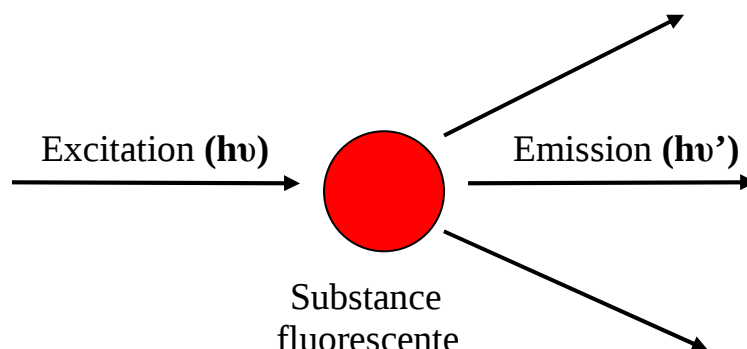


Chapitre I

PHENOMENE DE FLUORESCENCE

ORIGINE ET PROCESSUS



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

Définitions

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

I-1- 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.

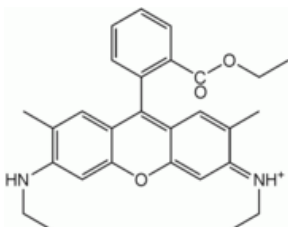
Une fois l'énergie d'excitation absorbée, le centre émetteur se trouve dans un état énergétique excité. Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières: en particulier par émission d'un photon, c'est le phénomène de fluorescence.

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

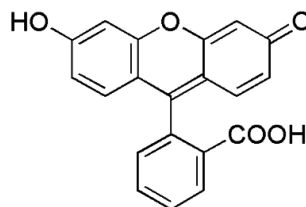
Stokes. L'énergie d'émission peut aussi être égale à l'énergie d'excitation c'est la fluorescence de résonance.

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 possèdent en général des électrons délocalisés sur des doubles liaisons conjuguées: par exemple la rhodamine 6G, la fluorescéine...



Rhodamine 6G



Fluorescéine

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.

* 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 ou des éléments de transition.

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 (voir Annexe 1).

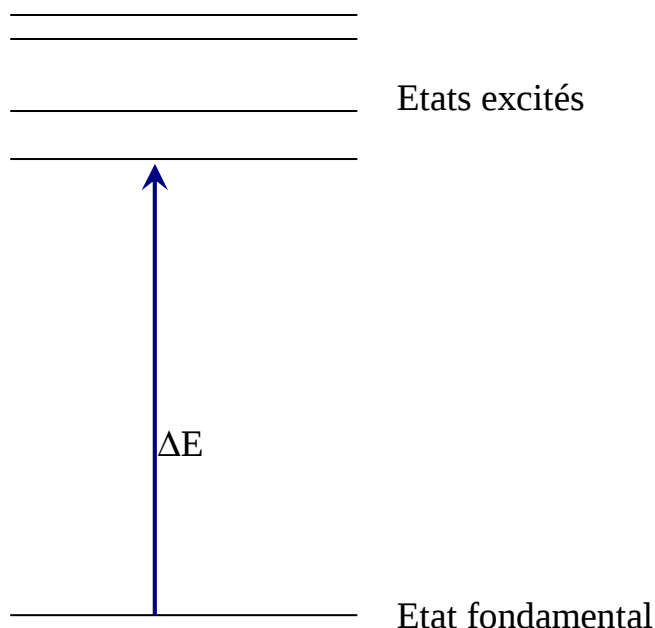
Une transition entre deux états de l'activateur correspond à une transition électronique au cours de laquelle un ou plusieurs électrons changent d'orbitales: par exemple les transitions $4f \rightarrow 4f$, $4f \rightarrow 5d$ pour les ions terres rares.

I-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** $^{2S+1}L_j$ (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. Une condition nécessaire mais non suffisante pour que le phénomène d'absorption se produise est que l'énergie d'excitation soit suffisante: $h\nu > \Delta E$.

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.

I-3- 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:

i) - 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.

ii) 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**: Levée des règles de sélection sous l'effet du champs cristallin non centrosymétrique

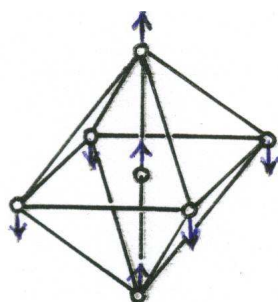
Les transitions DE interdites par la règle de Laporte peuvent être rendues possibles par l'action du champs cristallin non centrosymétrique et même centrosymétrique.

Cas des transitions $3d \rightarrow 3d$

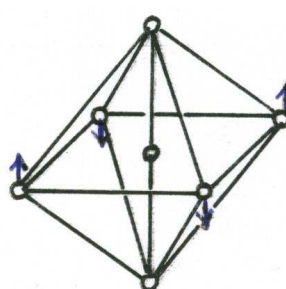
- Dans le cas des transitions $3d \rightarrow 3d$ la perturbation due au champ cristallin est importante car les orbitales $3d$ participent à la liaison avec les ligands:

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 $AB_6 (O_h)$

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

Cas des transitions $4f \rightarrow 4f$

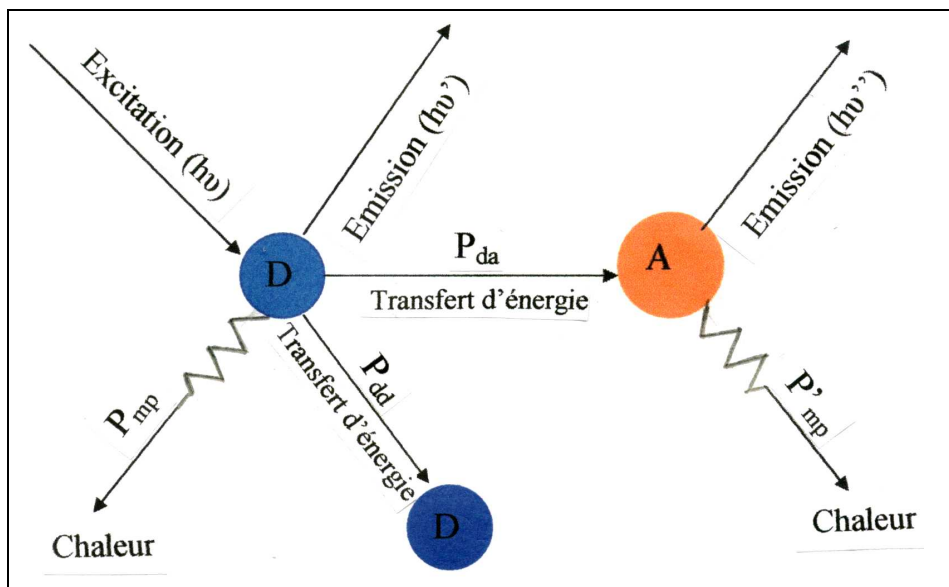
- Dans le cas des transitions $4f \rightarrow 4f$ la perturbation due au champ cristallin non centrosymétrique est faible car les électrons $4f$ sont écrantés par les électrons $5s5p$, par conséquent le mélange des orbitales $4f$ avec les orbitales $5d$ (de parité opposée) est faible et la symétrie des 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 $0 \rightarrow 0$.

I-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-5- Processus d'émission

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

- i) l'émission spontanée responsable des phénomènes précédents.
- 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 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 par exemple dans un système à 3 niveaux:

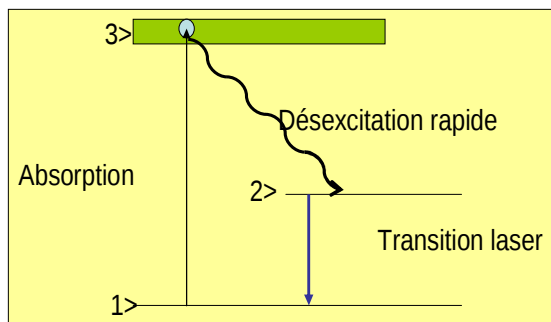


Schéma du pompage optique utilisant un système à 3 niveaux

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 $1>$.

Ce système 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 quatre niveaux).

Annexe 1

Rappels sur le calcul des diagrammes énergétiques

-Le nombre de niveaux d'énergie d'un centre activateur est donné par la théorie des groupes.

-La position des niveaux dans une échelle énergétique est déterminée par des calculs théoriques développés par Racah.

Méthode de Racah

-Sur la base des différentes interactions possibles : **répulsion électronique, couplage spin-orbite, effet du champ cristallin** on construit la matrice à n lignes et n colonnes représentant l'ensemble de tous les états énergétiques de la configuration lⁿ du centre activateur étudié.

-La diagonalisation de cette matrice conduit aux valeurs propres de l'Hamiltonien total c'est-à-dire les énergies des états de l'activateur. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien total sont fonctions de paramètres qui sont intéressants à comparer lorsqu'on passe d'une matrice à l'autre pour un même activateur. Ces paramètres sont:

i) Les paramètres de Racah caractérisent la force de la répulsion inter électronique :

- Ils ne dépendent pas de la symétrie du champ cristallin.
- Ils diminuent lorsque le degré de covalence de la liaison cation-anion augmente.
- Ils sont calculables.

ii) La constante de couplage spin-orbite ξ évalue l'interaction spin-orbite:

- elle ne dépend pas de la symétrie du champ cristallin.
- elle est ajustable suivant les résultats expérimentaux.

iii) Les paramètres du champ cristallin évaluent l'effet du champ cristallin:

- Ils dépendent de la symétrie du champ cristallin et de la distance cation-anion.
- Ils sont ajustables selon les résultats expérimentaux.

Si l'absorption est possible on peut observer expérimentalement les niveaux d'énergie et déterminer les paramètres de Racah, la constante de couplage spin-orbite ξ et les paramètres du champ cristallin B^k_q intervenant dans la théorie.