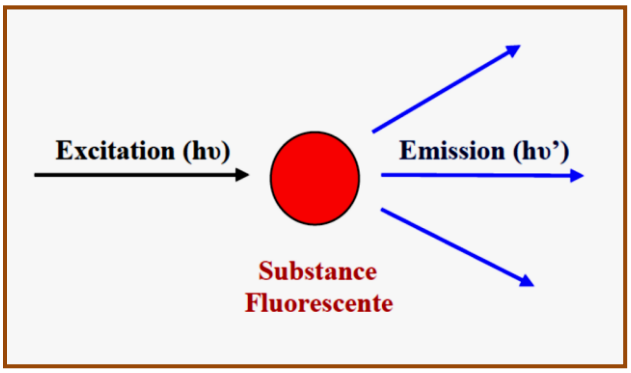
Chapitre I

PHENOMENE DE FLUORESCENCE
ORIGINE ET PROCESSUS

Définitions



*** hυ' ≤ hυ**

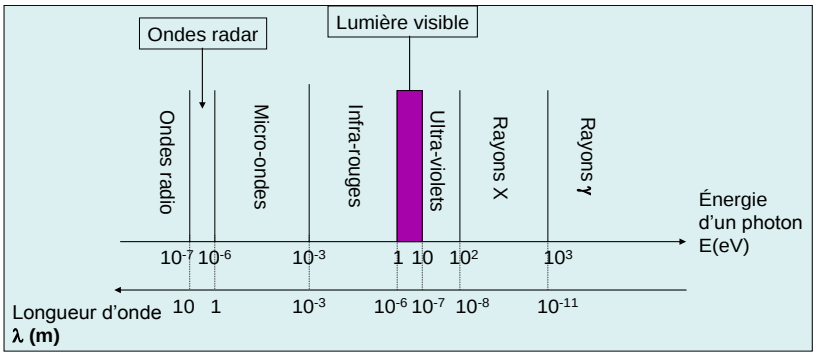
La fluorescence ou luminescence est l'émission d'énergie radiative sous l'effet d'une excitation externe.

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

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.

Certaines substances naturelles présentent le phénomène de fluorescence, en particulier les protéines comme par exemple la GFP qui émet dans le vert**.**

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



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 faixceau 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.

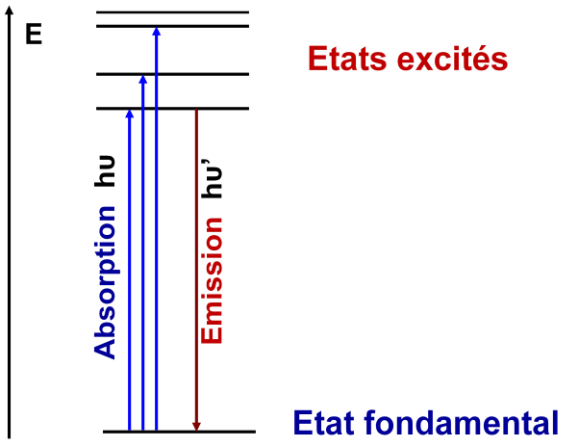
Dans le processus d'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique, l'émission de rayonnement par les activateurs résulte de deux processus distincts: l'émission spontanée et l'émission stimulée ou induite.

I-1 L'EMISSION SPONTANEE

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

I-1-1 Origine de l'émission spontanée

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.

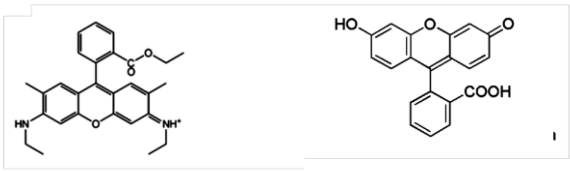


Une fois l'énergie d'excitation absorbée, le centre émetteur se trouve dans un état énergétique excité. Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières: en particulier par émission d'un photon, c'est le phénomène de fluorescence.

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.

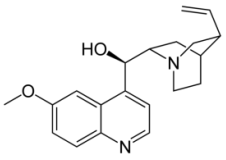
Selon la nature du fluorophore, l'émission se produit dans l'UV ou le visible.

*** 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 gazeuze

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(total) = E(électronique) + E(vibration) + E(translation) + E(rotation) +

E(orientation électronique de spin) + E(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.

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

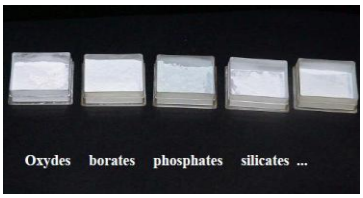
- un **défaut,** ou une **impureté** dans un réseau ou dans une matrice (M),

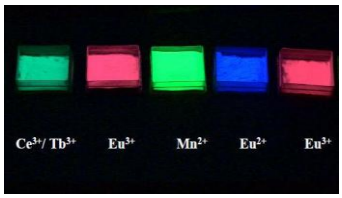
- certains dopants ou centres dits **activateurs (A)** et d'autres dits **sensibilisateurs** (**S** ou **D**),

- 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-}…).**

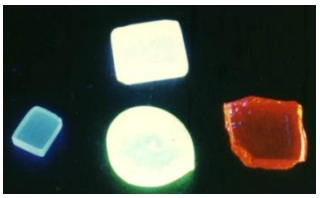
UV Off **UV On**





Poudres luminescentes sous excitation UV

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→4f, 4f→5d pour les ions terres rares.

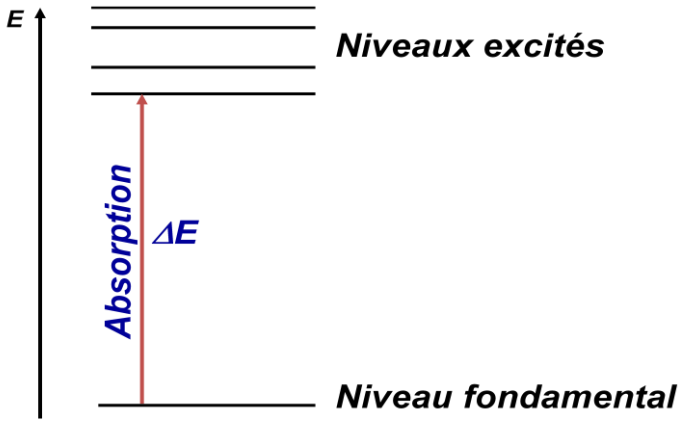
I-1-2 Transitions entre états

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** $^{2S+1}$**Lj** (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 (hυ) 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→3d , 4f→4f , 4f→5d et 6s→6p.

L'absorption n'est pas automatique:

i- Une condition nécessaire mais non suffisante pour que le phénomène d'absorption se produise est que l'énergie d'excitation soit suffisante: **hυ> ΔE.**

ii- Le phénomène d'absorption dépend aussi de la nature de **l'interaction rayonnement – matière:**

- si l'absorption est due à l'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 l'absorption est due à l'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 sont régies par des règles de sélection

I-1-3 Règles de sélection

Soit une transition entre deux états énergétiques 1 et 2 du centre activateur libre. Soient ψ1 et ψ2 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 $1 \rightarrow 2$:

$P_{12} \propto \int \psi 1 \, \mu \, \psi 2 \, d\tau$ avec $\psi 1 = \sigma 1 \varphi 1$ et $\psi 2 = \sigma 2 \varphi 2$

$P_{12} \propto \sigma 1 \sigma 2 \int \varphi 1 \, \mu \, \varphi 2 \, d\tau$

La transition $1 \rightarrow 2$ est permise si $P_{12} \neq 0$ implique 2 règles de sélection**:** règle sur le moment de spin et règle sur le moment orbital ou règle de la porte.

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 ou règle de la porte

***Cas des transitions atomiques:**

i) une transition dipolaire électrique **(DE)** est permise si $\Delta l = \pm 1, \pm 3, \ldots$ cad que φ1 et φ2 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.

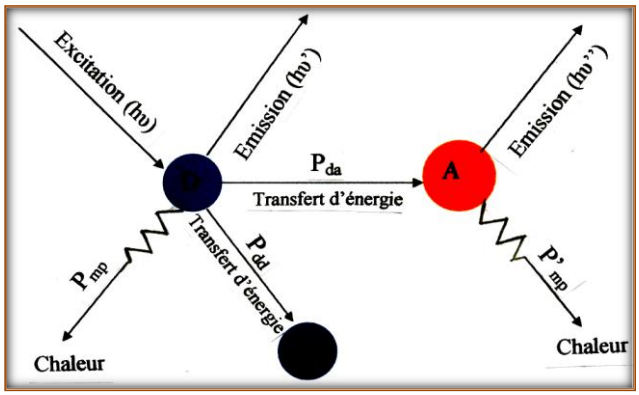
ii) Une transition dipolaire magnétique **(DM)** est permise si $\Delta l = \pm 2, \pm 4, \ldots$ cad que φ1 et φ2 doivent être de même parité. Par conséquent les transitions DM à l'intérieur d'une même configuration sont permises.

c) Transitions DE forcées: Levée des règles de sélection sous l'effet du champ cristallin non centrosymétrique.

Les transitions DE interdites par la règle de Laporte peuvent être rendues possibles par l'action du champs cristallin non centrosymétrique et même centrosymétrique.

I-1-4 Phénomènes intervenant dans le mécanisme de l'émission

Le schéma suivant résume les différents phénomènes radiatifs et non radiatifs pouvant intervenir lorsqu'une substance fluorescente contenant deux centres actifs D et A est soumise à une excitation externe.

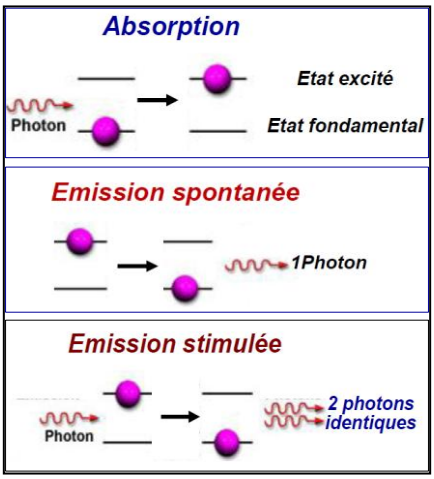


Représentation schématique des différents phénomènes pouvant intervenir lorsqu'une substance est soumise à une excitation externe

I-2 L'EMISSION STIMULEE OU IUNDUITE

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.

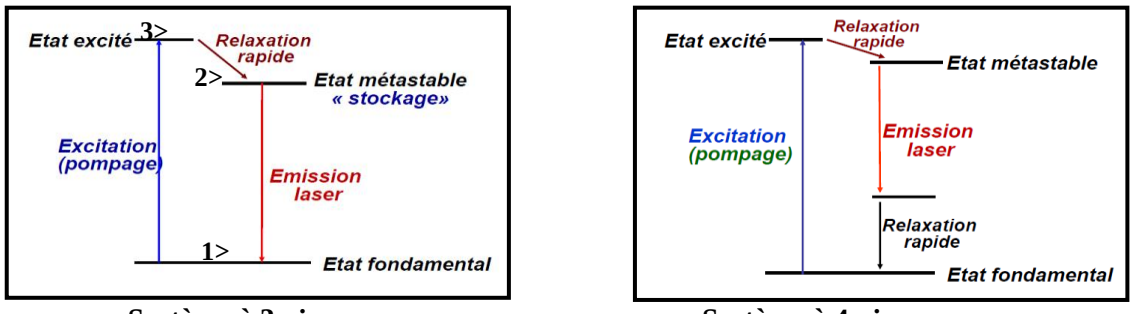


Dans l'émission stimulée, un photon frappe un atome excité et le force revenir à l'état fondamental en émettant un photon de caractéristiques parfaitement identiques à celles du photon incident.

Les ondes associés 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 par exemple 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>.



Système à 3 niveaux **Système à 4 niveaux**

Schéma du pompage optique

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). D'autres architectures pour réaliser l'inversion de population ont été également décrites (systèmes à 4 niveaux).