



QuinteSciences

Photophysique et photochimie

Des fondements aux applications

**Jacques Delaire, Jonathan Piard,
Rachel Méallet-Renault, Gilles Clavier**

Photophysique et photochimie

Des fondements aux applications

**Jacques Delaire, Jonathan Piard,
Rachel Méallet-Renault et Gilles Clavier**

Dans la même collection :

Cinétique et dynamique des réactions chimiques, Mehran Mostafavi,
isbn : 978-2-7598-1296-7, 2015

Le tableau périodique, Son histoire et sa signification, Eric Scerri,
isbn : 978-2-7598-0482-5, 2011

Retrouvez tous nos ouvrages et nos collections sur
<http://laboutique.edpsciences.fr>

Illustration de couverture : Jeu de lumière, photographie de Jonathan Piard.

Imprimé en France
ISBN : 978-2-7598-1914-0

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2016

Table des matières

Avant-propos	11
Symboles fréquemment utilisés.....	15
Chapitre 1 • Introduction à la photophysique et à la photochimie.....	19
1.1 La nature de la lumière	21
1.2 Les étapes de l'interaction lumière-matière.....	23
1.3 La chimie thermique et la photochimie	24
1.4 Photophysique - photochimie : un bref historique	26
Bibliographie.....	31
Chapitre 2 • Les états d'énergie : de l'atome au solide.....	33
2.1 Problématique	34
2.2 Rappel sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes...	35
2.2.1 L'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoides.....	35
2.2.2 Les atomes polyélectroniques	38

2.3	Spin de l'électron et couplage spin-orbite.....	40
2.3.1	Le spin de l'électron.....	40
2.3.2	Notion de spinorbitale	42
2.3.3	Couplage spin-orbite	42
2.3.4	Configuration électronique	43
2.3.5	Fonction d'onde : déterminant de Slater	44
2.4	Résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas des molécules	45
2.4.1	Problématique	45
2.4.2	Approximation de Born-Oppenheimer	47
2.4.3	Approximation orbitalaire.....	48
2.4.4	Théorie CLOA	49
2.4.5	Spinorbitales	50
2.4.6	Méthodes de détermination des OM	51
2.4.7	Méthode variationnelle et méthode de Hückel.....	52
2.4.8	Approche qualitative et méthode des fragments	61
2.4.9	Représentations des niveaux d'énergie d'une molécule	65
2.4.10	Résumé.....	74
2.5	Résolution de l'équation de Shrödinger dans le cas des composés de coordination	75
2.5.1	Problématique	75
2.5.2	Diagramme d'OM dans le cas des composés de coordination.....	75
2.5.3	Théorie du champ cristallin	77
2.5.4	Théorie du champ des ligands.....	81
2.5.5	Série spectrochimique	91
2.5.6	Effet Jahn-Teller.....	92
2.6	Résolution de l'équation de Shrödinger dans le cas des solides	93
2.6.1	Problématique	93
2.6.2	Détermination des orbitales cristallines OC	93
2.6.3	Théorie des bandes : principe et définitions	96
2.6.4	Énergie de Fermi.....	101
2.6.5	Distorsion de Peierls	101
2.6.6	Remplissage électronique	103
2.6.7	Notion de masse effective.....	105
2.6.8	Propriétés de conduction	106
2.6.9	Différents types de solides cristallins	107
2.6.10	Diagramme de bande des polymères π - conjugués	112
2.7	Bases de chimie computationnelle	115
2.7.1	Problématique	115
2.7.2	La représentation des OA.....	115

2.7.3	Les bases de calcul.....	117
2.7.4	Méthodes <i>ab initio</i> et semi-empiriques.....	120
2.7.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	133
2.7.6	Méthodes de calculs des états excités	137
2.7.7	Application de la méthode CIS aux premiers états excités des aromatiques polycycliques.....	139
	Bibliographie.....	142

Chapitre 3 • Spectroscopies d'absorption et d'émission de la lumière..... 145

3.1	Absorption, réflexion et diffusion	146
3.2	Spectroscopie électronique des grosses molécules	149
3.2.1	Absorption de la lumière par les molécules. Transitions électroniques.....	149
3.2.2	Règles de sélection pour les transitions électroniques.....	156
3.2.3	Couplage entre états d'ordre zéro : levée d'interdiction des règles de sélection.....	165
3.3	Spectroscopie des molécules organiques	171
3.3.1	L'éthène et les polyènes conjugués.....	171
3.3.2	Les systèmes π -conjugués cycliques	173
3.3.3	Les composés carbonylés.....	175
3.3.4	Les excitons – Les agrégats H et J.....	177
3.4	Spectroscopie des composés de coordination.....	181
3.4.1	Les différents types de transitions.....	181
3.4.2	Les transitions d-d	182
3.4.3	Les transitions MMCT	184
3.4.4	Les transitions de transfert de charge MLCT et LMCT	185
3.4.5	Cas de Ru ^{II} (bpy) ₃ Cl ₂	186
3.4.6	Les complexes de terres rares	187
3.5	Spectroscopie des semi-conducteurs.....	190
3.6	Spectroscopie des polymères π -conjugués	195
3.7	Spectroscopie des nanoparticules	197
3.7.1	Les nanosciences et les nanotechnologies.....	197
3.7.2	Les nanoparticules	197
3.7.3	Nouvelles propriétés des nanoparticules	199
3.7.4	Boîtes quantiques (ou quantum dots)	200
3.7.5	Les nanoparticules de métaux nobles : notion de résonance de plasmon de surface	204
3.8	Approches computationnelles	207
3.8.1	Méthodes dépendant du temps (TD).....	208

3.8.2 Calcul des états excités en pratique.....	209
3.8.3 Exemples	211
Bibliographie.....	220
Exercices chapitre 3	222
Chapitre 4	
• Processus de relaxation et propriétés physico-chimiques des états excités.....	225
4.1 Diagramme de Perrin-Jablonski	225
4.2 Échelle des temps en photochimie	227
4.3 Transitions radiatives : fluorescence et phosphorescence.....	228
4.3.1 Fluorescence, durée de vie et rendement quantique.....	228
4.3.2 Phosphorescence.....	231
4.3.3 Fluorescence retardée	234
4.4 Transitions non radiatives	234
4.4.1 Étude expérimentale des transitions non radiatives.....	235
4.4.2 Introduction à la théorie des transitions non radiatives (cas des grosses molécules)	236
4.4.3 Règles de sélection pour la conversion inter-système	237
4.4.4 Comparaison des vitesses de conversion interne et de conversion inter-système. Loi de l'écart en énergie.....	239
4.4.5 La relaxation vibrationnelle.....	240
4.5 Méthodes de mesures stationnaires : spectres d'absorption et d'émission.....	242
4.5.1 Spectres d'absorption UV-visible.....	242
4.5.2 Spectres de luminescence	246
4.5.3 Spectres de phosphorescence $T_1 \rightarrow S_0$	247
4.6 Méthodes de mesures transitoires.....	248
4.6.1 Mesure des durées de vie de luminescence.....	248
4.6.2 Spectrophotométrie d'absorption transitoire UV-visible	259
4.6.3 Méthodes de spectroscopies infrarouge et Raman résolues en temps	270
4.6.4 Autres méthodes d'analyse d'espèces transitoires.....	274
4.7 Propriétés physico-chimiques des états excités des molécules.....	276
4.7.1 Géométrie.....	276
4.7.2 Moments dipolaires	278
4.7.3 Propriétés acido-basiques	286
4.7.4 Propriétés rédox	292
Bibliographie.....	294
Exercices chapitre 4	295

Chapitre 5	• Interaction des états excités : inhibition et transferts	301
5.1	Introduction	301
5.1.1	Définition.....	301
5.1.2	Classification des différents types de mécanismes d'inhibition des états excités	302
5.1.3	Un schéma cinétique simple : l'équation de Stern-Volmer.....	303
5.1.4	Règles de conservation du spin (règles de Wigner)	305
5.2	Réactions de transfert d'énergie (TE)	305
5.2.1	Le transfert d'énergie radiatif (ou trivial)	307
5.2.2	Le processus non radiatif par interaction dipôle-dipôle (ou « type Förster »)	308
5.2.3	Le transfert non radiatif par mécanisme d'échange (ou « type Dexter »)	316
5.2.4	Comparaison entre les deux types de transfert non radiatif.....	316
5.2.5	Rôle de la différence en énergie entre donneur et accepteur.....	317
5.2.6	Le rôle inhibiteur du dioxygène	318
5.2.7	Applications du transfert d'énergie.....	318
5.3	Réactions de transfert d'électron photo-induit (PET)	320
5.3.1	Aspect énergétique du transfert d'électrons	322
5.3.2	Aspect cinétique du transfert d'électrons. La théorie de Marcus (1956)	323
5.3.3	Transfert de charge intramoléculaire.....	335
5.3.4	Chimie supramoléculaire pour une photosynthèse artificielle	337
5.3.5	Applications du phototransfert d'électrons	340
5.4	Excimères et exciplexes	350
5.4.1	Définitions	350
5.4.2	Excimères.....	351
5.4.3	Exciplexes	354
5.5	Fission et fusion d'états excités.....	355
	Bibliographie.....	359
	Exercices chapitre 5	360
Chapitre 6	• Éléments de photochimie organique	367
6.1	Introduction	367
6.2	Hyper-surfaces de potentiel : croisements évités et intersections coniques	370
6.3	Approche qualitative : les diagrammes de corrélation des états	374
6.3.1	Réactions péricycliques concertées	376
6.3.2	Photoréactions mettant en jeu des espèces diradicalaires.....	387

6.4	Photochimie des alcènes	390
6.4.1	Photoisomérisation des alcènes	391
6.4.2	Électrocyclisations.....	400
6.4.3	Transposition di- π -méthane des alcènes	401
6.4.4	Cycloadditions photochimiques.....	403
6.5	Photochimie des composés carbonylés.....	409
6.5.1	Coupure en α de CO : réactions de Norrish type I	413
6.5.2	Photoréduction des cétones.....	421
6.5.3	Réactions par phototransfert d'électron.....	430
6.5.4	Formation d'oxétanes par cycloaddition [2 + 2] : réaction de Paterno-Büchi	431
6.6	Photochimie des aromatiques	434
6.6.1	Photoréarrangement et phototransposition des hydrocarbures aromatiques	435
6.6.2	Photocycloaddition des hydrocarbures aromatiques	436
6.6.3	Réactions électrocycliques intramoléculaires des molécules aromatiques	439
6.6.4	Photosubstitution nucléophile aromatique.....	440
6.6.5	Réarrangement photo-Fries et autres réarrangements similaires ...	444
6.7	Photooxygénations par le dioxygène	445
6.7.1	Dioxygène : état fondamental et états excités.....	445
6.7.2	Photooxygénéation de type I	447
6.7.3	Photooxygénéation de type II : réactions du dioxygène singulet....	448
6.7.4	Détection du dioxygène singulet	451
	Bibliographie	452
	Exercices chapitre 6	453

Chapitre 7	• Sources lumineuses et détecteurs pour la photophysique et la photochimie	461
7.1	Introduction	461
7.2	Les sources lumineuses continues (autres que les lasers)	462
7.2.1	Généralités.....	462
7.2.2	Les différents types de lampes	462
7.2.3	Les diodes électroluminescentes	464
7.2.4	Le rayonnement solaire	470
7.3	Les lasers (<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>)	471
7.3.1	Introduction	471
7.3.2	Principe de l'amplification optique	472
7.3.3	Les modes d'une cavité	477

7.3.4 Les différents types de laser	478
7.3.5 Les différents modes de fonctionnement d'un laser	487
7.4 Les accélérateurs de particules sources de rayonnement.....	496
7.4.1 Le rayonnement synchrotron	496
7.4.2 Le laser à électrons libres (LEL).....	497
7.5 Les détecteurs optiques	498
7.5.1 Les détecteurs thermiques	498
7.5.2 Les détecteurs photoniques (ou quantiques).....	500
7.6 L'actinométrie.....	511
7.6.1 Définition.....	511
7.6.2 Différents types de radiomètres.....	512
7.6.3 L'actinométrie chimique	512
Bibliographie.....	515
Exercices chapitre 7	515
Chapitre 8 • La photophysique et la photochimie en action :	
quelques exemples	517
8.1 Introduction.....	517
8.2 Synthèses industrielles utilisant la photochimie.....	518
8.2.1 Réactions radicalaires	518
8.2.2 Photoisomérisations.....	522
8.3 Photochimie et vivant.....	526
8.3.1 Sondes fluorescentes, détection, imagerie	526
8.3.2 Photodiagnostic et photothérapie des cancers et autres maladies .	547
8.4 Photochimie, énergie et environnement.....	567
8.4.1 Énergie solaire : photovoltaïque et photosynthèse artificielle.....	567
8.4.2 Photochimie environnementale.....	599
8.5 Photochimie et matériaux.....	613
8.5.1 La photographie.....	613
8.5.2 Le photochromisme.....	616
8.5.3 La photopolymérisation	631
8.5.4 Les micro- et nanolithographies optiques	645
Bibliographie.....	656
Exercices chapitre 8	659
Annexes	667
Annexe 1. Les méthodes d'approximation en mécanique quantique	669
Annexe 2. Différence d'énergie entre un état singulet et un état triplet excités .	679

Annexe 3. Relations entre les coefficients d'Einstein	681
Annexe 4. Théorie classique de l'interaction de la lumière.....	683
Annexe 5. L'excitation à deux photons.....	687
Annexe 6. Les microscopies de fluorescence : application à la détection de la molécule unique.....	699
Annexe 7. Théorie de la fluorimétrie de phase multifréquences	717
Annexe 8. Solvatochromisme.....	721
Annexe 9. Réactions bimoléculaires en solution.....	731
Annexe 10. Théorie de Förster : transfert d'énergie.....	741
Annexe 11. Théorie de Marcus. Énergie de réorganisation du solvant.....	745
Annexe 12. La photosynthèse naturelle.....	751
Annexe 13. Synthèse de nanoparticules par voie photochimique et/ou photophysique.....	763
Annexe 14. Corrigés succincts des exercices.....	779
Index	805

Avant-propos

L'interaction de la lumière avec la matière donne lieu à une multitude de phénomènes physiques et chimiques qui appartiennent à deux domaines voisins, la photophysique et la photochimie. L'étude des processus physiques de l'interaction lumière-matière relève de la photophysique, alors que l'étude des transformations chimiques induites par la lumière est le domaine de la photochimie proprement dite. Ces deux domaines sont indissociables. L'interaction lumière-matière est une science largement multidisciplinaire, tant au niveau de ses fondements que de ses applications. Elle est au croisement de plusieurs disciplines comme la chimie, la physique, la science des matériaux, les sciences de l'environnement, la biologie et la médecine. Elle est en action depuis les débuts de l'Univers, et notre vie de tous les jours dépend de processus photophysiques et photochimiques naturels tels que la photosynthèse ou la vision. De nombreux objets qui nous entourent résultent de processus mettant en jeu l'action de la lumière et des dispositifs de plus en plus nombreux exploitent des phénomènes photophysiques ou photochimiques, que ce soit dans l'industrie ou encore à l'hôpital.

La photophysique et la photochimie sont des sciences modernes, en pleine expansion. La lumière n'est pas seulement un vecteur d'énergie, qui ouvre une nouvelle dimension dans les processus physico-chimiques, elle est aussi un vecteur d'information qui permet d'acquérir, stocker, transférer des signaux. Ces deux voies sont

en plein développement car nous avons besoin dans un avenir immédiat, d'une part, d'utiliser l'énergie solaire et, d'autre part, de diminuer, jusqu'à l'échelle de la molécule unique, la taille des dispositifs utilisés dans les technologies de l'information et de la communication.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de niveau **licence-master**, mais aussi aux enseignants et chercheurs non spécialistes du domaine. Cet ouvrage permet, de manière aussi complète et cohérente que possible, de comprendre les phénomènes mis en jeu sous les deux angles, physique et chimique, soulignés plus haut. D'une part, l'interaction lumière-matière ne se limite pas aux molécules organiques : l'ouvrage fait une place importante aux développements qui concernent les composés de coordination, les semi-conducteurs, les polymères et les nanoparticules. D'autre part, les phénomènes mis en jeu sont multiples : absorption, émission, transferts, réactions chimiques. Ces phénomènes sont décrits et exploités ensuite dans les applications. Dans une science aussi pluridisciplinaire, nous avons tenté d'éviter un double écueil. D'une part, nous avons évité de donner un catalogue de lois, de principes, d'équations qui renvoient à d'autres domaines sans en poser les fondements et, si possible, nous avons développé les démonstrations. D'autre part, pour les sujets qui relèvent clairement d'autres disciplines, nous avons donné les éléments essentiels et évité d'être trop exhaustifs. Bien que plusieurs ouvrages de photophysique et de photochimie soient parus récemment (en langue anglaise), nous pensons que celui-ci apporte une contribution originale à celles et ceux qui souhaitent entrer dans le domaine ou trouver une information précise sur un sujet particulier.

L'ouvrage est organisé en **huit chapitres** qui suivent une progression logique en allant des fondements aux applications. Le **premier chapitre** présente la place de la discipline, la situant en perspective des différentes branches de la physique, de la chimie et de la biologie, à l'interface desquelles elle se situe. Les notions de base sur la nature ondulatoire et corpusculaire de la lumière sont données. Les principes de base de l'interaction lumière-matière sont posés et un bref historique de la discipline est exposé en regard des grandes avancées des sciences. Dans le **deuxième chapitre**, et dans un souci de rendre l'ouvrage le plus autosuffisant possible, la description des fonctions d'onde et états d'énergie des systèmes qui vont être soumis à l'interaction avec la lumière est donnée avec l'aide de la mécanique quantique. Cette description va de l'atome au solide, en passant par les molécules et les composés de coordination. Grâce au développement des ordinateurs, la chimie computationnelle a pris un essor considérable et, pour cette raison, les méthodes pratiques de calcul des états fondamental et excités des molécules et des composés de coordination sont présentées et leurs performances sont comparées sur des exemples précis. Le **troisième chapitre** décrit les fondements de la spectroscopie d'absorption et d'émission de la lumière de la molécule isolée au solide en passant par les agrégats moléculaires, les nanoparticules, les semi-conducteurs et les polymères π -conjugués. Les fondements théoriques sont exposés pour comprendre à la fois les règles de sélection et les possibilités de contourner ces règles. Par ailleurs, le chapitre se termine sur les méthodes qu'offre aujourd'hui la chimie computationnelle pour calculer pour les molécules et composés de coordination non seulement l'énergie des transitions électroniques, mais aussi les forces d'oscillateur, grâce aux méthodes dépendant du

temps, en particulier la TDDFT. Une confrontation de ces méthodes à des exemples précis permet d'en apprécier les performances. Dans le **quatrième chapitre**, sont décrits les processus radiatifs et non radiatifs qui conduisent à la relaxation des états excités des molécules et composés de coordination. Comme les états excités sont des espèces physico-chimiques à part entière, leurs propriétés sont aussi décrites, en soulignant les modifications de ces dernières par rapport à l'état fondamental. Ce chapitre comporte également la description des méthodes expérimentales modernes qui permettent d'étudier d'une part les spectres d'absorption et d'émission stationnaire, mais aussi les phénomènes transitoires associés aux états excités ou aux autres états intermédiaires qui en résultent. Comme ces phénomènes ont lieu sur une échelle de temps allant de la femtoseconde à des temps qui nous sont beaucoup plus familiers, des méthodes d'analyse spécifiques ont été développées. Les méthodes de spectroscopie laser picoseconde et femtoseconde avec des détections appropriées sont les outils indispensables du photophysicien et du photochimiste qui ont besoin d'appréhender l'échelle temporelle des processus qu'ils observent. Le **cinquième chapitre** décrit tous les processus d'inhibition (ou *quenching* en anglais) des états excités, notamment les processus de transfert d'énergie et de transfert d'électron, processus importants d'un point de vue fondamental, mais aussi par leurs applications. Parmi ceux-ci, les mécanismes de fission et fusion d'états excités, qui connaissent un renouveau d'intérêt, sont examinés.

Ces deux chapitres – le quatrième et le cinquième – font partie du domaine de la photophysique. Dans le **sixième chapitre**, la photochimie organique est abordée à la fois sous un angle théorique et sous un angle expérimental : les diagrammes de corrélation qui permettent de prévoir de manière qualitative les mécanismes réactionnels sont d'abord introduits, puis est développée la photochimie des principales fonctions organiques : éthyléniques, aromatiques et composés carbonylés. Nous avons fait le choix de nous limiter aux principales réactions, étant entendu que ce vaste domaine est largement développé dans d'autres ouvrages récents. La photophysique et la photochimie nécessitent une excitation lumineuse, fournie par l'utilisation de lampes et de lasers, sources continues ou pulsées, mono- ou polychromatiques. Ces sources sont décrites dans le **septième chapitre**, ainsi que les différents types de détecteurs nécessaires pour analyser un signal ou une image. Les principes physiques mis en œuvre dans un laser sont plus spécifiquement développés, ainsi que les différents modes de fonctionnement et les principaux types de lasers utilisés en photophysique. Au cours des cinquante dernières années, l'utilisation des lasers, plus spécialement des lasers pulsés, a révolutionné les études des différents processus photophysiques et ouvert la voie à de nouvelles applications comme la photobiologie, le traitement de l'information, l'imagerie ou le traitement des matériaux. De nouvelles sources de lumière sont apparues, comme les diodes lasers. Le **huitième chapitre** présente les applications de la photophysique et de la photochimie dans divers domaines qui sont pour la plupart à la pointe de la science aujourd'hui. Nous avons choisi de développer des exemples pris successivement dans quatre champs d'applications : la synthèse industrielle, les applications dans le domaine de la biologie, celles dans le domaine de l'énergie et de l'environnement et celles dans le domaine des matériaux. Nous avons donné dans chaque cas les

exemples les plus récents de la littérature, en les rapprochant des principes de base vus dans les chapitres précédents, notamment dans le domaine des semi-conducteurs et des nanoparticules.

Ces chapitres sont suivis de **quatorze annexes** qui ont pour but soit de développer des points plus théoriques sur lesquels le lecteur peut faire l'impasse dans une première lecture, soit de présenter des points particuliers qui illustrent ou complètent un chapitre. Parmi celles-ci, figurent des domaines de recherche en pleine expansion comme l'excitation à deux photons ou la détection de la molécule unique. La dernière annexe est consacrée aux corrigés des exercices qui accompagnent chaque chapitre.

L'ambition de cet ouvrage, qui résulte de notre expérience de l'enseignement de la photophysique et de la photochimie aux étudiants de Master de l'université de Paris Sud et de l'École normale supérieure de Cachan, est de constituer un texte de référence pour différents cours de Master en chimie et en physico-chimie. Nous espérons qu'il sera aussi utile aux chercheurs qui souhaitent entrer dans le vaste domaine de l'interaction lumière-matière et surtout qu'il pourra stimuler chez certains l'envie d'entreprendre de nouvelles aventures scientifiques.

Remerciements

Ce livre est le fruit de plusieurs années d'enseignement de la photophysique et de la photochimie aux étudiant-e-s du Master de Chimie de l'Université Paris-Sud et auparavant du Magistère de Physico-chimie Moléculaire de l'Université de Paris-Sud et de l'École normale supérieure de Cachan. L'interaction avec ces étudiant-e-s a été essentielle pour faire progresser le polycopié initial : qu'ils(elles) en soient remercié-e-s. Nous exprimons notre gratitude au Professeur Jean Faure qui nous a initiés à la photochimie et au Professeur Yves Jean qui a fait une critique très constructive du document initial. Le contenu du livre tire profit des recherches menées par nos collègues et nous-mêmes au sein du Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) de l'École normale supérieure de Cachan et du Laboratoire ISMO (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay) de l'Université Paris-Sud Paris-Saclay. Les développements instrumentaux communs, les discussions autour des sujets de recherche à l'occasion des séminaires, les soutenances de thèses ont permis d'enrichir cet ouvrage d'exemples originaux. Que tous ces collègues chercheurs, ingénieurs et techniciens, étudiant-e-s doctoraux et postdoctoraux soient chaleureusement remerciés pour leur aide et leurs encouragements.

Finalement, nous remercions particulièrement Arnaud Brosseau (PPSM) pour la réalisation d'expériences de photolyse laser et Clément Doré (Département de Chimie, École normale supérieure de Cachan) pour la réalisation de spectres d'absorption et fluorescence. Certaines figures de l'ouvrage sont issues de leur contribution.

Les auteurs
Mars 2016

Symboles fréquemment utilisés

A	Absorbance
α	Coefficient d'absorption
BV	Orbitale vacante d'énergie la plus basse
<i>B.C.</i>	Bande de conduction
<i>B.V.</i>	Bande de valence
c	Vitesse de la lumière dans le vide
[c]	Concentration molaire
χ	Fonction d'onde monoélectronique dans l'approximation orbitalaire (atome)
χ_{vib}	Fonction d'onde vibrationnelle
D	Coefficient de diffusion
Δ_t, Δ_o	Énergie de dédoublement due au champ cristallin tétraédrique et octaédrique
δ	Symbol de Kronecker
\vec{E}	Vecteur champ électrique
E	Énergie

$E^0(\text{Ox}/\text{Red})$	Potentiel redox standard du couple Ox/Red
e	Charge de l'électron (en valeur absolue)
ϵ	Coefficient d'absorption molaire
ϵ_X	Énergie de l'orbitale X
ϵ_0	Permittivité électrique du vide
$\epsilon_{\text{opt}}, \epsilon_s$	Constante diélectrique respectivement optique et statique
F	Constante de Faraday
f	Force d'oscillateur d'une transition
Φ	Rendement quantique
Φ_F^0	Rendement quantique de fluorescence en l'absence de quencher
Φ_F	Rendement quantique de fluorescence
ϕ	Flux lumineux
ϕ	Déphasage en fluorimétrie de phase
\vec{H}	Vecteur champ magnétique
\hat{H}	Opérateur hamiltonien
HO	Orbitale occupée d'énergie la plus élevée
h	Constante de Planck
\hbar	$h/2\pi$
η	Fonction d'onde de spin
i	Nombre imaginaire solution de l'équation $x^2 = -1$
φ	Fonction d'onde monoélectronique dans l'approximation orbitalaire (molécule)
k	Constante de vitesse
\vec{k}	Vecteur d'onde
k_B	Constante de Boltzmann
κ	Partie imaginaire de l'indice de réfraction
κ^2	Facteur d'orientation de deux dipôles
ℓ	Parcours optique
λ	Longueur d'onde
λ	Énergie de réorganisation du solvant (théorie de Marcus)
\vec{M}	Moment de transition
m_e	Masse de l'électron
m_e^*	Masse effective de l'électron dans un matériau
$\vec{\mu}$	Moment dipolaire
μ_0	Susceptibilité magnétique du vide
N_A	Nombre d'Avogadro
n	Partie réelle de l'indice de réfraction

ν	Fréquence
$\tilde{\nu}$	Nombre d'onde
ω	Pulsation
Q	Coordonnée normale de vibration
R	Module du rayon-vecteur associé à la position des noyaux
r	Module du rayon-vecteur associé à la position des électrons
R	Distance entre un donneur et un accepteur dans le transfert d'énergie
ρ	Densité électronique
$\rho(\nu)$	Densité spectrale de l'énergie lumineuse à la fréquence ν
S	Spin total
\hat{T}	Opérateur énergie cinétique (ou opérateur cluster, dans le contexte CC)
τ_r	Durée de vie radiative d'une espèce émissive
τ_s^0	Durée de vie de l'état singulet en l'absence de quencher
τ_s	Durée de vie de l'état singulet
u	Spinorbitale
\hat{V}	Opérateur énergie potentielle
V	Énergie potentielle
$X(R)$	Fonction d'onde nucléaire
X_{rot}	Fonction d'onde de rotation
Ψ	Fonction d'onde
Ψ_{el}	Fonction d'onde d'un état électronique
Z	Numéro atomique

excitation à deux photons 626, 651, 687, 711
exciton 177, 194, 196

F

Fermi 101
niveau de 101, 102
règle d'or de 236, 308, 678
fission d'états singulets 355, 356
fluorescence 225
durée de vie expérimentale 229
durée de vie radiative 150, 155, 229
retardée 234
spectre d'excitation de 247
spectre de 246
up-conversion 257
fluorimétrie de phase 255, 717
fonctionnelle de la densité 133, 135
théorie (DFT) 133, 394
dépendant du temps (TDDFT) 208, 209, 210
force d'oscillateur 155, 685
Förster
diagramme de 289
mécanisme de 288
théorie de 741
Förster Resonant Energy Transfer (FRET) 528, 711
Förster-Weller (cycle de) 290
fragments (méthode des) 61, 82
Franck-Condon
facteurs de 161, 236
intégrales de 152
principe de 160, 324
fulgide 620

G

gap 104, 193
direct 104, 190, 191
indirect 104, 190, 191
génération d'harmoniques 495
germanium 192
Goeppert-Mayer 692

graphène 562, 563
green fluorescent protein (GFP) 543, 713, 715

H

Hartree-Fock (équations de) 124
restricted 125
unrestricted 125
Hatchard et Parker (actinomètre de) 513
Heisenberg (principe d'incertitude) 34
Herzberg-Teller (effet) 168
holographie 627, 639
Hückel étendue (méthode de) 51, 53, 54, 55, 57
Hückel simple (méthode de) 51, 53, 54, 55
Hund (règle de) 43, 680
hydrogène (atome d') 35

I

impression 3D 641
inhibition
photochimique 303
photophysique 302
interaction de configuration (CI) 130
intersection conique (ICo) 275, 371, 373374, 394, 400, 402, 403

J

Jahn-Teller (effet) 92

K

Kasha (règle de) 228, 235, 239
Klechkowsky (règle de) 43
Kosower (échelle de) 723
Kubelka-Munk 147, 245

L

Landau-Zener (théorie de) 373
Laporte (règle de) 159

- laser 471
 à argon ionisé 482
 à azote 483
 à colorant 479
 à électrons libres 497
 à excimère 484
 à modes bloqués en phase 491
 à rubis 479
 à saphir dopé titane 480
 gain 475
 hélium-néon 481
 YAG- néodyme 479
 lentille thermique 275
 limite de diffusion 304
 Lippert-Mataga (loi de) 282, 728
 lithographie optique 645, 646, 648
 par nano-impression 654
- M**
- machine moléculaire 627
 Marcus (théorie de) 323, 325, 745
 matrice CCD 508, 509
 matrice CMOS 510
 Mc Rae (théorie de) 284
 méthanal 58, 60, 175, 212, 213, 214,
 215, 216, 277
 microscopie de fluorescence 699
 confocale 697, 702, 710
 en champ lointain 700
 en champ proche (SNOM) 706
 par excitation à deux photons 697
 par réflexion totale interne (TIRF)
 712
 microscopie électronique ultra-rapide
 276
 molécule individuelle 319, 707, 712
 moment de transition 151, 152, 156
 moment dipolaire à l'état excité 278
- N**
- nanoparticules (NP) 197, 545, 546,
 547, 556, 557, 562
 argent 205, 206, 207, 768
- or 205, 766
 organiques 774
 synthèse 763
 up conversion (NPUC) 560
 naphtalène 140, 142, 174, 230, 434
 Norrish type I (réaction de) 413, 632,
 652, 769, 770
 Norrish type II (réaction de) 427
- O**
- orbitalaire (approximation) 48
 orbitales
 atomiques (OA) 37
 cristallines (OC) 93
 de Bloch (OB) 95
 moléculaires (OM) 48, 49, 51, 75
 oscillateur anharmonique 68
 oscillateur harmonique 66
 oxétane 431
 ozone 600, 601
 ozone-UV (procédé) 606
- P**
- Paterno-Büchi (réaction de) 431
 Pauli (principe d'exclusion de) 43, 46
 Peierls (distorsion de) 103
 perovskite 577
 peroxyde d'hydrogène/ UV (procédé)
 605
 Perrin-Jablonski (diagramme de) 225
 pérylène 230
 phonon 191
 phosphorescence 226, 247
 photoaddition 407, 408
 photocatalyse 341, 342, 606, 609,
 610, 611, 612
 photochloration 518
 photochromisme 616, 617, 618
 rendement quantique 618
 photodiode 505, 506, 507
 photo-Fenton 604, 606
 photofragmentation (ablation) laser
 773