot 10^{-6}$ m.

Taux de collision

On peut aussi considérer à la probabilité pour une particule A (ou B) de subir une collision pendant un temps dt . Pendant ce temps A parcourt une distance $dx = vdt$, et son flux varie de

$$dJ = -JN_B\sigma dx = -JN_B\sigma v dt \quad (4.11)$$

La probabilité de collision correspondante vaut alors

$$\frac{-dJ}{J} = \Gamma_{coll}(A) dt \quad (4.12)$$

où l'on définit le taux de collision vu par les particules A

$$\Gamma_{coll}(A) = N_B\sigma v \quad (4.13)$$

Réciproquement, le taux de collision vu par les particules B s'écrit (il suffit de considérer que la vitesse est relative):

$$\Gamma_{coll}(B) = N_A\sigma v_{rel} \quad (4.14)$$

Taux de transfert collisionnel en phase gazeuse

Plus haut on a écrit que sous l'effet des collisions en phase gazeuse, le taux de transfert d'un état s'écrivait:

$$\Gamma_{coll}^A(i \rightarrow \beta) = k_{i\beta} N_B \quad (4.15)$$

Si les particules en phase gazeuse étaient animées d'une vitesse relative identique v_{rel} on pourrait alors identifier ce coefficient k à la quantité $\sigma_{i\beta} v_{rel}$ où $\sigma_{i\beta}$ serait la section efficace caractérisant le processus de transfert entre les états i et β par collision contre les particules de concentration N . En réalité la vitesse relative est une variable statistique répartie suivant la loi de Maxwell-Boltzmann, et la section efficace dépend en général de la vitesse relative des particules en interaction. On peut quand même définir une "section efficace effective" par la relation:

$$\sigma_{eff}(i \rightarrow \beta) = \frac{k_{i\beta}}{\langle v_{rel} \rangle} \quad (4.16)$$

qui a l'intérêt de donner par son ordre de grandeur une vision intuitive de la "force" des collisions considérées. Inversement, en devinant l'ordre de grandeur de $\sigma_{eff}(i \rightarrow \beta)$ on peut estimer celui des taux de transfert par unité de temps si on connaît la concentration des particules cibles.

Exemple: Prenons $\sigma_{eff}=100 \text{ angströms}^2=10^{-18}\text{m}^2$, v_{rel} est de l'ordre de 1000m/s à température ambiante. Pour une pression de 1mbar (soit 1hectoPa) la densité N est de $2,5 \cdot 10^{22}$ atomes par m^3 . Cela donne alors $\Gamma_{coll}=2,5 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$. Pour un processus de désexcitation cela correspond à un raccourcissement d'un facteur 2 d'un niveau de durée de vie naturelle 40ns.

Avec les notions qui précèdent on imagine bien pouvoir définir les processus d'absorption de lumière comme un processus de collision entre un photon et un atome ou une molécule, et les caractériser par une certaine section efficace reliée soit à l'atténuation d'un faisceau lumineux, soit à la probabilité de transfert d'un niveau à un autre. En fait on imagine que cette section efficace va énormément dépendre de la longueur d'onde au voisinage des valeurs telles que $h\nu = E_e - E_i$. Cela nous amène à considérer en détail la "forme" des raies.

4.5 Profils de raie

Le spectre émis ou absorbé par un ensemble d'atomes identiques dans le niveau E_i se compose de pics centrés aux fréquences ν_{ij} telles que $h\nu_{ij} = E_i - E_j$ où E_j sont les énergies des niveaux vers lesquels le niveau E_i est susceptible de désexciter radiativement. Chacun de ces pics n'a pas une largeur infiniment fine, mais peut être décrit par une forme de raie $\mathcal{R}(\nu)$, dont on va discuter ici la forme et la nature.

4.5.1 Profil "homogène" de Lorentz, largeur "naturelle"

Considérons dans le cadre de la théorie électromagnétique classique le spectre *émis* par un dipôle électrique oscillant à la fréquence ν_0 . Ce dipôle a une amplitude d'oscillation μ_0 à $t = 0$, et émet une onde électromagnétique dont le champ électrique est proportionnel à $\mu(t)$:

$$\mathcal{E}(t) \propto \mu(t) \cos 2\pi\nu_0 t \quad (4.17)$$

La puissance instantanée $P(t)$ émise est proportionnelle au carré de l'amplitude du dipôle. Cette émission d'énergie amortit exponentiellement dans le temps t l'amplitude du dipôle, et donc celle du champ émis :

$$\mu(t) = \mu_0 e^{-t/2\tau} \cos 2\pi\nu_0 t \quad (4.18)$$

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-t/2\tau} \cos 2\pi\nu_0 t \quad (4.19)$$

de même que la puissance $P(t)$ émise à chaque instant:

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (4.20)$$

On notera que le temps caractéristique τ de déclin de la puissance émise est la moitié de celui des amplitudes du dipôle et du champ. Le spectre émis $R(\nu)$ dans le cadre de ce modèle est proportionnel au module au carré de la transformée de Fourier du champ, (cf cours traitement du signal; en fait, plus généralement c'est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du champ) soit:

$$R(\nu) \propto |TF\mathcal{E}(t)|^2 \quad (4.21)$$

où:

$$TF(\mathcal{E}(t)) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2i\pi\nu t} \mathcal{E}(t) dt \quad (4.22)$$

Avec $\mathcal{E}(t)$ donné par l'équation 4.17 pour $t > 0$ et valant zéro pour $t < 0$ cela donne:

$$TF(\mathcal{E}(t)) = \frac{\mathcal{E}_0}{2} \left[\frac{1}{2i\pi(\nu - \nu_0) + \frac{1}{2\tau}} + \frac{1}{2i\pi(\nu + \nu_0) + \frac{1}{2\tau}} \right] \quad (4.23)$$

En pratique on a $\nu_0 \gg 1/\tau$ et donc le deuxième terme est négligeable devant le premier. Ainsi:

$$R(\nu) \propto \frac{\mathcal{E}_0^2}{4\pi^2} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi\tau} \right)^2} \quad (4.24)$$

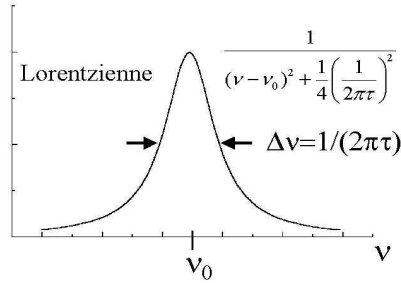


FIG. 4.7 – Courbe de Lorentz

La forme de $R(\nu)$ est ainsi une courbe de Lorentz (Fig 4.7), de largeur à mi-hauteur $1/(2\pi\tau)$ ¹.

Exemple: Cas des niveaux $3p$ du sodium, de durée de vie radiative $\tau = 16$ ns.

La largeur naturelle des transitions émises vaut $\Delta\nu \sim 1/(2\pi \cdot 16 \cdot 10^{-9})$ soit ici environ 10MHz.

En fait les atomes ne peuvent en général pas être considérés comme des dipôles oscillants: Pour calculer le spectre du rayonnement émis il faut considérer l'évolution de l'atome excité dans l'état $|i\rangle$ à $t = 0$ et couplé au continuum des états du champ électromagnétique. On montre que l'amplitude de probabilité de l'atome dans l'état $|i\rangle$ décroît exponentiellement avec un temps caractéristique $\tau/2$, et que l'énergie du photon émis est répartie suivant une loi de forme Lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur qui vaut bien \hbar/τ , ce qui s'identifie avec le comportement classique décrit plus haut. (cf Cohen-Tannoudji et al complément DXIII).

Ainsi la forme du spectre émis par des atomes a une largeur finie, qu'on appelle largeur naturelle, liée au temps de désexcitation de l'atome. Une analyse plus approfondie montre que ce n'est pas le temps de désexcitation radiatif qu'il faut prendre en compte dans cette largeur, mais le "temps de cohérence" de l'état quantique émetteur. Ce temps caractéristique inclut tous les processus de désexcitation, radiatifs et non radiatifs, mais aussi les processus qui affectent la phase de la fonction d'onde, sans forcément affecter

1. Assez souvent on représente aussi le spectre de R en fonction de $\omega = 2\pi\nu$. C'est également une courbe de Lorentz, mais dont la largeur à mi hauteur vaut cette fois-ci $1/\tau$.

la population dans l'état considéré (cf par exemple une réorientation, même momentanée, du moment cinétique de l'atome sous l'effet d'une collision avec un autre atome).

Nous avons introduit cette notion de profil de raie à partir de considérations portant sur des processus d'émission. On admettra que le profil de raie en absorption est (sous réserve en fait d'intensité d'éclairement assez faibles) identique à celui en émission.

4.5.2 Profil "inhomogène". Cas de l'effet Doppler

En pratique la largeur des raies observées est le plus souvent bien supérieure à la largeur naturelle que nous venons de considérer. La plupart du temps c'est à cause de l'imperfection des spectromètres utilisés. Mais même avec un appareillage idéal, le profil de raie "homogène" (ainsi nommé parce qu'il est identique pour tous les atomes observés) est masqué sous une répartition statistique des fréquences ν_0 émises par les différents atomes. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de ceci:

Déplacements de niveaux

Par suite de perturbations apportées par l'environnement, les atomes ont leurs niveaux d'énergie déplacés, ce déplacement étant fonction de la position précise de l'atome. C'est très souvent ce qui se passe en phase condensée où les atomes inclus dans un cristal voient des champs électriques statiques qui varient légèrement d'un site à l'autre et perturbent de manière variable les atomes. Le spectre émis est donc fonction de la répartition statistique des déplacements de niveaux d'énergie.

Effet Doppler

Un autre cas particulièrement important est celui de l'effet Doppler qui résulte le plus souvent de l'agitation thermique des atomes en phase gazeuse. On sait en effet que le rayonnement émis à la fréquence ν_0 dans le référentiel de l'atome est perçu à la fréquence $\nu = \nu_0 + \delta\nu$ dans le référentiel du laboratoire, où le décalage $\delta\nu$ est lié à la projection du vecteur vitesse le long de la ligne de visée:

$$\delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v_x}{c}$$

où la ligne de visée est orientée positivement *vers* l'observateur (Fig. 4.8)².

2. La formule exacte est (cf Landau-Lifshitz, *Théorie des champs*):

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{h\nu_0}{Mc^2}\right) \frac{\sqrt{1 - v^2/c^2}}{1 - v_x/c}$$

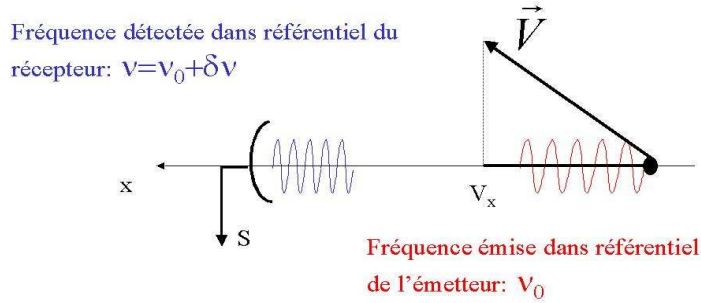


FIG. 4.8 – *Effet Doppler*

Si on a affaire à un gaz en équilibre à la température T , alors v_x est distribué suivant la répartition de Maxwell-Boltzmann $P(v_x)$ telle que $P(v_x)dv_x$ est la probabilité que la vitesse soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$:

$$P(v_x)dv_x = \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Mv_x^2}{2k_B T}\right)dv_x \quad (4.25)$$

Comme $v_x = c\delta\nu/\nu_0$ on a $dv_x = c d\nu/\nu_0$ d'où on déduit la forme du spectre $R_D(\nu)$:

$$R_D(\nu) = \frac{P(v_x)dv_x}{d\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.26)$$

où

$$\sigma = \nu_0 \frac{\sqrt{k_B T/M}}{c} \quad (4.27)$$

Ainsi le profil de raie a la forme d'une courbe de Gauss, de largeur à mi-hauteur (Fig. 4.9):

$$\Delta\nu_D = \sqrt{8\ln 2}\sigma = 2,35\sigma \quad (4.28)$$

En unités pratiques, on notera que

où M est la masse de l'atome, et v le module de la vitesse mesurée dans le référentiel du laboratoire. Cette formule s'identifie avec la formule classique pour les vitesses v faibles devant c , et pour les énergies $h\nu_0 \ll Mc^2$ ce qui revient à négliger l'énergie de recul de l'atome (cf Cagnac-Pébay ch. II)

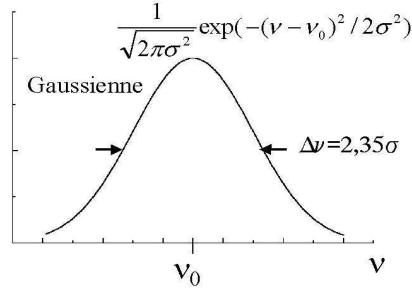


FIG. 4.9 – Profil gaussien

$$\sqrt{k_B T / M} (\text{m/s}) = 1575 \sqrt{\frac{T(\text{K}) / 300}{M(\text{uma})}} \quad (4.29)$$

On remarque que, contrairement à la largeur naturelle, la largeur Doppler dépend de ν_0

Exemple: Considérons l'atome de sodium, de masse $M = 23$ uma. A $T = 300$ Kelvin on a $\sqrt{k_B T / M} = 380$ m/s, et donc $\Delta\nu_D = \nu_0 \times 3,0 \cdot 10^{-6}$.

- Pour la transition $3P - 3S$ à $\lambda = 0,59 \mu\text{m}$, on trouve: $\Delta\nu_D = 1,5$ GHz.
- Pour une transition micro-onde à $\lambda = 3$ cm, on trouve: $\Delta\nu_D = 30$ kHz

4.6 Processus d'interaction des atomes avec la lumière et cinétique d'évolution

Nous considérons dans ce paragraphe l'interaction d'un ensemble d'atomes identiques comprenant deux niveaux d'énergie notés 1 et 2 (d'énergies E_1 et E_2) avec de la lumière. Les concentrations des atomes suivant ces deux niveaux sont notées N_1 et N_2 . Trois processus sont à considérer, schématisés par la Fig. 4.10: L'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée.

4.6.1 Absorption

Sous l'effet de l'irradiation, les atomes dans le niveau 1 vont pouvoir passer dans le niveau excité 2 après avoir absorbé un photon. Ce processus peut se concevoir comme une collision d'un atome avec un photon. Ecrivons

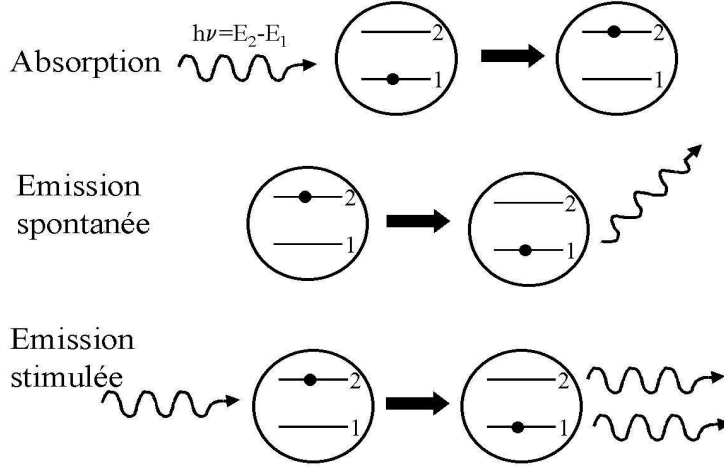


FIG. 4.10 - Les différents types de processus d'interaction matière-rayonnement électromagnétique

l'équation cinétique correspondante: Pendant dt la concentration des atomes dans le niveau 1 varie de $dN_1 = -N_1 \Gamma_{collision}^{1 \rightarrow 2} dt$ où $\Gamma_{collision}^{1 \rightarrow 2} = N_{photons} \times \sigma_{1 \rightarrow 2} \times c$ (cf Eq. 4.14) de telle sorte que:

$$dN_1^{absorption1 \rightarrow 2} = -N_1 \times N_{photons} \times \sigma_{1 \rightarrow 2} \times c \times dt \quad (4.30)$$

et symétriquement

$$dN_2^{absorption1 \rightarrow 2} = -dN_1^{absorption1 \rightarrow 2} \quad (4.31)$$

Dans ces équations $N_{photons}$ désigne la concentration de photons, c la vitesse relative des photons et des atomes, c'est à dire ici la vitesse de la lumière, et $\sigma_{1 \rightarrow 2}$ est la section efficace d'interaction des atomes avec la lumière associé au processus de transition $1 \rightarrow 2$. On sait cependant que cette section efficace dépend énormément de la longueur d'onde des photons: ainsi l'absorption de photons ne peut se produire qu'à condition que $h\nu \sim E_2 - E_1 = h\nu_0$. Considérons le cas d'un rayonnement caractérisé par une densité "spectrale" d'énergie³ $u(\nu)$. Cela veut dire que la concentration d'énergie électromagnétique du rayonnement dans la bande spectrale comprise entre ν et $\nu + d\nu$ vaut $u(\nu)d\nu$. La concentration de photons correspondants vaut donc $u(\nu)d\nu/h\nu$. Alors l'expression de $dN_1^{absorption}$ doit être modifiée comme suit:

3. Dans le cas d'un rayonnement parfaitement monochromatique le problème ne peut pas toujours se traiter avec de simples équations cinétiques, et il faut plutôt résoudre l'équation de Schrödinger décrivant l'évolution de l'atome en présence du champ électromagnétique. cf par exemple Cohen-Tannoudji et al, ch. XIII

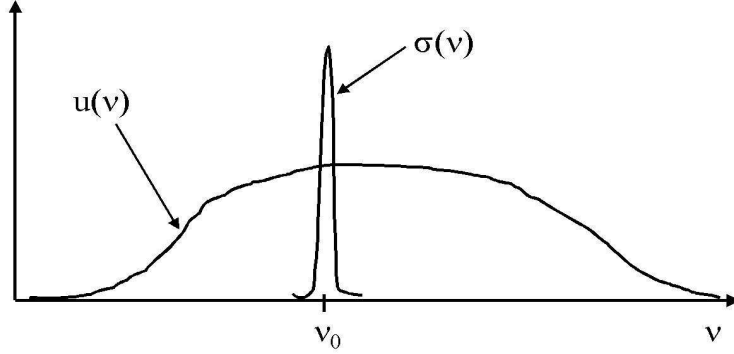


FIG. 4.11 – *Approximation de la raie d'excitation large devant la largeur du profil d'absorption*

$$dN_1^{absorption} = -N_1 \int \frac{u(\nu)}{h\nu} \sigma_{1 \rightarrow 2}(\nu) d\nu \times c \cdot dt \quad (4.32)$$

Supposons que $u(\nu)$ varie peu sur l'intervalle de ν où $\sigma(\nu)$ est non nul (Fig. 4.11), approximation connue sous le nom d'excitation en raie large ("broadline approximation"), la "raie" désignant en fait le spectre du rayonnement incident. Alors on peut réécrire l'équation sous la forme:

$$dN_1^{absorption} \simeq -N_1 B_{1 \rightarrow 2} u(\nu_0) \cdot dt \quad (4.33)$$

où

$$B_{1 \rightarrow 2} = c \int \frac{\sigma_{1 \rightarrow 2}(\nu) d\nu}{h\nu} \quad (4.34)$$

Le coefficient $B_{1 \rightarrow 2}$ porte le nom de coefficient d'Einstein en absorption, il est spécifique de l'atome et des niveaux 1 et 2 considérés.^{4, 5}

4. Nous avons ici ignoré les aspects liés à la polarisation du rayonnement. Ceux-ci doivent être pris en compte si le rayonnement n'a pas une polarisation répartie uniformément suivant toutes les directions de l'espace et/ou si les sous niveaux décrivant l'orientation de l'atome dans le niveau 1 ne sont pas en concentrations égales. C'est en particulier le cas si le rayonnement a une direction de propagation donnée, car alors le rayonnement ne peut pas être polarisé suivant la direction de propagation. Dans ces cas le formalisme est le même, mais le coefficient B a une valeur différente.

5. On trouvera dans la littérature des définitions du coefficient B différant de la formule ci-dessous par un facteur simple suivant que l'on se réfère à une densité spectrale $u(\nu)$ en fonction de la fréquence comme ici, ou de la pulsation $u(\omega)$, ou une *intensité* spectrale $I(\nu)$ ou $I(\omega)$.

L'équation d'évolution des populations des niveaux 1 et 2 peut être établie plus rigoureusement en résolvant l'équation de Schrödinger incorporant un terme de couplage atome-champ électromagnétique dans le hamiltonien. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique semi-classique, on montre que l'on peut relier le coefficient B aux éléments de matrice de l'opérateur dipôle électrique (cf Cohen-Tannoudji et al, ch XIII):

$$B_{1 \rightarrow 2} = \frac{|\langle 1 | \vec{D} | 2 \rangle|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} \quad (4.35)$$

où

$$\vec{D} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (4.36)$$

la somme portant sur toutes les charges q_i de position \vec{r}_i à l'intérieur de l'atome, avec

$$|\langle 1 | \vec{D} | 2 \rangle|^2 = |\langle 1 | D_x | 2 \rangle|^2 + |\langle 1 | D_y | 2 \rangle|^2 + |\langle 1 | D_z | 2 \rangle|^2 \quad (4.37)$$

Plutôt que de s'intéresser aux atomes on pourrait aussi s'intéresser au rayonnement et considérer la variation de son intensité en fonction de la position le long du trajet du faisceau. On écrit comme aux paragraphes précédents:

$$dI = -IN_1 \sigma dx \quad (4.38)$$

Mais dans ce cas il faudrait aussi considérer séparément les différentes fréquences composant le spectre du rayonnement, qui sont absorbées de manière différente en fonction de $\sigma(\nu)$.

4.6.2 Emission spontanée

Nous avons déjà évoqué ce point. On sait que les atomes portés dans le niveau 2 vont spontanément pouvoir revenir au niveau 1 en émettant un photon. Ce processus se décrit au moyen d'un terme dans l'équation cinétique d'évolution des populations:

$$dN_2^{emissionsponanee} = -AN_2 \quad (4.39)$$

$$dN_1^{emissionsponanee2 \rightarrow 1} = A_{2 \rightarrow 1} N_2 \quad (4.40)$$

En général A n'est pas égal à $A_{2 \rightarrow 1}$, car le niveau 2 peut se désexciter éventuellement vers d'autres niveaux, et donc $A \geq A_{2 \rightarrow 1}$.

$A_{2 \rightarrow 1}$ porte le nom de coefficient d'Einstein d'émission spontanée du niveau 2 vers le niveau 1.

4.6.3 Emission stimulée

Ce processus est symétrique du processus d'absorption. Si on envoie un photon de fréquence ν sur un atome dans le niveau 2, alors il est possible que l'atome passe dans le niveau 1 en émettant un photon "identique" au photon qui a "stimulé" cette émission. On entend par "identique" le fait qu'il est associé à la même onde électromagnétique. Pour une onde plane monochromatique cela veut dire même fréquence, même direction de propagation, même phase, même état de polarisation. La probabilité de ce processus s'exprime dans l'équation cinétique par un terme similaire, en introduisant une autre coefficient d'Einstein, $B_{2\rightarrow 1}$:

$$dN_1^{emissionstimulee2\rightarrow 1} = N_2 B_{2\rightarrow 1} u(\nu_0) \quad (4.41)$$

$$dN_2^{emissionstimulee2\rightarrow 1} = -dN_1^{emissionstimulee2\rightarrow 1} \quad (4.42)$$

En général tous ces processus se produisent simultanément au sein d'une assemblée d'atomes, leur occurrence dépendant des concentrations relatives des niveaux 1 et 2, et de celle du rayonnement.

4.6.4 Effet laser

Nous allons montrer plus bas que les coefficients $B_{2\rightarrow 1}$ et $B_{1\rightarrow 2}$ sont du même ordre de grandeur. Cela implique que lorsque l'on considère la propagation d'un faisceau lumineux au sein d'une assemblée d'atomes, on aura suivant les cas l'absorption ou l'émission stimulée qui l'emportera. Dans ce dernier cas il y aura donc amplification du rayonnement, phénomène à l'origine de l'effet "LASER" (pour "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"). Ceci se produira en gros lorsque $N_2 > N_1$, condition dite "d'inversion de population", à l'opposé de l'équilibre thermodynamique. Il existe maintes façons de produire cette situation hors équilibre thermodynamique, mises à profit dans les différents systèmes laser.

En fait un laser comprend en général 3 éléments (Fig. 4.12):

- un milieu matériel comprenant les "atomes" qui vont émettre le rayonnement ("atomes" est mis entre guillemets, car les émetteurs ne sont pas forcément des atomes, mais un système quantique comprenant des niveaux d'énergie susceptibles de se désexciter en émettant du rayonnement: atomes, molécules, excitations électroniques dans les semi-conducteurs, voire électrons "libres"...)
- un dispositif capable d'injecter de l'énergie dans le milieu de façon à préparer la situation d'inversion de population (décharge électrique, courant électrique, irradiation lumineuse, réactions physico-chimiques...)

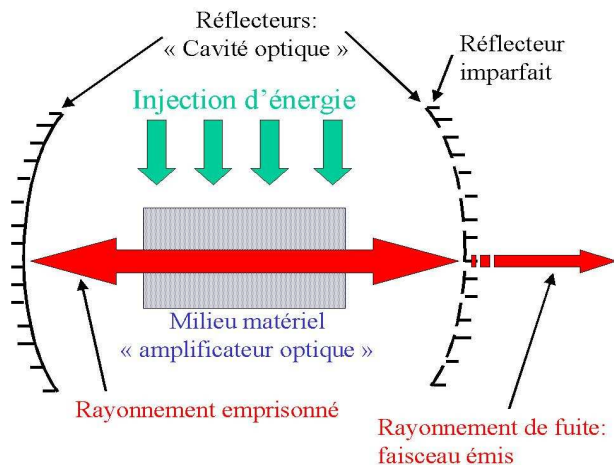


FIG. 4.12 – Schéma d'un système laser

- des réflecteurs capables d'emmagasiner le rayonnement et de faire croître sa concentration au delà d'un certain seuil pour que l'émission stimulée l'emporte sur l'émission spontanée. Un de ces réflecteurs doit avoir un taux de transmission non nul pour qu'une partie du rayonnement incident puisse s'échapper vers l'extérieur et donner lieu à l'émission laser recherchée.⁶

4.6.5 Relations entre coefficients d'Einstein

Les coefficients d'Einstein que nous avons définis précédemment ne sont pas indépendants, et peuvent être reliés aux caractéristiques des atomes considérés. Pour le voir nous allons écrire les équations cinétiques décrivant l'évolution des populations N_1 et N_2 de l'atome en équilibre thermodynamique avec le rayonnement du corps noir à la température T . C'est ce type de raisonnement qui a permis à Einstein d'introduire le concept d'émission stimulée ... et ses coefficients. Nous considérons donc un atome assimilable à un système à deux niveaux fermés sur eux mêmes. Suivant cette hypothèse il n'y a pas possibilité de peuplement ou de dépeuplement de ces niveaux en provenance ou vers d'autres niveaux. Cela implique en particulier que $A_{2 \rightarrow 1} = A$. Dans ces conditions, les équations cinétiques décrivant l'évolution de N_1 et N_2 en interaction avec le rayonnement, et prenant en compte tous les processus d'absorption, d'émissions spontanée et stimulée s'écrivent:

6. Noter que dans certaines situations l'émission stimulée peut se produire sans cavité optique confinant le rayonnement lorsque l'inversion de population est très grande (émission "super-radiante" de certains lasers impulsifs, "MASERS" interstellaires)

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1\rightarrow 2}u(\nu_0)N_1 + A_{2\rightarrow 1}N_2 + B_{2\rightarrow 1}u(\nu_0)N_2 \quad (4.43)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = +B_{1\rightarrow 2}u(\nu_0)N_1 - A_{2\rightarrow 1}N_2 - B_{2\rightarrow 1}u(\nu_0)N_2 \quad (4.44)$$

A l'équilibre à la température T la loi de Boltzmann spécifie que:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu_0/k_B T} \quad (4.45)$$

où g_2 et g_1 sont les dégénérescences des niveaux E_2 et E_1 ($E_2 - E_1 = h\nu_0$). L'équilibre implique aussi que

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= 0 \\ \frac{dN_2}{dt} &= 0 \end{aligned}$$

En remplaçant l'expression de N_2/N_1 dans l'équation 4.43 en posant $dN_1/dt = 0$ on tire que:

$$A_{2\rightarrow 1} = [B_{1\rightarrow 2} \frac{g_1}{g_2} e^{h\nu/k_B T} - B_{2\rightarrow 1}]u(\nu_0) \quad (4.46)$$

Par ailleurs la loi de Planck spécifie que la densité spectrale du rayonnement à la température T est donnée par l'expression:

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (4.47)$$

Lorsque la température T tend vers l'infini $u(\nu)$ tend vers l'infini. Pour que le membre de droite de l'Eq.4.46 reste égal à $A_{2\rightarrow 1}$, donc fini, il est nécessaire que le terme entre crochets soit nul, ce qui implique que:

$$\frac{B_{1\rightarrow 2}}{g_2} = \frac{B_{2\rightarrow 1}}{g_1} \quad (4.48)$$

Puisque g_1 et g_2 sont généralement tous deux de l'ordre de l'unité, on voit que les coefficients B décrivant l'absorption et l'émission stimulée entre deux niveaux donnés ont le même ordre de grandeur.

En insérant cette expression 4.48 dans l'Eq.4.46, en même temps que celle de la loi de Planck pour $u(\nu)$ (Eq.4.47) on déduit la relation entre $A_{2\rightarrow 1}$ et $B_{2\rightarrow 1}$:

$$\frac{A_{2\rightarrow 1}}{B_{2\rightarrow 1}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \quad (4.49)$$

Notons que nous avons établi cette relation dans le cas particulier d'un atome à deux niveaux seulement. On peut montrer qu'elle est valable dans tous les cas. Ces relations sont très importantes:

- elles montrent que désexcitations spontanée et stimulée d'une part, absorption et émission stimulée d'autre part font appel aux mêmes propriétés des atomes, à savoir les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique (cf Eq. 4.35).
- On peut ainsi à l'aide des équations 4.35 et 4.49 exprimer le taux de désexcitation spontanée suivant la transition $2 \rightarrow 1$:

$$A_{2 \rightarrow 1} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{4\pi^2 | \langle 2 | \vec{D} | 1 \rangle |^2}{6\epsilon_0 h^2} \quad (4.50)$$

- Typiquement le module des éléments de matrice de l'opérateur dipôle électrique est de l'ordre de la charge élémentaire fois la taille d'un atome soit environ $1,6 \cdot 10^{-29}$ C.m. Si l'on injecte cette valeur dans la formule précédente, on voit que l'on obtient une valeur de A qui dépend de la longueur d'onde de la transition radiative considérée. Pour $\lambda = 500$ nm on obtient $A_{2 \rightarrow 1} = 0,58 \cdot 10^8$ s $^{-1}$, correspondant à un temps caractéristique de désexcitation $\tau = 1/A = 17$ ns, valeur assez typique des niveaux électroniquement excités se désexcitant par émission dans le visible suivant des transitions "permises".
- A cause du facteur λ^3 on s'attend à ce que les taux de désexcitation par émission spontanée décroissent fortement lorsque l'écart d'énergie entre les niveaux décroît.

Exemple: La molécule HF possède dans son niveau fondamental un moment dipolaire de 1,82 Debye, soit $6,07 \cdot 10^{-30}$ C.m (1 Debye est une unité usuelle de moments dipolaires atomiques ou moléculaires qui vaut $3,33564 \cdot 10^{-30}$ C.m). Sa constante rotationnelle vaut $20,9 \text{cm}^{-1}$. Estimons la durée de vie radiative du niveau $J = 2, v = 0$.

Par suite de la règle de sélection $|\Delta J| \leq 1$ le niveau $J = 2$ ne peut se désexciter radiativement que vers le niveau $J = 1$.

L'écart d'énergie $J = 2 - J = 1$ vaut $2(2+1)B - 1(1+1)B = 4B$ soit $83,6 \text{cm}^{-1}$ correspondant à une longueur d'onde de $0,12 \text{mm}$.

L'application de la formule précédente 4.50 conduit alors à un taux de désexcitation radiative $A_{2 \rightarrow 1} = 0,61 \text{s}^{-1}$, soit $\tau = 1,6 \text{s}$.

- Le rapport entre probabilités de désexcitation spontanée et de désexcitation par émission stimulée en présence d'un rayonnement type corps noir à la température T vaut $\exp(h\nu/k_B T) - 1$. Ce rapport est énorme dans le cas de transitions électroniques où $h\nu \sim$ quelques eV, sachant qu'à l'ambiante $k_B T \sim 1/40$ eV. Il n'en est plus de même dans le cas des transitions entre niveaux proches. Souvent cependant les processus de désexcitation par collisions restent prépondérants. Il n'en est

pas toujours de même dans l'espace, où des "masers interstellaires", analogues de lasers dans le domaine micro-onde, ont été observés.

4.6.6 Sections efficaces

Pour terminer essayons d'évaluer la valeur de la section efficace d'interaction d'un photon par un atome. Cette valeur est en fait donnée par une courbe $\sigma(\nu)$ en forme de cloche. Dans le cas d'un atome isolé cette courbe est une courbe de Lorentz, de maximum $\sigma(\nu_0)$ et de largeur à mi-hauteur valant $\Gamma/2\pi$, où $\Gamma = 1/\tau$ est la largeur naturelle (cf Fig. 4.7):

$$\sigma(\nu) = \sigma(\nu_0) \frac{1}{4} \left(\frac{\Gamma}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{\Gamma}{2\pi}\right)^2} \quad (4.51)$$

Sachant que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(x - x_0)^2 + a^2} dx = \frac{\pi}{a} \quad (4.52)$$

on a alors:

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \sigma(\nu_0) \frac{\Gamma}{8} \quad (4.53)$$

En utilisant l'équation 4.34 on en tire:

$$\sigma(\nu_0) = \frac{h\nu_0 B}{c} \frac{8}{\Gamma} \quad (4.54)$$

En supposant $\Gamma = A_{2 \rightarrow 1}$ et en utilisant la relation (Eq. 4.49) entre $A_{2 \rightarrow 1}$ et $B_{2 \rightarrow 1}$ on déduit:

$$\sigma(\nu_0) = \frac{\lambda^2}{\pi} \quad (4.55)$$

Ceci suggère que la taille d'un photon est de l'ordre de sa longueur d'onde, résultat attendu intuitivement.

Il s'agit ici de la valeur maximum de la section efficace, qui n'est obtenue que lorsque $\Gamma = A_{2 \rightarrow 1}$. Par ailleurs on a souvent affaire à une collection d'atomes dont les fréquences d'absorption sont réparties suivant une répartition inhomogène, auquel cas on observe en pratique une section efficace moyenne qui est diminuée du rapport de la largeur inhomogène à la largeur homogène $\Gamma/2\pi$.