

Ingénierie optique

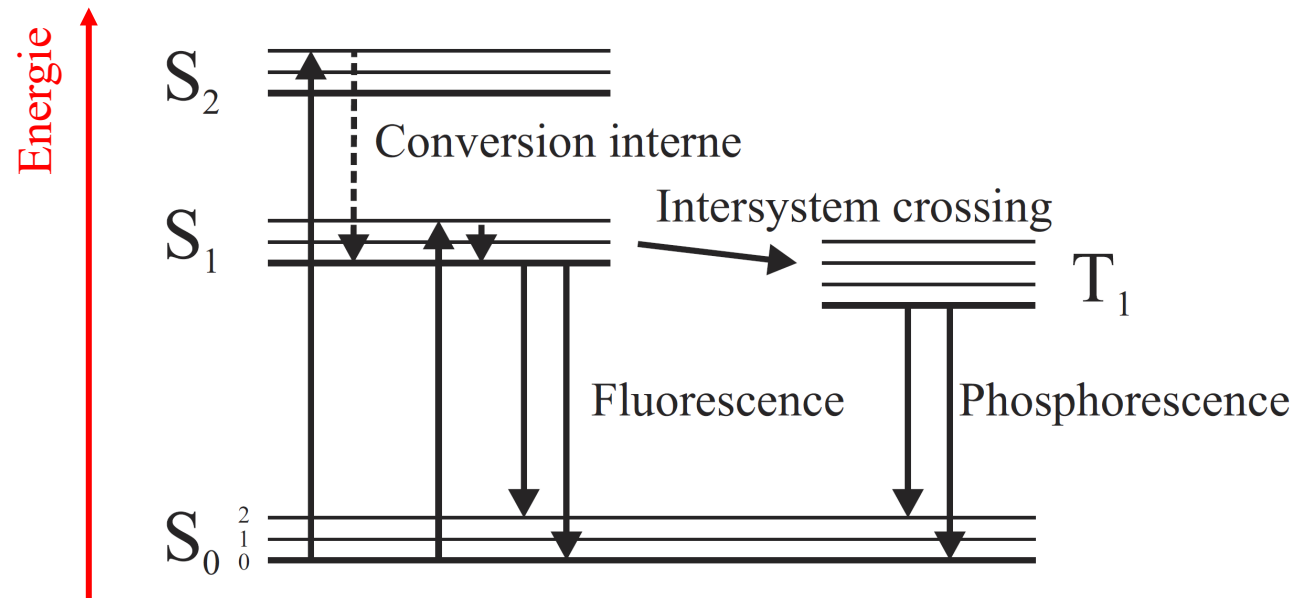
Semaine 11 – partie 1

Olivier J.F. Martin
Laboratoire de Nanophotonique et Métrologie



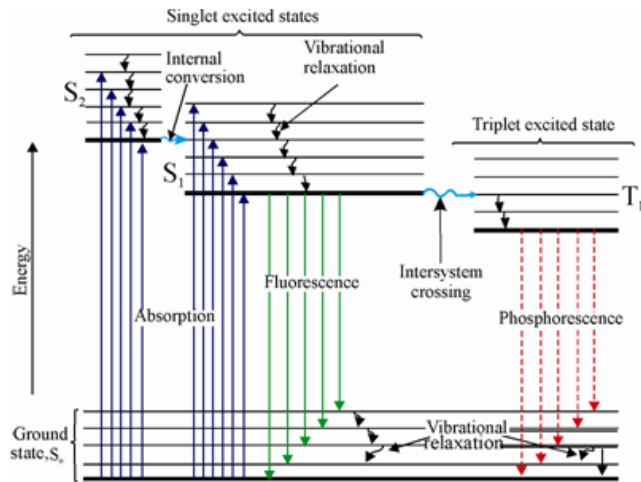
Fluorescence et phosphorescence

- Lorsqu'un électron est excité, il se retrouve généralement dans un état d'énergie élevé et passe par plusieurs niveaux d'énergie successifs avant de retomber au niveau fondamental en émettant de la lumière
- Chaque niveau électronique peut se décomposer en plusieurs niveaux vibrationnels; il existe donc plusieurs chemins de désexcitation possibles (élargissement des lignes spectrales)

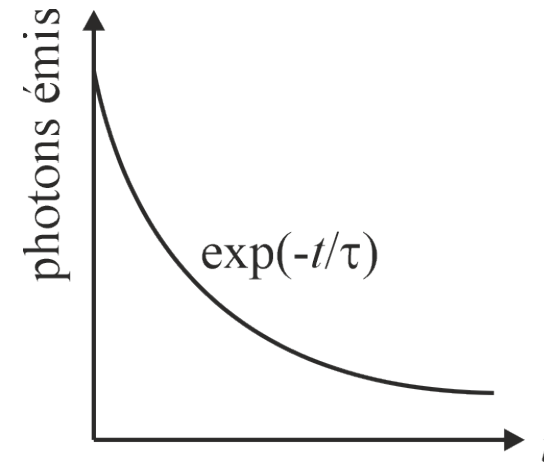


Durée de vie et taux d'émission

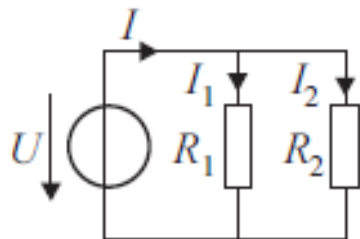
- On caractérise une transition optique soit par sa durée de vie τ (unités [s]) soit par son taux de transition p (unités [s^{-1}]), écrit aussi parfois γ ou Γ
- La population du niveau excité décroît de façon exponentielle:



$$p = \frac{1}{\tau}$$



- Si un état excité a plusieurs canaux de dé-excitation, on additionne les taux de chaque canal pour avoir le taux de transition total (comme pour les résistances en parallèle):



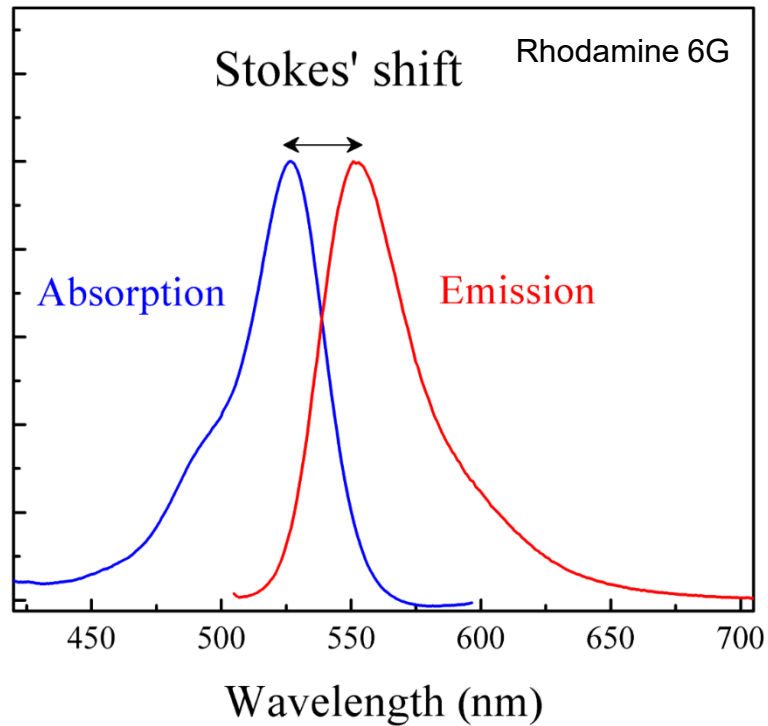
$$I = I_1 + I_2 \quad \frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

Spectres d'absorption et d'émission

- Il y a toujours une différence d'énergie entre l'absorption et l'émission (fluorescence ou phosphorescence), on parle de Stokes' shift



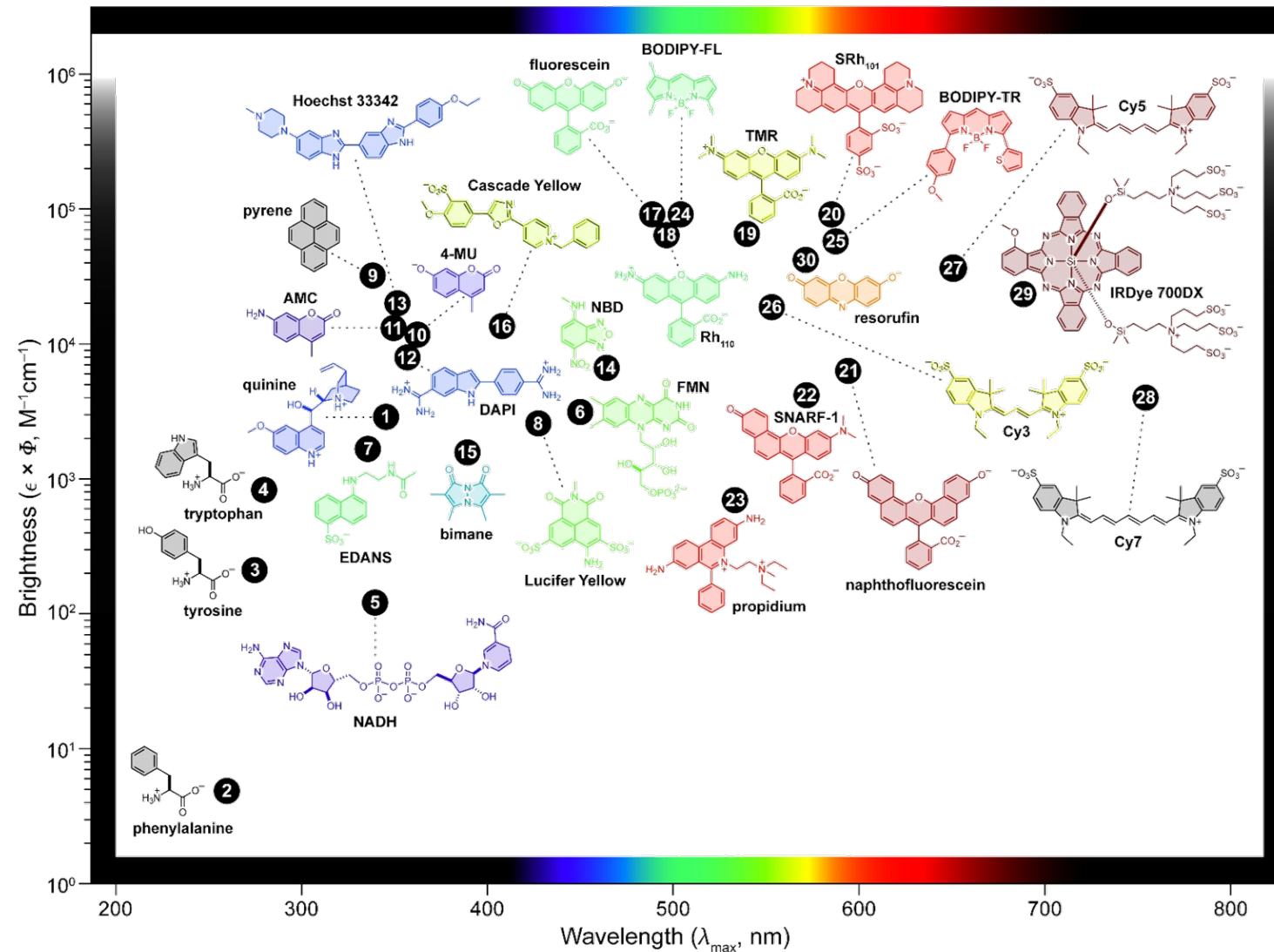
George Gabriel Stokes
(1819 – 1903)



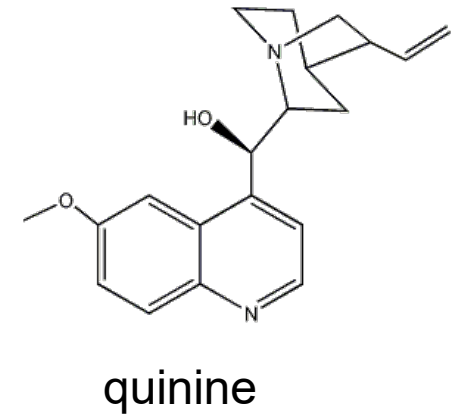
- On introduit aussi l'efficacité quantique q_0 (quantum yield) qui exprime le nombre de photons émis (par fluorescence) pour un photon absorbé; en général $q_0 \approx 1$

Fluorescence

- Une immense variété de molécules fluorescentes existe



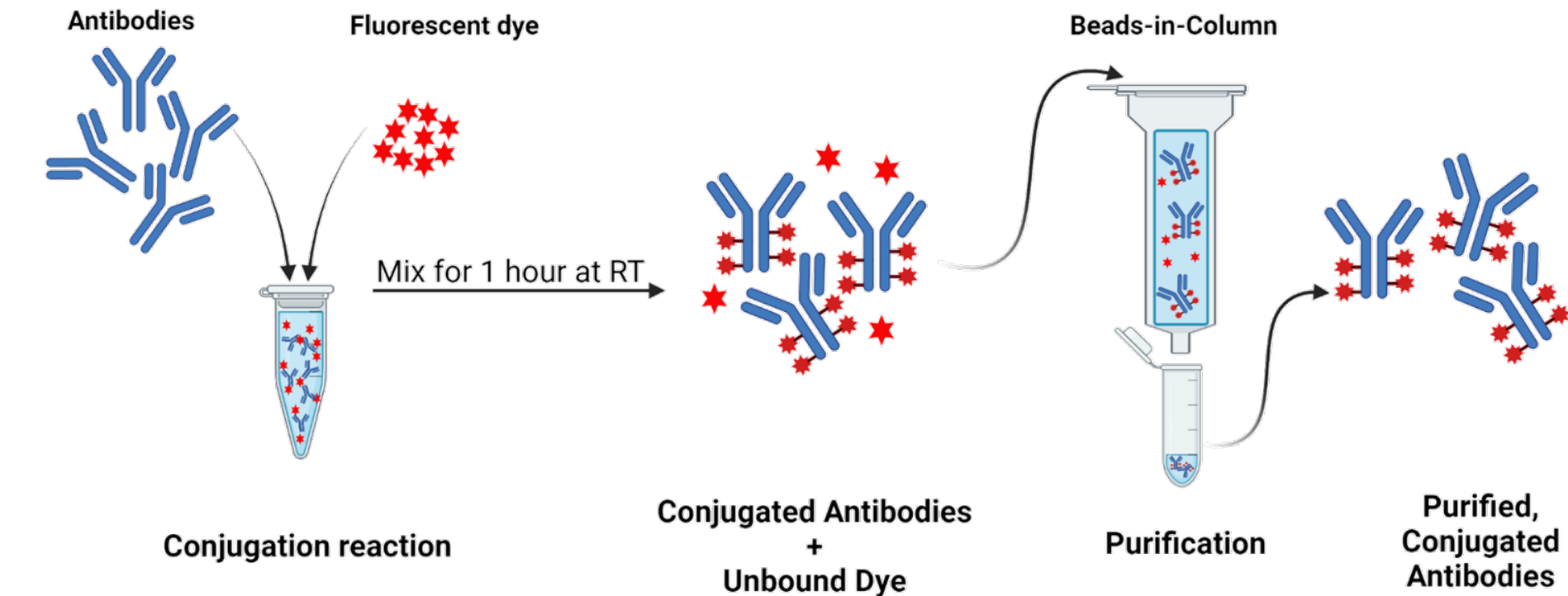
American Chemical Society



Olivier J.F. Martin

Conjugaison avec des biomolécules

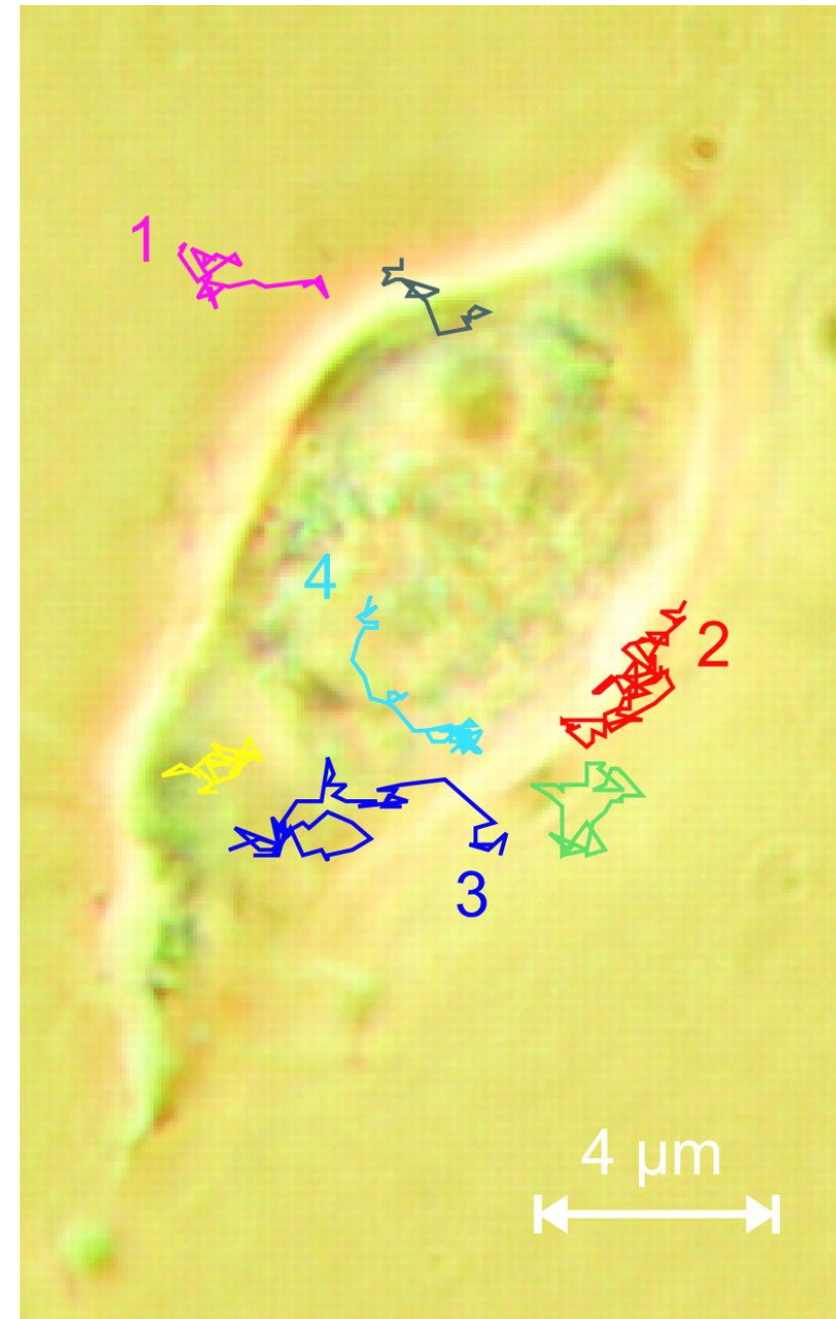
- En biologie et médecine, on utilise des molécules fluorescentes comme marqueurs en les attachant à des biomolécules qui ont une interaction spécifique avec un organisme



AAT Bioquest

Microscopie par fluorescence

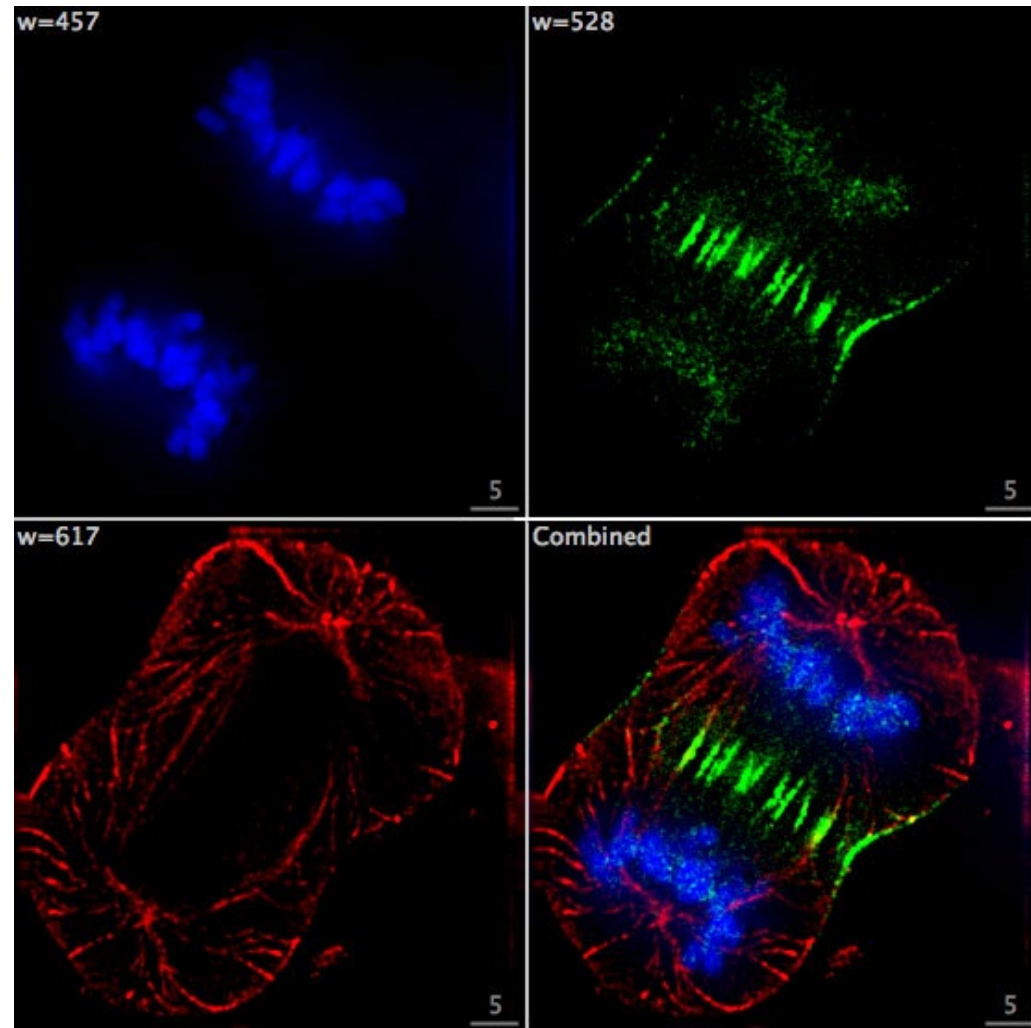
- Trajet d'un virus conjugué avec une molécule fluorescente alors qu'il essaye d'infester une cellule



Science vol. 294, p. 1929 (2001)

Microscopie par fluorescence

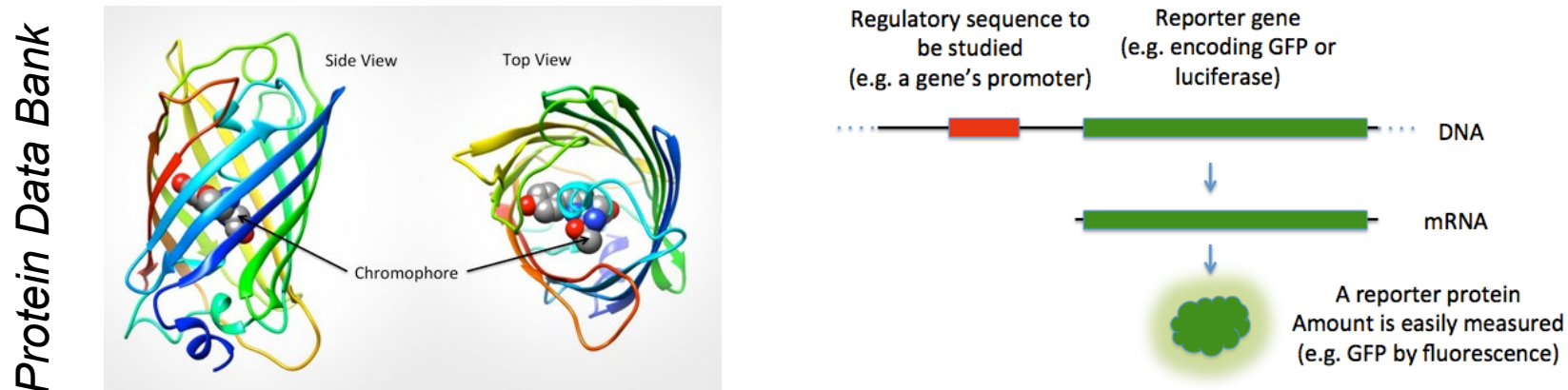
- Souvent on combine des images de différentes molécules qui se fixent sur des organes différents et auxquelles on a attaché des fluorophores émettant des signaux de longueurs d'onde différentes
- Cellule cancéreuse humaine: bleu – ADN, vert – protéine particulière, rouge – microtubules



Nikon www.microscopyu.com

Biological assay

- GFP (green fluorescent protein), une protéine qui peut être générée par un organisme vivant
- On peut ajouter le gène qui code pour GFP (reporter gene) à un autre gène que l'on souhaite étudier



- Si cet autre gène est produit par l'organisme («exprimé»), la GFP est aussi produite et l'organisme produit un signal de fluorescence vert

Biological assay

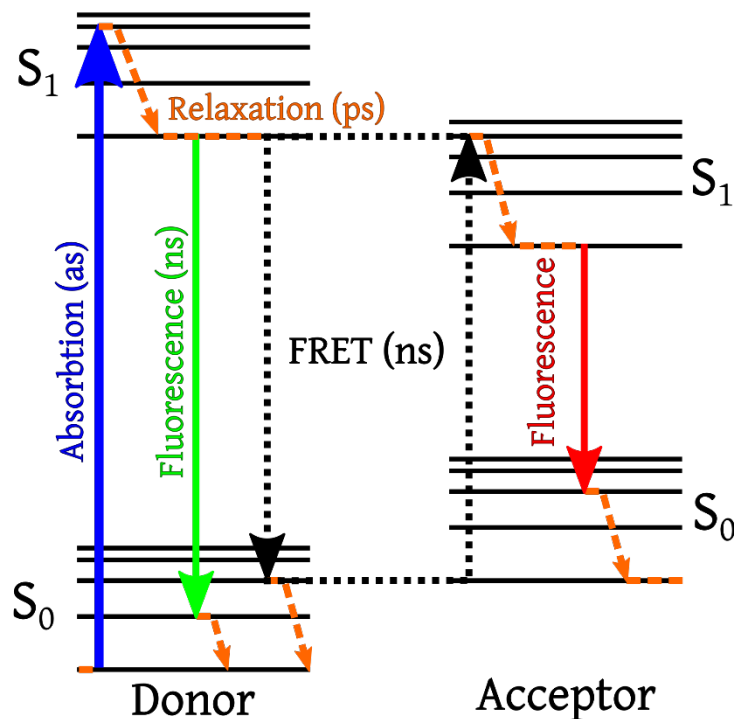
- Souris exprimant GFP (au milieu individu de contrôle, n'exprimant pas GFP)



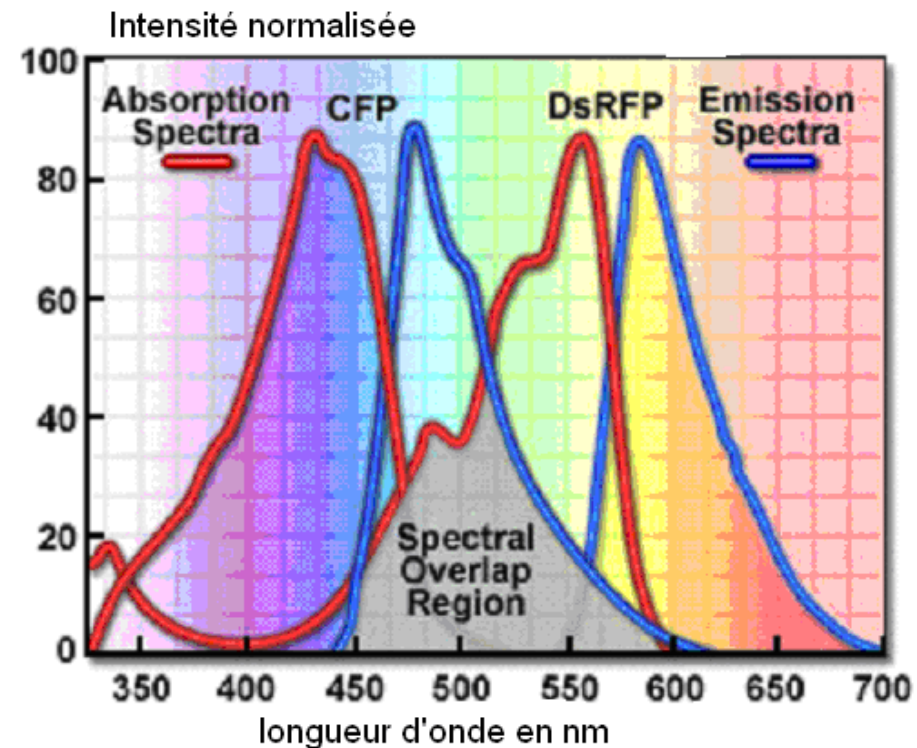
Wikimedia

Fluorescence resonance energy transfer ou transfert de Förster (FRET)

- Couplage entre deux molécules fluorescente produisant un transfert d'énergie de l'une vers l'autre
- Le donneur doit avoir une énergie de transition supérieure à l'accepteur
- Très forte dépendance à la distance d entre les molécules $\sim 1/d^6$

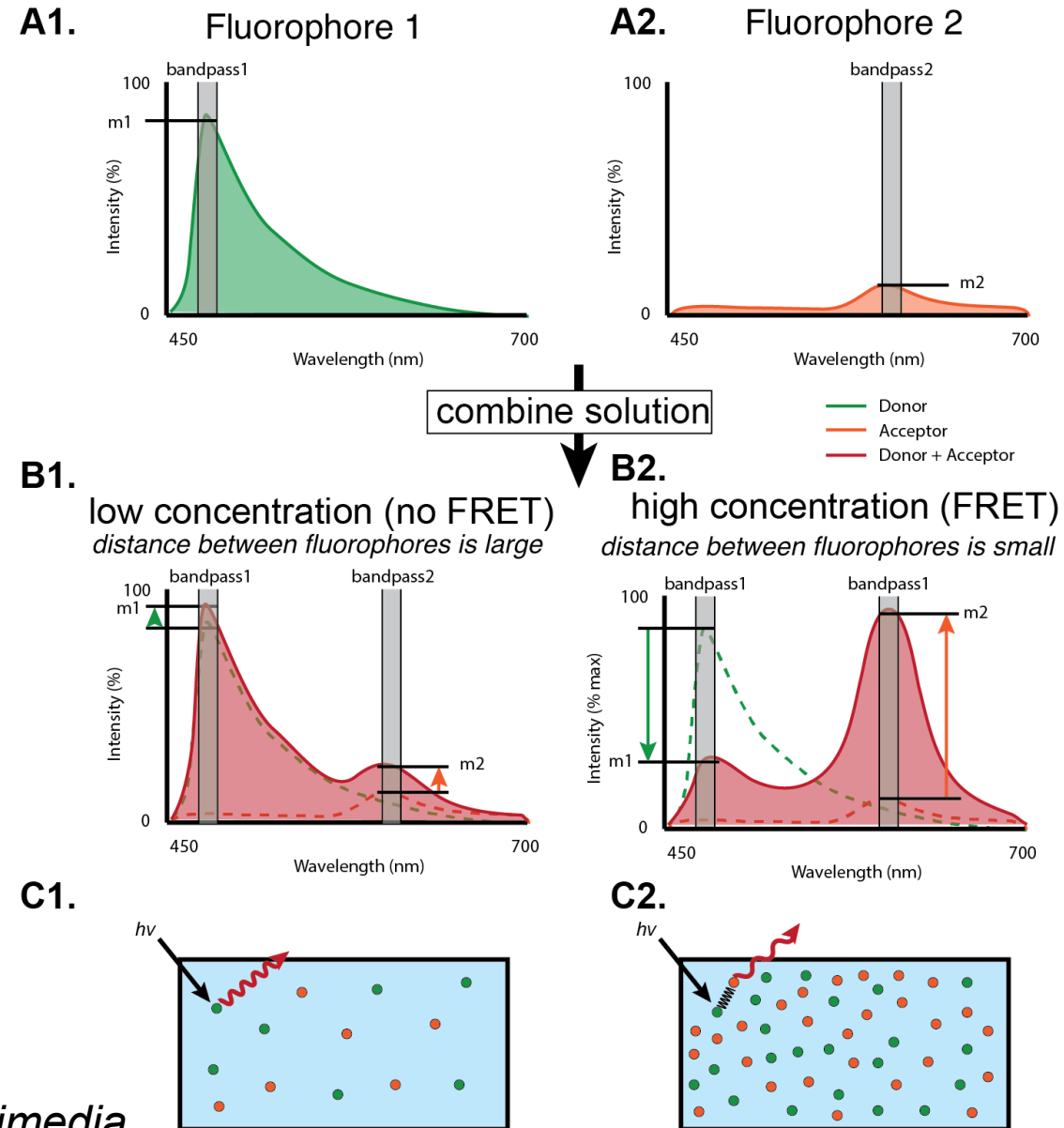


Wikimedia



Fluorescence resonance energy transfer ou transfert de Förster (FRET)

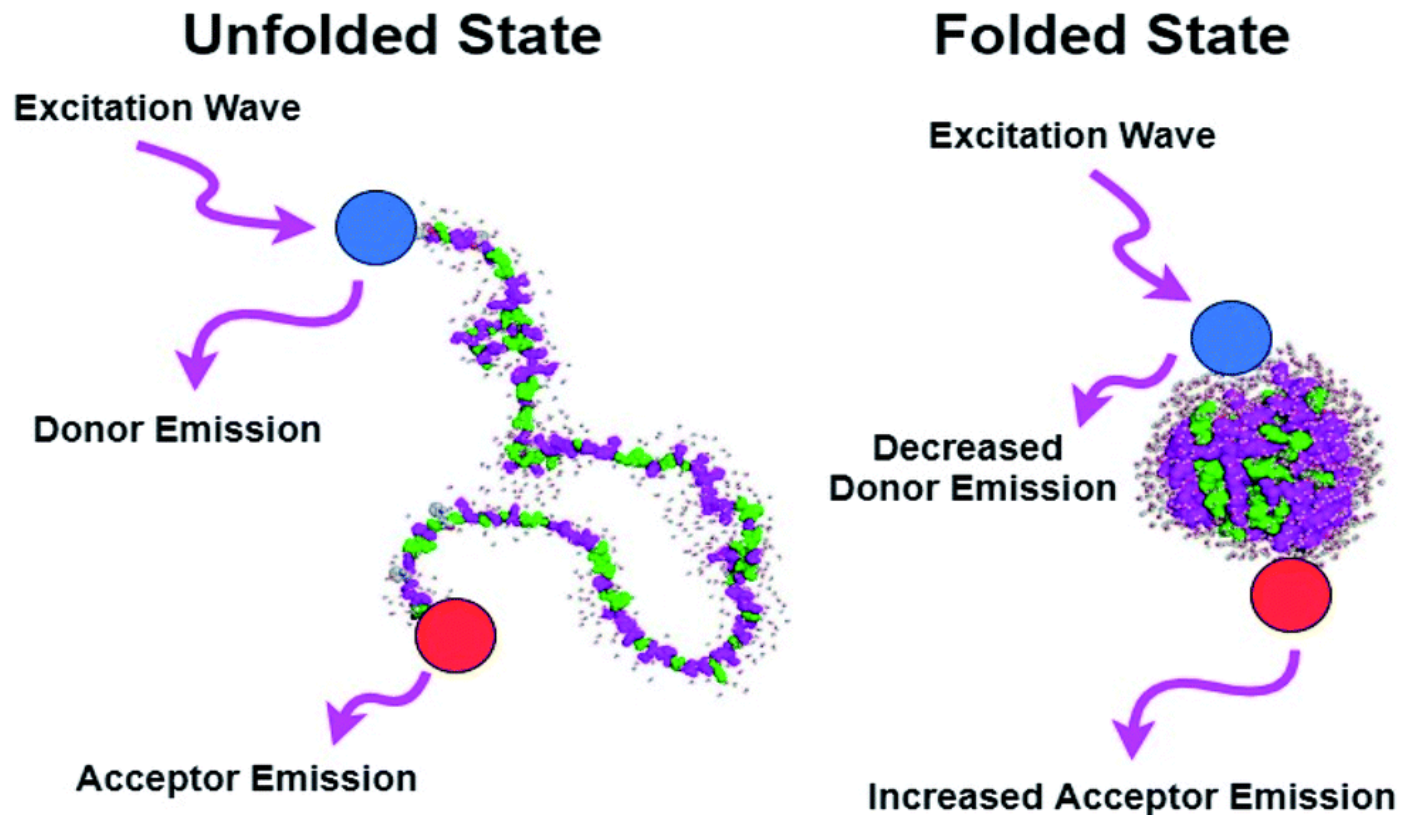
- Le FRET se produit lorsque la distance entre donneur et accepteur est très petite
- Le couplage entre donneur et accepteur produit non seulement une augmentation de la fluorescence de l'accepteur (Fluorophore 2), mais aussi une diminution de la fluorescence du donneur (Fluorophore 1)



Wikimedia

Fluorescence resonance energy transfer ou transfert de Förster (FRET)

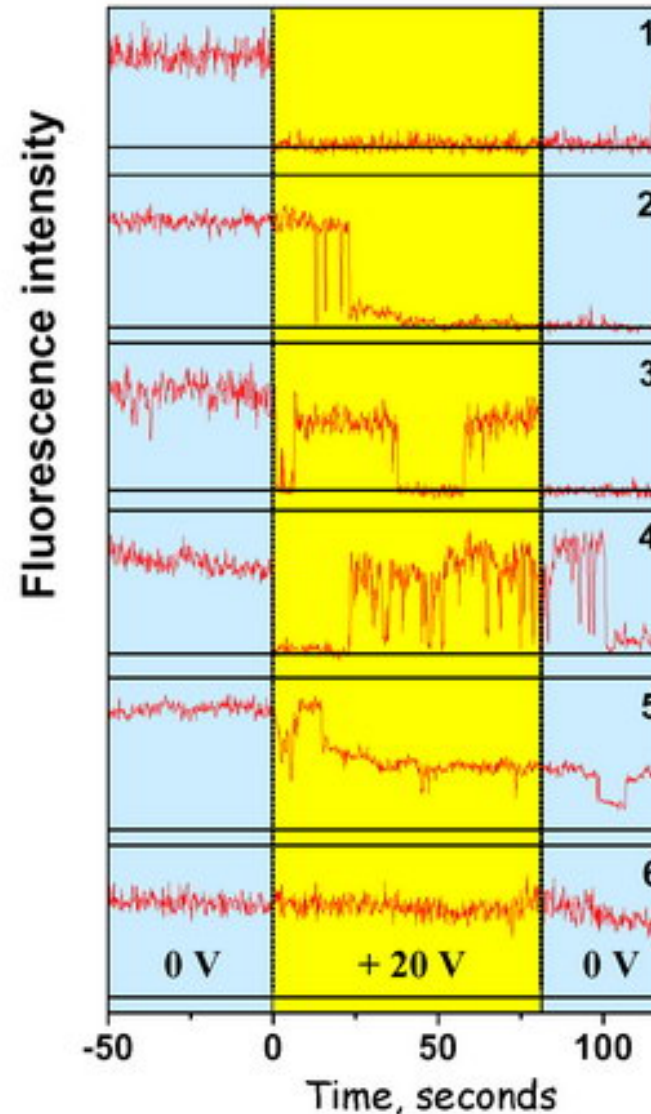
- La très grande dépendance en distance du FRET peut être utilisée pour mesurer des distances à l'échelle moléculaire, par exemple le repliement des protéines (protein folding): la structure tridimensionnelle d'une protéine qui est nécessaire à la fonction



A. Kaur, Analytical Methods vol. 12, p. 5532 (2020)

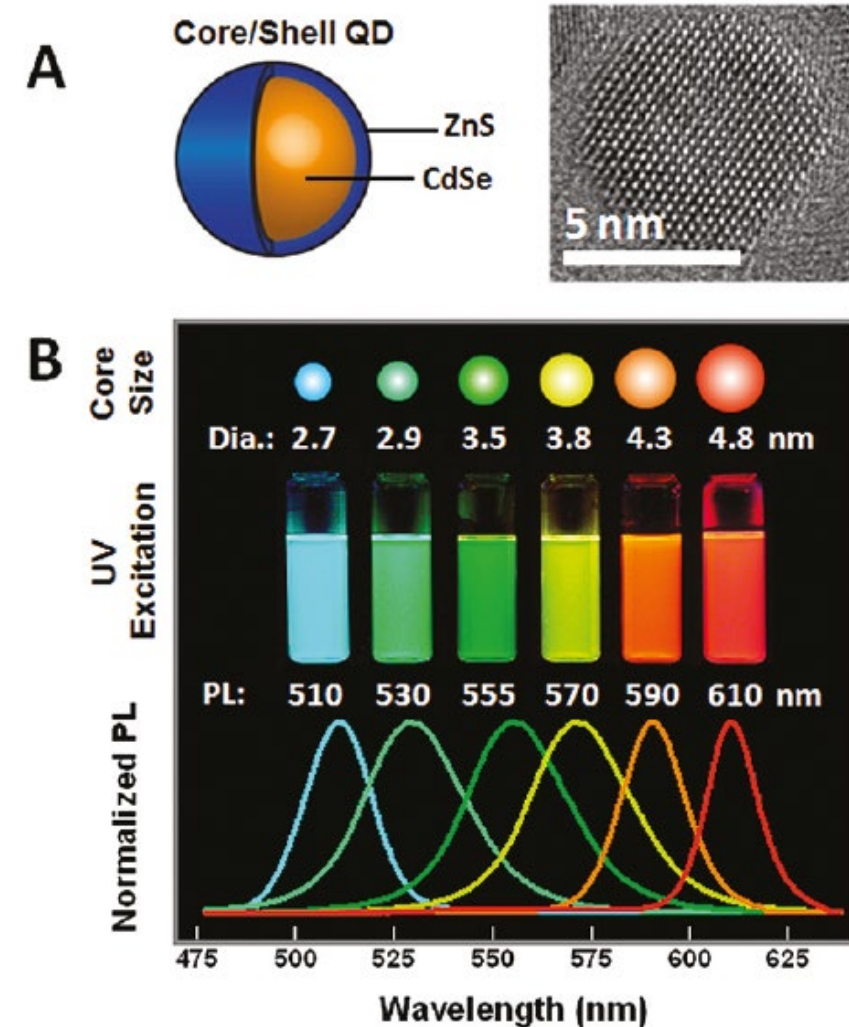
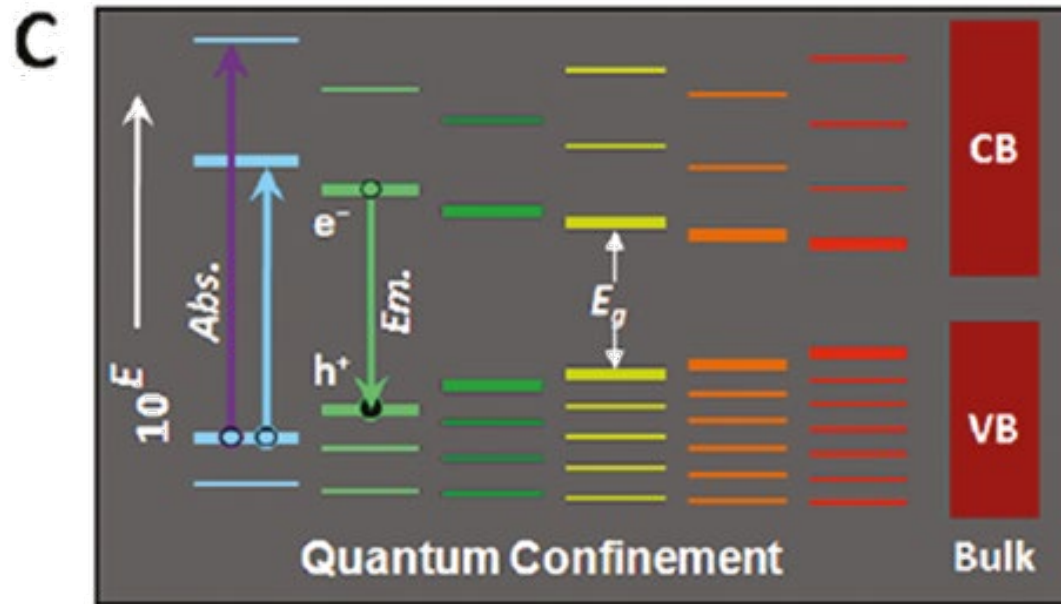
Quantum dots (boîtes quantiques)

- La fluorescence de molécules est très sensible à l'environnement
- Elle peut s'interrompre (clignoter=blinking) ou même s'arrêter complètement (quenching)
- Souvent, ces fluctuations sont d'origine chimique (oxydation)
- Cela rend le signal difficile à interpréter
- Une boîte quantique, formée d'un semiconducteur, est moins sensible à ce phénomène et produit un signal lumineux robuste



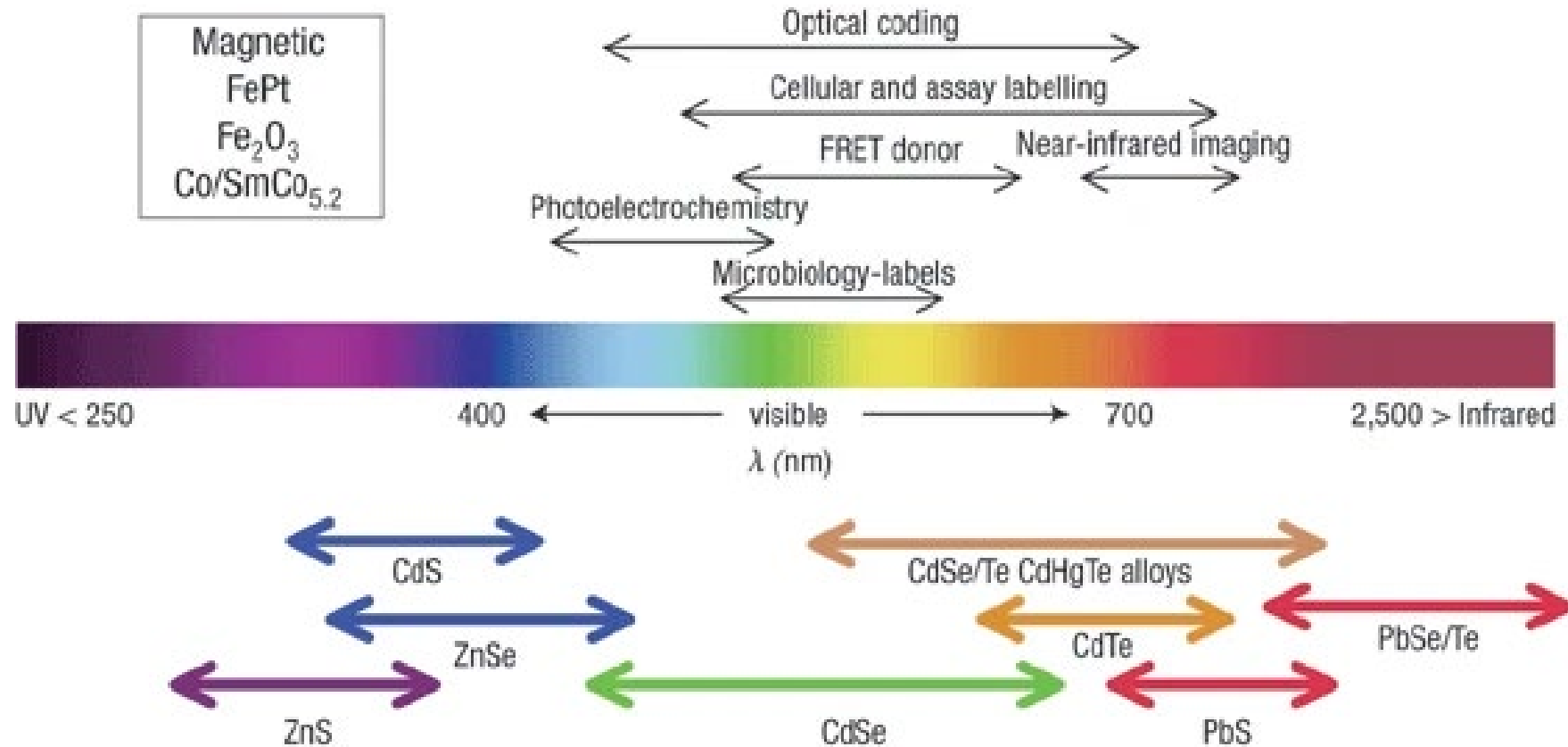
Quantum dots (boîtes quantiques)

- Généralement un cœur en semiconducteur entouré d'une couche protectrice permettant la dispersion dans l'eau
- La petite taille permet d'avoir des niveaux d'énergie discrets
- Le spectre change vers les grandes longueurs d'onde lorsque la taille augmente



Quantum dots (boîtes quantiques)

- Chaque matériau a une réponse dans une partie du spectre



I.L. Medintz, Nature Materials vol. 4, p. 435 (2005)

Ingénierie optique

Semaine 11 – partie 2

Olivier J.F. Martin
Laboratoire de Nanophotonique et Métrologie



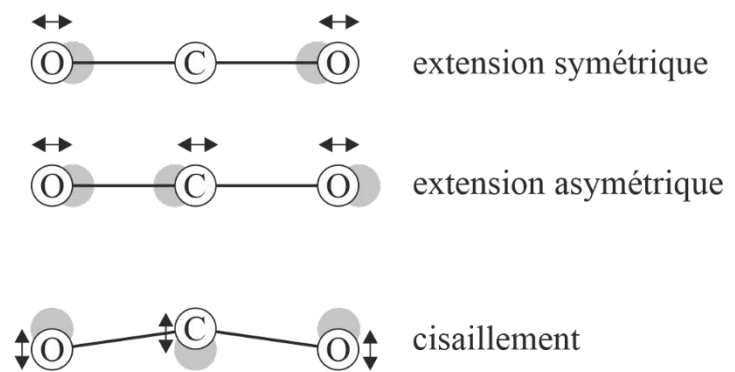
Niveaux vibrationnels

- Jusqu'à présent, nous avons considéré uniquement les niveaux électroniques
- Pour une molécule, il existe aussi des niveaux
 - vibrationnelles (infrarouge)
 - rotationnelles (infrarouge lointain)
- Les niveaux vibrationnels et rotationnels se comprennent comme des niveaux "mécaniques", et ont aussi une énergie bien déterminée

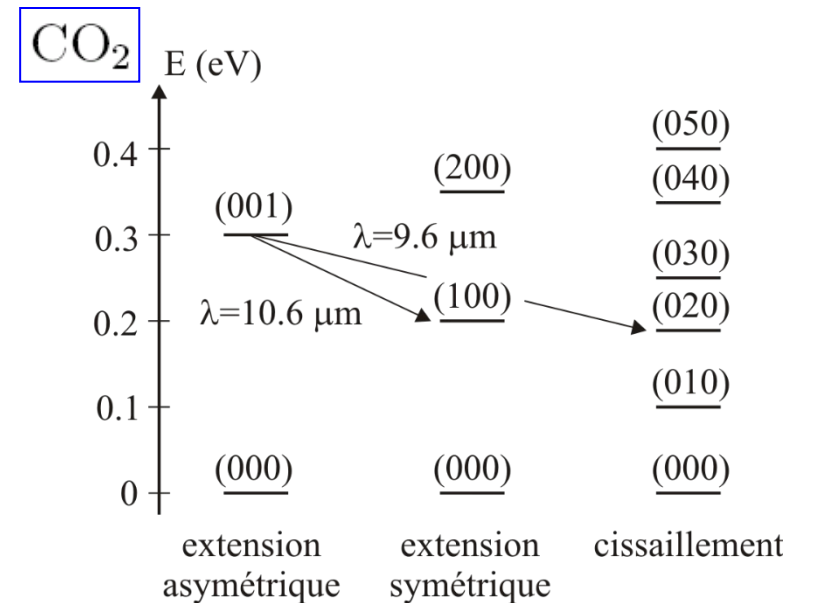
(a)



(b)



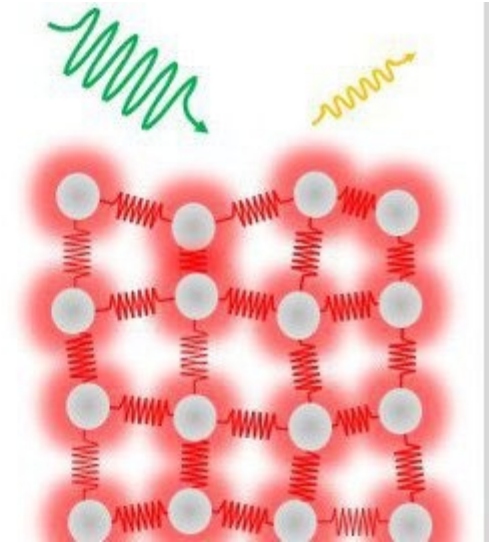
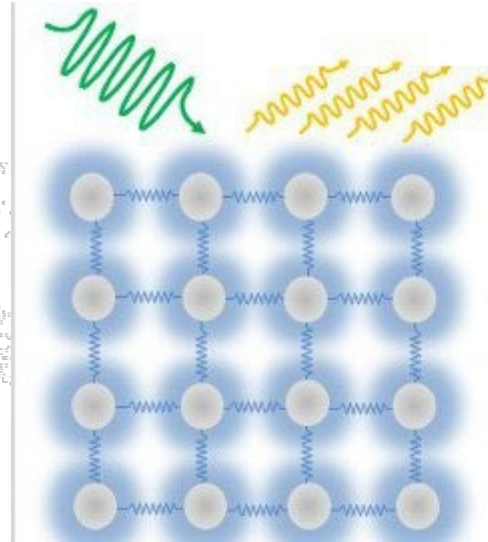
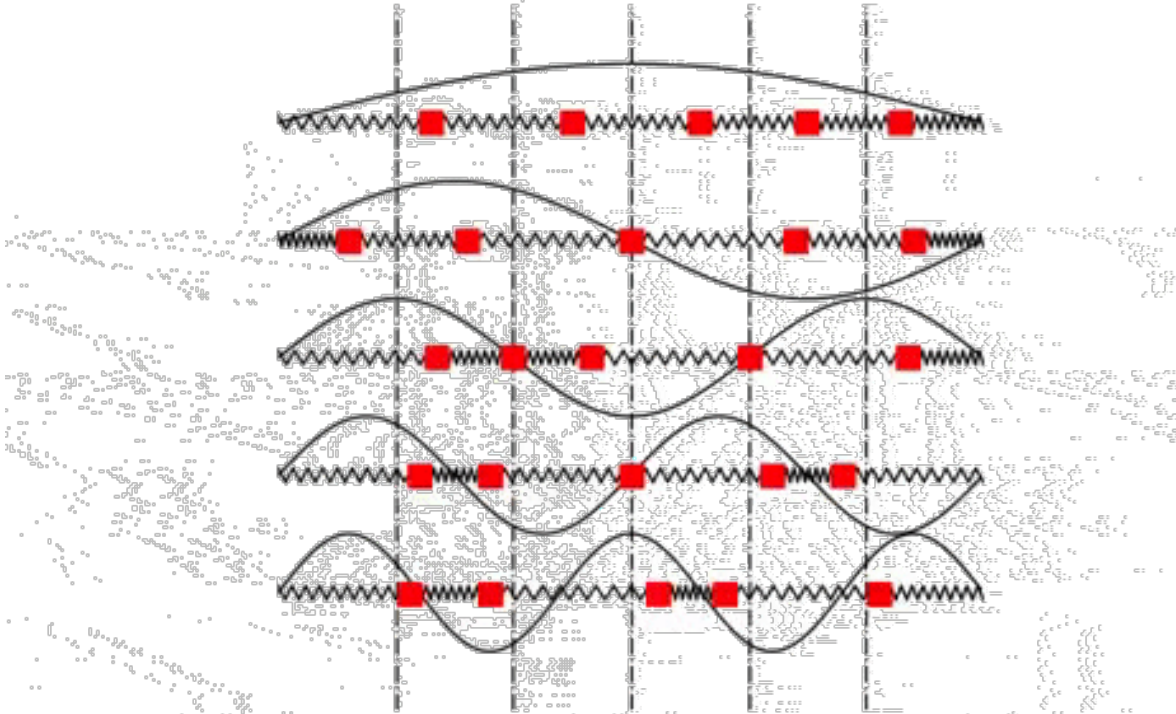
Mode	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	ν [THz]	λ [μm]	E [meV]
extension symétrique	1'388	41.6	7.2	172.0
extension asymétrique	2'349	70.4	4.2	291.2
cisaillement	667	20	15	82.7



Niveaux vibrationnels

- Dans un solide, il existe des vibrations mécaniques, on parle de phonons:

©2017, Bhaskar Kamble

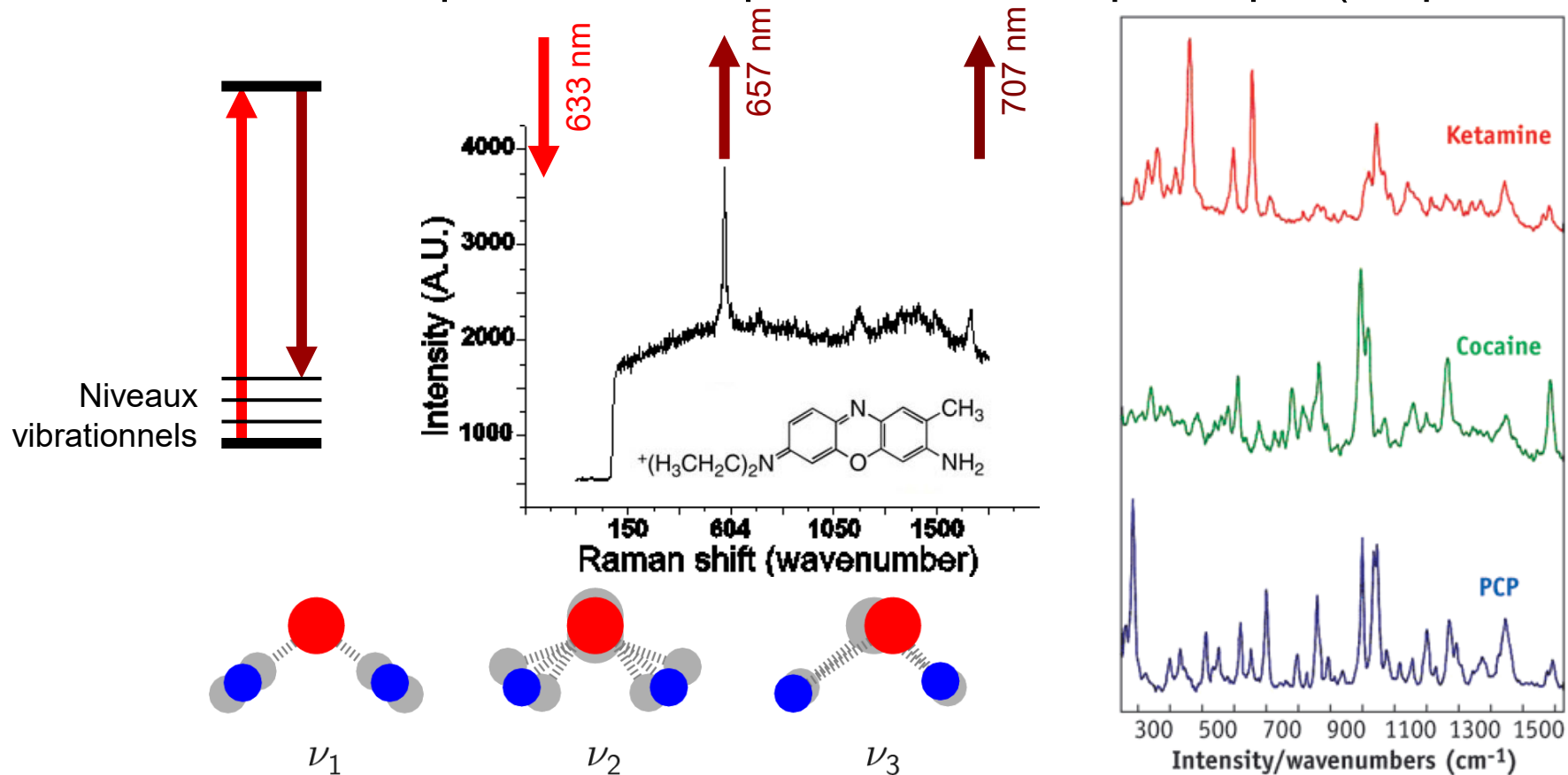


quora.com

- Les photons interagissent avec ces vibrations, dans les molécules et les solides
- De la lumière est absorbée et excite les vibrations mécaniques

Spectroscopie Raman

- La spectroscopie Raman utilise directement ces niveaux vibratoires (on parle de diffusion inélastique de la lumière, phénomène peu efficace)
- Comme chaque molécule a des liaisons chimiques différentes, elle peut vibrer dans des modes différents et produire un spectre Raman spécifique (empreinte digitale)



Ingénierie optique

Semaine 11 – partie 3

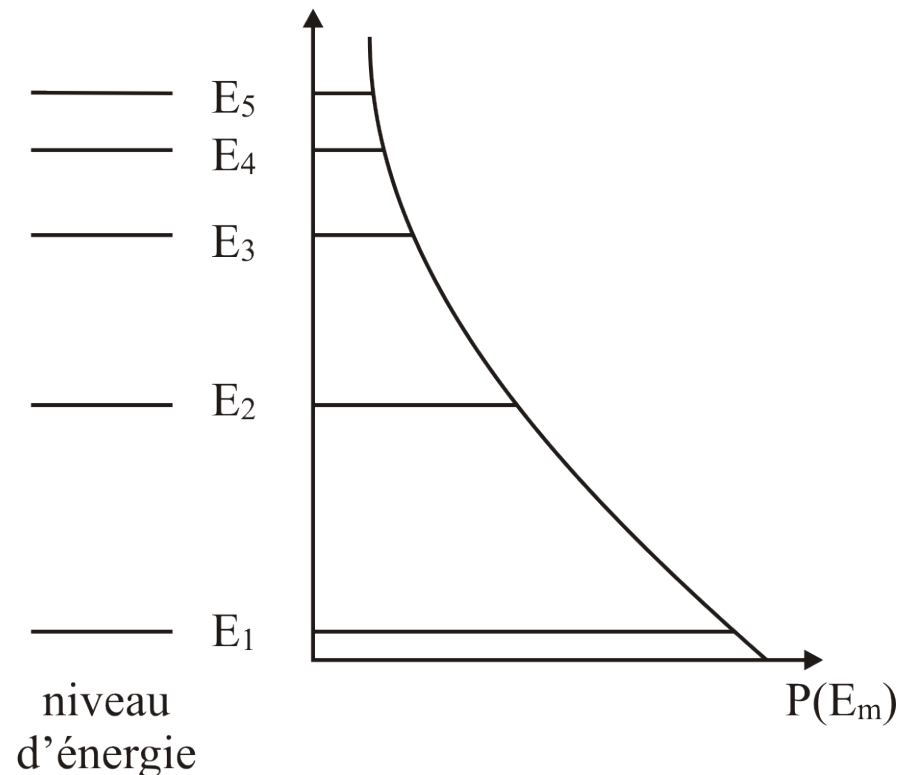
Olivier J.F. Martin
Laboratoire de Nanophotonique et Métrologie



Occupation des niveaux d'énergie en fonction de la température

- Les niveaux sont donnés par la structure des atomes/molécules/solides
- Leur occupation dépend de la température et suit la loi de Boltzmann:

$$P(E_m) \propto \exp(-E_m/KT), \quad m = 1, 2, 3, \dots$$



Occupation des niveaux d'énergie en fonction de la température

- La distribution de Boltzmann correspond à une distribution par équipartitions
- Si on a N atomes, le rapport des populations dans les niveaux 1 et 2 est

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

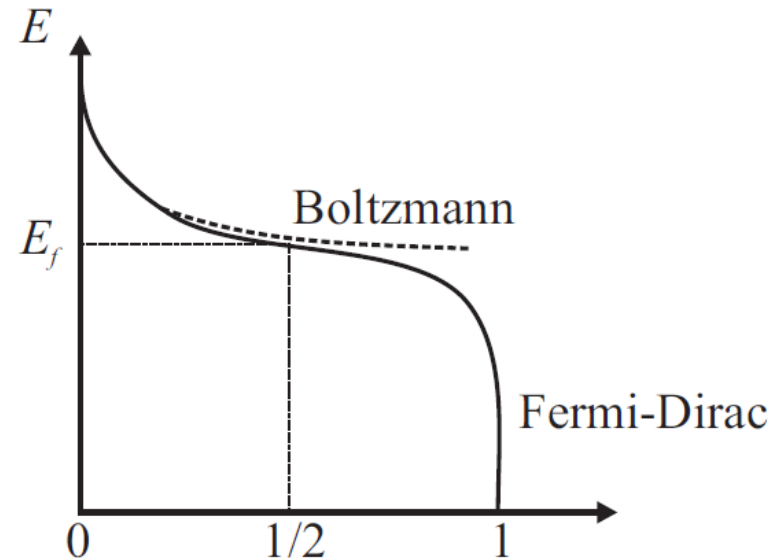
- Ce rapport dépend de la température; à $T = 0^\circ \text{K}$ tous les atomes sont dans le niveau fondamental
- En augmentant la température, la population des niveaux d'énergies supérieures augmente
- A l'équilibre, la population d'un niveau d'énergie donné est toujours plus grande que celle des niveaux d'énergies supérieures
- Ce n'est pas nécessairement le cas hors équilibre: il peut alors y avoir une inversion de population $\rightarrow$ lasage

Dépendance en température

- Dans un système quantique, on doit aussi tenir compte du principe d'exclusion de Pauli qui empêche qu'un état d'énergie/spin soit occupé par plus d'un électron
- La probabilité qu'un niveau d'énergie E soit occupé suit alors la distribution de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{\exp((E - E_f)/KT) + 1}$$

- Au dessus de l'énergie de Fermi E_f , cette distribution s'approche de la distribution de Boltzmann
- Les transitions qui jouent un rôle en optique ont une énergie plus grande que l'énergie de Fermi



Ingénierie optique

Semaine 11 – partie 4

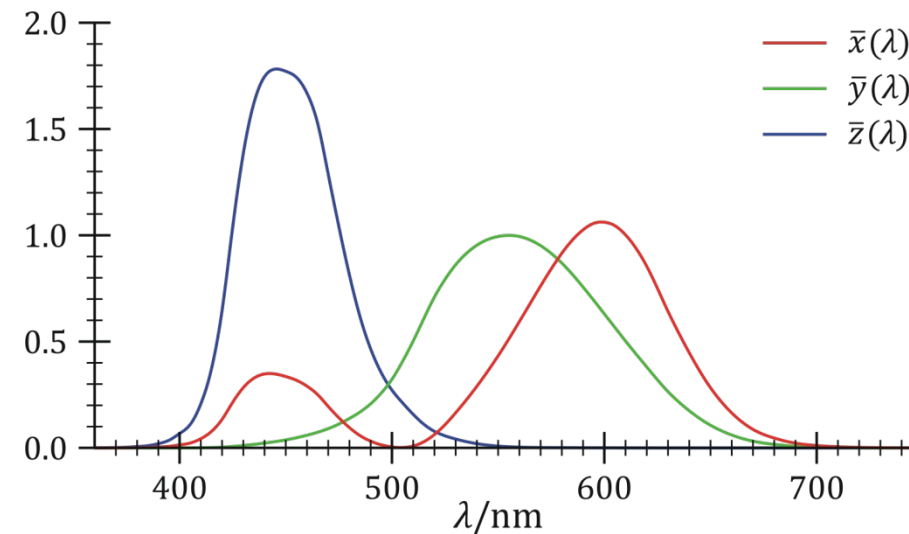
Olivier J.F. Martin
Laboratoire de Nanophotonique et Métrologie



Colorimétrie

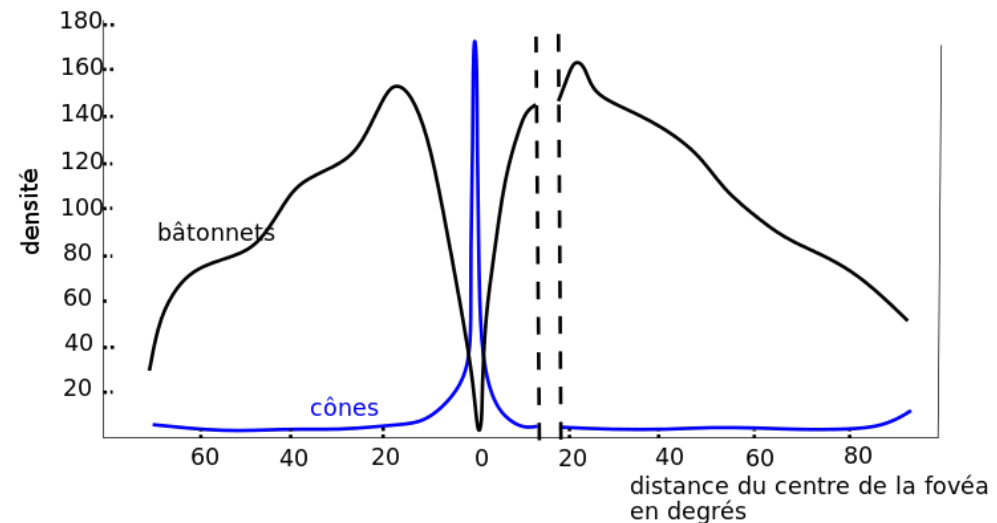
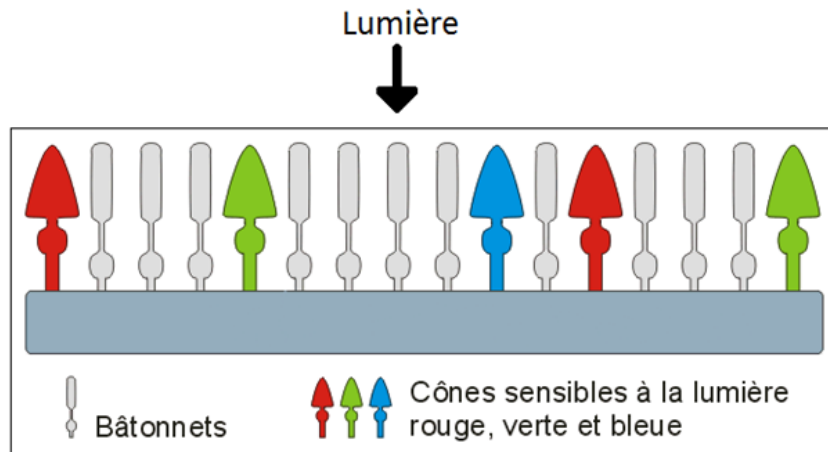
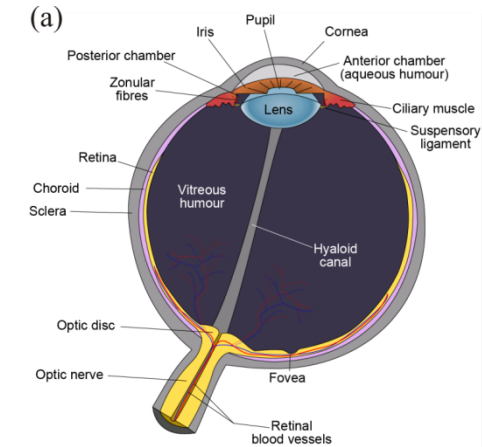
- Art de rendre les couleurs par la lumière
- Commission Internationale d'Eclairage (CIE 1931)
- On cherche à formaliser les couleurs telles que perçues par l'oeil
- Trois types de récepteurs dans l'oeil sensibles plutôt au rouge (X), au vert (Y) et au bleu (Z)
- Une couleur est décrite par le triplet XYZ

$$\begin{aligned}
 X &= \int_0^\infty d\lambda I(\lambda) \bar{x}(\lambda), \\
 Y &= \int_0^\infty d\lambda I(\lambda) \bar{y}(\lambda), \\
 Z &= \int_0^\infty d\lambda I(\lambda) \bar{z}(\lambda).
 \end{aligned}$$



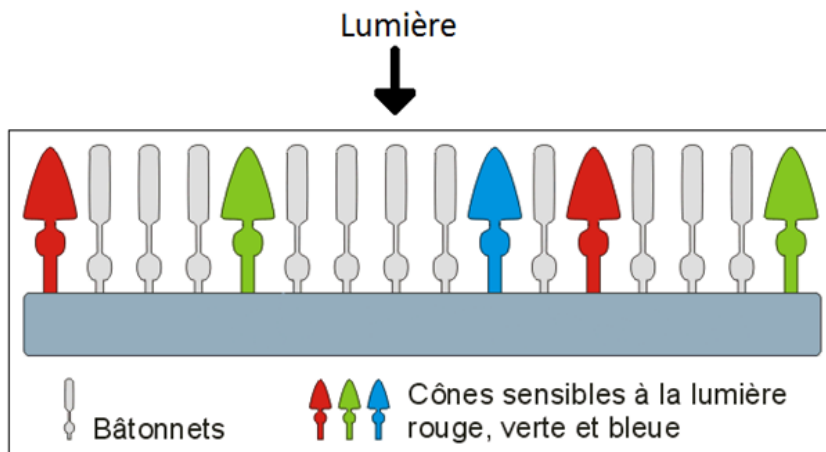
Colorimétrie – Physiologie de l'oeil

- La rétine est composée de deux types de photorécepteurs les bâtonnets (très sensibles à l'intensité mais pas à la couleur) et les cônes sensibles à la couleur
- Trois types de cônes avec des pigments photosensibles différents: erythropsine (rouge), cyanopsine (bleu) et chloropsine (vert)



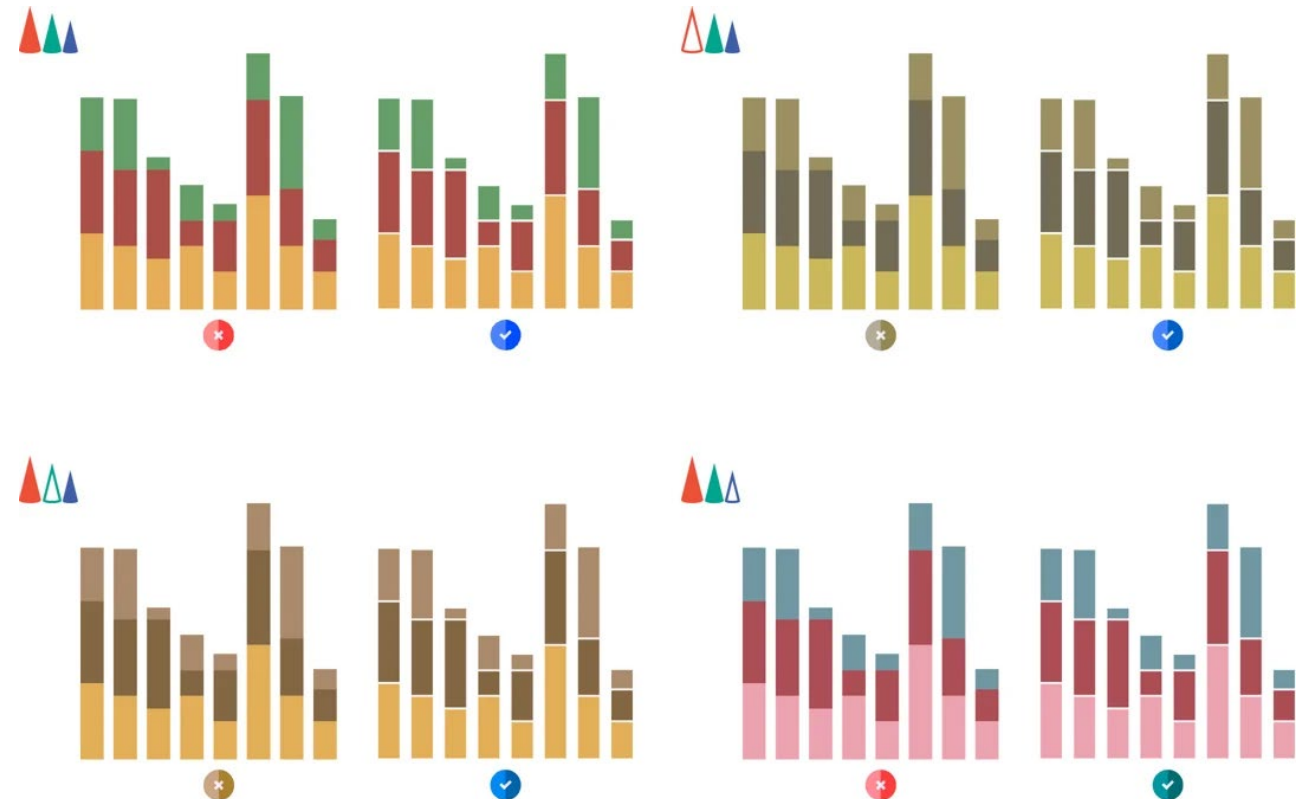
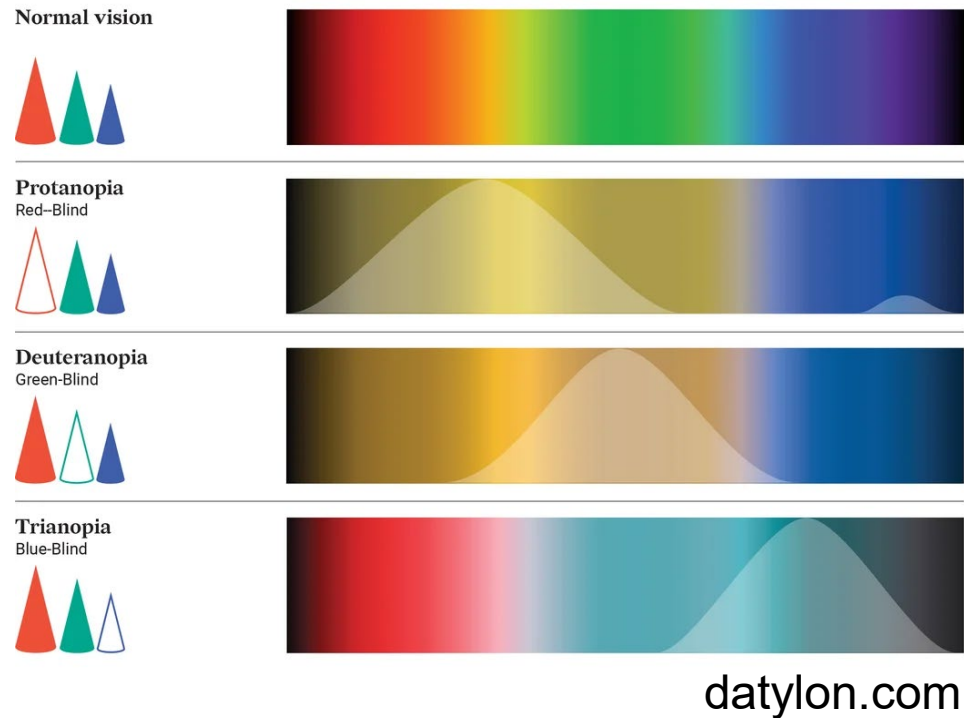
Colorimétrie – Physiologie de l'oeil

- Daltonisme: déficience d'un ou de plusieurs cônes:
 - protanopie (pas de rouge, chromosome X)
 - deutéranopie (pas de vert, chromosome X)
 - tritanopie (pas de bleu)



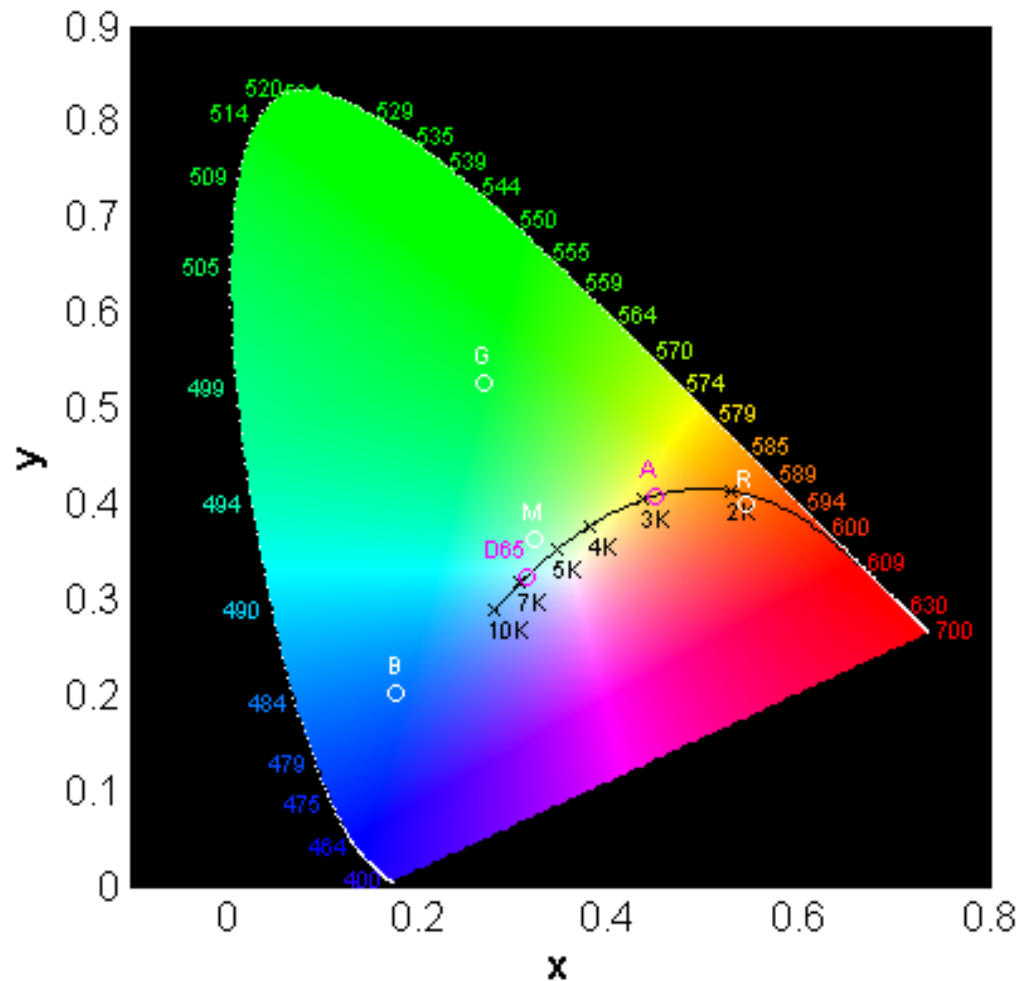
Colorimétrie – Physiologie de l'oeil

- Les daltoniens ont de la difficulté à visualiser certains graphes, pensez-y lorsque vous présentez graphiquement des résultats!



Colorimétrie

- On peut encore réduire le triplet $X Y Z$ à deux nombres x et y dont la valeur est entre 0 et 1 (normalisation $x + y + z = 1$):

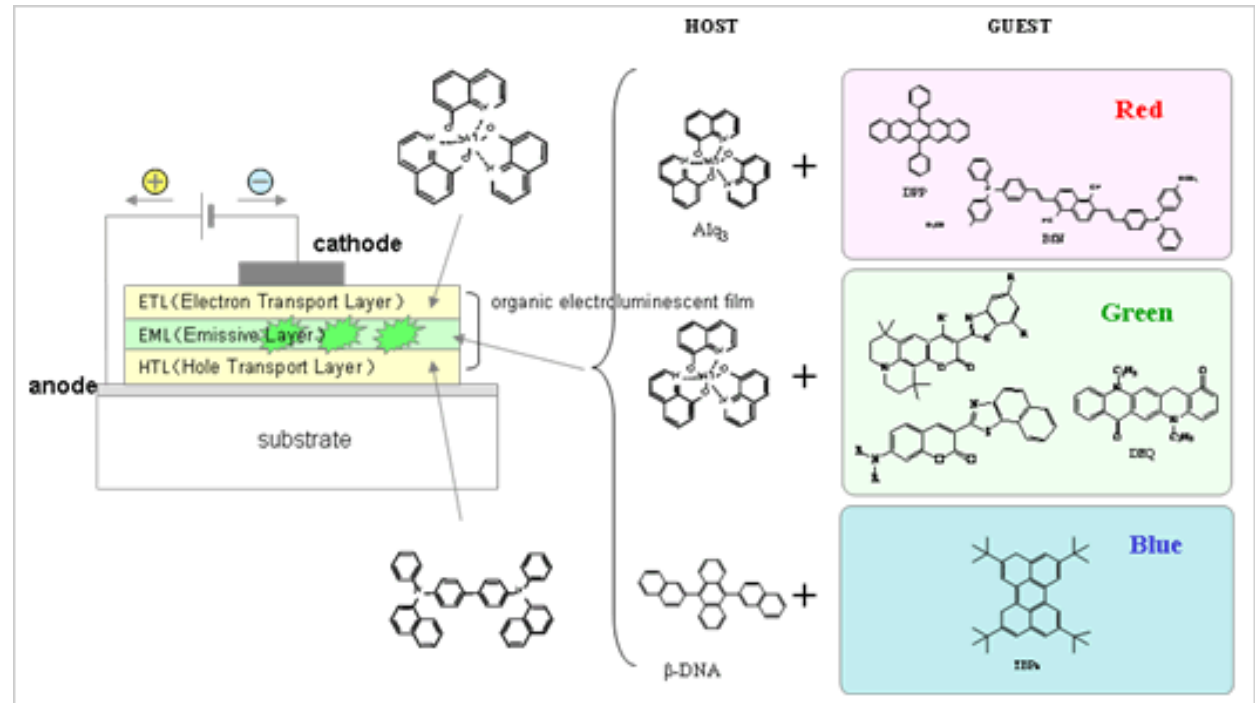
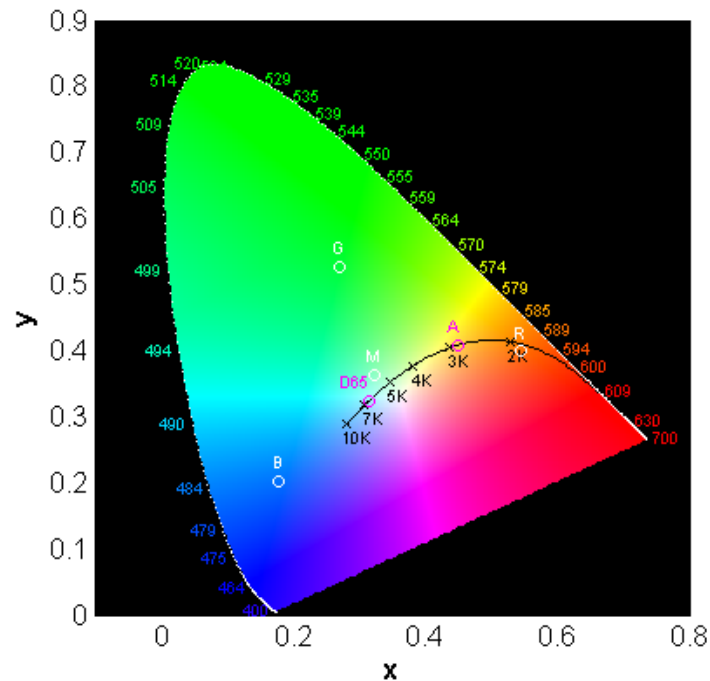


$$x = \frac{X}{X + Y + Z},$$
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z},$$
$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y.$$

- Diagramme de chromaticité
- Gamut de couleur
- Couleurs monochromatiques sur le bord
- Mélange entre deux (ou plus) points (non-proportionnel à la distance)
- Sources thermiques idéales

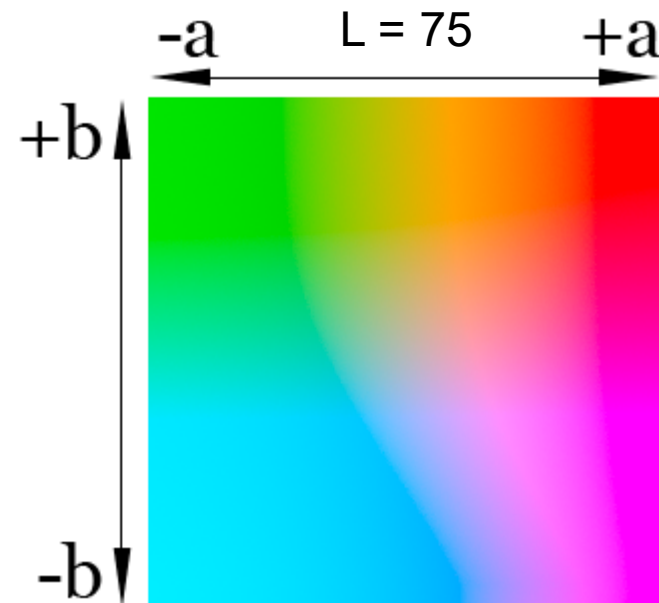
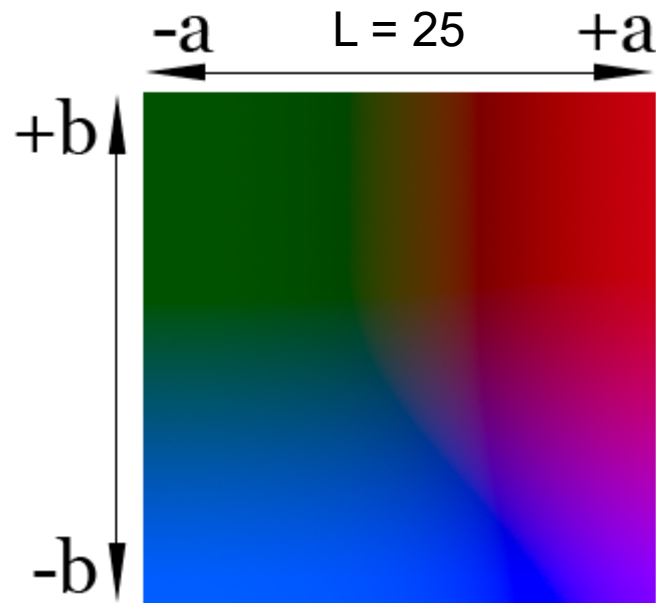
Colorimétrie - OLED

- Une émission blanche nécessite 3 émetteurs RGB avec chacun la même luminosité, ce qui est difficile à réaliser
- Il est plus aisé de n'utiliser que deux émetteurs, par exemple orange et bleu



Colorimétrie – Autres systèmes

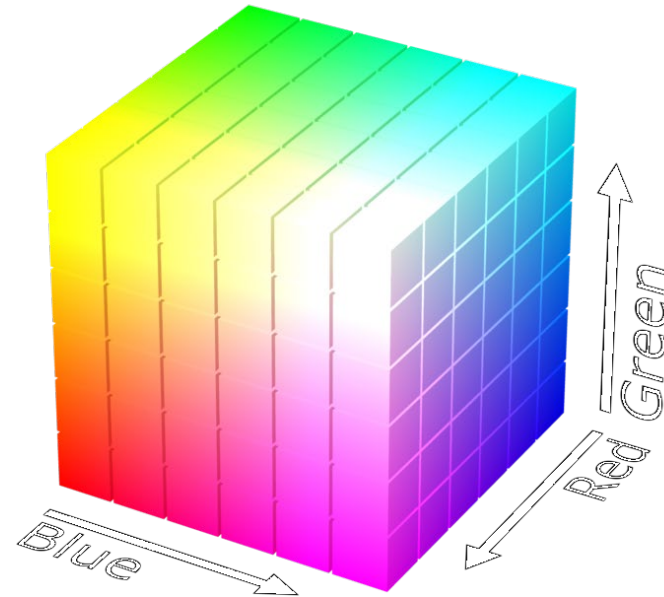
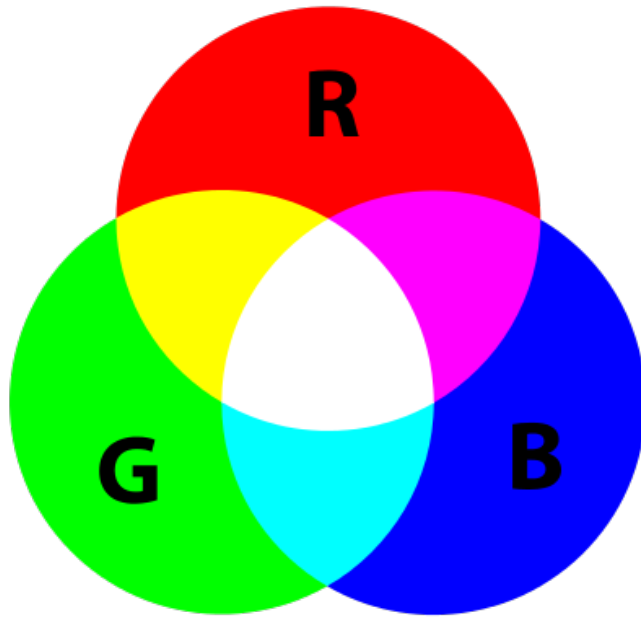
- La CIE a aussi défini d'autres systèmes de couleur, parmi ceux-ci le système Lab:
 - L^* = clarté (0=noir – 100=blanc)
 - a^* = 600 niveaux sur un axe du rouge au vert
 - b^* = 600 niveaux sur un axe du jaune au bleu
- Equivalent au système XYZ, mais meilleure linéarité entre les couleurs



wikimedia.org

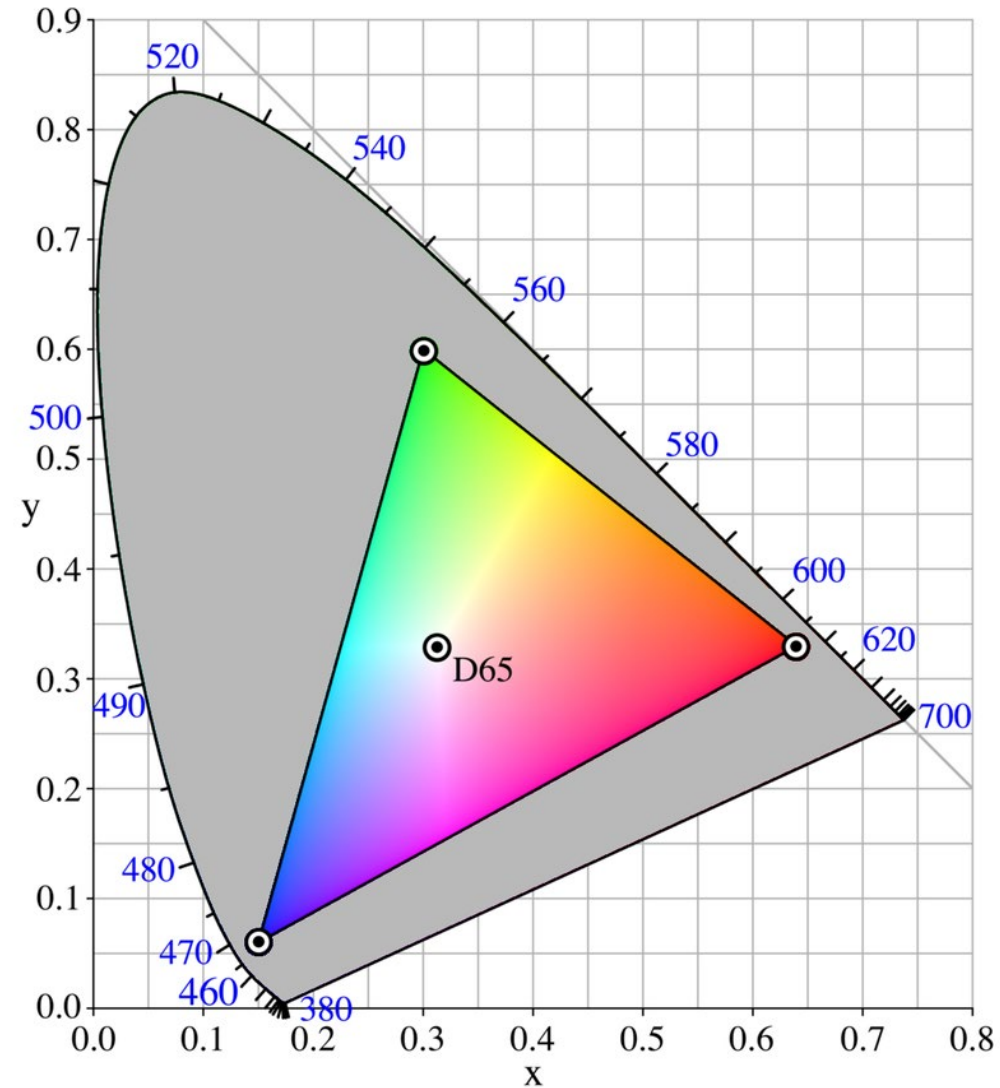
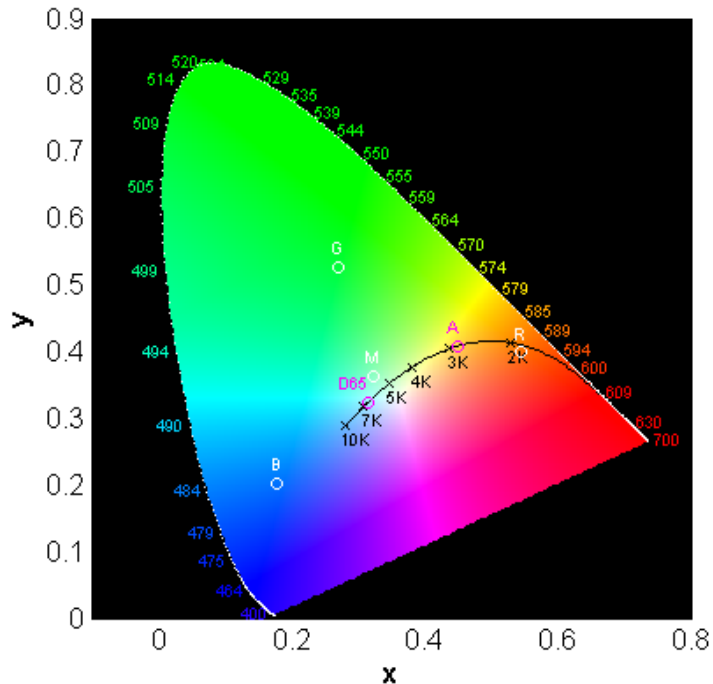
Colorimétrie – Autres systèmes de couleurs

- Le système RGB est un système additif des trois couleurs primaires (inspirées par la physiologie de l'œil)
- Additionnées par paire, les couleurs primaires donnent les couleurs secondaires: cyan (C), magenta (M) et jaune (Y)



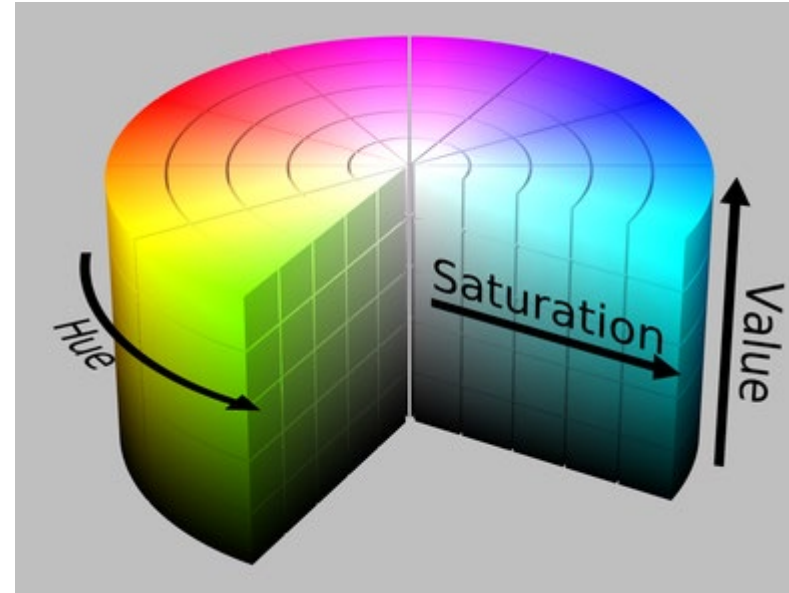
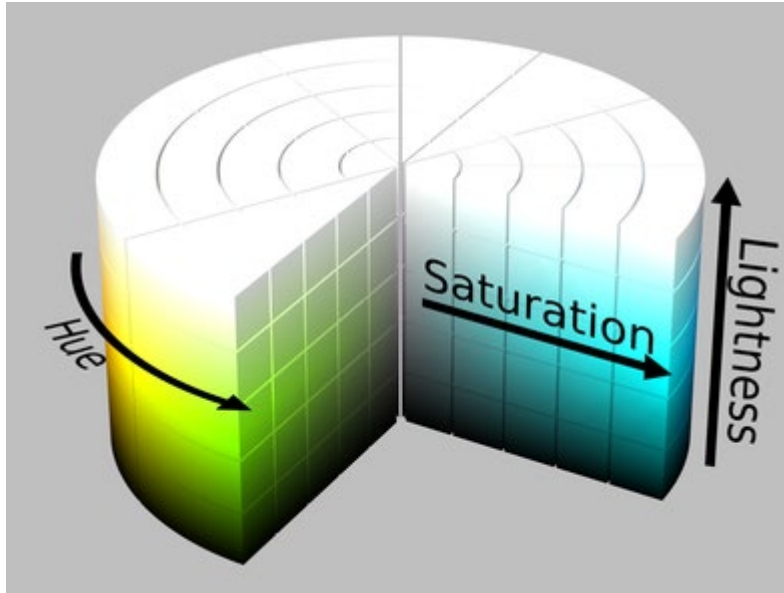
Colorimétrie – Autres systèmes de couleurs

- Le système RGB ne permet de reproduire qu'une partie du Gamut de couleurs



Colorimétrie – Autres systèmes de couleurs

- Les systèmes HSL (hue, saturation, lightness) et HSV (hue, saturation, value) sont dérivés du système RGB



- La saturation est particulièrement importante pour obtenir des couleurs vibrantes:

S = 20 %
H = 0 °
V = 100 %



S = 50 %

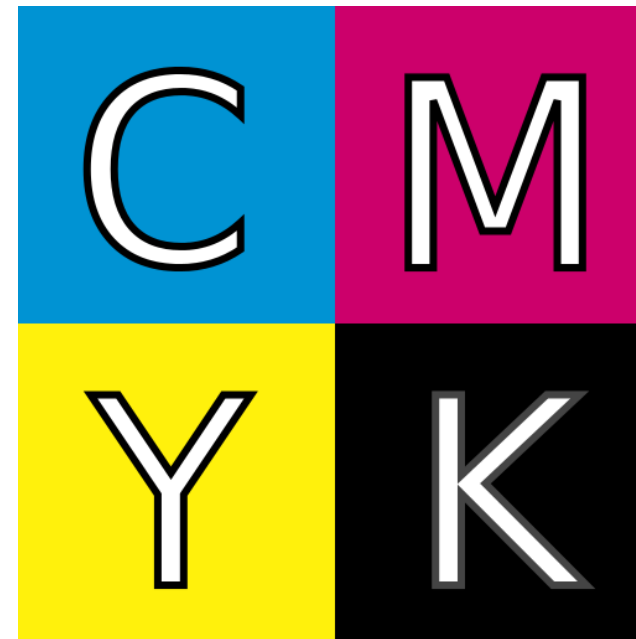
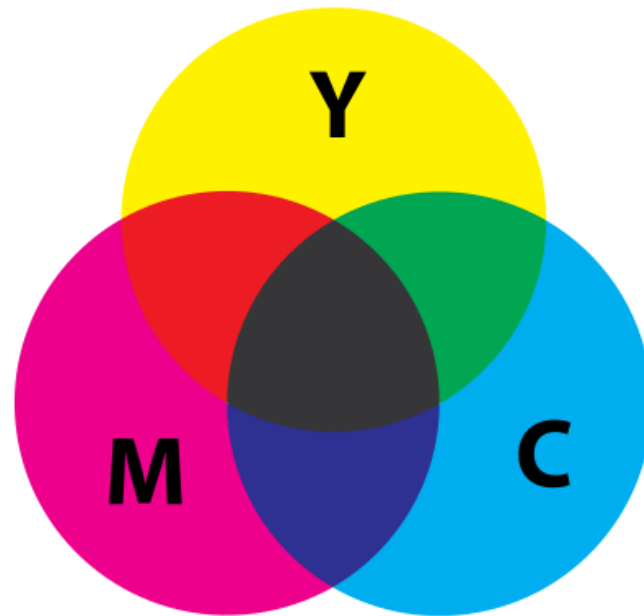


S = 100 %



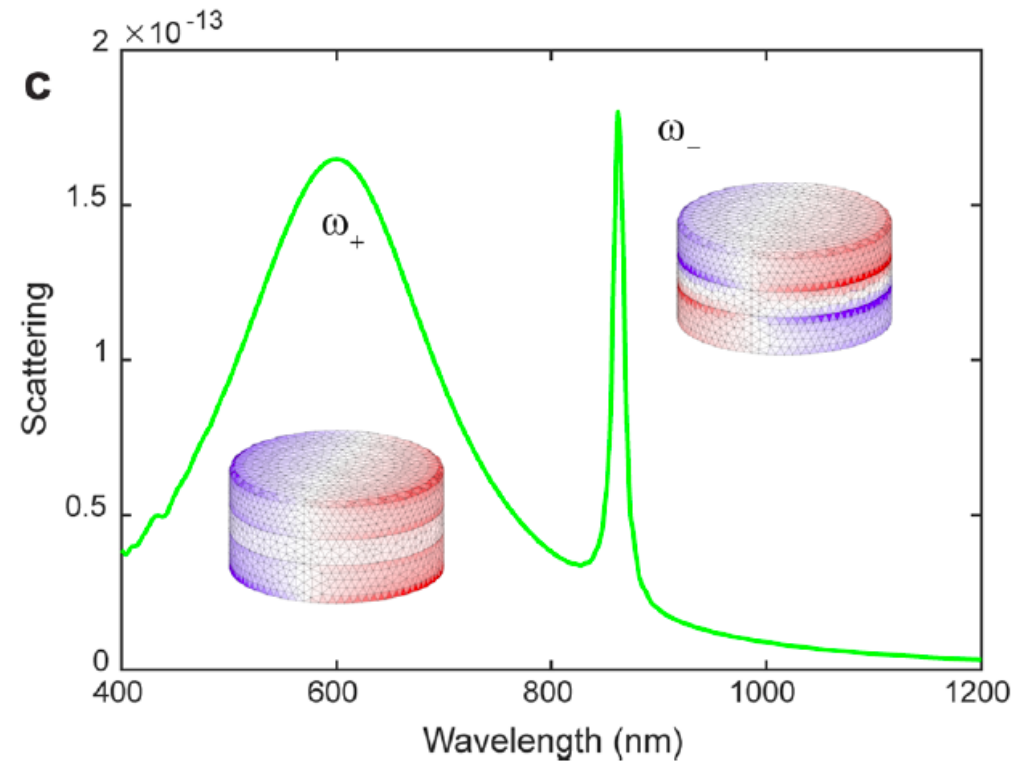
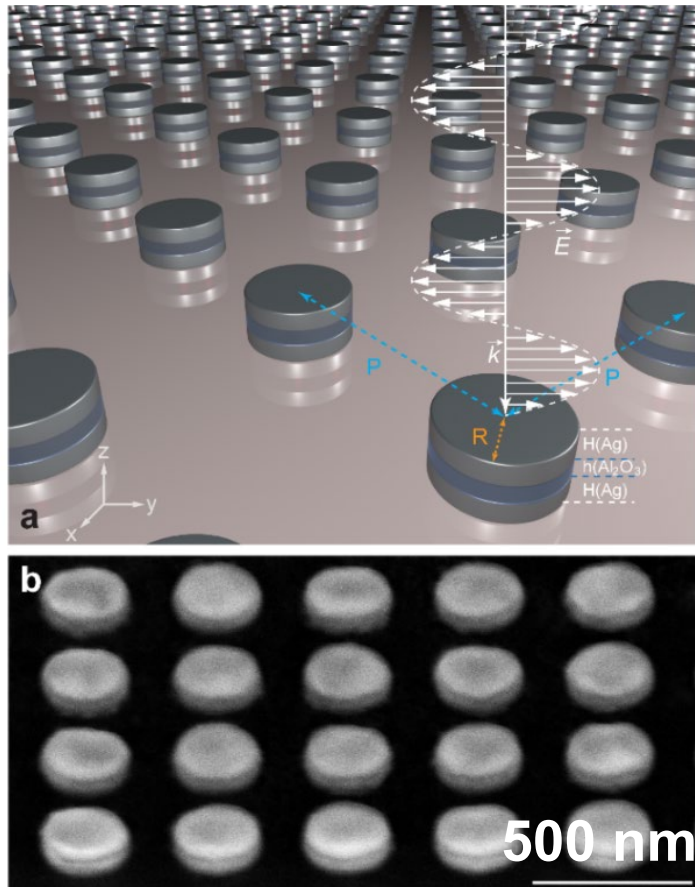
Colorimétrie – Autres systèmes de couleurs

- Le système CMYK est un système soustractif des trois couleurs: cyan (C), magenta (M) et jaune (Y)
- Utilisé essentiellement en imprimerie
- Alors que le blanc est obtenu en ajoutant de la lumière rouge (R), verte (G) et bleue (B), le noir est obtenu en soustrayant CMY d'un fond de papier blanc



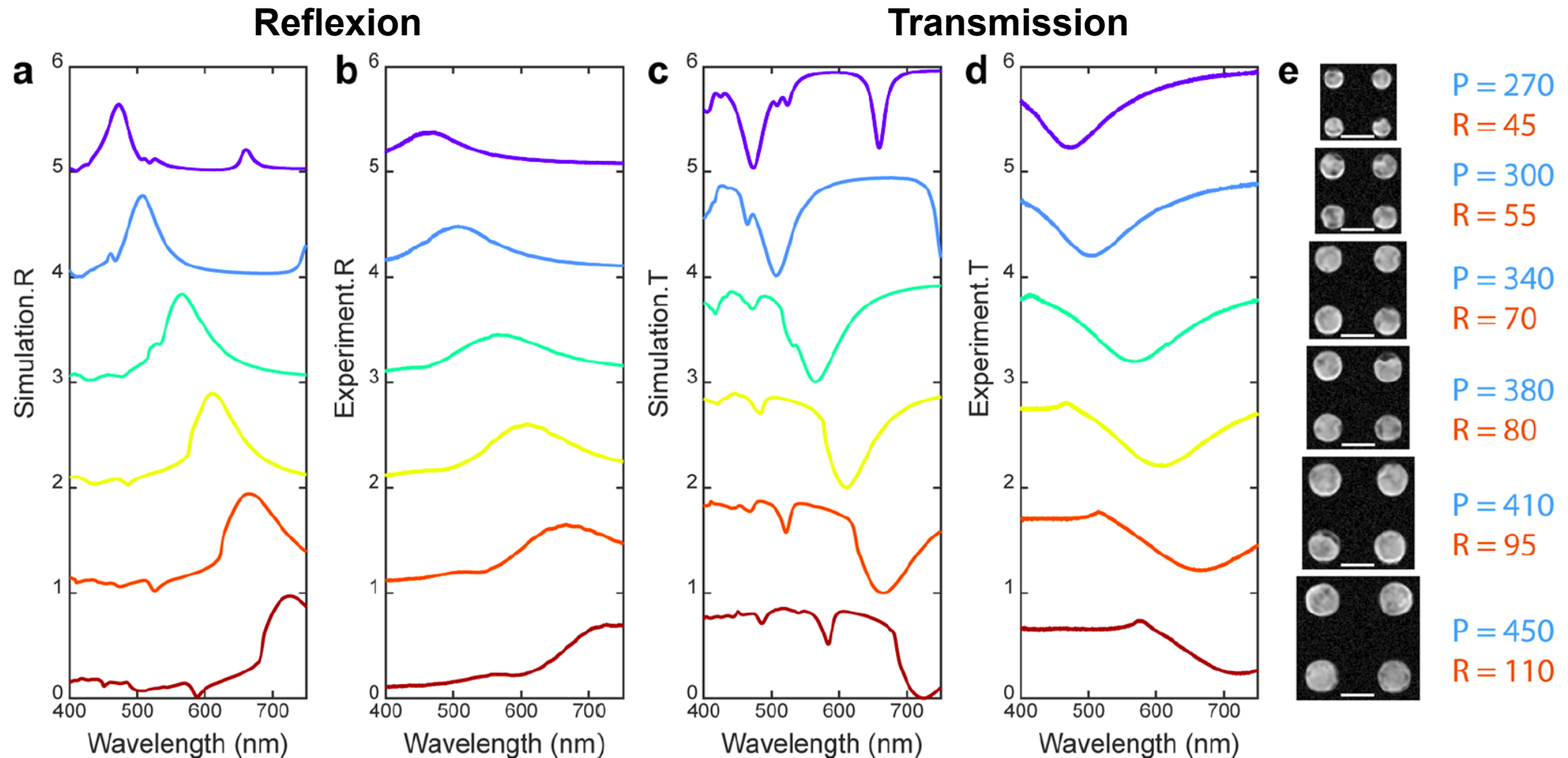
Couleurs produites par des nanostructures

- Certains métaux ont une interaction très forte avec la lumière: Au, Ag, Al, Cu
- On parle de métaux plasmoniques
- Deux disques d'argent avec un espace diélectrique d' Al_2O_3 produisent des couleurs fortes



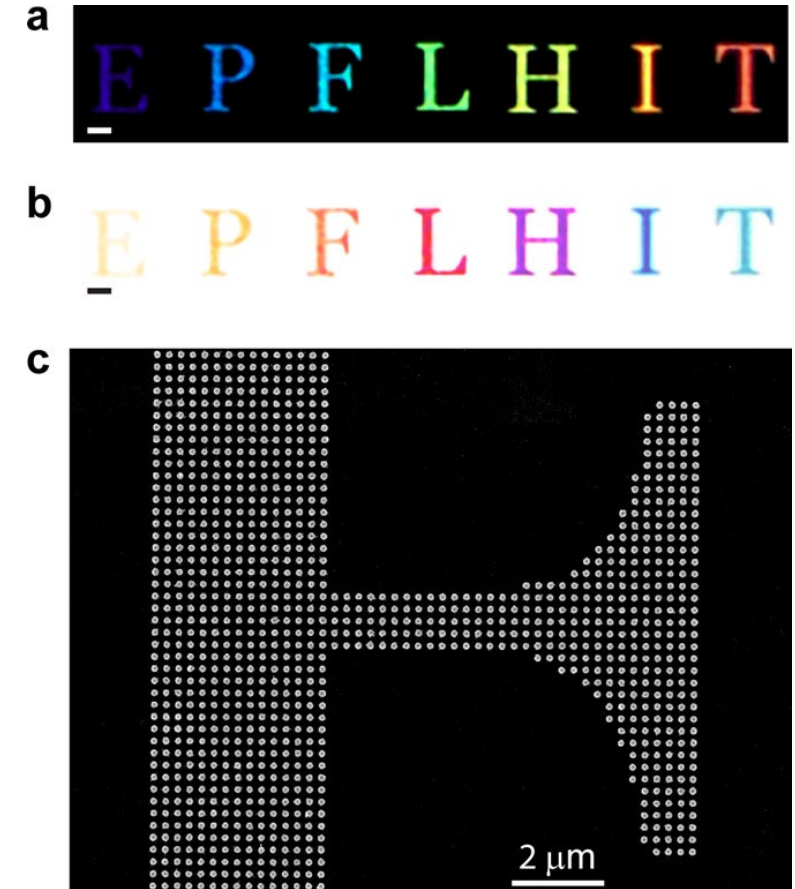
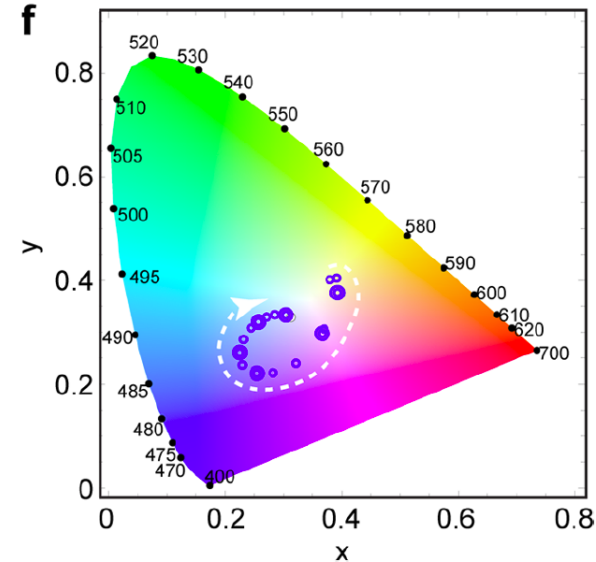
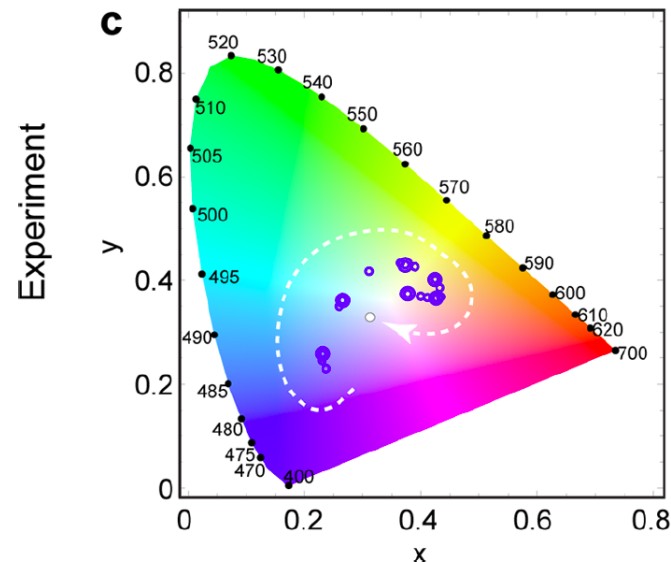
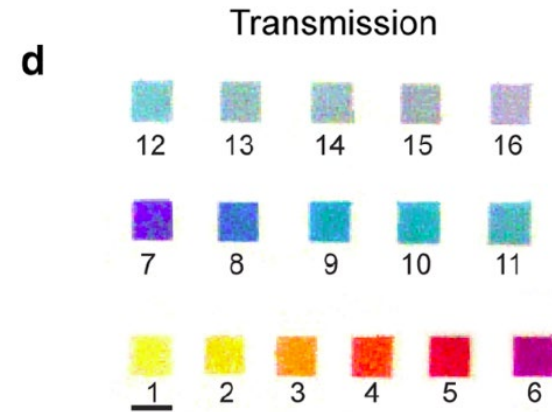
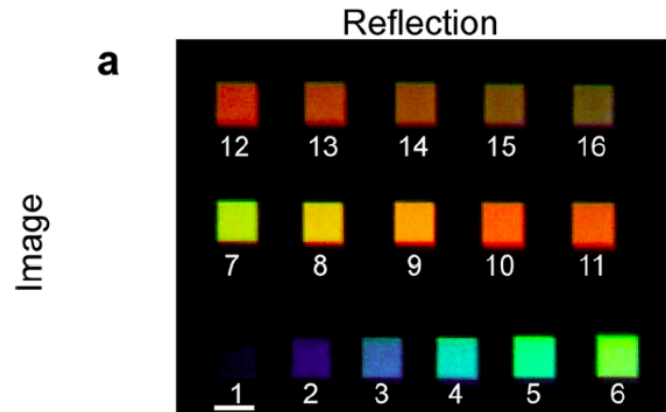
Couleurs produites par des nanostructures

- En variant la période P et le rayon R de ces structures, on peut ajuster la couleur
- On observe des couleurs complémentaires en réflexion (RGB) et en transmission (CMY)



Couleurs produites par des nanostructures

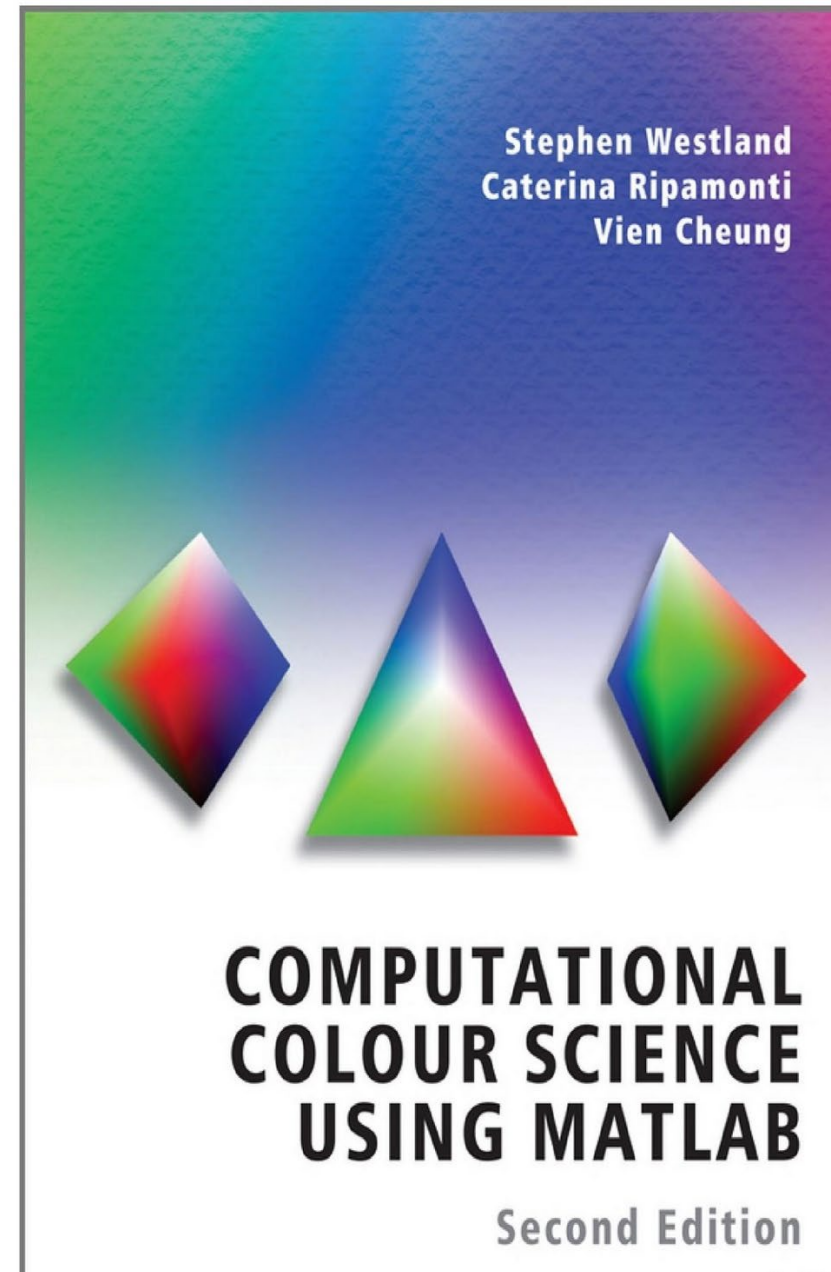
- Ces couleurs couvrent une grande partie du gamut de couleurs



augmenter
le rayon et
la période

Lien entre spectre et couleur

- Une bonne référence qui contient aussi des routines Matlab pour traduire un spectre en couleurs correspondantes



Ingénierie optique

Semaine 11 – partie 4

Olivier J.F. Martin
Laboratoire de Nanophotonique et Métrologie

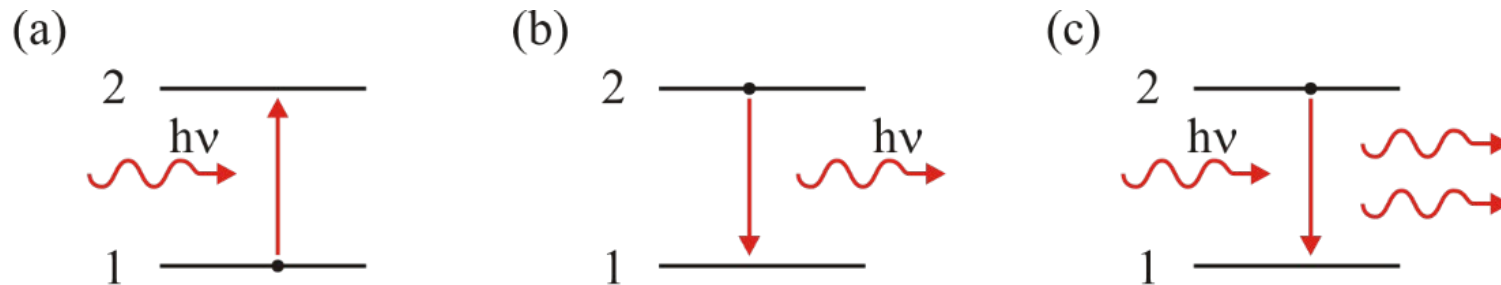


Transitions optiques et coefficients d'Einstein

- Les transitions sont déterminées par la différence d'énergie entre les niveaux concernés; cette différence d'énergie détermine la fréquence de la radiation
- On a toujours un lien entre niveaux d'énergie et fréquence du photon

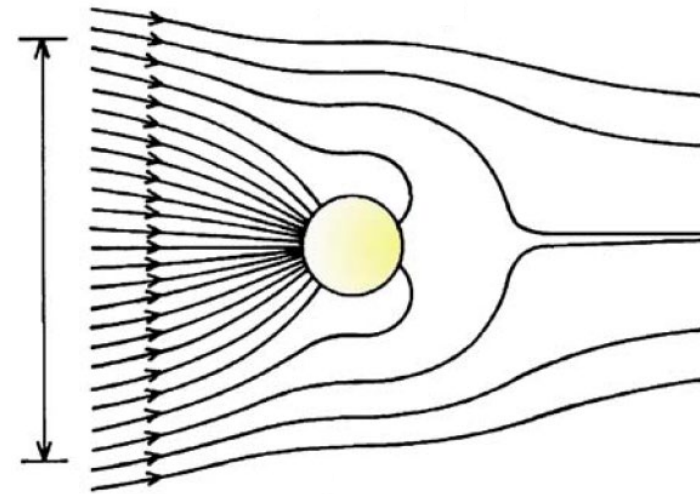
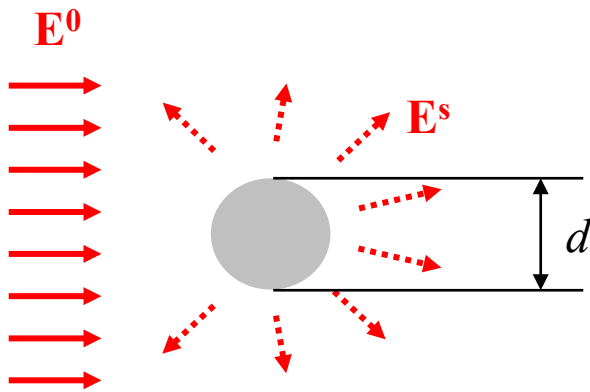
$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \hbar\omega$$

- Trois types de transition:



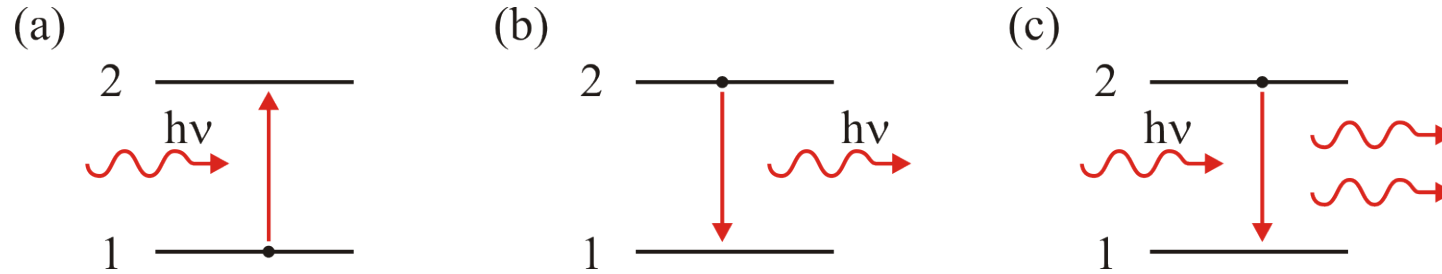
Section efficace

- Chaque interaction optique (diffusion de la lumière, absorption, fluorescence) peut être caractérisée par une section efficace qui s'exprime en cm^2
- Pour la diffusion de la lumière, on calcule parfois la section efficace par rapport à la section géométrique $\pi d^2 / 4$



- La section efficace de diffusion de la lumière peut être plus grande que la section géométrique !
- Pour les transitions optiques, elle reste cependant en général très petite

Transitions optiques

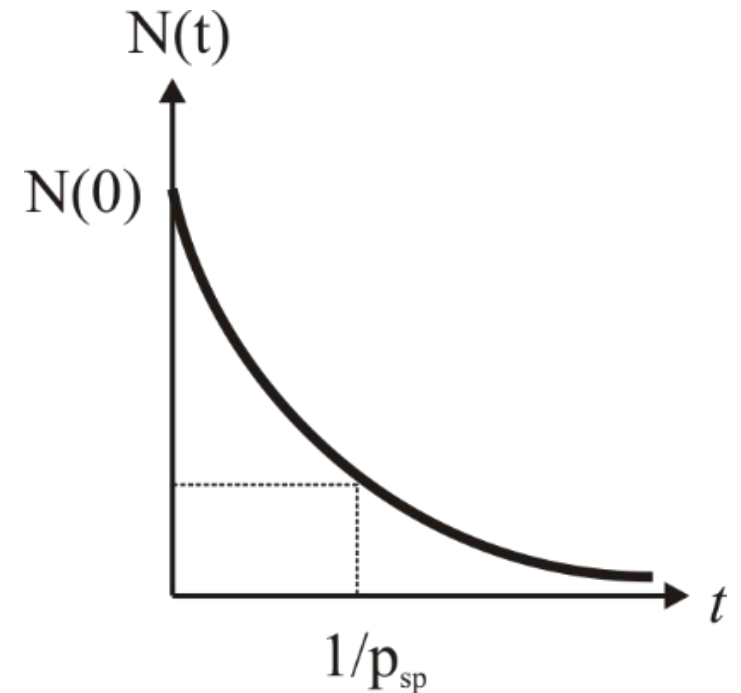


- Emission spontanée:

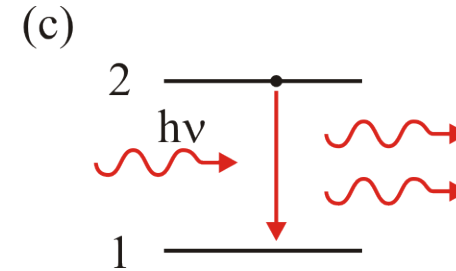
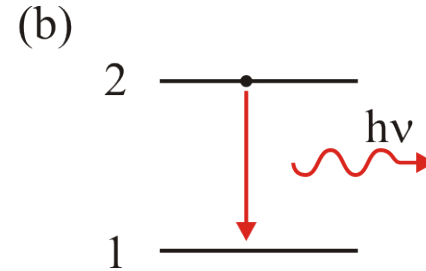
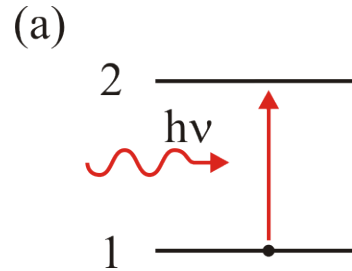
- probabilité de transition $2 \rightarrow 1$ par unité de temps pour un volume V :

$$p_{\text{sp}} = \frac{c}{V} \sigma(\nu)$$

- $\sigma(\nu)$ section efficace de transition [cm^2]
- probabilité d'émettre un photon de façon spontanée dans l'intervalle Δt : $p_{\text{sp}} \Delta t$.
- pour N atomes: $\Delta N = N p_{\text{sp}} \Delta t$
- population d'atomes excités: $N(t) = N(0) e^{-p_{\text{sp}} t}$



Transitions optiques



- Absorption:

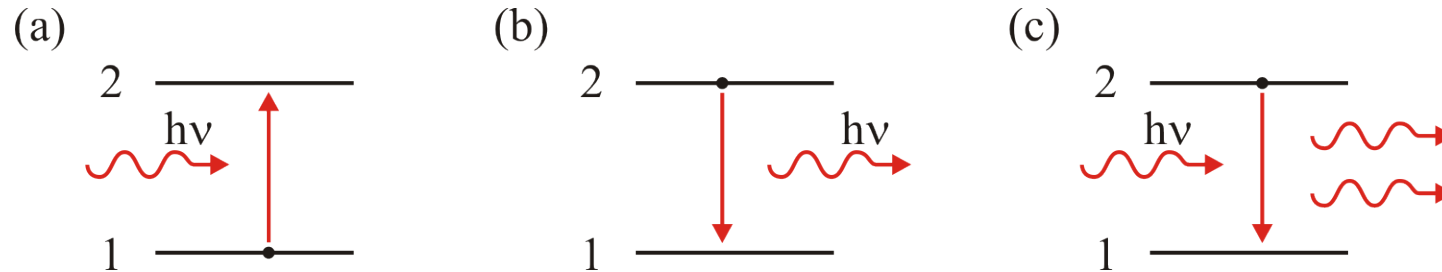
- probabilité de transition $1 \rightarrow 2$ par unité de temps pour un volume V :

$$p_{\text{ab}} = \frac{c}{V} \sigma(\nu)$$

- pour n photons:

$$P_{\text{ab}} = n \frac{c}{V} \sigma(\nu)$$

Transitions optiques



- Emission stimulée:

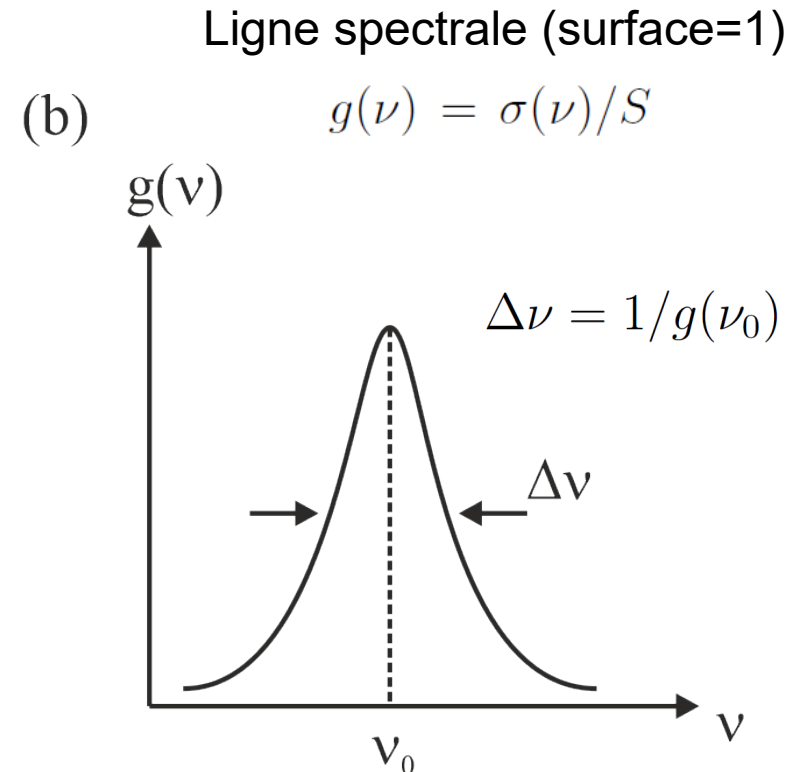
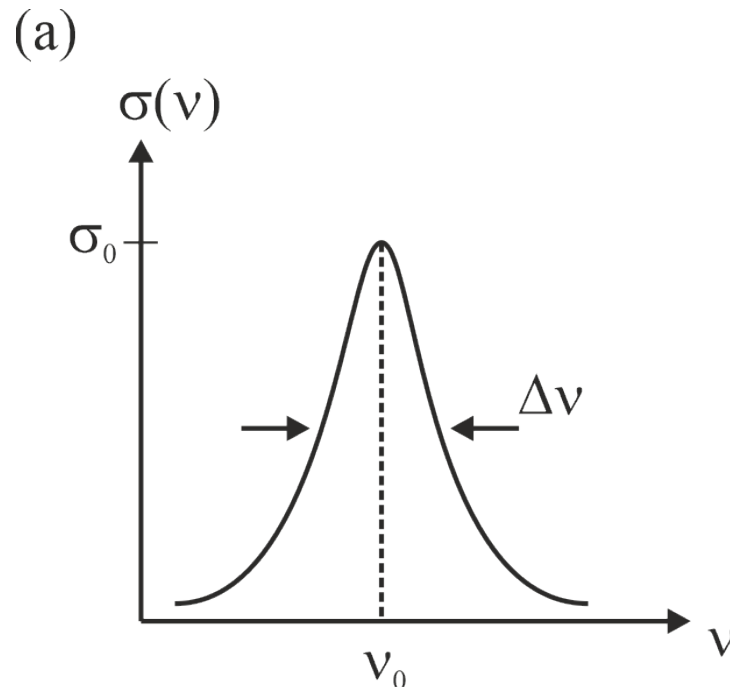
- Probabilité de transition $2 \rightarrow 1$ par unité de temps pour un volume V :

$$p_{\text{st}} = \frac{c}{V} \sigma(\nu)$$

- pour n photons:
$$P_{\text{st}} = n \frac{c}{V} \sigma(\nu)$$
- le photon émis est cohérent, il a la même phase que le photon incident
- comme $P_{\text{st}} = P_{\text{ab}}$ on introduit un symbole pour la densité de probabilité d'émission stimulée ou d'absorption $W_i = P_{\text{st}} = P_{\text{ab}}$

Section efficace, force d'oscillateur

- Probabilité totale d'émettre un photon $p_{\text{sp}} + P_{\text{st}} = (n + 1) \frac{c}{V} \sigma(\nu)$
- La section efficace a en général une forme Lorentzienne dont la surface est proportionnelle à l'interaction entre l'atome et la lumière
- La force d'oscillateur $S = \int_0^\infty d\nu \sigma(\nu)$ caractérise la probabilité d'absorption ou d'émission de radiation



Coefficients d'Einstein

- Source monochromatique:

- flux de photons: $\phi = \frac{I}{h\nu}$

- probabilité d'absorption ou d'émission stimulée: $W_i = \phi\sigma(\nu)$

- Source polychromatique de densité d'énergie spectrale $\rho(\nu)$:

- nombre de photons moyens à la fréquence de transition

$$\bar{n} = \frac{c^3}{8\pi h\nu_0^3} \rho(\nu_0)$$

- probabilité d'absorption ou d'émission stimulée: $W_i = \frac{\bar{n}}{t_{\text{sp}}}$

- Coefficients d'Einstein (probabilités d'émission spontanée et d'émission stimulée):

$$\boxed{\begin{aligned} A &= \frac{1}{t_{\text{sp}}} \\ B &= \frac{\lambda^3}{8\pi h t_{\text{sp}}} \end{aligned}} \quad \frac{B}{A} = \frac{\lambda^3}{8\pi h}$$

Coefficients d'Einstein

- Le taux d'émission spontanée pour un atome excité dans l'état 2 est constant et vaut $A = 1/t_{\text{sp}}$
- Le taux d'émission stimulée occasionné par une source polychromatique est proportionnel à la densité d'énergie lumineuse à la fréquence ν_0 de la transition considérée: $W_i = B\rho(\nu_0)$
- Si l'on observe le spectre de la radiation émise par un ensemble d'atomes tous semblables, on s'attend à n'observer qu'un pic très mince de fréquence correspondant à la transition entre les deux niveaux concernés. Dans la réalité on observe un pic relativement large associé aux différents niveaux en jeu

