

Photochimie. I. Principes

par Jean Kossanyi

(Maître de recherches au C.N.R.S.)

1. Introduction

L'interaction entre la lumière et la matière constitue l'élément essentiel du maintien de la vie sur la terre par la transformation de l'énergie des rayons solaires dans les plantes vertes : la photosynthèse. Le phénomène de la vision résulte de l'absorption de la lumière par la rétine, absorption qui se traduit par une série de réactions chimiques modifiant la structure des protéines du système visuel ; cette modification induit une suite **de réponses chimiques** qui propage les signaux reçus, **le long du nerf optique** jusqu'au cerveau. La lumière initie **également la transformation** chimique des atmosphères de **plus en plus polluées des villes**, et conduit à la formation de mélanges gazeux toxiques et corrosifs (ozone, oxydes d'azote...) qui stagnent à basse altitude. L'emploi des rayons solaires, comme source d'énergie, représente un nouveau développement de la photochimie pour répondre aux besoins croissants en énergie de l'homme. En effet, les rayons solaires apportent sur la terre de l'ordre de 10^4 kC par km^2 et par minute, et seule une infime partie ($< 1\%$) est utilisée sous forme de photosynthèse. C'est pourquoi la recherche et l'utilisation de systèmes chimiques réversibles, susceptibles de stocker l'énergie solaire sous une forme transformable, devrait aboutir, d'une part à une diminution (sinon à la suppression) des sources actuelles de pollution atmosphérique et, d'autre part, à pallier l'épuisement progressif des ressources naturelles dont le gaspillage actuel risque d'être lourdement ressenti par les générations futures.

La photochimie couvre l'étude des effets physiques et chimiques induits par l'interaction de la matière avec certaines radiations électromagnétiques, localisées dans la région du visible (4 000-8 000 Å) et de l'ultraviolet (1 800-4 000 Å). Une bonne compréhension des réactions photochimiques nécessite donc une large connaissance du processus primaire mis en jeu, c'est-à-dire le phénomène de l'absorption de la lumière.

La lumière constitue l'une des formes de l'énergie dont les propriétés s'interprètent par la théorie ondulatoire et la théorie quantique. Selon cette dernière, l'énergie absorbée (ou émise) par un atome (ou une molécule) se fait par quantités discrètes désignées par quanta (ou photons) dont l'énergie est donnée par l'expression bien connue $E = h\nu = hc/\lambda$.

Seule la lumière absorbée peut donner lieu à une réaction photochimique; l'énergie de la radiation doit correspondre à l'énergie nécessaire pour induire l'excitation électronique, c'est-à-dire pour provoquer le transfert d'un électron d'un certain niveau électronique à un autre, d'énergie supérieure.

Avant d'aborder les principaux types de réactions chimiques induits par la lumière, rappelons le principe de l'absorption et des modifications électroniques qu'elle entraîne.

2. Absorption

L'absorption d'une radiation monochromatique traversant une solution de substance homogène répond à la loi de Beer-Lambert

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (1)$$

(I_0 intensité de la lumière incidente; I intensité de la lumière transmise; e base des logarithmes népériens; l largeur, en centimètres, de la solution traversée; c concentration de la solution, en moles.litre⁻¹; ϵ constante inhérente à la substance et désignée par coefficient d'extinction moléculaire). L'absorption, proportionnelle à ϵ (en l.mole⁻¹.cm⁻¹), mesure donc l'efficacité des molécules à subir le transfert électronique pour une longueur d'onde donnée.

Dans une molécule, les électrons se répartissent dans les différents niveaux d'énergie suivant le principe de l'énergie minimum; l'état électronique correspondant constitue l'état fondamental, c'est-à-dire celui dans lequel se trouve la molécule en l'absence de tout apport extérieur d'énergie. Tout état de la molécule qui a un électron situé dans un niveau électronique supérieur à celui qu'il occupe dans l'état fondamental, constitue un état électriquement excité.

Les différents niveaux d'énergie sont le résultat (souvent approché) de la mécanique quantique qui combine les fonctions d'onde associées aux électrons individuels pour former les orbitales moléculaires, deux électrons s'associant par niveau d'énergie. Le principe d'exclusion de Pauli implique que les deux électrons d'une même orbitale moléculaire diffèrent l'un de l'autre par leur nombre quantique de spin ($\pm 1/2$). Connaissant les différentes orbitales moléculaires (celles d'intérêt en photochimie sont décrites dans le paragraphe 3) les électrons se répartissent par paires dans celles de plus faible énergie (l'énergie étant négative, les orbitales les plus basses ont la plus grande valeur absolue de leur énergie) en respectant le principe de Pauli.

La combinaison de deux orbitales atomiques, occupées chacune par un seul électron, conduit à deux orbitales moléculaires, les deux électrons se plaçant dans celle de plus faible énergie. Par suite, chaque molécule possède des orbitales moléculaires vacantes susceptibles d'accueillir un électron de l'état électronique excité de la molécule. Comme il existe plusieurs niveaux électroniques (orbitales) vacants, plusieurs transitions électroniques peuvent avoir lieu suivant l'énergie apportée par la radiation électromagnétique.

A chaque niveau électronique correspondent plusieurs niveaux vibrationnels quantifiés; à chaque niveau vibrationnel sont associés plusieurs niveaux d'énergies rotationnelles quantifiées. La différence entre deux états électroniques est de 30 à 150 kC/M; elle est de 1 à 10 kC/M entre deux niveaux vibrationnels d'un même niveau électronique et seulement de 0,001 à 0,01 kC/M entre deux niveaux rotationnels d'un même niveau vibrationnel.

L'énergie globale d'une molécule se trouvant dans un état donné s'exprimera donc par

$$E_{tot} = E_{elect} + E_{vibr} + E_{rot} \quad (2)$$

Par suite de l'anharmonicité des vibrations des molécules, l'intervalle entre deux niveaux vibrationnels diminue à mesure que le nombre quantique vibrationnel ν augmente (ν entier ≥ 0 ; $E_{\nu 0} < E_{\nu 1} < E_{\nu 2} < \dots < E_{\nu n}$). Les niveaux énergétiques des différents états de la molécule peuvent être schématisés comme sur la figure 1.

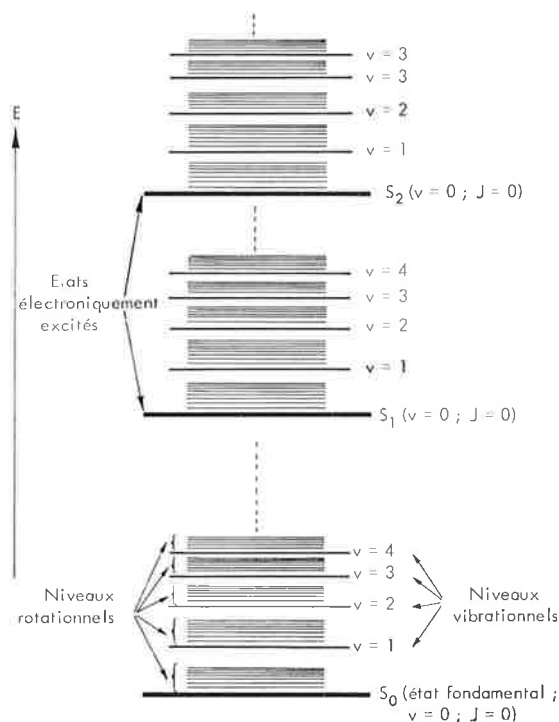
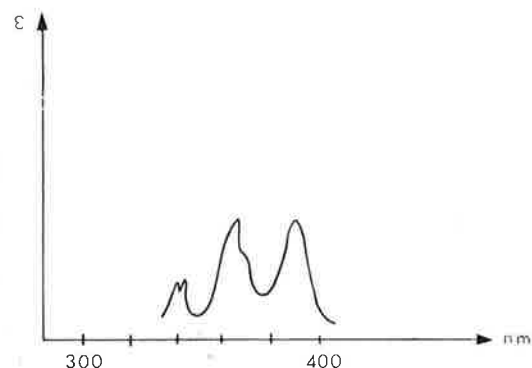
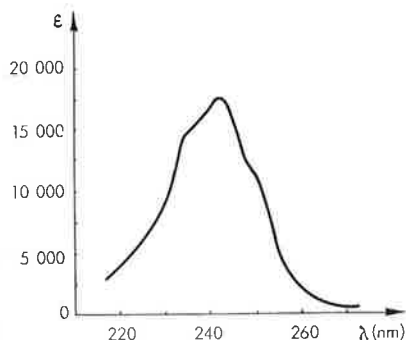


Figure 1.

A la température ambiante, les molécules sont, en général, dans les niveaux d'énergie rotationnelle (J) associés à l'état vibrationnel de plus faible énergie ($\nu = 0$) de l'état électronique fondamental s_0 . L'irradiation d'une substance prise dans son état fondamental, par une radiation continue présentera, dans certaines régions, des absorptions qui sont fonction de la différence d'énergie (quantifiée) existant entre l'état fondamental et les états électroniques excités auxquels est porté l'un des électrons de la molécule. L'énergie de la molécule à l'état excité est toujours plus élevée que celle de la molécule à l'état fondamental. Le passage d'un état électronique à un autre s'appelle transition électronique et la différence d'énergie correspondante est désignée par énergie de transition.

Le spectre d'absorption d'un composé est plus compliqué qu'il ne paraît à première vue. Comme on fait varier la longueur d'onde de la lumière incidente, le passage de l'état fondamental à l'état excité ne correspond pas uniquement à la transition vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état excité atteint. L'irradiation peut amener la molécule dans différents états vibrationnels de ce dernier et le spectre comportera différentes bandes correspondant aux transitions entre le plus bas niveau vibrationnel de l'état fondamental et les différents niveaux vibrationnels de l'état excité. La différence d'énergie entre les niveaux rotationnels d'un même état vibrationnel est trop faible pour pouvoir être résolue par les appareils usuels. Suivant la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels, le spectre d'absorption sera la succession d'une série de bandes plus ou moins larges ou, encore, une seule bande large, plus ou moins

symétrique, les spectrophotomètres n'enregistrent alors que l'enveloppe de l'absorption. Les figures 2 et 3 montrent le cas de deux composés qui présentent l'un (diméthyl-2,5 hexadiène-2,4) une structure vibrationnelle discernable en partie, l'autre (diphényl-1,6 hexatriène-1,3,5) plusieurs bandes mal résolues correspondant à différentes transitions électroniques.



Figures 2 et 3.

3. Orbitales atomiques et moléculaires

Les orbitales atomiques les plus courantes de la chimie organique sont celles qui relèvent des atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène; ces éléments comportent des électrons dans des orbitales 1s, 2s et 2p. L'hybridation des orbitales atomiques, concept introduit par Pauling pour rationaliser la structure des composés carbonés tels que méthane, éthylène et acétylène, conduit à considérer les orbitales atomiques de la figure 4.

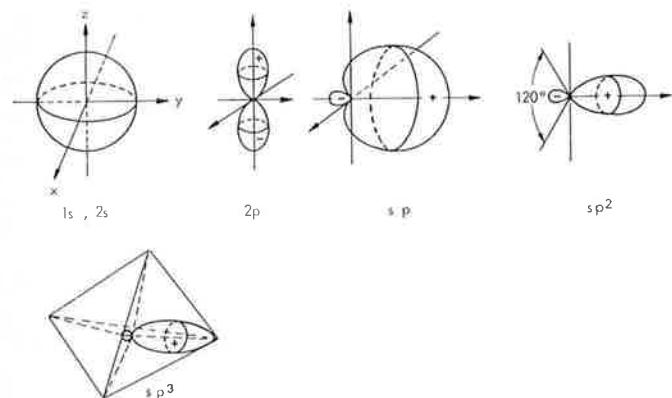


Figure 4.

Les orbitales moléculaires résultent de la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques; cette combinaison est de deux types :

$$\Psi_l = \varphi_A + \varphi_B \text{ orbitale moléculaire liante.}$$

$$\Psi_a = \varphi_A - \varphi_B \text{ orbitale moléculaire antiliante.}$$

Représentée sous forme de diagramme d'énergie (figure 5), la combinaison des orbitales atomiques

donne l'orbitale Ψ_l , d'énergie plus faible que celle des orbitales atomiques φ_A ou φ_B initiales, et l'orbitale antiliante Ψ_a d'énergie plus élevée que celle de φ_A ou φ_B . Les deux électrons (primitivement l'un dans φ_A , l'autre dans φ_B) se placent dans l'orbitale moléculaire Ψ_l .

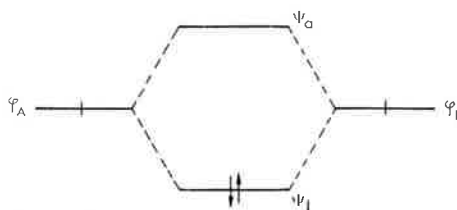


Figure 5.

Orbitales σ et σ^*

L'orbitale moléculaire liante ($\varphi_A + \varphi_B$), résultant de la combinaison de deux orbitales atomiques s, ou d'une orbitale atomique s avec une orbitale atomique p, ou encore entre deux orbitales atomiques hybrides (sp , sp^2 ou sp^3), est désignée par orbitale liante σ .

L'orbitale moléculaire antiliante résultant de la différence $\varphi_A - \varphi_B$ est désignée par σ^* (figure 6).

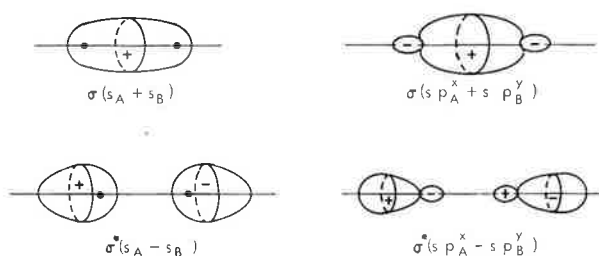


Figure 6.

Remarquons que les orbitales σ et σ^* sont symétriques par rapport à un axe passant par les deux noyaux A et B; par ailleurs, les orbitales σ sont symétriques (g pour gerade), et les orbitales σ^* antisymétriques (u pour ungerade) par rapport au centre d'inversion placé à mi-distance des deux noyaux.

Orbitales π et π^*

Ces orbitales se rencontrent lors de la combinaison de deux orbitales pures 2p ayant des axes de révolution parallèles (figure 7). L'orbitale π est liante, l'orbitale π^* étant antiliante. L'orbitale π est antisymétrique (u) par rapport à l'axe passant par les deux noyaux A et B et par rapport au centre d'inversion situé à mi-distance des noyaux. En revanche, l'orbitale antiliante π^* est symétrique (g) dans l'opération d'inversion et antisymétrique par rapport à l'axe passant par les deux noyaux.

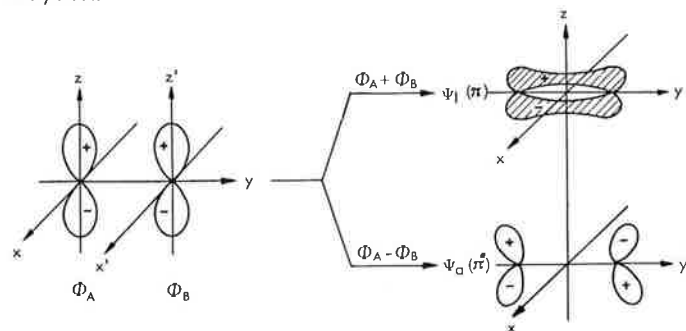


Figure 7.

Orbitales n

Les orbitales n se rencontrent lorsque l'on combine les orbitales atomiques de deux atomes A et B qui ne

possèdent pas le même nombre d'électrons. C'est le cas de la combinaison du carbone avec l'azote ou avec l'oxygène dans les amines, les aldéhydes, les cétones, les acides et dérivés... Ce sont, en général, des orbitales $2p$ pures ou des hybrides sp , et elles accommodent deux électrons. Elles sont désignées par *orbitales non liantes* n du fait qu'elles ne subissent aucune combinaison. Du point de vue énergétique, elles sont d'énergie plus élevée que les orbitales π et σ , comme on peut s'y attendre puisque la combinaison des orbitales atomiques qui engendrent ces dernières donne toujours une orbitale moléculaire liante d'énergie inférieure à celle des orbitales atomiques qui l'ont engendrée. La répartition énergétique des orbitales est indiquée sur la figure 8.

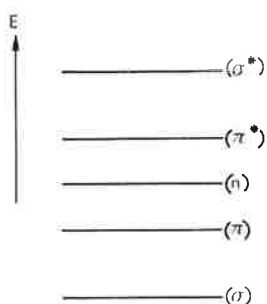


Figure 8.

Combinaison de plusieurs orbitales p

Substances de type $X \begin{matrix} \swarrow Y \\ \searrow Z \end{matrix}$

Se rattachent à ce type, les groupements nitro, les anions carboxylates et énolates, les éthers vinyliques, les amides, les anions, radicaux et cations allyliques. Dans chacun des cas, outre les orbitales liantes σ qui constituent le squelette de la molécule, la combinaison implique trois orbitales atomiques $2p$, une sur chacun des trois atomes X, Y et Z. Cette combinaison donne les trois orbitales moléculaires π_1 , π_2 et π_3^* (figure 9).

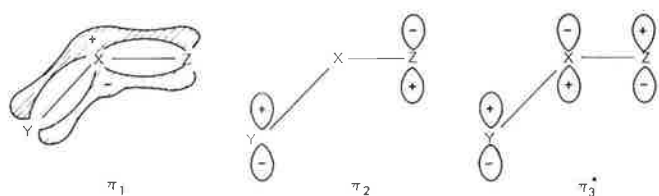
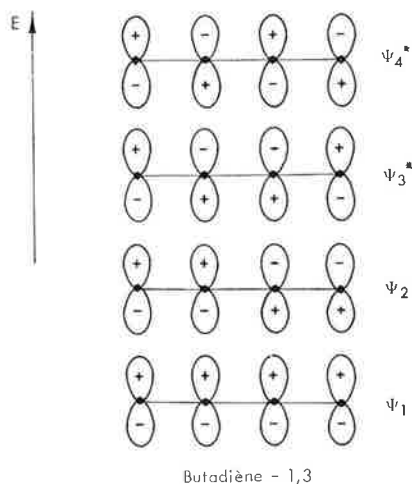


Figure 9.

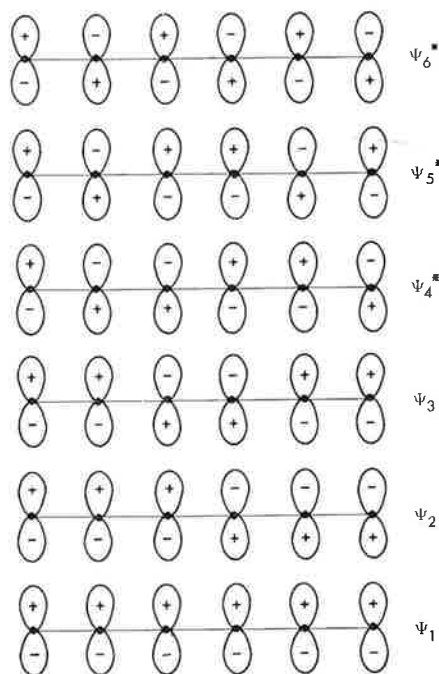
Pour —NO_2 ($X = \text{N}$; $Y = Z = 0$) et l'anion carboxylate ($X = \text{C}$; $Y = Z = 0$) il existe en outre deux paires d'électrons non liés (dans une orbitale n) sur chacun des atomes d'oxygène. Dans l'anion énolate et dans les éthers vinyliques ($X = Y = \text{C}$; $Z = 0$) l'atome d'oxygène comporte en plus quatre électrons répartis par paires dans deux orbitales n . Les anions, radicaux et cations allyliques ($X = Y = Z = \text{C}$) ont respectivement 4 électrons (2 dans π_1 et 2 dans π_2), 3 électrons (2 dans π_1 et 1 dans π_2) et 2 électrons (dans π_1).

Combinaison de plusieurs orbitales p . Polyènes conjugués

L'effet de résonance entre liaisons éthyléniques séparées par une liaison simple est à rapprocher de celui décrit précédemment. Il s'agit de combiner $2n$ (n entier) électrons p répartis sur $2n$ atomes de carbone différents. Les fonctions d'onde correspondantes Ψ_i sont le résultat de la combinaison des orbitales atomiques p individuelles. Les 4 orbitales moléculaires du butadiène et les 6 de l'hexatriène sont représentées sur la figure 10.



Butadiène - 1,3



Hexatriène - 1,3,5

Figure 10.

Les combinaisons des différentes orbitales atomiques, compatibles avec les règles de symétrie sont facilement obtenues en considérant la quantité $\sin \frac{n\pi X}{a}$ où n est un nombre entier, a la longueur des liaisons + 2 de la molécule polyéthylénique considérée (3 + 2 pour le butadiène, 5 + 2 pour l'hexatriène...), x est la distance entre l'origine (l'une des extrémités de a) et les différents atomes de carbone; x varie donc de 0 à a . Prenons l'exemple de l'hexatriène :

pour $n = 0$, $\sin \frac{n\pi X}{a} = 0$ et le résultat n'est pas acceptable.

pour $n = 1$, $\sin \frac{\pi X}{a}$ varie entre 0 ($x = 0$) et 0 ($x = a$) en passant par la valeur maximum 1 pour $x = a/2$;
au carbone 1, $\sin \frac{\pi X}{a} = \sin \frac{\pi}{a} \times \frac{a}{7} = 0,43$.

On montre facilement que le même résultat est atteint pour le carbone 6; au carbone 2 (et au carbone 5), $\sin \frac{\pi X}{a} = \sin \frac{\pi}{a} \times \frac{2a}{7} = 0,78$; enfin, pour le carbone 3 (et le carbone 4), $\sin \frac{\pi X}{a} = \sin \frac{\pi}{a} \times \frac{3a}{7} = 0,97$. Ces différentes valeurs correspondent aux coefficients $C_{j,r}$.

(C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}) de l'orbitale moléculaire Ψ_1 déduite de la méthode d'approximation de Hückel. Les valeurs obtenues donnent le signe et l'amplitude de l'orbitale moléculaire à chacun des atomes de carbone.

pour $n = 2$, $\sin \frac{2\pi x}{a}$ varie entre 0 ($x = 0$) et 0 ($x = a$) en passant par la valeur 1 pour $x = \frac{a}{4}$, la valeur 0 pour $x = \frac{a}{2}$ et la valeur -1 pour $x = \frac{3a}{4}$; l'application du raisonnement précédent permet facilement d'obtenir les coefficients de l'orbitale moléculaire Ψ_2 : 0,78 pour C — 1; 0,97 pour C — 2; 0,78 pour C — 3; -0,78 pour C — 4; -0,97 pour C — 5 et -0,78 pour C — 6.

On déduit de la même manière les coefficients des fonctions d'onde des orbitales moléculaires Ψ_3 ($n = 3$), Ψ_4 ($n = 4$), Ψ_5 ($n = 5$) et Ψ_6 ($n = 6$) aux différents atomes de carbone.

Molécule de benzène

Dans la molécule de benzène, chaque atome de carbone apporte une orbitale p pouvant s'intégrer dans une orbitale moléculaire.

La combinaison des six orbitales atomiques conduit à six orbitales moléculaires. En effet, la résolution du déterminant séculaire obtenu pour les énergies E , donne un nombre de solutions égal aux dimensions (six) du déterminant. La méthode d'approche (L.C.A.O. : linear combination of atomic orbitals) utilisée permet de calculer les fonctions d'onde des orbitales moléculaires correspondantes :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\varphi_1 - \varphi_2 - 2\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 + 2\varphi_6)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5)$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6)$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

et les orbitales moléculaires sont reproduites sur la figure 11.

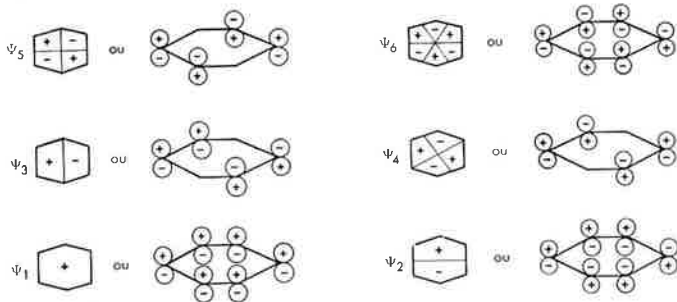


Figure 11.

4. Excitation lumineuse

Examinons schématiquement ce qui se produit lorsque l'énergie de la radiation lumineuse correspond à l'énergie nécessaire pour permettre une transition électronique.

Prenons l'éthylène comme premier exemple. Dans son état fondamental l'éthylène possède 8 électrons,

associés par paires, dans 4 orbitales moléculaires σ_{C-H} ; deux autres électrons sont localisés dans l'orbitale moléculaire σ_{C-C} ; les deux derniers électrons occupent l'orbitale π . Lorsque l'énergie associée à la radiation électromagnétique est égale à la différence d'énergie (> 125 kC/mole) existant entre l'orbitale π et l'orbitale antiliante vacante π^* , un électron de l'orbitale π saute dans l'orbitale π^* en conservant son spin initial; la molécule se trouve donc portée à son premier état électronique excité; on parle, alors, d'une *transition* π, π^* (un autre état excité, nécessitant une énergie plus élevée, correspondrait par exemple au transfert d'un électron π dans l'orbitale σ_{C-C}^* antiliante).

Dans le cas d'un composé carbonyle, aldéhyde ou cétone, l'énergie minimum requise pour atteindre le premier état électronique excité (70 à 87 kC/mole) amène un électron d'une orbitale n non liante dans une orbitale π^* antiliante et la transition est désignée par n, π^* . Un autre état excité, atteint par une énergie plus élevée du rayonnement électromagnétique, résulte du transfert d'un électron de l'orbitale π (entre le carbone et l'oxygène) dans l'orbitale antiliante π^* (transition π, π^*).

Dans le butadiène, les 4 électrons $2p$ sont répartis par paires dans les orbitales moléculaires Ψ_1 et Ψ_2 ; le premier état excité correspond au transfert de l'un des électrons de Ψ_2 dans l'orbitale Ψ_3^* (la différence d'énergie entre ces deux orbitales est de l'ordre de 125 kC/mole). De la même manière, l'hexatriène-1,3,5 qui, à l'état fondamental, possède ses six électrons $2p$ répartis par paires dans Ψ_1, Ψ_2 et Ψ_3 , est excité électriquement par saut d'un électron de l'orbitale moléculaire Ψ_3 dans l'orbitale moléculaire Ψ_4^* (la différence d'énergie entre ces deux orbitales est de l'ordre de 70 kC/mole).

5. Force de l'oscillateur. Transitions permises et interdites

L'intensité de l'absorption I_a d'une radiation de fréquence ν par un ensemble de molécules, dans l'unité de temps et par unité de volume, est donnée par :

$$I_a = \rho(\nu) N_m B_{mn} h \nu \quad (3)$$

$\rho(\nu)$ est la densité de radiation, N_m le nombre de molécules présentes par unité de volume dans l'état m , B_{mn} le coefficient d'absorption d'Einstein entre l'état m et l'état n (états auxquels sont associées les fonctions d'onde Ψ_m et Ψ_n).

Le transfert d'un électron d'une orbitale à une autre entraîne une modification du moment dipolaire de la molécule. La transition électronique peut donc être considérée comme un dipôle quantifié auquel peut être associé un oscillateur de fréquence $\nu_{m,n} = \frac{E_n - E_m}{h}$,

E_m et E_n étant respectivement l'énergie de l'état initial et de l'état final.

Il peut être démontré que le terme B_{mn} est donné par la relation

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} |M_{mn}|^2 \quad (4)$$

où $|M_{mn}|^2$ représente la valeur de l'oscillateur du dipôle. Le moment du dipôle électrique, $R_{m,n}$, correspondant à la transition entre l'état m et l'état n est relié à l'oscillateur du dipôle M_{mn} par la relation

$$|R_{mn}|^2 = e^2 |M_{mn}|^2 \quad (5)$$

et la force de l'oscillateur f_{mn} associé à la transition est proportionnel au coefficient d'absorption B_{mn} :

$$B_{mn} = \frac{\pi e^2}{m h \nu} f_{mn} \quad (6)$$

En tenant compte des relations précédentes, l'expression de f_{mn} se déduit facilement :

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2 m c}{3 h e^2} \bar{\nu}_{mn} |R_{mn}|^2 \quad \bar{\nu} \text{ en cm}^{-1} \quad (7a)$$

formule qui se simplifie en :

$$f_{mn} = 1,096 \times 10^{11} \bar{\nu}_{mn} |M_{mn}|^2 \quad (7b)$$

Suivant que le moment de la transition est égal ou non à zéro, la transition est interdite ou permise. La force de l'oscillateur d'une transition interdite sera faible ; par suite, l'intensité de la bande d'absorption correspondante sera faible également. Comme f_{mn} est relié, en première approximation, à l'intensité intégrée (I_{int}) de la bande d'absorption par :

$$f = 4,319 \cdot 10^{-9} \times F \times I_{int} \quad (7c)$$

où F est un facteur de correction relié à l'indice de réfraction, la valeur ϵ est faible (< 50) pour une transition interdite, élevée ($\epsilon > 10^3$) pour une transition permise.

6. Règles de sélection

Les règles qui régissent la valeur du moment de la transition électronique sont désignées par règles de sélection. Les fonctions d'onde Ψ_m et Ψ_n utilisées pour calculer M_{mn} sont prises comme le produit d'orbitales à un seul électron du fait qu'un seul électron est excité lors de la transition. Le moment M_{mn} de la transition entre l'état initial m et l'état final n , pour une configuration nucléaire à l'équilibre dans l'état électronique initial m , peut être représenté par l'élément de matrice :

$$M_{mn} = \int \Psi_m^* \sum_i r_i \Psi_n d\tau \quad (8)$$

Ψ_m et Ψ_n étant les fonctions d'onde des niveaux électroniques m et n pour cette configuration nucléaire ; r_i étant la coordonnée d'espace et $d\tau$ l'élément de volume. Les fonctions d'onde peuvent être décomposées en fonctions d'onde d'espace et de spin qui ne sont plus fonction que des coordonnées d'espace et de spin (σ) :

$$M_{mn} = \int \Psi_m^*(r) \sum_i r_i \Psi_n(r) dr \int \Psi_m^*(\sigma) \Psi_n(\sigma) d\tau \quad (9)$$

Il a été vu, plus haut, que l'excitation électronique amène un électron dans une orbitale supérieure en conservant son spin ($s = \pm 1/2$). Le nombre d'états résultant des interactions entre les moments angulaires de spin est défini par $2S + 1$; S étant la somme des spins individuels. Dans l'état excité, deux spins sont à prendre en considérations : ceux des électrons célibataires (puisque les autres s'annulent par paires). Si ces électrons ont des spins antiparallèles, $S = +1/2 - 1/2 = 0$ et il existe un seul moment angulaire de spin ; on parlera d'état *singulet* ; en revanche, si ces électrons ont des spins parallèles (ce qui implique une inversion de spin pour l'électron qui a été excité), $S = +1/2 + 1/2 = 1$, et il existe alors trois états de spin possibles ($S = 1, 0$ ou -1) ; un tel

état électronique sera désigné par *état triplet* ; il est à remarquer que, d'après la règle de Hund, l'énergie de l'état triplet est inférieure à celle de l'état singulet.

Règle de sélection de spin

Les fonctions d'onde de spin, $\Psi_m^*(\sigma)$ et $\Psi_n(\sigma)$ sont orthonormales. Deux cas particuliers peuvent se présenter :

a) $\Psi_m \neq \Psi_n$: l'intégrale de recouvrement de spin $\int \Psi_m^*(\sigma) \Psi_n(\sigma) d\sigma$ est alors nulle, tout comme le moment de transition M_{mn} ; par suite la transition entre des états de différente multiplicité de spin est nulle ; *la transition est dite interdite* ; c'est le cas, par exemple, d'une transition entre un état initial singulet et un état excité à l'état triplet.

b) $\Psi_m = \Psi_n$: dans ce cas, l'intégrale de recouvrement de spin est égale à l'unité et le moment de transition se réduit à sa composante d'espace ; par suite, *la transition entre états de même multiplicité de spin est permise et non nulle* si la composante spatiale du moment de transition est différente de zéro.

Règle de symétrie

Le moment de transition M_{mn} peut se décomposer en ses trois coordonnées cartésiennes qui sont de la forme

$$(M_{mn})_x = \int \Psi_m^* \sum_i x_i \Psi_n d\tau \quad (10)$$

$\sum_i x_i$ représente alors la somme des composantes du moment du dipôle électrique le long de l'axe x . En supposant une transition singulet-singulet (saut d'un électron d'une orbitale doublement occupée, d , à une orbitale vacante, v , avec conservation de spin), le moment de transition est donné par

$$\begin{aligned} M_{mn} &= \sqrt{2} \int \Psi_d^*(1) r_1 \Psi_v(2) d\tau_1 + \Psi_d^*(2) r_2 \Psi_v(1) d\tau_2 \\ &= \sqrt{2} \int \Psi_d^* r \Psi_v d\tau \end{aligned} \quad (11)$$

Les indices 1 et 2 représentent chacun des deux électrons de l'orbitale initiale ; le facteur $\sqrt{2}$ est introduit par le fait que ces deux électrons sont indiscernables. Les composantes du moment de transition résultant de la transition de l'un des électrons de l'orbitale doublement occupée d seront donc de la forme :

$$(M_{mn})_x = \sqrt{2} \int \Psi_d^* x \Psi_v d\tau, \text{ etc...}$$

Si une molécule à l'état fondamental appartient à un groupe de symétrie ponctuelle (inversion), ses orbitales moléculaires, ses fonctions d'onde et leurs coordonnées cartésiennes constituent des représentations irréductibles du même groupe de symétrie ponctuelle. Par suite, les fonctions d'onde et les orbitales moléculaires correspondantes qui possèdent un centre de symétrie sont soit g soit u dans l'opération d'inversion (en réalité, la symétrie absolue n'est pas nécessaire et il suffit, souvent, que seules les parties considérées, et donc les fonctions d'onde correspondantes, présentent les éléments de symétrie). Or, le produit de deux fonctions est symétrique si ces deux fonctions sont toutes deux soit symétriques soit antisymétriques. L'intégrant de

l'expression (10) ne peut être symétrique que si la composante de l'opérateur $\sum_i x_i$ est multipliée par une quantité symétrique; pour ce faire, Ψ_m et Ψ_n doivent être de même parité; comme dans ce cas l'intégrale étendue à tout l'espace s'annule, le moment de transition est nul et la transition sera interdite. D'où la règle de sélection de symétrie relative aux transitions entre états non dégénérés : *le moment de transition entre deux états est nul si les fonctions d'onde de ces deux états ont même parité (g ou u)*; la transition est alors interdite pour raison de symétrie. En revanche, si les deux fonctions d'état sont de parité différente, la transition ($g \rightarrow u$ ou $u \rightarrow g$) est permise.

Règle de symétrie locale

Cette règle touche les transitions n, π^* dans les composés qui contiennent un groupement insaturé tel que $C = O, C = S, C = N, N = N$ ou $N = O$. Dans les composés carbonylés, l'une des paires d'électrons non liants (n_1) de l'oxygène est d'hybridation sp et orientée le long de l'axe y passant par les atomes C et O; l'autre (n_2) est l'orbitale pure p_x de l'atome d'oxygène, située dans le plan du groupement carbonyle. Soient Φ_n et Φ_π les fonctions d'onde des orbitales n et π d'où peut provenir l'électron excité et Φ_π^* la fonction d'onde de l'orbitale π^* . Le moment de la transition n, π^* peut être approximé par :

$$M_{n,\pi^*} = \sqrt{2} \int \Phi_n^* r \Phi_\pi d\tau \quad (12)$$

Comme les orbitales n sont localisées sur l'atome d'oxygène, seule la partie de l'orbitale π^* issue de l'orbitale atomique $2p_z$ de l'oxygène est importante pour évaluer M_{n,π^*} . En posant λ le facteur de contribution de l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène à l'orbitale moléculaire π^* (Ψ_{p_z}), l'expression (12) s'écrira :

$$M_{n,\pi^*} = \sqrt{2}\lambda \int \Phi_n^* r \Psi_{p_z} d\tau \quad (13)$$

Par suite, ce n'est plus la symétrie de l'orbitale moléculaire π^* qu'il faut considérer mais celle des orbitales $2p_z$ (Ψ_{p_z}) et n (Φ_n) de l'atome d'oxygène. On définira un tel concept par symétrie locale. Si l'orbitale n_2 est une orbitale atomique pure $2p_x$, de fonction d'onde Ψ_{p_x} , l'intégrale (13) devient $\int \Psi_{p_x}^* r \Psi_{p_z} d\tau$ et elle est nulle; la transition est dite interdite par raison de symétrie locale.

En revanche, si l'orbitale n_1 est une combinaison d'orbitales $2p_y$ (Ψ_{p_y}) et s (Ψ_s), le moment de transition le long de l'axe z n'est plus nul; il s'exprimera par :

$$M_{n,\pi^*} = \sqrt{2}\lambda' \int \Psi_s^* z \Psi_{p_z} d\tau \quad (14)$$

λ' représentant le facteur qui définit la contribution de Ψ_s à la fonction d'onde Φ_n . L'intégrand de l'expression (14) n'est plus nul car, d'une part l'orbitale atomique s est de symétrie sphérique centrée sur l'atome d'oxygène et, d'autre part, l'axe de symétrie de p_z est l'axe des coordonnées z . La transition est maintenant permise et son intensité dépendra de la contribution de l'orbitale atomique s de l'oxygène à l'orbitale moléculaire n_1 , et de la contribution de l'orbitale atomique p_z de ce même atome à l'orbitale moléculaire π^* .

L'énergie de l'orbitale n_1 des aldéhydes et cétones est plus faible que celle de l'orbitale n_2 car elle possède un léger caractère s . Par suite, la transition n_1, π^* doit avoir une énergie plus élevée que la transition n_2, π^* et

l'absorption qui lui correspond se produit à des longueurs d'onde plus courtes avec une intensité plus forte : $n_1, \pi^* 185 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 900$) et $n_2, \pi^* 280 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 10$ à 20).

7. Désactivation des états excités

Par rapport aux mouvements nucléaires (10^{-12} s) les transitions électroniques s'effectuent en un temps suffisamment court (10^{-15} s) pour qu'immédiatement après la transition les noyaux aient la même position relative et la même vitesse (Principe de Franck-Condon). Réciproquement, les transitions se produiront d'autant plus aisément que leur moment et la position relative des noyaux entre les deux états varient peu. Les transitions entre les différents états s'illustrent au mieux par les courbes d'énergie potentielle de ces états (tracé de l'énergie en fonction de la distance internucléaire).

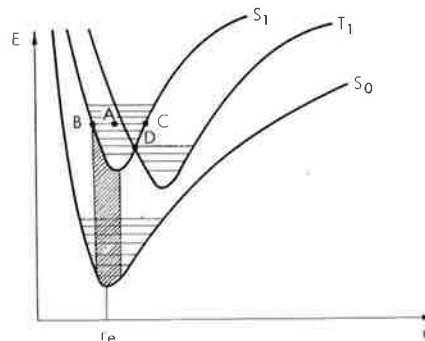


Figure 12.

Pour une distance r_e correspondant à la configuration en équilibre de l'état fondamental, l'énergie potentielle du système est minimum. Si la distance r diminue, l'énergie du système augmente par suite des répulsions internucléaires et interélectroniques. Si cette distance augmente, l'énergie croît du fait de la tension de la liaison. La figure 12 représente la disposition approximative des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental (S_0) et des états électroniques excités singulet (S_1) et triplet (T_1). Les niveaux vibrationnels associés aux différents états électroniques constituent les droites isoénergétiques situées à l'intérieur des courbes d'énergie potentielle.

Une fois atteinte la position d'équilibre de l'état excité, la distance internucléaire se trouve légèrement augmentée par rapport à celle de l'état fondamental puisqu'un électron est maintenant placé dans une orbitale antiliante.

Dans les conditions normales, les molécules se trouvent dans le plus bas niveau vibrationnel ($v = 0$) de l'état fondamental S_0 . L'excitation électronique entre S_0 et S_1 se faisant sans variation de la distance internucléaire, on parlera de transition verticale. Notons, ici, que dans un état vibrationnel donné, v_4 de S_1 par exemple, la distance internucléaire oscille entre les valeurs extrêmes B et C; en ces points qui constituent des points de rebroussement, l'énergie cinétique est nulle et toute l'énergie se trouve sous forme d'énergie potentielle. Les molécules passent un temps plus long dans la configuration propre aux points B et C (où elles sont au repos) que dans celle où l'énergie cinétique est maximum, c'est-à-dire au point A situé à mi-distance de B et de C.

Les niveaux vibrationnels de S_1 , atteints à partir de S_0 seront donc essentiellement ceux qui se trouvent compris dans la partie touchée par l'aire hachurée verticale de la figure 12.

La molécule excitée dispose d'un excédent d'énergie qu'elle ne demande qu'à dissiper pour retrouver un état de plus faible énergie, donc plus stable. Différents types de

désactivation sont possibles à partir des états excités; la connaissance des constantes de vitesse des premiers et du temps de vie des derniers constitue un ensemble fondamental dans la compréhension des réactions photochimiques. En général, les réactions se produisent à partir du plus bas niveau vibrationnel des états excités singulet et triplet. Une molécule excitée dans son second état singulet S_2 , par exemple, subit une désactivation rapide ($\sim 10^{-12}$ s) par cascade vibrationnelle jusqu'au plus bas niveau vibrationnel du premier état excité singulet. Tout autre mode de désactivation de S_2 ne pourra se produire que dans la mesure où la constante de vitesse correspondante est de l'ordre de 10^{12} s $^{-1}$. Le même phénomène s'observe pour les niveaux triplets supérieurs à T_1 .

La désactivation d'un état singulet S_1 peut se produire par :

- émission radiative : fluorescence ;
- conversion interne non radiative (par cascade vibrationnelle, l'énergie se dissipant sous forme calorifique) ;
- croisement intersystème (c'est-à-dire passage à l'état triplet, d'énergie inférieure) ;
- réaction photochimique ;
- transfert de l'énergie à une autre molécule (accepteur).

Pour sa part, l'état triplet T_1 peut se désactiver par :

- émission radiative : phosphorescence ;
- passage non radiatif à l'état fondamental (dissipation de l'énergie sous forme calorifique) ;
- réaction photochimique ;
- transfert de l'énergie à un accepteur.

La figure 13, qui rassemble les différents modes de désactivation, constitue le *diagramme de Jablonski*.

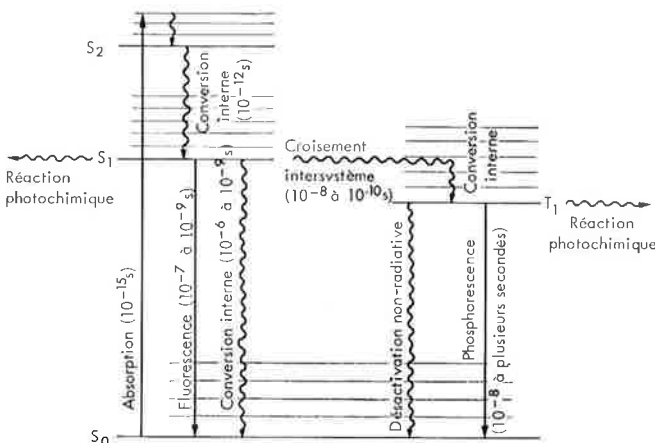


Figure 13.

Ces différents modes de désactivation (exceptées les réactions photochimiques qui feront l'objet d'une étude séparée) seront examinés successivement, ainsi que les facteurs qui les font varier.

Désactivation radiative : fluorescence et phosphorescence

Lorsque la seule désactivation des états excités se produit par voie radiative, le nombre de molécules qui subissent la transition radiative de l'état excité singulet (n) à l'état fondamental (m) par émission spontanée est défini par le coefficient A_{nm} d'Einstein. A l'équilibre photostationnaire (c'est-à-dire lorsque, sous irradiation continue, le nombre de molécules qui sont excitées par absorption de la radiation, est égal au nombre de molécules excitées qui se désactivent vers l'état fondamental) le coefficient A_{nm} est relié au coefficient B_{mn} (4) par :

$$\rho(\nu)B_{mn}N_m = A_{nm}N_n + \rho(\nu)B_{nm}N_m \quad (15)$$

où $\rho(\nu)$ est la densité de la radiation incidente, N_m et N_n étant le nombre de molécules qui se trouvent respectivement dans l'état fondamental et dans l'état excité; B_{nm} est le coefficient d'émission induite d'Einstein. Il est facilement démontré que

$$A_{nm} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{mn} \quad (16)$$

soit, par combinaison avec la relation (6) :

$$A_{nm} = \frac{8\pi^2 e^2 \bar{\nu}^2}{mc} f_{mn} = 0,667 \bar{\nu}_m^2 f_{mn} \quad (17)$$

Comme les transitions électroniques se produisent à des fréquences élevées ($\sim 10^6$ s $^{-1}$), l'émission spontanée (dont le coefficient est proportionnel au cube de la fréquence de la radiation) est le principal mode de désactivation radiative (excepté lorsque l'excitation est induite par un laser à forte densité de radiation).

Lorsque l'excitation est arrêtée, le nombre N_n^t de molécules se trouvant toujours à l'état excité au bout du temps t , est relié au nombre initial N_n de molécules excitées par la relation (18); le *temps de vie radiatif*

$$N_n^t = N_n e^{-\Lambda_{nm} t} \quad (18)$$

τ_r , d'un état excité qui se désactive par la seule voie radiative, est défini comme le temps s'écoulant pour que le nombre initial de molécules excitées N_n tombe à la

valeur $N_n^e = \frac{N_n}{e}$; par suite :

$$\tau_r = \frac{1}{\Lambda_{nm}} \quad (19)$$

Du fait que les molécules excitées ne se désactivent pas uniquement par voie radiative, il est défini un *temps de vie réel* τ inférieur au temps de vie radiatif τ_r . Pour définir sa valeur il est nécessaire de connaître la notion de rendement quantique. On définit par *rendement quantique* d'un processus de désactivation, le rapport du nombre de molécules qui suivent ce processus sur le nombre de photons absorbés pendant le même temps :

$$\Phi = \frac{\text{Nb de molécules se désactivant suivant un processus}}{\text{Nb de photons absorbés}}$$

Si le rendement quantique d'émission est unité, $\tau = \tau_r$. En général, les autres processus de désactivation sont importants de sorte que le rendement quantique de fluorescence n'est pas unité; si chaque type de désactivation suit une cinétique du premier ordre, le temps de vie réel sera relié au temps de vie radiatif et au rendement quantique de fluorescence Φ_f par :

$$\tau = \tau_r \times \Phi_f \quad (20)$$

La proportionnalité entre les coefficients A_{nm} et B_{mn} (relation 16) montre qu'une molécule qui absorbe efficacement la lumière doit avoir une émission spontanée intense; les règles de sélection qui prévoient si une transition est permise dans un sens (absorption par exemple) s'appliquent également dans l'autre sens (désactivation $S_1 \rightarrow S_0$). Ainsi, le rendement quantique de fluorescence est généralement plus élevé pour une transition $\pi \leftarrow \pi^*$ ($\Phi_f \geq 0,20$) que pour une transition $n \leftarrow \pi^*$ ($\Phi_f \leq 10^{-3}$) comme le laisse prévoir la règle de symétrie locale. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde du maximum d'absorption est supérieure à l'énergie de la liaison la plus fragile de la molécule, il est rarement observé de fluorescence (la rupture de cette

liaison constitue alors un processus compétitif important de la désactivation de l'état excité); par contre, une forte densité des électrons π dans un cycle aromatique accroît le rendement quantique de fluorescence (anthracène $\Phi_f = 0,30$; amino-2 anthracène $\Phi_f = 0,45$) tout comme la planéité et la rigidité de la molécule (biphényle $\Phi_f = 0,23$; fluorène $\Phi_f = 0,54$).

L'émission de fluorescence se produit à partir du plus bas niveau vibrationnel de l'état excité singulet; par suite, la transition entre le niveau vibrationnel $\nu' = 0$ de l'état excité singulet et le niveau vibrationnel $\nu = 0$ de l'état fondamental correspond à la raie vibronique de plus grande énergie du spectre d'émission ainsi qu'à la raie vibronique de plus faible énergie du spectre d'absorption (cf. figure 14). Par rapport à cette raie (désignée par *bande 0—0*) les deux spectres (absorption et émission) seront l'image l'un de l'autre dans un miroir si l'espacement vibrationnel est le même dans l'état fondamental et dans l'état excité (c'est-à-dire si la géométrie de la molécule est identique dans les deux états); ce n'est pas toujours le cas.

Lorsque les interactions d'équilibre avec le solvant sont différentes pour les deux états, il y a séparation des bandes 0—0 d'émission et d'absorption; cette séparation est fonction du moment dipolaire de l'état excité qui émet et de la polarité du solvant; elle est quelquefois utilisée justement pour avoir l'ordre de grandeur du moment dipolaire de l'état excité singulet.

L'introduction d'atomes lourds dans la molécule ou dans le solvant diminue considérablement les rendements quantiques de fluorescence par modification du facteur couplage spin-orbite qui sera vu plus loin; ainsi, $\Phi_f = 0,29$ pour le naphthalène, 0,03 pour le chloro-1 naphthalène et 0,00 pour le bromo-1 naphthalène.

La phosphorescence est issue du plus bas niveau triplet de la molécule. Le fait que la transition triplet \rightarrow singulet soit interdite pour raison de spin et fasse intervenir une inversion de spin, augmente considérablement le temps de vie des états excités triplets par rapport aux états excités singulets; ainsi le temps de vie de ces derniers à la température ambiante est de l'ordre de 10 nanosecondes (8 ns pour l'anthanthrène et le pérylène, 11 ns pour l'anthracène, 31 ns pour le triphénylène, 40 ns pour le phénanthrène et le chrysène, 100 ns pour le naphthalène) tandis que les temps de vie des états excités triplets sont supérieurs à la milliseconde (22 ms pour l'anthracène; plusieurs secondes, à 77 °K, pour la majorité des composés aromatiques non substitués par des atomes lourds).

Les états excités n,π^* des composés carbonylés, qui ont de faibles rendements quantiques de fluorescence, présentent, à 77 °K, des rendements quantiques de phosphorescence élevés ($\Phi_{ph} > 0,40$) et des temps de vie de triplet relativement longs (1 à 5 ms).

L'effet d'atome lourd dans la molécule est double: il augmente le rendement quantique Φ_{ph} et diminue le temps de vie de phosphorescence (naphthalène $\Phi_{ph} = 0,03$ et $\tau_{ph} = 2$ s; iodo-1 naphthalène $\Phi_{ph} = 0,20$ et $\tau_{ph} = 0,01$ s).

La phosphorescence s'observe surtout à basse température (77 °K), les transferts d'énergie de triplet (voir plus loin) étant en grande partie supprimés par la structure rigide du milieu; quelques exemples sont connus d'émission de phosphorescence en phase vapeur (biacétylène, en particulier). Les temps de vie suffisamment longs permettent l'étude des états excités triplets par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

L'émission de phosphorescence résultant de la désactivation des états triplets, l'énergie associée à la radiation émise sera plus faible que celle de la fluorescence et, par suite, le spectre de phosphorescence se situe vers les longueurs d'onde plus élevées que celui de la fluorescence (voir figure 14).

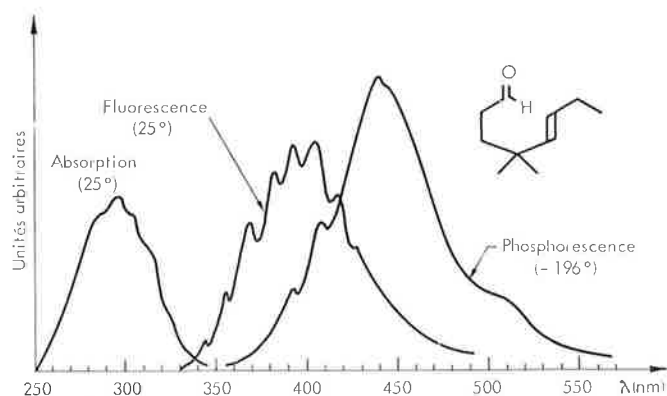


Figure 14.

La structure vibrationnelle des spectres d'émission est souvent une indication de la nature n,π^* ou π,π^* (lorsque toutes deux sont possibles) des plus bas niveaux excités singulet et triplet. L'espacement vibrationnel de l'émission est relatif aux différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental; par suite, il doit correspondre à des bandes caractéristiques du composé en infrarouge.

L'importance relative de la fluorescence et de la phosphorescence est fonction des constantes de vitesse relatives des différents processus de désactivation des états excités singulet et triplet, en particulier du croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$.

Croisement intersystème singulet-triplet

Le passage de l'état singulet à l'état triplet se produit isoénergétiquement; la molécule se trouve, alors, en équilibre pendant un court instant entre les niveaux vibrationnels de même énergie de ces deux états. Le point d'intersection des courbes d'énergie potentielle (figure 12; point D) constitue un point de rebroussement commun à S^1 et T^1 ; par suite, la configuration nucléaire, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique (nulle) sont identiques en ce point pour les deux états. La relaxation vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état triplet sera fonction de l'inversion de spin. Cette dernière est conditionnée par le facteur d'interdiction de spin résultant des règles de sélection. Comparé à la désactivation unimoléculaire par conversion interne (dont la constante de vitesse est de l'ordre de 10^{13} s^{-1}) le croisement intersystème est un processus de désactivation de l'état singulet nettement plus lent (constante de vitesse k_{ci} comprise entre 10^7 et 10^{11} s^{-1}). Il ne serait donc pas compétitif si la désactivation $S_1 \rightarrow S_0$ n'était ralentie par la différence d'énergie qui sépare l'état excité S_1 de l'état fondamental S_0 . Plus cette différence est élevée, plus la désactivation est ralentie; dans le cas général, le croisement intersystème est un processus concurrentiel de la fluorescence et de la désactivation non radiative $S_1 \rightarrow S_0$. Un facteur important est à considérer: le couplage spin-orbite.

Le couplage spin-orbite provient de l'interaction magnétique existant entre le mouvement orbital de l'électron et son moment magnétique de spin. On considère souvent que l'électron se déplace autour du noyau; les perturbations induites sont mieux visualisées si l'on suppose que l'électron est à une position fixe et que le noyau, entouré de son cortège électronique, gravite

autour de lui. L'électron est donc entouré par un circuit électrique qui induit un champ magnétique, perpendiculaire au plan de l'orbite, qui perturbe le moment magnétique de spin. La perturbation sera fonction de l'orientation relative du moment magnétique de spin et du champ magnétique orbital. L'influence du potentiel électrostatique du noyau et de son cortège électronique varie avec la distance entre le noyau et l'électron considéré, en raison des blindages créés par le cortège électronique. L'interaction spin-orbite est d'autant plus élevée que le numéro atomique de l'élément est grand. L'effet peut être induit par la présence d'un atome lourd (Br, I, ...), non seulement dans la molécule mais également à son voisinage (solvant halogéné, tel que C₂H₅I). Le couplage spin-orbite lève en partie l'interdiction imposée par la règle de sélection de spin; il se traduit par une augmentation du rendement quantique et de la constante de vitesse des processus de croisement intersystème et de conversion T₁ → S₀. En prenant le champ potentiel du carbone comme unité arbitraire, on trouve les valeurs 5,4; 88 et 180 respectivement pour les atomes O, Br et I; et ces valeurs constituent une première approximation de la levée de l'interdiction imposée par la règle des spins. La valeur 5,4 de l'oxygène explique en partie l'importance du rendement quantique de croisement intersystème (Φ_{ci} ~ 0,7 à 1) et la faible durée de vie de l'état triplet (10⁻⁶ à 10⁻⁸ s) des composés carbonyles par rapport aux hydrocarbures aromatiques (Φ_{ci} ~ 0,2 à 0,6; τ_T ~ 10⁻³ à 10⁻⁵ s).

8. Transfert d'énergie

Nous nous intéresserons aux transferts entre une molécule excitée et une autre molécule à l'état fondamental (les transferts intramoléculaires dans les systèmes conjugués pouvant être considérés comme des conversions internes de type S₃ → S₂ → S₁ ou T₃ → T₂ → T₁).

Transfert radiatif

Cette possibilité se présente lorsque le spectre d'absorption de l'accepteur A recouvre en partie le spectre d'émission du donneur excité D*. La radiation émise par D* sera alors réabsorbée par A suivant la loi de Beer-Lambert. Un tel transfert radiatif ne modifie pas la durée de vie de l'état excité du donneur mais induit une extinction importante de l'intensité de son émission.

Transfert non-radiatif

Dans certaines conditions, les molécules excitées peuvent céder leur énergie électronique à d'autres molécules dans la mesure où le principe de Stock est respecté (l'énergie de l'état excité du donneur doit être supérieure ou égale à celle de l'état excité de l'accepteur). De tels transferts peuvent se produire à des distances plus élevées (50-80 Å) que le diamètre de collision des molécules. Le phénomène est, en première approximation, une interaction de dipôles (des transitions électroniques); cette interaction variera dans le même sens que le cube de l'inverse de la distance séparant les deux dipôles. Elle impliquera une résonance étroite entre l'état initial et l'état final, en tenant compte des états vibrationnels de D* et de A. L'accepteur peut, à la limite, être une molécule non excitée identique à la molécule donneur (c'est alors l'autodésactivation).

Les transferts non radiatifs se classent en deux catégories suivant que l'interaction est de type coulombienne (à distance) ou d'échange (au voisinage du diamètre de collision).

Le transfert d'énergie par interaction coulombienne résulte de l'interaction entre les moments quantifiés des transitions qui régissent l'absorption et la luminescence des molécules. Si les transitions correspondant à l'émission du donneur et à l'absorption de l'accepteur sont toutes deux permises pour raison de spin, l'interaction sera forte et l'excitation oscillera entre un état initial D*A et un état final DA*, l'énergie étant délocalisée entre les deux états. On ne peut parler, alors, de vitesse de transfert que dans la mesure où la distance R (en Å) séparant le donneur de l'accepteur est élevée. La constante de vitesse de transfert k_{D*A} s'exprime généralement par la formule approchée :

$$k_{D^*A} = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (21)$$

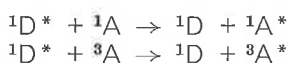
où $\frac{1}{\tau_D^0}$ est la constante de vitesse de l'émission radiative du donneur D* en l'absence de l'accepteur et R₀ la distance (en Å) à laquelle la probabilité de désactivation spontanée est égale à la probabilité de transfert à l'accepteur.

Si l'on suppose que le seul type de désactivation du donneur, en l'absence de l'accepteur, est l'émission de fluorescence, la concentration de l'accepteur qui permet de calculer la distance R₀ est celle pour laquelle l'intensité de l'émission de fluorescence est diminuée de moitié. Cette concentration [A_{1/2}] peut être déterminée expérimentalement et la valeur R₀ (en Å) s'en déduit par la relation (22) :

$$R_0 = \frac{7,35}{\sqrt{[A_{1/2}]}} \quad (22)$$

à condition que la relaxation vibrationnelle soit rapide par rapport au transfert d'énergie. La probabilité du transfert ne varie pas, alors, avec la longueur d'onde d'excitation du donneur.

La règle de sélection de spin pour un transfert d'énergie par interaction coulombienne est fort restrictive : la multiplicité de spin du donneur et celle de l'accepteur doivent être conservées. De ce fait on ne peut avoir que des transferts du type



Certains transferts, interdits par la règle des spins (tel que ${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$) peuvent néanmoins être observés, mais avec des constantes de vitesse plus faibles, lorsque la température est fortement abaissée.

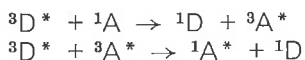
Les transferts d'énergie par interaction d'échange se font à des distances proches du diamètre de collision. La vitesse de transfert est indépendante de la force de l'oscillateur (et donc du moment de transition). Se faisant par « collision », ce transfert d'énergie a une vitesse qui est limitée par celle avec laquelle les molécules peuvent diffuser dans le milieu; il est dit s'effectuer sous contrôle de diffusion et il dépend de la viscosité η (exprimée en poises) de la solution :

$$k_d = 8 RT/2000 \eta \quad (23)$$

La règle de sélection de spin qui s'applique ici est celle de Wigner : si les nombres quantiques de spin des molécules entrant en collision sont représentés par s₁ et s₂, le nombre quantique total de spin des molécules après collision doit avoir l'une des valeurs suivantes :

$$(s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), (s_1 + s_2 - 2), \dots, (s_1 - s_2 + 1), (s_1 - s_2).$$

Réciproquement, les nombres quantiques de spin des molécules formées après collision ne peuvent avoir les valeurs s_3 et s_4 que dans la mesure où l'une des valeurs $(s_3 + s_4)$, $(s_3 + s_4 - 1)$, ..., $(s_3 - s_4 + 1)$, $(s_3 - s_4)$ est commune à la série précédente. C'est ainsi que les réactions de transfert :



sont toutes deux permises dans une interaction par échange alors qu'elles sont interdites dans une interaction coulombienne.

Les règles ne sont pas toujours aussi rigoureuses que ce qui vient d'être vu. En réalité, lorsque le temps de vie de l'état excité est augmenté, par interdiction pour raison de spin de la transition au niveau du donneur, la probabilité pour qu'un transfert, interdit par la règle de spin, se produise reste encore élevée par comparaison avec la désactivation spontanée de l'état excité considéré.

Transfert d'énergie par les états singulets

Transfert à distance

Le transfert d'énergie de singulet conduit à la fluorescence sensibilisée de l'accepteur et à la désactivation de la fluorescence du donneur, pour des distances, entre donneur et accepteur, largement supérieures aux diamètres moléculaires; les valeurs obtenues expérimentalement sont de l'ordre de grandeur des valeurs calculées par les expressions (21) et (22) de Förster :

anthracène (D)-pérylène (A),	R	k_{D^*A}
valeurs théoriques	31 Å	$2,3 \cdot 10^{10} \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$
valeurs expérimentales	54 Å	$1,2 \cdot 10^{11} \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$
anthracène (D)-rubrène (A),	R	k_{D^*A}
valeurs théoriques	39 Å	$7,7 \cdot 10^9 \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$
valeurs expérimentales	23 Å	$3,7 \cdot 10^{10} \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$

Rappelons que le transfert à distance avait été suggéré dès 1925 par J. Perrin pour expliquer l'extinction progressive de la fluorescence polarisée par augmentation de la concentration du soluté qui fluoresce dans la solution irradiée par une lumière polarisée.

Transfert par collision

Les exemples de transfert par collision du type



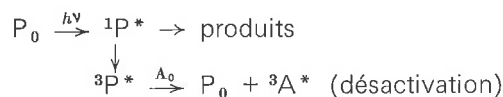
sont relativement courants et se font sous contrôle de diffusion. Le biacétyle est souvent utilisé comme accepteur; ainsi, la mesure du temps de vie réel τ_{D^*} du premier état excité d'un donneur est en bon accord avec la valeur τ_0 déduite des courbes de piégeage (voir plus loin) ou de sensibilisation de la fluorescence du biacétyle (en solution dans l'hexane) par le donneur :

Donneur	$\tau_{D^*} \times 10^9 \text{ s}$	$\tau_0 \times 10^9 \text{ s}$
Benzène	5,7	6,3
Toluène	5,8	6,8
Cumène	6,0	6,8
Naphtalène	8,3	6,2

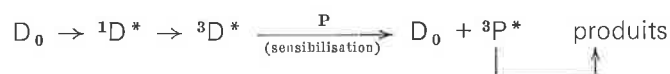
Dans de nombreux cas le rendement quantique de fluorescence d'un produit diminue par augmentation de sa concentration dans la solution; cette extinction résulte souvent de la formation d'un dimère excité singulet (*excimère*) par combinaison d'une molécule excitée dans son état singulet avec une molécule à l'état fondamental. Lorsque l'interaction qui mène à l'excimère est forte, il est possible d'observer l'émission de fluorescence de ce dernier qui se comporte, à la limite, comme un complexe de transfert de charge.

Transfert d'énergie par les états triplets

Ces transferts, du type ${}^3D^* + A_0 \rightarrow D_0 + {}^3A^*$ sont les plus courants et aussi les plus largement utilisés. En effet, ils présentent l'avantage de contrôler certaines réactions photochimiques de deux manières. Supposons que l'on cherche à faire réagir un produit P uniquement par son état électronique excité singulet. L'irradiation de P en présence d'un accepteur A (n'absorbant pas dans le domaine spectral de l'illumination), d'énergie de triplet judicieusement choisie pour suivre la loi de Stock, permettra de désactiver l'état triplet du produit et, donc, de limiter la photoréaction à celle qui a l'état singulet pour origine :



Réciproquement, en choisissant un donneur dont l'énergie de triplet est supérieure à celle du triplet du produit, il est possible par irradiation du donneur, de transférer l'énergie de triplet de ce dernier au produit et donc de ne pas passer par son état singulet :



on voit donc l'avantage qui peut être tiré de ces transferts par triplets.

La phosphorescence étant en général peu intense, sinon inexistante, à la température ambiante, les transferts de triplet par interaction coulombienne en solution fluide sont rarement observées; en revanche, les transferts par collision, sous contrôle de diffusion, constituent le mode principal de transfert d'énergie de triplet. On s'arrange, dans la mesure du possible, pour que l'énergie du singulet du donneur soit inférieure à celle du singulet de l'accepteur, de manière à être assuré de l'absence de transfert par singulet.

Dans certains cas, une réaction photosensibilisée par transfert d'énergie de triplet permet également de peupler davantage de molécules à l'état triplet que par irradiation directe. Ceci se présente lorsque les molécules ont un rendement quantique de croisement intersystème, Φ_{ci} , faible; il est nécessaire, alors, que le Φ_{ci} du donneur (sensibilisateur) soit élevé, si possible voisin de l'unité, et que le transfert soit efficace. Ainsi, le rendement quantique de phosphorescence du naphtalène (d'énergie de triplet $E_T = 61 \text{ kC/mole}$) obtenu par irradiation directe est de 0,07; il devient égal à 0,12 lorsque l'émission de phosphorescence est le résultat de l'état triplet du naphtalène peuplé par transfert de l'énergie de triplet de la benzophénone ($E_T = 69 \text{ kC/mole}$).

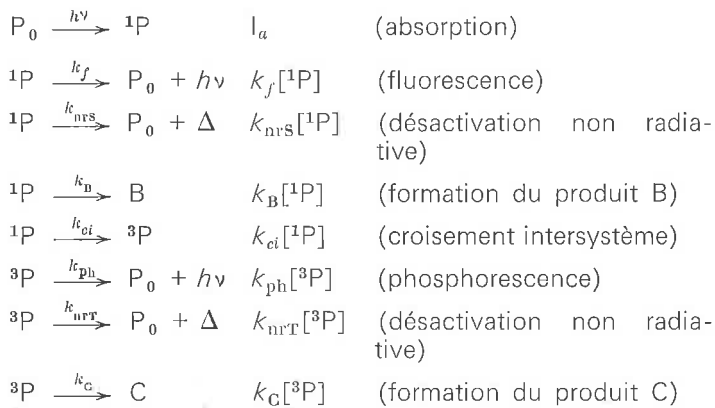
Il a été observé récemment que le transfert du triplet se fait avec conservation de l'orientation de spin du donneur et que l'état triplet de l'accepteur est formé dans un état de spins alignés, c'est-à-dire que l'accepteur décalque sa polarisation initiale de spin sur celle de l'état triplet du donneur.

9. Cinétique photochimique

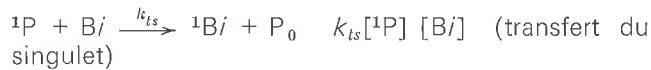
Les constantes cinétiques des différentes désactivations des états excités et les temps de vie de ces derniers sont souvent difficiles à obtenir par voie directe, ils peuvent être atteints par voie détournée en utilisant justement les transferts d'énergie par collision. Pour cela, prenons le cas général d'un composé P_0 qui peut donner une émission de fluorescence et de phosphorescence et qui mène à un produit B à partir du singulet et à un produit C à partir du triplet. Supposons également que le biacétyle puisse désactiver l'état singulet 1P et qu'un composé D désactive l'état triplet 3P .

Les différentes réactions susceptibles de se produire lors de l'irradiation du produit P_0 (dans une région où le biacétyle et le composé D n'absorbent pas) sont :

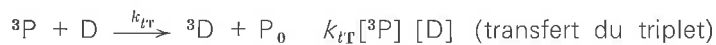
en l'absence de désactivateur :



en présence du biacétyle il se produit, en outre, la réaction suivante :



et en présence de D :



Le temps de vie réel τ_x de l'état excité xP est défini par le temps qui s'écoule pour que xP passe de la concentration $[^xP]$ à la concentration $\frac{[^xP]}{e}$ (e étant la base des logarithmes népériens).

Prenons le cas de 1P en l'absence de biacétyle; la vitesse de désactivation de 1P est donnée par

$$-\frac{d[^1P]}{dt} = k_f[^1P] + k_{nrS}[^1P] + k_B[^1P] + k_{ci}[^1P]$$

soit $\frac{d[^1P]}{[^1P]} = -(k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci})dt$

en intégrant entre $t = 0$ (où la concentration en singulet est $[^1P]$) et $t = \tau_x$ (où la concentration en singulet est $[^1P]/e$) on aboutit à

$$\tau_x = \frac{1}{k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci}}$$

D'une façon générale, le temps de vie d'un état excité, qui se désactive par une série de réactions unimoléculaires, est égal à l'inverse de la somme des constantes de vitesse de désactivation de cet état excité :

$$\tau = \frac{1}{\sum k} \quad (24)$$

La variation de la concentration en état singulet en présence du biacétyle est donnée par

$$\frac{d[^1P]}{dt} = I_a - (k_f[^1P] + k_{nrS}[^1P] + k_B[^1P] + k_{ci}[^1P] + k_{ts}[^1P][Bi])$$

si l'on admet qu'il s'établit un état photostationnaire microscopique, la variation en état singulet est nulle; par suite

$$I_a = (k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci} + k_{ts}[Bi]) [^1P] \quad (25)$$

Le rendement quantique d'une réaction donnée est défini par le nombre de molécules qui se désactivent suivant cette réaction (ici, à partir de l'état singulet) divisé par le nombre de molécules excitées à l'état singulet; examinons le cas de la fluorescence :

$$\Phi_f = \frac{k_f[^1P]}{I_a} \text{ soit, en tenant compte de la relation (25)}$$

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci} + k_{ts}[Bi]}$$

en l'absence de biacétyle cette relation s'écrit

$$\Phi_f^0 = \frac{k_f}{k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci}}$$

d'où, après simplification

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = 1 + k_{ts}\tau_s[Bi] \quad (26)$$

Dans cette expression désignée par *relation de Stern-Volmer*, k_{ts} correspond à la constante de vitesse de transfert de l'énergie de singulet du produit au biacétyle, et τ_s au temps de vie réel de l'état singulet en l'absence de

biacétyle. La droite obtenue, en portant $\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f}$ en fonction de $[Bi]$ a pour pente $k_{ts}\tau_s$ et pour ordonnée à l'origine l'unité. Si k_{ts} est assimilable à k_d , constante de diffusion des molécules dans le milieu considéré — déterminée par la relation (23) — il est possible d'obtenir le temps de vie réel de l'état singulet par la connaissance de la variation du rendement quantique de toute réaction de désactivation du singulet en fonction de la concentration en biacétyle.

Une relation analogue, qui permet de déterminer le temps de vie réel de l'état triplet τ_T , est aisément obtenue par un raisonnement identique au précédent :

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + k_{tr}\tau_T[D]$$

Il est à noter que, l'oxygène étant un bon désactivateur de triplet, les mesures de rendements quantiques doivent être effectuées en solutions dégazées sitôt que l'on s'intéresse aux réactions provenant de l'état triplet.

La connaissance du rendement quantique d'une réaction et du temps de vie de l'état excité responsable de cette réaction, permet d'en connaître la constante de vitesse. Prenons le cas de la formation du produit B à partir de l'état singulet :

$$\Phi_B = \frac{k_B[^1P]}{I_a}$$

soit, en tenant compte de la relation (25) en l'absence de biacétyle :

$$\Phi_B = \frac{k_B}{\sum k} = k_B \tau_s \quad \left(\text{de même} \quad \Phi_C = \frac{k_C}{\sum' k} = k_C \tau_T \right)$$

Il est donc possible de déterminer, ainsi, la constante de vitesse de la plupart des réactions de désactivation d'un état excité.

La mesure du rendement quantique de croisement intersystème Φ_{ci} a longtemps été délicate du fait de la difficulté à connaître le nombre de molécules excitées à l'état singulet qui passent à l'état triplet. La méthode de Lamola et Hammond, dite méthode de comptage des triplets, utilise l'isomérisation E—Z du pentadiène-1,3(Z) sensibilisée par transfert de l'énergie du triplet de la molécule dont on cherche à connaître Φ_{ci} . Cette méthode élégante s'applique à tout type de molécule à condition, d'une part que l'énergie du triplet à désactiver pour la mesure de Φ_{ci} soit supérieure à 57 kC/mole et, d'autre part, que la constante de vitesse k_{ci} soit nettement inférieure (10 fois moins) à la constante de diffusion des molécules dans le milieu. Une mise en garde est à faire dans l'utilisation de cette méthode. Il a été montré qu'une concentration trop élevée en pipérylène pouvait produire la désactivation de l'état singulet et donc fausser les mesures. Il est donc recommandé de ne pas dépasser une concentration molaire en pipérylène et, dans la mesure du possible, de

vérifier par la fluorescence qu'il n'y a pas désactivation du singulet pour les concentrations utilisées.

10. Annihilation triplet-triplet. Fluorescence retardée

Longtemps désignée par phosphorescence β , car son temps de vie correspond davantage à celui d'un état triplet que d'un état singulet, la fluorescence retardée a un spectre d'émission superposable à celui de la fluorescence pure. Elle résulte de l'annihilation triplet-triplet suivant



A et D pouvant être des espèces identiques ou différentes. Cette émission augmente avec la concentration et sa vitesse est proportionnelle au carré de la vitesse d'absorption de la lumière excitatrice. Ceci est prévisible lorsque le processus (27) est connu. La vie moyenne de la fluorescence retardée est la moitié de celle de l'état triplet; les valeurs expérimentales obtenues correspondent bien au résultat attendu. La fluorescence retardée s'observe surtout avec des molécules à noyaux aromatiques condensés.

La connaissance des différents processus (absorption, émission, transfert d'énergie, désactivation) résumés ci-dessus contribue à la compréhension des réactions photochimiques qui seront exposées ultérieurement.