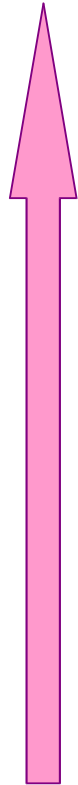


Fluorescence et Phosphorescence

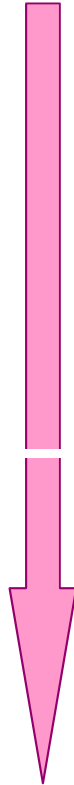
Introduction

$h\nu$



Désexcitation radiative

Désexcitation thermique



Désexcitation radiative

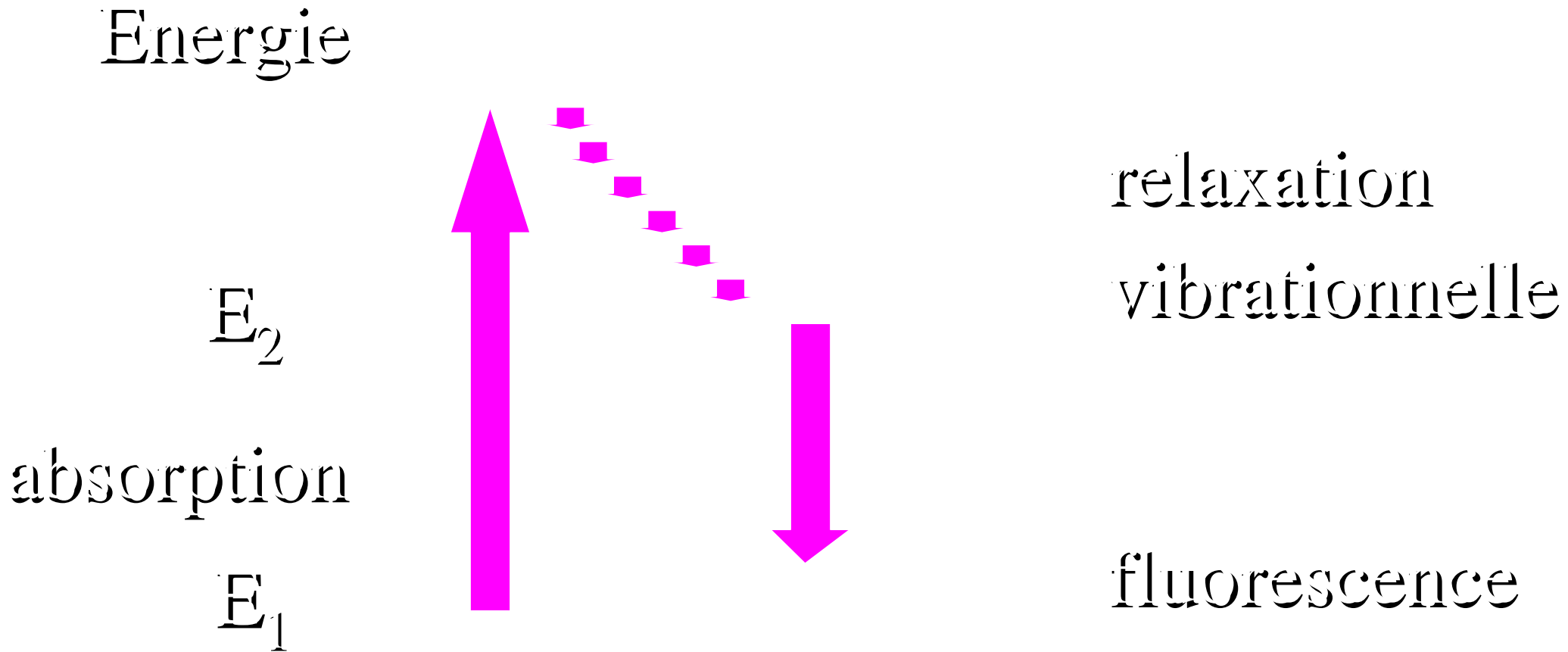
Un électron revient dans une orbitale d'énergie inférieure en émettant un photon.

Fluorescence: Le rayonnement émis cesse dès l'arrêt du rayonnement excitant.

Phosphorescence: Le rayonnement émis peut durer longtemps: qq secondes, qq heures.

La Fluorescence

Diagramme de Jablonski



L'écart entre les niveaux d'énergie électronique est 10 à 100 fois plus grand que celui entre les niveaux vibrationnels.

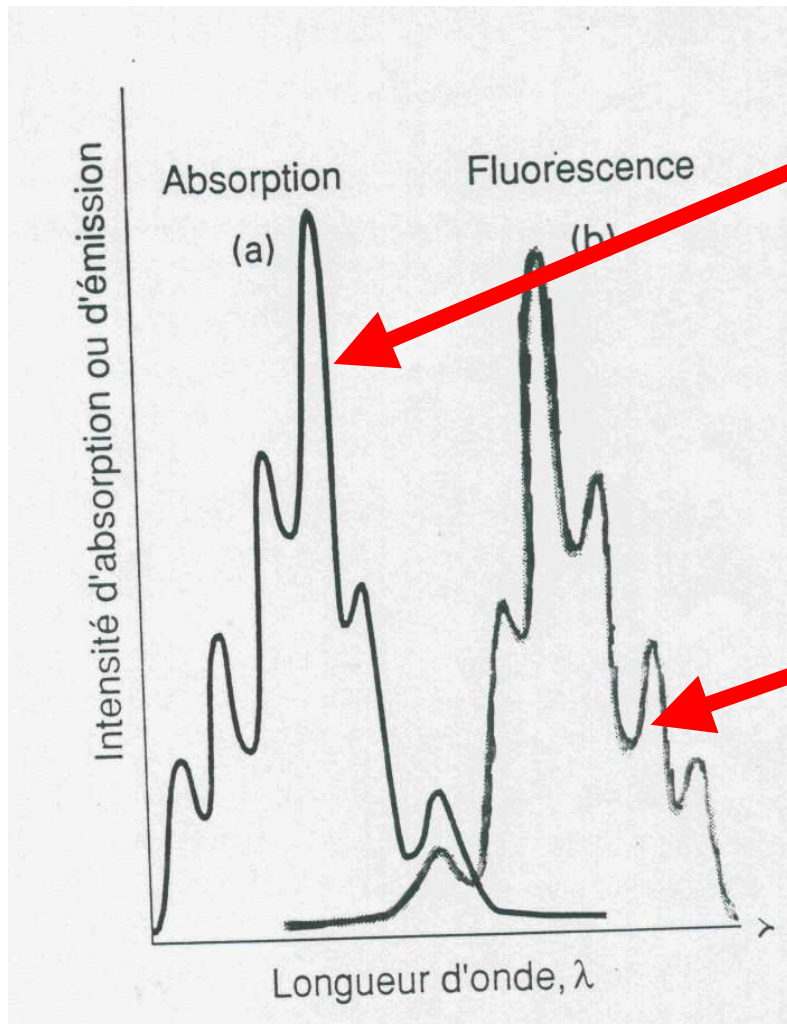
Spectre de Fluorescence

$$\Delta E \text{ (fluorescence)} < \Delta E \text{ (absorption)}$$

car le rayonnement fluorescent est émis après dissipation d'une énergie vibrationnelle dans le milieu extérieur.

Les colorants fluorescents absorbent dans l'UV et le bleu, et fluorescent dans le V: orange, vert..

Spectre de Fluorescence



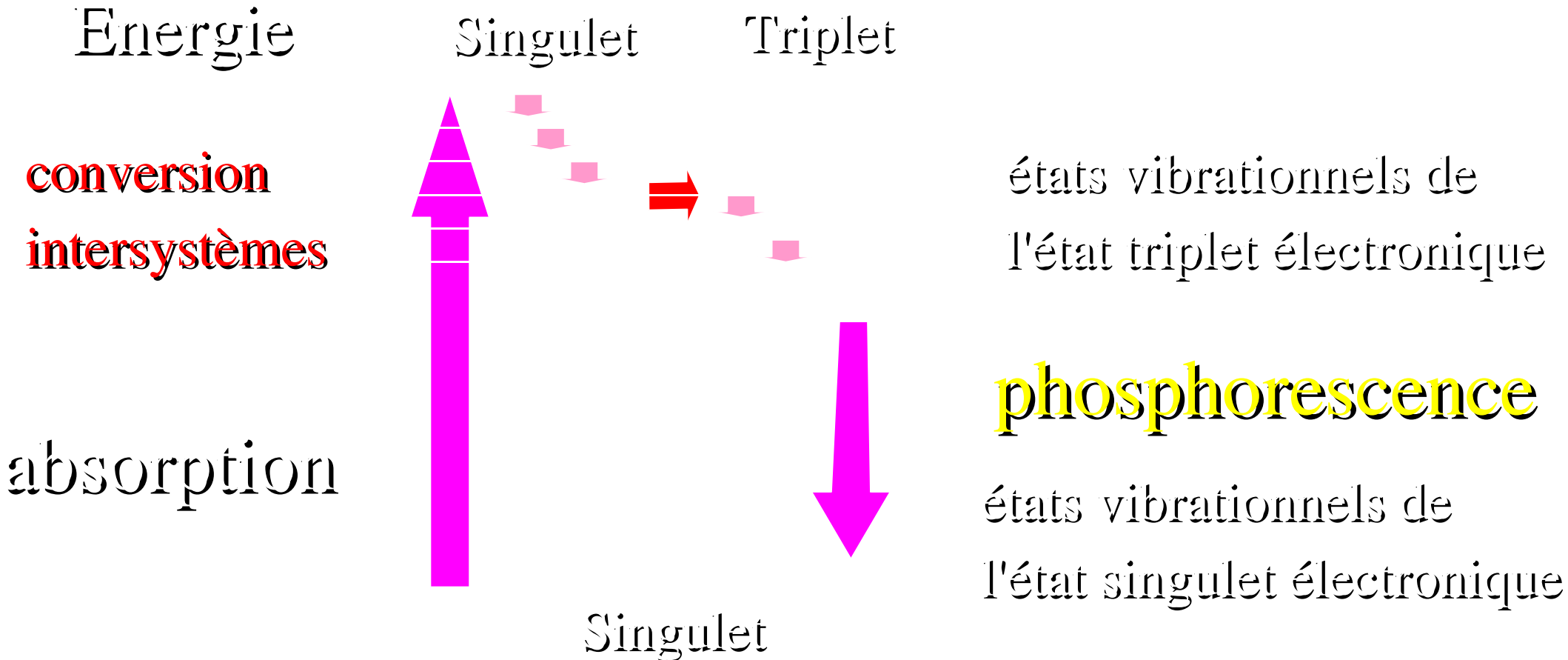
Le spectre d'absorption montre une structure vibrationnelle caractéristique de l'état supérieur.

Le spectre de fluorescence est caractéristique de l'état inférieur. Il est décalé vers les fréquences plus basses.

La

Phosphorescence

Diagramme de Jablonski



Le retour à l'état fondamental est très lent.

Etat Triplet

Quand il y a plusieurs électrons, le nombre quantique de spin total est: S

On appelle **multiplicité** la valeur: $2S+1$

$S=0$ $2S+1=1$ **état singulet**, les e^- sont appariés.

$S=1$ $2S+1=3$ **état triplet**, e^- non appariés.

ex: $\uparrow\downarrow$ $S=+1/2 - 1/2 = 0$ singulet

$\uparrow\uparrow$ $S=+1/2 + 1/2 = 1$ triplet

$\downarrow\downarrow$ $S=|-1/2 - 1/2| = 1$ triplet

Etat Triplet

Deux électrons appartenant à des orbitales différentes ont des spins parallèles.

ex: O_2 dans l'état fondamental est donc dans un état triplet.

Conversion Intersystèmes

Le diagramme de Jablonski montre une molécule dans un état fondamental singulet.

L'état excité est aussi singulet,
mais il existe un état excité triplet :

$E(\text{triplet excité}) \sim E(\text{singulet excité})$

\Rightarrow « conversion intersystèmes »

intersystem crossing

$S \rightarrow T, \uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$

Le Coupage Spin-Orbite

Le *moment magnétique* induit par le mouvement d'un électron dans son *orbitale* interagit avec le *moment magnétique de spin* de l'électron.

La force du champ magnétique induit augmente avec la charge nucléaire. **La force du couplage spin-orbite dépend donc de la charge nucléaire.** Elle est importante dans le cas des atomes lourds: S par ex.

Soufre: découplage des spins électroniques.

Principe de la Phosphorescence



relaxation vibrationnelle

= libération d'énergie dans l'environnement

Règle de sélection:

transition $T \rightarrow S$: interdite

Le retour à l'état fondamental est interdit.

La molécule ne peut pas émettre le rayonnement.

Principe de la Phosphorescence

Toutefois, le **couplage spin-orbite** responsable de la conversion intersystèmes peut aussi entraîner une **transgression de la règle de sélection**.

⇒ **Les molécules émettent faiblement et sur une longue durée.**