

SPECTROSCOPIE OPTIQUE

Chapitre I: Interactions de l'ion avec le cristal

I-1- Atome libre

I-2- Atome dans le cristal

Chapitre II: Spectroscopie de fluorescence

Définitions

II-1- Processus d'émission

II-2- Origine de l'émission

II-3- Spectroscopie d'absorption

II-4- Probabilité de désexcitation radiative

II-5- Caractéristiques d'un fluorophore

II-6- Modèle des courbes de configuration

II-7- Domaines d'applications des fluorophores

Chapitre I

Interactions de l'ion avec le cristal

I-1-Atome libre

I-1-1- Termes spectroscopiques

Dans un atome libre l'état d'un électron est caractérisé par 4 nombres quantiques:

n: nombre quantique principal

l: nombre quantique secondaire $0 \leq l \leq n-1$

m: nombre quantique magnétique $-l \leq m \leq +l$

s: nombre quantique de spin $s = \pm 1/2$

Un atome à N électrons dans une configuration donnée est caractérisé par un terme spectral noté: ^{2S+1}X . Le terme spectroscopique est déterminé par un couple (L, S):

- La valeur de S est définie par le moment de spin S:

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N s_i$$

- la valeur de X est définie par le moment angulaire orbital L:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N l_i$$

L	0	1	2	3	4	5	6
X	S	P	D	F	G	H	I

Chaque niveau énergétique ^{2S+1}X est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré. Cette dégénérescence peut être levée sous l'effet du couplage spin-orbite; la séparation de ce terme en ses différentes composantes $^{2S+1}X_J$ représente sa structure fine.

Le moment angulaire total \vec{J} est la résultante du moment angulaire orbital \vec{L} et du moment de spin \vec{S} est tel que:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ avec } |L-S| \leq J \leq |L+S|$$

Règles de Hund

Les règles de Hund sont fondamentales pour la détermination de l'état de stabilité de l'atome ou de l'ion.

- les électrons qui occupent un niveau énergétique donné se placent de telle façon que le spin total S soit maximale.
- les électrons se placent ensuite de manière à ce que le moment orbitale L soit maximale.
- si la couche est moins qu'à demi remplie c'est le terme $J = |L-S|$ qui est le plus stable.
- si la couche est plus que demi remplie c'est le terme $J = L + S$ qui est le plus stable.
- si la couche est exactement à demi remplie le terme $J = S$ est le plus stable.

I-1-2- Couplage spin orbite

Le couplage spin-orbite représente l'interaction entre le moment de spin et le moment orbital des électrons. Cette interaction est à l'origine de décalages dans les niveaux d'énergie électroniques qui se traduit sur les spectres par la séparation des raies spectrales.

Exemple: détermination du terme spectral $^{2S+1}X_J$ d'un ion d^2 à l'état fondamental

- 2 électrons donc:

$$l_1=2, s_1=1/2 \text{ et } l_2=1, s_2=1/2$$

$$L = l_1+l_2 = 2+1 = 3 \Rightarrow \mathbf{X} = \mathbf{F}$$

$$S = s_1+s_2=1 \Rightarrow \mathbf{2S+1} = \mathbf{3}$$

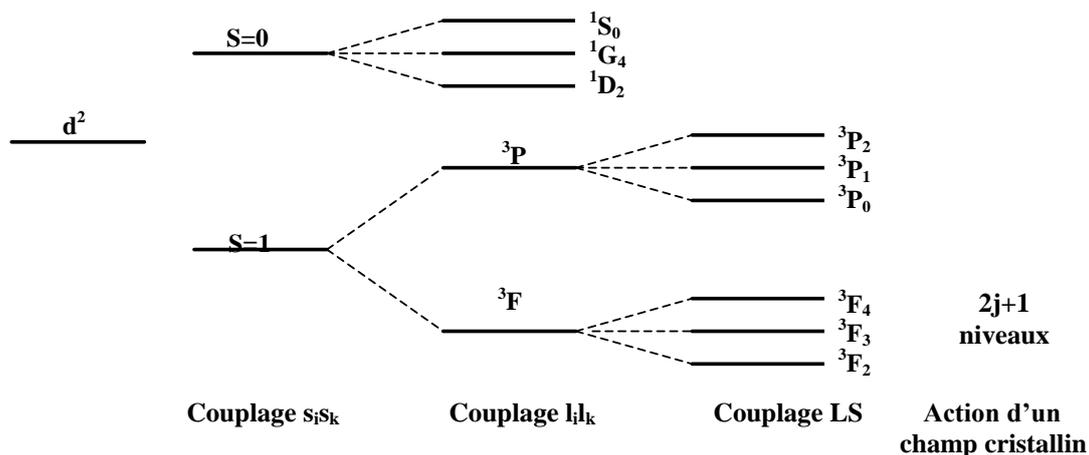
L'état fondamental est donc un $^3\mathbf{F}$

- D'après les règles de Hund: la couche étant moins que $1/2$ remplie donc le terme le plus stable est $J = |L-S| = 3-1 = 2$. D'où le terme spectral de d'un ion d^2 à l'état fondamental est: $^3\mathbf{F}_2$

I-2- Atome dans le cristal

L'effet du champ cristallin permet de lever la dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ en $2J+1$ composantes Stark.

Exemple: termes spectraux d'un ion $3d^2$



**L'ion dans le cristal:
effet du couplage spin orbite et effet du champ cristallin**

I-2-1- Cas des éléments de transition

Dans le cas des éléments de transitions d^n ($0 \leq n \leq 10$) les électrons d étant externes, l'effet du champ cristallin l'emporte sur le couplage spin-orbite: chaque terme ^{2S+1}L éclate au maximum en $2L+1$ niveaux. Le couplage spin-orbite donne un éclatement maximal de chaque niveau en:

- $2S+1$ sous niveaux si le nombre d'électrons n est pair,
- $S+1/2$ sous niveaux si le nombre d'électrons n est impair

I-2-2- Cas des lanthanides

Les lanthanides de symbole général Ln: Lanthane (La), Cerium (Ce), Praséodyme (Pr), Néodyme (Nd), Prométhéum (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Tulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutécium (Lu) sont de configuration électronique: $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ ou $[\text{Kr}]4f^n5s^25p^65d^16s^2$ ($0 \leq n \leq 14$).

Le degré d'oxydation fréquent est +3. On trouve aussi +2 et +4 pour Eu^{3+} , Tb^{4+} et Yb^{2+} dus à la stabilité particulière des configurations $4f^0$, $4f^7$ et $4f^{14}$. Le rayon ionique diminue lorsque le numéro atomique Z augmente: contraction lanthanidique.

Tous les ions terres rares, à l'exception de La^{3+} et Lu^{3+} , présentent des bandes d'absorption dans l'UV, le visible ou le proche IR.

Les électrons 4f étant écrantés du champ cristallin par les électrons $5s^25p^6$, l'effet du couplage spin-orbite l'emporte sur l'effet du champ cristallin et chaque terme ^{2S+1}L éclate au maximum en:

- $2S+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S \leq L$.
- $2L+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S > L$.

L'effet du champ cristallin permet la levée de dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ en:

- $2J+1$ composantes Stark si n est pair,
- $J+1/2$ composantes Stark si n est impair.

En résumé:

Cas des ions de transition d^n	Cas des ions lanthanides $[\text{Kr}]4f^n5s^25p^6$
Interaction électron-noyau ↓ Configuration	
Répulsion inter électronique ↓ <u>Termes spectroscopiques ^{2S+1}L</u>	
Champ cristallin ↓ Eclatement maximal de chaque niveau ^{2S+1}L en $2L+1$ niveaux.	Couplage spin-orbite ↓ Eclatement maximal de chaque niveau ^{2S+1}L en: - $2S+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S \leq L$. - $2L+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S > L$.
Couplage spin-orbite ↓ Eclatement maximal de chaque niveau en: - $2S+1$ sous niveaux si n est pair, - $S+1/2$ sous niveaux si n est impair	Champ cristallin ↓ Eclatement maximal en: - $2J+1$ composantes Stark si n est pair, - $J+1/2$ composantes Stark si n est impair

Chapitre II

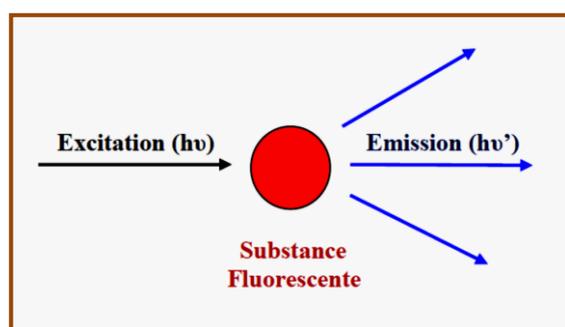
La spectroscopie de fluorescence

Définitions

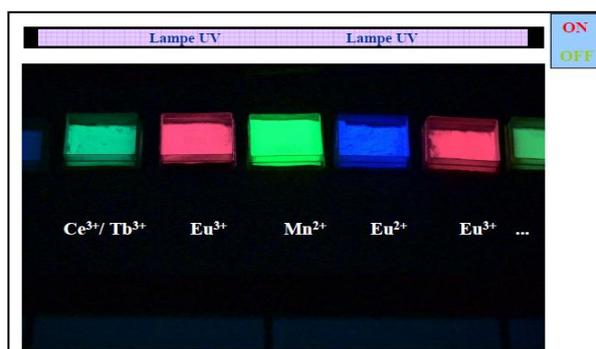
La spectroscopie est l'étude des interactions ondes électromagnétiques-matière, elle permet l'analyse des diverses radiations monochromatiques émises par une source, transmises, réfléchies ou diffusées par une substance. Les techniques de spectroscopie sont nombreuses et diffèrent selon le domaine du spectre électromagnétique et selon l'application souhaitée. La spectroscopie optique concerne le domaine des radiations UV, Visibles et IR.

L'analyse du rayonnement émis par une source (spectre d'émission) peut servir à identifier chimiquement les centres émetteurs ou à déterminer les performances de la source en vue de son utilisation dans l'éclairage (spectre visible), dans le chauffage (principalement par l'infrarouge), dans la photochimie et les applications biologiques (principalement par l'ultra-violet), dans la radiographie (par les rayons X). On peut aussi analyser le rayonnement absorbé ou émis par une substance en vue de fixer sa composition chimique, de déterminer la structure de ses molécules, de l'utiliser comme colorant,...

La fluorescence ou luminescence est l'émission par une substance, d'énergie radiative sous l'effet d'une excitation externe.



$$* h\nu' \leq h\nu$$



Exemples de systèmes actifs sous excitation UV: émission multi-couleurs dans le visible (poudres colorées).

A ce phénomène s'associe toute une terminologie caractérisant l'émission (fluorescence, phosphorescence) ou l'excitation (photoluminescence, thermoluminescence, chimiluminescence, bioluminescence, radioluminescence, cathodo-luminescence).

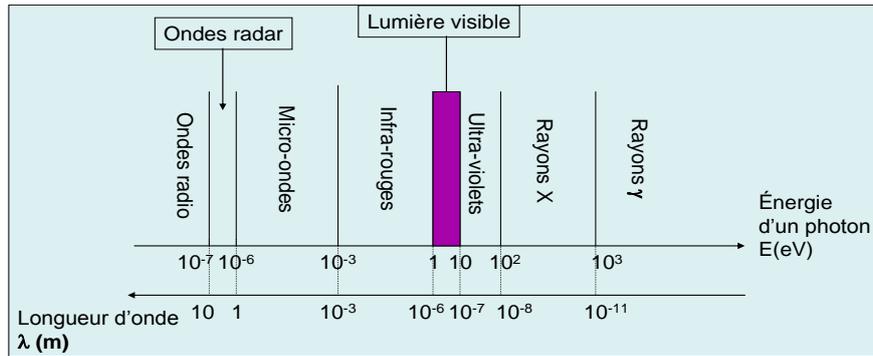
Les fluorochromes ou fluorophores sont des substances chimiques capables d'émettre de la lumière de fluorescence après excitation. Les fluorophores solides minéraux sont appelés luminophores.

La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de la matière: condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe.

A ce phénomène s'associe toute une terminologie caractérisant l'émission (fluorescence ou phosphorescence) ou l'excitation (radioluminescence, cathodoluminescence, photoluminescence, thermoluminescence, chimiluminescence ou bioluminescence).

La fluorescence est instantanée avec l'excitation (durée de vie de l'état excité très courte).

La phosphorescence peut se produire avec un retard par rapport à l'excitation et peut continuer après arrêt de l'excitation.



**Domaines des différents rayonnements électromagnétiques
En énergie et en longueurs d'ondes**

- **La radioluminescence** est l'émission sous excitation par des rayonnements de haute énergie (rayons γ , RX, particules α, β, γ , neutrons ...).
- **La cathodoluminescence** est l'émission sous excitation par un faisceau d'électrons.
- **La photoluminescence** est l'émission sous excitation par des photons UV ou visible.
- **La thermoluminescence** est l'émission sous excitation par l'énergie thermique.
- **La chimiluminescence** est l'émission suite à une réaction chimique.
- **La bioluminescence** est l'émission suite à un processus biologique.

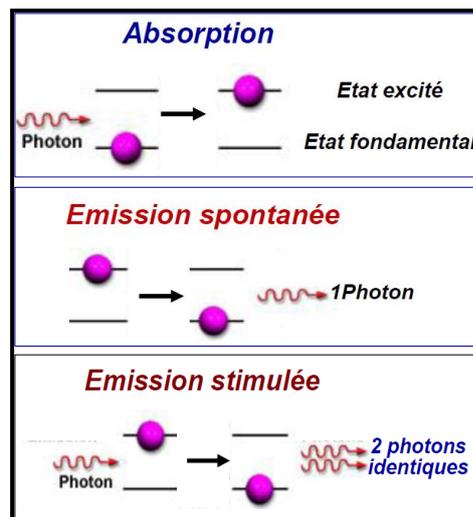
I-1- Processus d'émission

Dans le processus d'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique, l'émission de rayonnement par les centres émetteurs résulte de deux processus distincts:

i) l'émission spontanée.

ii) l'émission stimulée ou induite, établie par A. Einstein en 1917, est à l'origine de la découverte des lasers en 1957.

Dans l'émission spontanée les photons sont émis de manière aléatoire et dans toutes les directions.



Dans l'émission stimulée, un photon frappe un atome excité et le force de revenir à l'état fondamental en émettant un photon de caractéristiques parfaitement identiques à celles du photon incident.

Les ondes associées aux deux photons (incident et émis) sont dites «en accord de phase» d'où la notion de lumière cohérente. La «cohérence» implique un rayonnement monochromatique et stable à une très grande distance de la source. Le faisceau possède ainsi une très grande directivité.

Dans le domaine optique, entre l'Ultra Violet et l'Infra Rouge, l'émission stimulée est négligeable comparée à l'émission spontanée. Elle ne devient possible que si la population de l'état excité devient supérieure à celle de l'état fondamental: c'est l'inversion de population. Le processus impliqué est appelé pompage optique (A. Kastler 1949). L'inversion de population peut être réalisée dans un système à 3 ou à 4 niveaux:

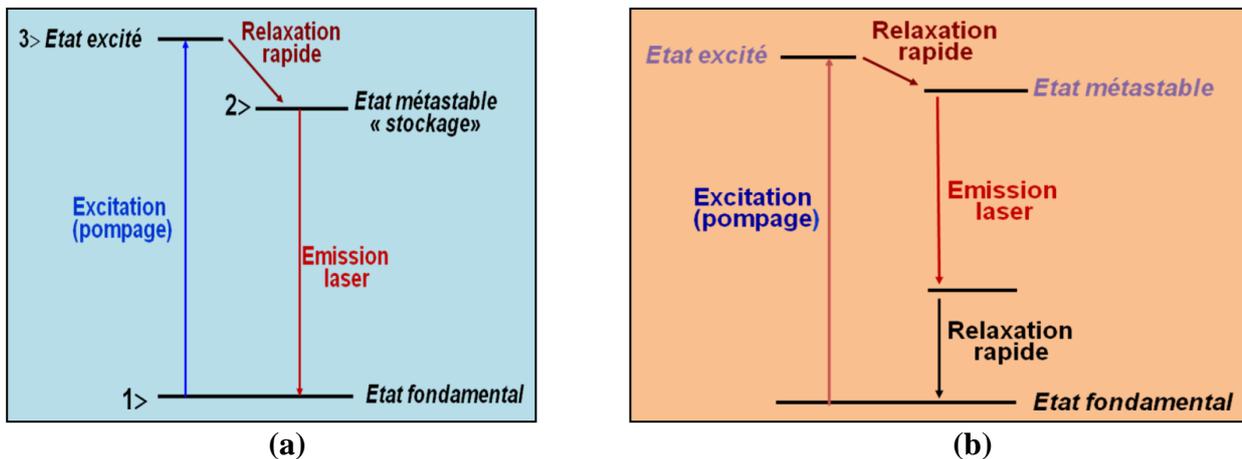


Schéma du pompage optique utilisant un système à 3(a) ou à 4(b) niveaux

Dans un système à 3 niveaux une absorption intense se produit entre le niveau 1> et le niveau 3> d'énergie supérieure à celle du niveau 2>. Le niveau 2> a une durée de vie longue. Le niveau 3> est tel que sa durée de vie est très courte: se désexcite très rapidement sur le niveau 2> avant que celui-ci ne se dépeuple ce qui permet l'inversion de population entre 2> et 1>.

Le système à 3 niveaux est à la base du développement de l'un des premiers lasers commerciaux: le laser à rubis (Al_2O_3 : Cr).

Dans la suite de ce cours nous allons étudier les phénomènes dus au processus d'émission spontanée.

II-2- Origine de l'émission

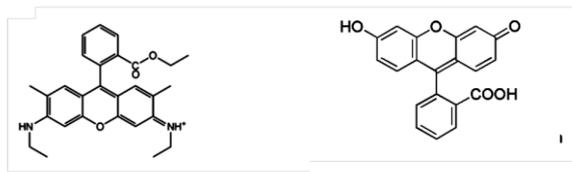
Un centre optiquement actif (ion, ou molécule) a la propriété d'absorber de l'énergie d'excitation et d'en restituer sous forme de lumière de fluorescence.

Une fois l'énergie d'excitation absorbée, le centre émetteur se trouve dans un état énergétique excité. Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières: en particulier par émission d'un photon, c'est le phénomène de fluorescence.

L'énergie émise est en général inférieure à l'énergie d'excitation. Cela provient du fait que le centre retourne à l'état fondamental à partir du niveau de vibration le plus bas de l'état excité. Cette différence est appelée déplacement de Stokes. L'énergie d'émission peut aussi être égale à l'énergie d'excitation c'est la fluorescence de résonance.

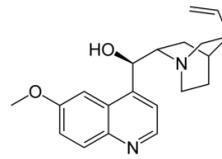
Selon la nature du fluorophore, l'émission se produit dans l'UV ou le visible.

* **Dans le cas des fluorophores organiques**, le siège de l'émission est une molécule qui possède en général des électrons délocalisés sur des doubles liaisons conjuguées: par exemple la rhodamine 6G, la fluorescéine, la quinine...



Rhodamine 6G

Fluorescéine



Quinine

UV Off UV On



Fluorescence de la quinine dans une boisson gazeuse

Les propriétés des niveaux d'énergie caractéristiques des molécules fluorescentes sont en relation avec l'identité des molécules, la structure moléculaire et les processus énergétiques et chimiques que ces molécules peuvent subir.

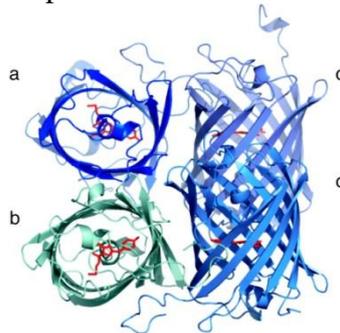
L'énergie totale d'une molécule est la somme de plusieurs énergies:

$$E(\text{total}) = E(\text{électronique}) + E(\text{vibration}) + E(\text{translation}) + E(\text{rotation}) + E(\text{orientation électronique de spin}) + E(\text{orientation nucléaire de spin})$$

L'énergie électronique est l'énergie de mouvement des électrons au sein de la liaison moléculaire.

L'absorption d'un photon induit le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (n , σ ou π) vers une orbitale (σ^* ou π^*) d'énergie supérieure.

* **Les protéines fluorescentes** en particulier la GFP et ses variantes sont très utiles en biologie.



Protéines fluorescentes

* **Dans le cas des fluorophores solides minéraux** (luminophores) le siège de l'émission peut être:

- un défaut, ou une impureté dans un réseau ou dans une matrice (M).
- certains dopants ou centres dits activateurs (A) et d'autres dits sensibilisateurs (S ou D).
- la matrice elle-même dans certains cas.

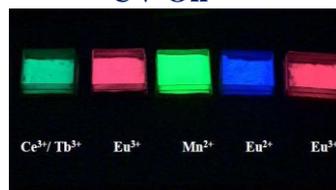
Les Centres activateurs sont en général des terres rares (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ...) ou des éléments de transition (Mn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , VO_4^{3-} , WO_4^{2-} ...).

UV Off



Poudres luminescentes sous excitation UV

UV On



UV On

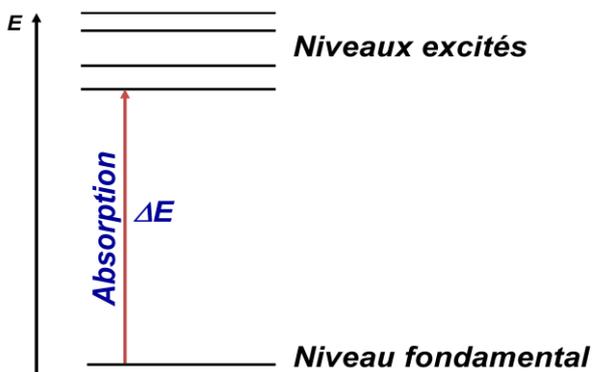


Verres luminescents sous excitation UV

L'émission est due à des transitions électroniques entre états énergétiques caractéristiques de l'activateur (ion ou molécule fluorescente). D'où la nécessité de connaître le diagramme énergétique de l'activateur considéré.

Une transition entre deux états de l'activateur correspond à une transition électronique au cours de laquelle un ou plusieurs électrons changent d'orbitales: par exemple les transitions $4f \rightarrow 4f$, $4f \rightarrow 5d$ pour les ions terres rares.

II-3- La spectroscopie d'absorption



Dans une substance chimique (ex.: cristal) le centre émetteur (ion ou molécule) possède plusieurs niveaux énergétiques:

- un niveau fondamental qui est l'état naturel du centre.
- des niveaux excités

Selon l'importance relative des différents Hamiltoniens chaque niveau peut être caractérisé par:

- Un label $^{2S+1}L_J$ (le terme spectral) correspondant à une représentation irréductible du groupe ponctuel de la symétrie du cristal ou de la molécule.
- Une valeur de l'énergie.

Si la substance est soumise à une action extérieure par exemple une radiation électromagnétique d'énergie ($h\nu$) et si le passage du centre activateur de l'état fondamental vers un état excité est possible le phénomène d'absorption qui caractérise ce passage se produit.

Cette transition entre deux états de l'activateur correspond à la transition électronique au cours de laquelle un ou plusieurs électrons changent d'orbitales: par exemple les transitions $3d \rightarrow 3d$, $4f \rightarrow 4f$, $4f \rightarrow 5d$ et $6s \rightarrow 6p$.

L'absorption n'est pas automatique elle se produit si:

- i) l'énergie d'excitation soit suffisante: $h\nu > \Delta E$ cette condition est nécessaire mais non suffisante.
- ii) une interaction entre le rayonnement incident et la matière est possible:
 - si interaction du champ électrique du rayonnement incident avec le moment dipolaire électrique de l'électron les transitions sont dites dipolaires électriques (DE). Ces transitions sont prédominantes et intenses.
 - si interaction du champ magnétique de l'onde incidente avec le moment magnétique de spin de l'électron les transitions sont dites dipolaires magnétiques (DM). Ces transitions sont rares et peu intenses: les moments magnétiques de spin des électrons étant plus difficiles à perturber. L'intensité des transitions DM est comparable à celle d'une transition DE interdite.
- iii) Les transitions entre états sont régies par des règles de sélection.

Règles de sélection

Soit une transition entre deux états énergétiques 1 et 2 du centre activateur libre. Soient ψ_1 et ψ_2 les fonctions d'onde décrivant les deux états et μ l'opérateur caractérisant la nature de la transition.

Soit P_{12} la probabilité de transition $1 \rightarrow 2$:

$$P_{12} \propto \int \psi_1 \mu \psi_2 d\tau \quad \text{avec } \psi_1 = \sigma_1 \phi_1 \text{ et } \psi_2 = \sigma_2 \phi_2$$

$$P_{12} \propto \sigma_1 \sigma_2 \int \phi_1 \mu \phi_2 d\tau$$

La transition $1 \rightarrow 2$ est permise si $P_{12} \neq 0$.

a) Règle de conservation de spin:

Durant l'absorption, l'électron conserve la même orientation de spin, d'où la règle de conservation de spin: la transition $1 \rightarrow 2$ est permise par le spin si $\sigma_1 = \sigma_2$.

b) Règles sur le moment orbital:

* Cas des transitions atomiques:

- une transition dipolaire électrique (**DE**) est permise si $\Delta l = \pm 1, \pm 3, \dots$ cad que ϕ_1 et ϕ_2 doivent être de parité différentes. C'est la règle de Laporte. Par conséquent les transitions DE à l'intérieur d'une même configuration sont interdites.

- Une transition dipolaire magnétique (**DM**) est permise si $\Delta l = \pm 2, \pm 4, \dots$ cad que ϕ_1 et ϕ_2 doivent être de même parité. Par conséquent les transitions DM à l'intérieur d'une même configuration sont permises.

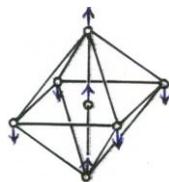
* **Transitions DE forcées:** Les transitions DE interdites par la règle de Laporte peuvent être rendues possibles par l'action du champ cristallin non centrosymétrique et même centrosymétrique.

Cas des transitions $3d \rightarrow 3d$

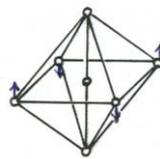
- Dans le cas des transitions $3d \rightarrow 3d$ la perturbation due au champ cristallin est importante car les orbitales 3d participent à la liaison avec les ligands:

Si le champ cristallin est non centrosymétrique (symétrie T_d), il y a mélange de configuration des orbitales 3d avec les orbitales des ligands disposées de façon non centrosymétrique, ce mélange modifiant la parité des orbitales 3d permet la levée de la règle de sélection sur l.

Si le champ cristallin est centrosymétrique (symétrie O_h) les vibrations à caractère antisymétrique induisent un écart à la centrosymétrie et par conséquent une levée de la règle de sélection sur l.



T1u



T2u

Deux vibrations normales d'une molécule AB_4 (O_h)

L'intensité des transitions DM est négligeable par rapport aux transitions DE

Cas des transitions $4f \rightarrow 4f$

- Dans le cas des transitions $4f \rightarrow 4f$ la perturbation due au champ cristallin non centrosymétrique est faible car les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s5p, par conséquent

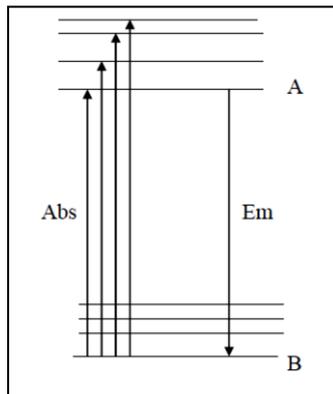
le mélange des orbitales 4f avec les orbitales 5d (de parité opposée) est faible et la symétrie des orbitales 4f n'est que faiblement altérée d'où une compétition éventuelle des transitions DM avec les transitions DE.

Ainsi le couplage spin-orbite l'emporte sur l'effet du champ cristallin avec un mélange des états de même J mais de S et L différents permettant la levée de la règle de sélection sur L et S. Par conséquent S et L sont de mauvais nombres quantiques, J est un bon nombre quantique. Les règles de sélection sur J sont:

- **pour les transitions DE:** $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 2l$, $\Delta J \leq 2l$. Si l'un des niveaux correspond à $J=0$ les seules transitions permises sont : $\Delta J = 2, 4$ ou 6 .
- **pour les transitions DM:** $\Delta l = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ mais pas $0 \rightarrow 0$.

II-4- Probabilité de désexcitation radiative

Soit un centre susceptible d'absorber une certaine énergie pour passer de l'état B à l'état A :



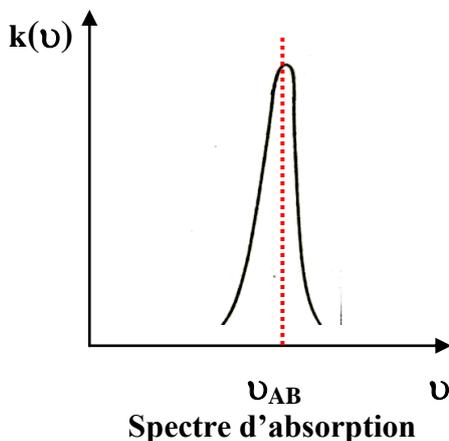
Si par excitation on maintient N_A atomes dans le niveau A. Le nombre de photons émis par seconde et par unité de volume s'écrit :

$$n_{\text{photons émis/cm}^3 \text{ s}} = N_A P_{AB}$$

La probabilité d'émission spontanée ou coefficient d'Einstein d'émission spontanée P_{AB} est donnée par la relation:

$$P_{AB} = \frac{8 \pi^2 e^2}{m c^3} \nu_{AB}^2 f_{AB}$$

f_{AB} : la force d'oscillateur de la transition $A \rightarrow B$. Mesurable expérimentalement à partir du spectre d'absorption:



$$f_{AB} = \frac{m c^2}{\pi e^2} \beta \frac{1}{N} \int k(\nu) d\nu$$

$$\beta = \frac{(n^2 \pm 2)^2}{9n} \text{ pour les transitions DE}$$

$$\beta = n \text{ pour les transitions DM}$$

$$k(\nu) = \log \frac{I_0}{I}$$

ν : fréquence d'excitation.

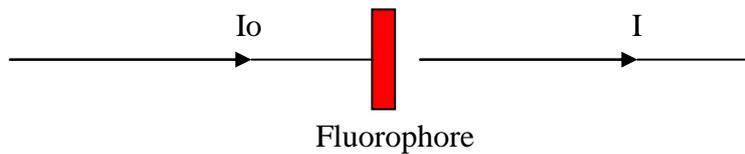
n : indice de réfraction du milieu.

N : nombre d'ions par cm^3 sur le parcours du faisceau lumineux

II-5- Caractéristiques d'un fluorophore

II-5-1- Spectre d'absorption

Dans le cas d'un verre, d'un cristal ou d'une solution liquide les mesures se font en transmission



$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) l)$$

l = épaisseur traversée par le faisceau

$\alpha(\lambda)$ = coefficient d'absorption (en cm^{-1})

L'appareillage de mesure est un spectrophotomètre à double faisceau qui donne la transmittance T ou la densité optique D en fonction de la longueur d'onde d'excitation:

- Transmittance : $T = I/I_0$
- Opacité: $Op = 1/T$
- Densité optique: $D = \log Op = \log I_0/I = \epsilon C l$

C : concentration molaire du fluorophore (en mole/l).

l : Trajet optique (en cm)

ϵ : coefficient d'extinction molaire. Il représente le degré d'atténuation de la lumière incidente I_0 par mole/l. Il correspond à la capacité d'absorption par le fluorophore de l'énergie apportée par le photon d'excitation à une longueur d'onde donnée.

Le spectre d'absorption représente la densité optique ou absorbance en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

II-5-2- Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation d'un fluorophore permet d'évaluer le rendement de la conversion énergie incidente \rightarrow énergie émise (rendement externe). Expérimentalement on mesure la variation de l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour une longueur d'onde d'émission donnée.

II-5-3- Spectre d'émission

Le spectre d'émission d'un centre émetteur donne la variation de l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'émission pour une longueur d'onde d'excitation donnée. Le spectre d'émission est en général décalé vers les basses énergies par rapport au spectre d'excitation: c'est le décalage de Stokes.

Les spectres d'excitation et d'émission représentent la signature de la structure énergétique du fluorophore. L'appareillage de mesure est un spectrofluorimètre avec deux monochromateurs: en émission et en excitation. Le rôle des monochromateurs est d'isoler une radiation monochromatique (de longueur d'onde donnée) de la lumière incidente ou de la lumière émise par le fluorophore.

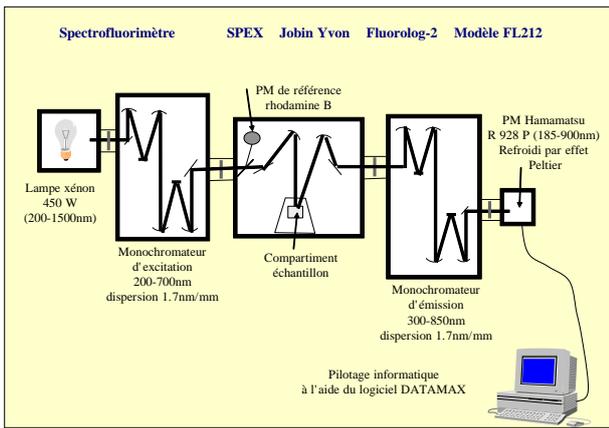
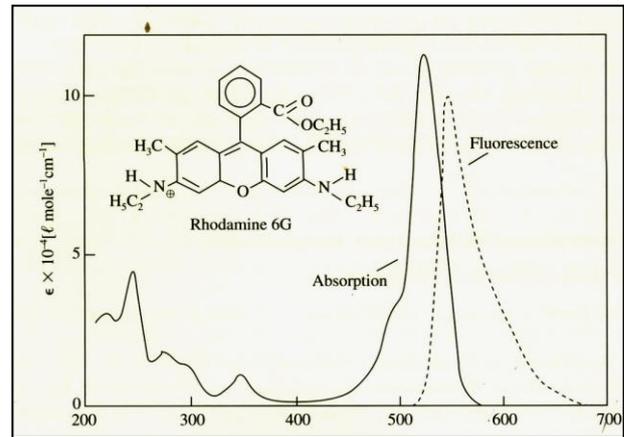


Schéma d'un spectrofluorimètre industriel (icmb)



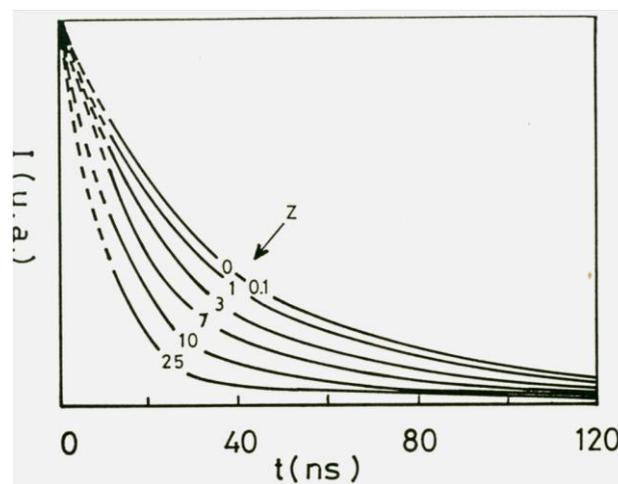
Structure chimique, spectres d'absorption et de fluorescence de la rhodamine

II-5-4- Cinétique de luminescence

Les courbes de déclin mesurent la variation de l'intensité d'émission en fonction du temps à la suite d'une excitation brève.

En l'absence de phénomènes non radiatifs les déclin varient exponentiellement en fonction du temps: $\Phi(t) = \Phi_0 \exp(-t/\tau)$. (τ : durée de vie de l'état excité du centre émetteur).

En présence des processus non radiatifs, les déclin des centres excités ne sont plus exponentiels, ils deviennent plus rapides. Leur variation dépend de la nature et de l'importance des phénomènes non radiatifs présents. Les phénomènes non radiatifs sont des phénomènes qui entraînent la perte de l'énergie d'excitation sans émission.



Evolution des courbes de déclin de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans les verres $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}: 0.1\text{Ce}, \text{ZMn}$

* Constante de déclin

La constante de déclin ou durée de vie de l'état excité représente le temps de séjour moyen du fluorophore dans son état excité.

La durée de vie radiative τ_{rad} de l'état excité A dépend des probabilités de transition P_{Ai} vers tous les niveaux d'énergies inférieurs du centre émetteur.

$$1/\tau_{\text{rad}} = \sum_i P_{Ai}$$

La durée de vie de l'état excité est mesurable à partir de la courbe de déclin de l'émission $\Phi(t)$ après cessation de l'excitation. On définit τ_e et τ_m :

τ_e est la racine de l'équation: $\Phi(t) = \Phi_0/e$

$$\tau_m = \frac{\int_t \Phi(t) dt}{\int \Phi(t) dt}$$

Dans le cas des transitions permises l'émission étant forte les durées de vie sont très courtes (\approx dizaines de nanosecondes). C'est le cas par exemple pour les transitions $4f^{n-1} 5d \rightarrow 4f^n$ de Ce^{3+} et Eu^{2+} : $10^{-9} \leq \tau \leq 10^{-7}$ s. Ce type de centres est très important pour la réalisation d'écrans cathodiques destinés à l'observation de phénomènes rapides (sans persistance de l'image).

Dans le cas des transitions interdites, l'émission est relativement faible et les durées de vie longues de l'ordre de la milliseconde (10^{-4} – 10^{-2} s). C'est le cas par exemple des transitions $4f \rightarrow 4f$ et $3d \rightarrow 3d$. Ce type de centres est important pour la réalisation d'écrans radars qui nécessite des luminophores à forte persistance (rémanence).

Lorsque des modes de désexcitation autres que l'émission interviennent on définit la probabilité de désexcitation totale P_{tot} par la relation

$$P_{\text{tot}} = P_r + P_{\text{nr}}$$

$$1/\tau_{\text{obs}} = 1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nr}}$$

$P_r = 1/\delta_{\text{rad}}$: probabilité de désexcitation radiative

$P_{\text{nr}} = 1/\delta_{\text{nr}}$: probabilité de désexcitation non radiative

τ_{obs} : durée de vie observée

τ_{rad} : durée de vie des phénomènes radiatives

τ_{nr} : durée de vie des phénomènes non radiatives

Les phénomènes cristallins affectent la durée de vie: le rapport $\tau_{\text{cal}}/\tau_{\text{obs}}$ évalue les pertes non radiatives cad la désexcitation du niveau par des processus internes au cristal tels que par exemple la session de phonons aux modes vibrationnels du réseau ou aux groupements chimiques ayant des fréquences de vibrations élevées.

II-5-5-Rendement de luminescence

Le rendement d'émission caractérise la capacité du fluorophore à restituer l'énergie absorbée sous forme de lumière. Il représente le rapport de la probabilité des phénomènes radiatifs (P_r) à la somme des probabilités des phénomènes radiatifs (P_r) et des phénomènes non radiatifs (P_{nr}):

$$\text{Rendement d'émission} = \frac{P_r}{P_r + P_{\text{nr}}}$$

On définit le rendement énergétique interne (q_{int}) et le rendement quantique interne (η_{int}) par les rapports:

$$q_{int} = \text{énergie émise} / \text{énergie absorbée}$$

$$\eta_{int} = \text{nbre de photons émis} / \text{nbre de photons absorbés}$$

On définit aussi le rendement énergétique externe (q_{ext}) et le rendement quantique (η_{ext}) par les rapports:

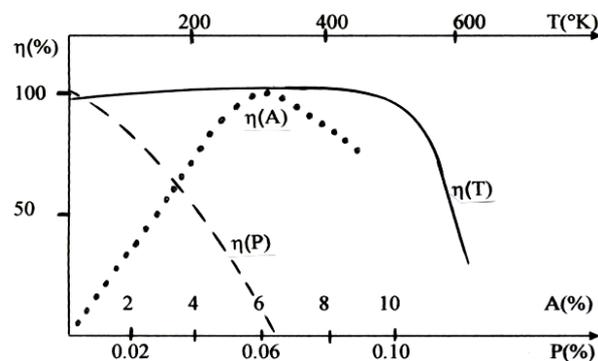
$$q_{ext} = \text{énergie émise} / \text{énergie incidente}$$

$$\eta_{ext} = \text{nbre de photons émis} / \text{nbre de photons incidents}$$

La qualité d'un luminophore est d'autant meilleure que le rendement d'émission est grand.

* Paramètres influençant le rendement de luminescence

Trois facteurs importants peuvent influencer le rendement d'émission: la composition du fluorophore (concentration en centre émetteurs), le degré de pureté et la température.



Evolution du rendement de conversion avec la concentration en activateur (A), le taux d'impureté (P) et la température (T)

i- La composition du matériau

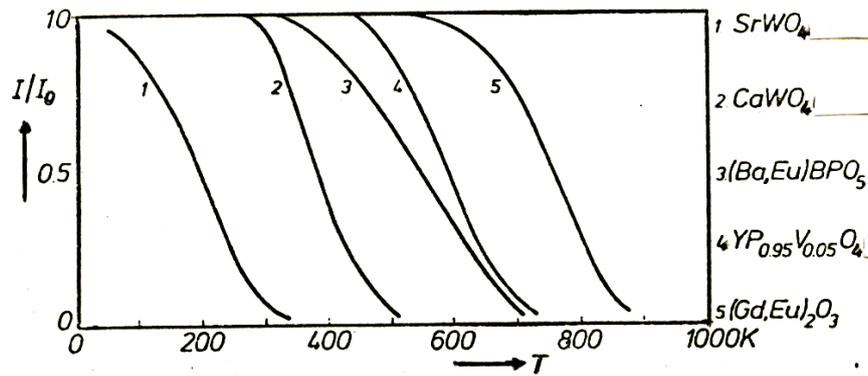
La concentration en activateur joue un rôle important: une forte concentration peut conduire à l'extinction de l'émission. Lorsque la concentration augmente la distance entre les centres fluorescents diminue et les interactions augmentent favorisant les phénomènes non radiatifs pouvant conduire à la perte de l'énergie d'excitation: l'intensité d'émission croît jusqu'à un maximum puis diminue jusqu'à l'extinction totale de l'émission.

ii- Le degré de pureté du matériau

Les impuretés autres que les centres activateurs constituent des poisons pour l'émission et peuvent conduire son extinction en absorbant l'énergie d'excitation.

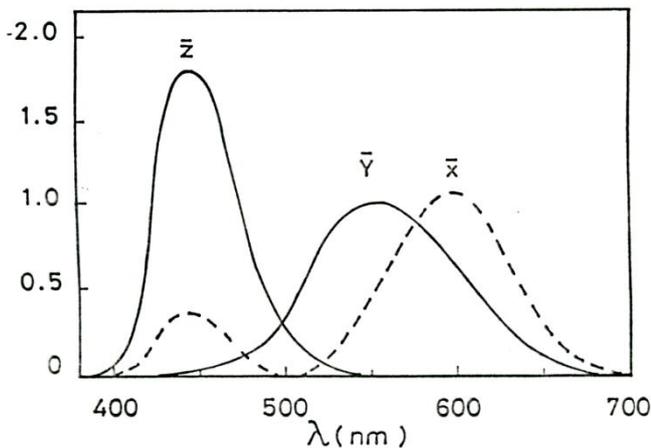
iii- La température

La température peut aussi induire l'extinction de l'émission: c'est l'étouffement thermique de l'émission. Chaque fluorophore est caractérisé par une température critique d'étouffement de son émission (T_q). Sa valeur peut être déterminée à partir de la variation du rendement d'émission en fonction de la température en utilisant la méthode de Kroger. Ex: (fig. II-5) $T_q(\text{SrWO}_4) = 300\text{K}$.



Etouffement thermique de la luminescence de quelques luminophores.
($\lambda_{exc}=254\text{nm}$). I_0 représente l'intensité d'émission lorsque T s'approche du zéro absolu.

II-5-6-Coordonnées trichromatiques



Courbes de réponse de l'œil humain
aux trois types de stimulation (rouge, vert et bleu)

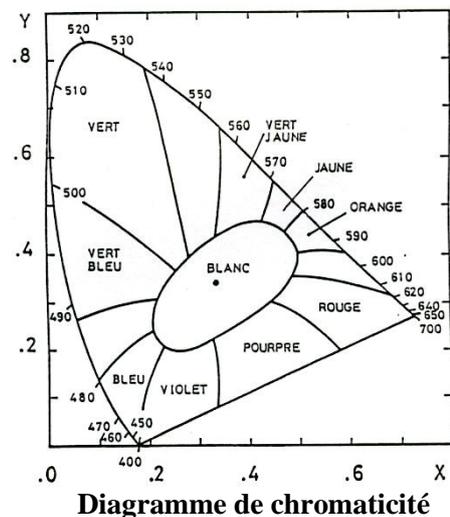


Diagramme de chromaticité

Les coordonnées trichromatiques x , y et z d'un centre émetteur représentent la couleur de l'émission. Elles sont calculées à partir du spectre d'émission du fluorophore et des courbes de réponse de l'œil humain pour les trois types de stimulation rouge, vert et bleu auxquels il est sensible.

L'œil humain est muni de trois types distincts de récepteurs dotés de maxima de sensibilité situés dans le rouge, le vert et le bleu:

Pour toute lumière colorée caractérisée par sa répartition spectrale $E(\lambda)$ (spectre d'émission), on définit trois composantes trichromatiques (X , Y , Z):

$$X = \int E(\lambda) X d\lambda$$

$$Y = \int E(\lambda) Y d\lambda$$

$$Z = \int E(\lambda) Z d\lambda$$

Les intégrales sont étendues à tout le spectre visible. Les coordonnées trichromatiques x , y et z sont données par:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

$$x+y+z=1$$

Ces coordonnées permettent de placer le luminophore dans le diagramme de chromaticité établi par la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Ce qui facilite le choix du

luminophore approprié selon l'application souhaitée. Par exemple, l'éclairage fluorescent utilise des luminophores situés dans le domaine du blanc le plus proche possible du blanc idéal ($x=y=z=1/3$).

II-6- Modèle des courbes de configuration

Le centre activateur est traité comme un oscillateur. L'énergie potentielle du système est décrite en fonction de la distance r entre les ions en vibration (centre de masse restant immobile).

Les vibrations des ions du centre activateur sont supposées harmoniques: l'énergie potentielle du système (ion activateur dans le réseau) dans l'état fondamental (E_f) ou dans l'état excité (E_e) varie alors comme une fonction du second degré de la coordonnée de configuration r .

Les expressions de E_f et E_e sont établies pour l'origine des axes prise au minimum de la courbe de potentiel E_f de l'état fondamental.

$$E_f = \frac{1}{2} k_f r^2 \quad \nu_f = \frac{1}{2} \pi (k_f/M)^{1/2}$$

$$E_e = \frac{1}{2} (r - r_0)^2 + E_0 \quad \nu_e = \frac{1}{2} \pi (k_e/M)^{1/2}$$

k_f, k_e : constantes de force

ν_f, ν_e : fréquences de vibration

E_0 : ordonnée du minimum de la courbe E_e .

r_0 : abscisse du minimum de la courbe E_e .

Chaque niveau est représenté par une fonction d'onde produit des fonctions d'onde électronique et vibrationnelle:

$$\psi_f(r) = N_m \exp\left(-\frac{r^2}{2a_f^2}\right) H_m\left(\frac{r}{a_f}\right) \quad a_f^2 = \hbar/2\pi M \nu_f$$

$$\psi_e(r) = N_n \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2a_e^2}\right) H_n\left(\frac{r-r_0}{a_e}\right) \quad a_e^2 = \hbar/2\pi M \nu_e$$

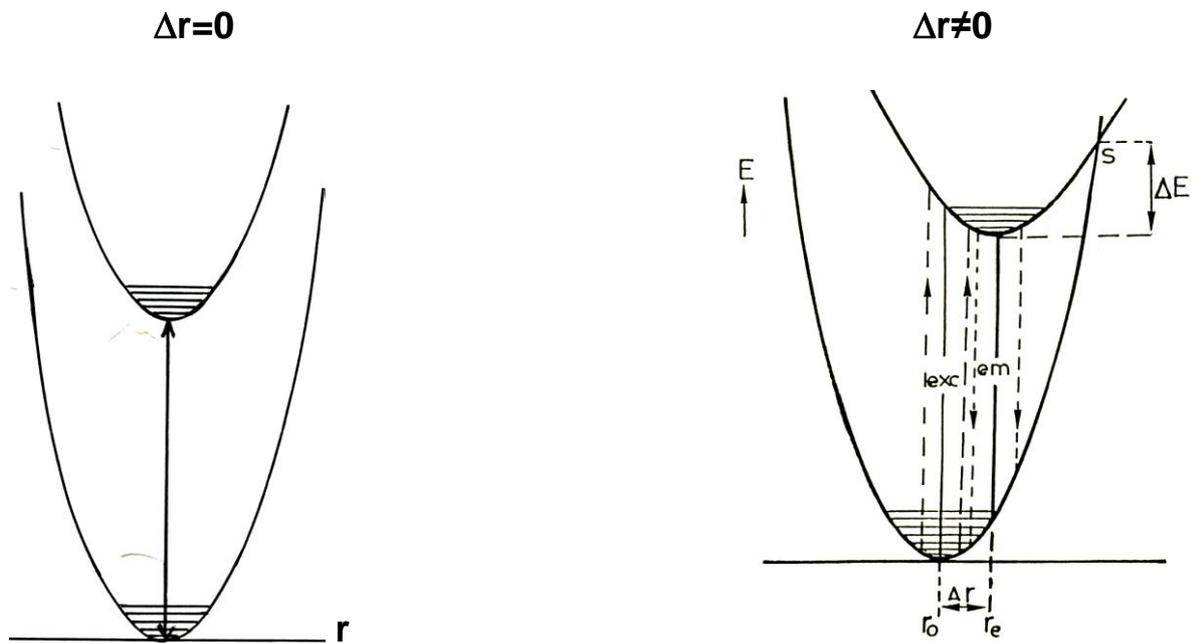
H_m, H_n : Polynômes d'Hermite.

N_m, N_n : constantes de normalisation.

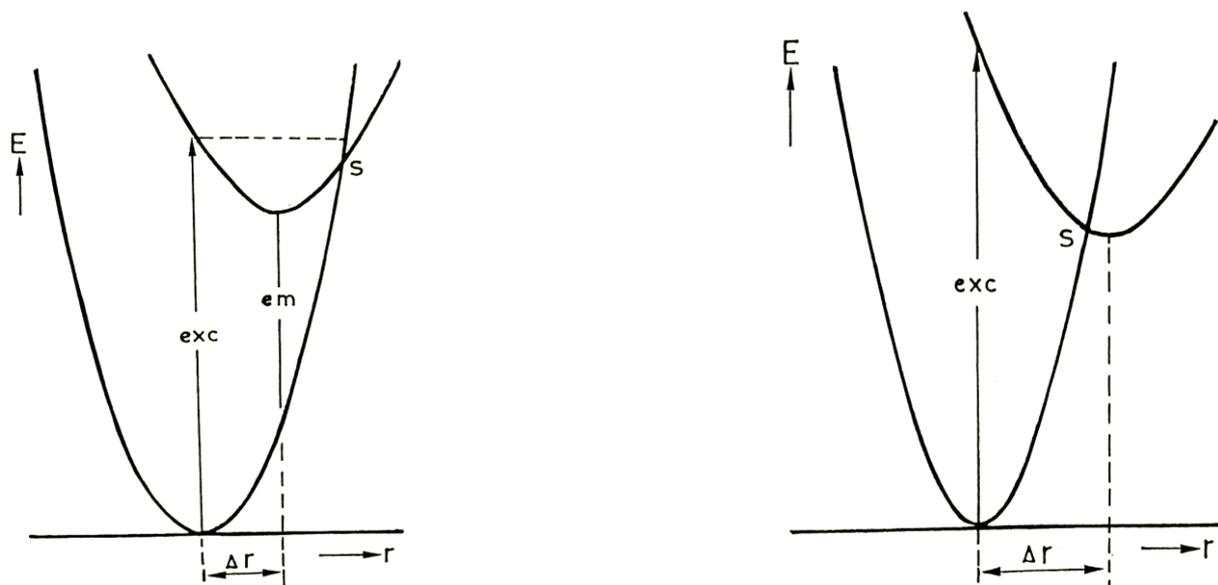
La différence Δr entre les positions d'équilibre de l'état excité et de l'état fondamental est appelée: **décalage de Franck-Condon**.

Ce modèle permet d'interpréter les caractéristiques générales de la luminescence d'un centre activateur, en particulier:

- * le décalage de Stokes lié à $\Delta r \neq 0$.
- * les spectres de raies dans le cas des ions terres rares ($\Delta r = 0$).
- * le caractère à large bande de l'émission et de l'absorption dans de nombreux centres (lié à $\Delta r \neq 0$ et à l'existence de plusieurs niveaux vibrants aussi bien dans l'état stable que dans l'état excité).
- * l'effet de la température sur l'émission (étouffement thermique de l'émission).
- * le faible rendement de luminescence dans certains cas (modèle de Dexter-Klick-Russe).
- * l'absence de luminescence dans d'autres cas (modèle de Seitz).



Modèle des courbes de configuration



Modèle de Dexter-Klick-Russel

Modèle de Seitz

II-7- Domaines d'applications des fluorophores

La fluorescence est à l'origine de nombreuses applications dans la recherche fondamentale et dans la vie quotidienne. Les propriétés optiques des luminophores sont très riches; elles ont conduit à des applications directes très importantes et aussi à des phénomènes fondamentaux pour la mise au point de matériaux photoniques mettant en œuvre des phénomènes extrêmement variés: doublage de fréquence, effet laser, effet Raman stimulé etc.

Dans la recherche fondamentale les fluorophores sont utilisées comme sondes structurales. Elles permettent d'avoir des informations structurales sur les matériaux. L'utilisation de sondes fluorescentes est une technique d'analyse de choix: elle permet la détection et le suivi en temps réel d'espèce d'intérêt biologique. L'espèce à détecter est modifiée chimiquement par une sonde fluorescente: marquage fluorescent. La molécule ainsi marquée est alors introduite dans le système biologique (neurones, membranes, cellules) afin de permettre son suivi.

Dans la vie quotidienne les applications sont nombreuses, citons en particulier:

- l'éclairage domestique.
- La visualisation: écrans de télévision en couleur, microordinateurs, oscilloscopes.
- Lasers solides.
- la radiologie: écrans renforçateurs des rayons X.
- les applications thérapeutiques du laser: ophtalmologie, dermatologie...
- l'imagerie médicale.
- les scintillateurs: physique nucléaire et tomographie (scanner).
- le marquage fluorescent: domaine biomédical...

Applications analytiques: fluorimétrie directe et par dérivation

Les techniques d'analyse qui utilisent la spectroscopie de fluorescence sont nombreuses. Le choix de la technique à utiliser dépend du problème qui se pose et de la nature de la substance à analyser.

La spectroscopie de fluorescence ou fluorimétrie est l'analyse de la fluorescence d'un échantillon sous excitation par un rayon UV ou visible. La fluorimétrie est une méthode très sensible pour la mise en évidence et le dosage de composés fluorescents à l'état de traces: elle permet de détecter les fluorophores à des concentrations très faibles. Le seuil de détection est 1000 fois plus faible qu'en absorption UV-Visible.

Comme le spectre d'absorption, le spectre de fluorescence d'un composé est une caractéristique aussi spécifique qu'un diagramme de diffraction RX.

La fluorimétrie est une technique d'analyse très utilisée dans différents domaines en particulier:

- En industrie minérale.
- En industrie pharmaceutique: pour le dosage des vitamines entre autres ;
- En médecine pour le contrôle et la prévention (Cancers).
- En immuno-analyse pour le dosage des anticorps et antigènes couplée aux techniques de marquage immunologique;
- En agro-alimentaire pour le diagnostic nutritionnel des végétaux: composition en fer, azote, magnésium, manganèse, calcium, bore, potassium... ;

a- Loi fondamentale de la fluorimétrie

Pour les solutions faiblement absorbantes: la loi de B er Lambert étant valable pour l'absorption de rayonnement incident d'intensité I_0 on peut montrer que la fluorescence F est une fonction linéaire de la concentration C de l'espèce fluorescente: $F = K I_0 C$ (K : constante)

Dans la majeure partie des cas, les intensités sont mesurées en unités arbitraires (u.a.), ce qui permet après un étalonnage de faire des analyses précises.

Validité de cette loi

Cette expression n'est valable que pour des solutions faiblement absorbantes.

Les traces de substances étrangères interviennent énormément par absorption ou inhibition: la molécule fluorescente peut perdre toute ou partie de l'énergie d'excitation de façon non radiative, par collisions avec espèces étrangères, l'intensité de fluorescence diminue et peut disparaître complètement: c'est l'extinction ou processus de « quenching » :

$$F_0 = F (1 + K_Q C)$$

F_0, F : intensités de fluorescence en l'absence et en présence d'ions interférents

K_Q : constante de quenching.

C : concentration des ions interférents.