

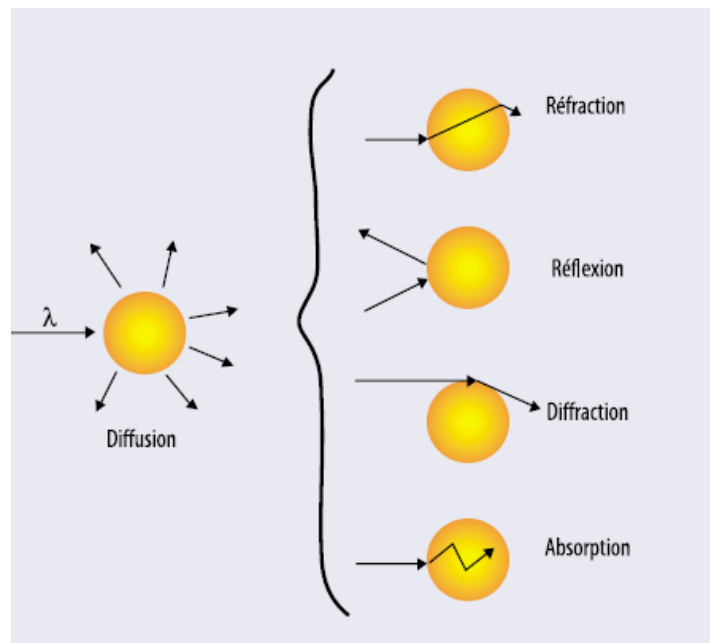
CH III. Diffusion de la lumière par une particule

I. Définition :

Lors de l'interaction d'un faisceau lumineux avec une particule solide, la lumière est renvoyée dans toutes les directions de l'espace. Ce phénomène est la diffusion dont les trois composantes principales sont la réfraction, la réflexion, et la diffraction. La lumière peut également être absorbée.

Pour la diffusion, deux cas se présentent :

- Si dans le rayonnement diffusé apparaissent des radiations **à des longueurs d'onde identiques à celles du rayonnement incident**, la diffusion est dite « **élastique** ».
- Si dans le rayonnement diffusé apparaissent des radiations **à des longueurs d'onde différentes de celles du rayonnement incident**, la diffusion est dite « **inélastique** ».



II. DIFFUSION ELASTIQUE :

Dans ce cas, les interactions rayonnement/matière dépendent principalement du rapport entre le diamètre des particules (d) et la longueur d'onde du faisceau lumineux (λ). Un paramètre (α) est généralement utilisé pour préciser les domaines de de chacun des phénomènes précités. Il est lié aux précédents par la relation (1) :

$$\alpha \approx \pi d / \lambda$$

En fonction de la valeur du paramètre α et de la longueur d'onde (λ) de la source de lumière utilisée (ultraviolet, visible, proche infrarouge), trois domaines dimensionnels peuvent être considérés :

- le domaine des particules submicroniques ($d < 1 \mu\text{m}$) où α est inférieur à 0,3. Dans ce cas, le modèle optique utilisé est la diffusion de Rayleigh.
- le domaine des particules dont le diamètre est supérieur à plusieurs microns ($\alpha > 30$). Les lois de l'optique géométrique sont alors applicables.
- le domaine des particules microniques où α est compris entre 0,3 et 30. Dans ce cas la diffusion peut également être fortement influencée par les phénomènes de réfraction et d'absorption pris en compte dans la théorie complexe de Lorenz-Mie.

1. Diffusion Rayleigh

Pour ce type d'interaction, entre une onde électromagnétique lumineuse de longueur d'onde λ et une particule dont la taille reste inférieure à $\lambda / 10$ (à cette échelle, la particule est une moléculaire), La lumière est renvoyée par la molécule diffusante dans toutes les directions de l'espace mais l'intensité de la lumière diffusée dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente. Cependant, seule l'intensité du faisceau diffusé est affectée par la valeur de la longueur d'onde.

L'intensité (éclairement) de la lumière diffusée est de la forme :

$$I \propto N \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot (n_p^2 - n_0^2) \cdot (1 + \cos^2 \theta)$$

Où N désigne le nombre de molécule par unité de volume, n_p l'indice des particules, n_0 celui du milieu et θ est l'angle entre la direction de propagation de la lumière incidente et celle d'observation de la lumière diffusée.

La lumière est autant diffusée vers l'avant que vers l'arrière puisque son intensité varie comme le carré du cosinus de θ .

Remarque :

La lumière bleue est diffusée plus efficacement que la lumière rouge par les molécules d'air ou les cristaux moléculaires de glace, ce qui est à l'origine du « bleu » du ciel ou des reflets bleutés de la neige, de la fumée des cigarettes, etc.

2. Diffusion de Mie

Contrairement à la diffusion Rayleigh, l'intensité de la lumière diffusée est peu sensible à la valeur de la longueur d'onde λ .

Il en résulte que la lumière diffusée a la même « couleur » que la lumière incidente. Ainsi, les nuages « blancs », la neige « blanche » nous apparaissent ainsi de par la diffusion de la lumière blanche du soleil par des gouttelettes d'eau en suspension dans ces milieux.

En outre, cette diffusion n'est pas isotrope : l'essentiel de la diffusion s'opère en avant et seule une faible part de la lumière est rétrodiffusée, d'autant moins que la particule diffusante est grosse.

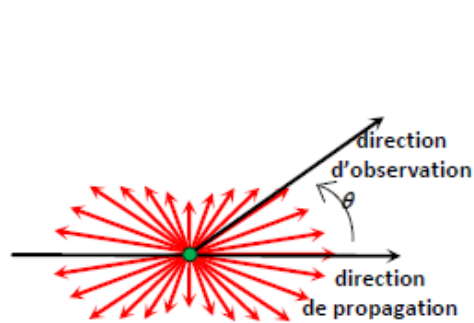


Fig. 2 : diffusion de Rayleigh
(schéma d'après Bernard Valeur)

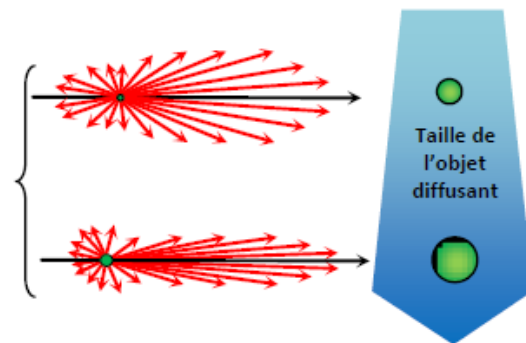


Fig. 4 : diffusion de Mie
(schéma d'après Bernard Valeur)

III. DIFFUSION « INÉLASTIQUE »

1. Principe :

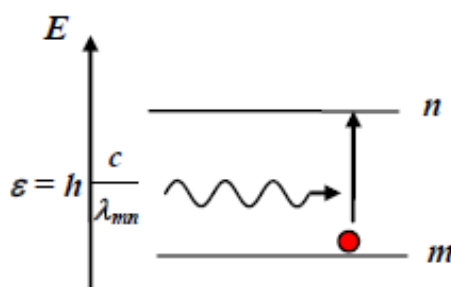
La physique quantique interprète correctement les mécanismes d'absorption de la lumière par les particules diffusantes. L'absorption d'un rayonnement par une molécule correspond à un transfert partiel ou total de son énergie à la molécule. Elle s'exprime de trois façons différentes selon l'énergie du photon incident. Ainsi, dans l'ultraviolet et le visible, les électrons qui gravitent autour du noyau peuvent changer d'orbite ou même d'atome ; les molécules changent, donc, de configuration électronique. Dans l'infrarouge moyen et thermique, les molécules vibrent parallèlement, ou perpendiculairement, à l'axe de la liaison moléculaire. Tandis que dans le domaine des micro-ondes, les molécules tournent autour de l'un de leurs axes.

Lorsque les électrons présents sont susceptibles d'être portés à des niveaux excités, on parle de « transition d'un niveau d'énergie E_m à un autre E_n ».

Une collision se traduit par des lois de conservation qui portent sur l'énergie totale du système {photon, atome cible} et la quantité de mouvement de ce système. On obtient ainsi la relation sur la conservation de l'énergie qui traduit la transition : $|E_n - E_m| = h c / \lambda$.

Si un photon est absorbé, il dépose son énergie sur l'atome cible, laquelle peut être transférée sous forme d'énergie thermique dans le milieu diffusant ou peut être restituée au milieu ambiant sous forme de rayonnement.

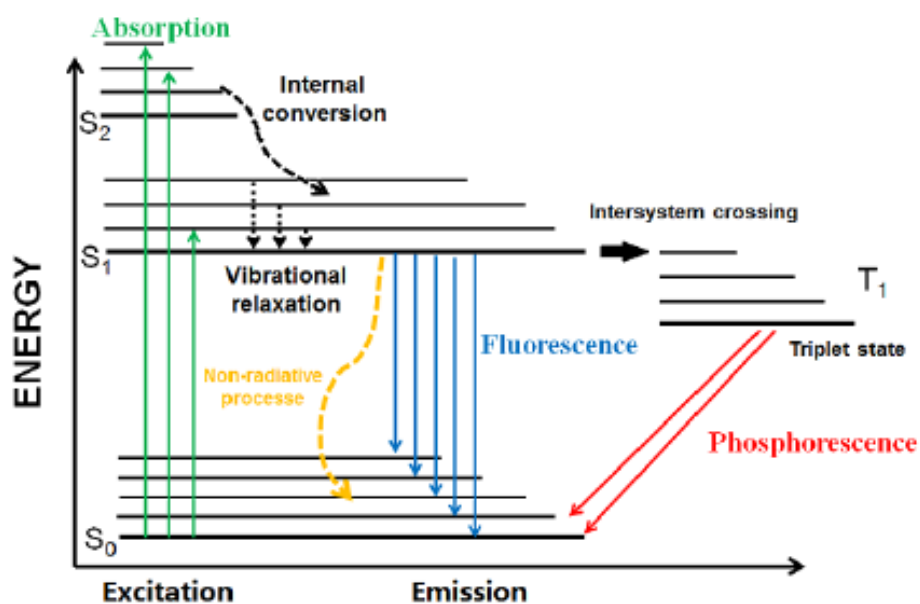
Dans ce dernier cas, l'atome excité va réémettre un photon. Le photon réémis emporte alors une énergie inférieure ou au plus égale à celle du photon incident.



□ la longueur d'onde diffusée est au mieux égale à celle du rayonnement incident (raie de résonance), ou le plus fréquemment, plus grande que celle du rayonnement incident (raie de fluorescence).

2. Fluorescence

Dans une molécule, les niveaux d'énergie électronique sont beaucoup plus nombreux que pour un atome isolé du fait de l'existence de sous-niveaux correspondant à des états vibrationnels et rotationnels de la molécule, eux-mêmes quantifiés. À la suite de l'absorption d'énergie par une molécule, les mécanismes de désexcitation sont complexes. Ils peuvent être non radiatifs, ou dans d'autres cas, la molécule libère de l'énergie sous forme d'un photon lumineux : il s'agit de **luminescence moléculaire**.



Si cette émission est consécutive à l'absorption d'un photon lumineux, on parle de « photoluminescence moléculaire » dont la **fluorescence moléculaire** est le cas le plus connu. Dans certains cas plus rares, les molécules se désexcitent en transitant par un état intermédiaire de durée de vie qui peut être longue, duquel s'opère une transition avec émission d'un photon lumineux : c'est le mécanisme de **phosphorescence**. Dans tous ces cas de photoluminescence, les photons émis emportent une énergie moindre que celle des photons absorbés, puisque l'écart

énergétique entre lesquels s'opère cette transition optique est plus faible que celui existant lors de l'excitation de la molécule par absorption des photons incidents.

□ *la longueur d'onde de la radiation émise par photoluminescence est plus grande que celle du rayonnement incident.*

1.2. La diffusion Raman

Pour l'effet Raman, l'énergie qui est échangée lors de la collision entre le photon incident et un électron appartenant à la molécule cible correspond à une des énergies de vibrations ou de rotations possibles de cette molécule. Dans ces conditions, une fraction de l'énergie du rayonnement incident sera absorbée par la molécule de sorte que ses états de vibrations ou rotations seront modifiés (la création ou l'annihilation d'un phonon optique).

L'énergie emportée par les photons diffusés est donc différente de celle des photons incidents : il y a globalement un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde de la lumière diffusée pour des raies d'émission dites « Stokes » et vers les plus courtes longueurs d'onde pour des raies d'émission dites « Anti-Stokes ».

- décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec l'excitation vibrationnelle ou la création d'un phonon. Le nom Stokes rappelle le physicien George Stokes qui a démontré en 1852 que la fluorescence implique un décalage vers le rouge.

- décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec la désexcitation vibrationnelle ou l'absorption d'un phonon.