

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 hydrogénoïdes.....	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 orbitale.....	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 Schrödinger 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 Schrödinger 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 $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$	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	Photooxygénation de type I	447
6.7.3	Photooxygénation 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

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

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 avec la matière.....	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