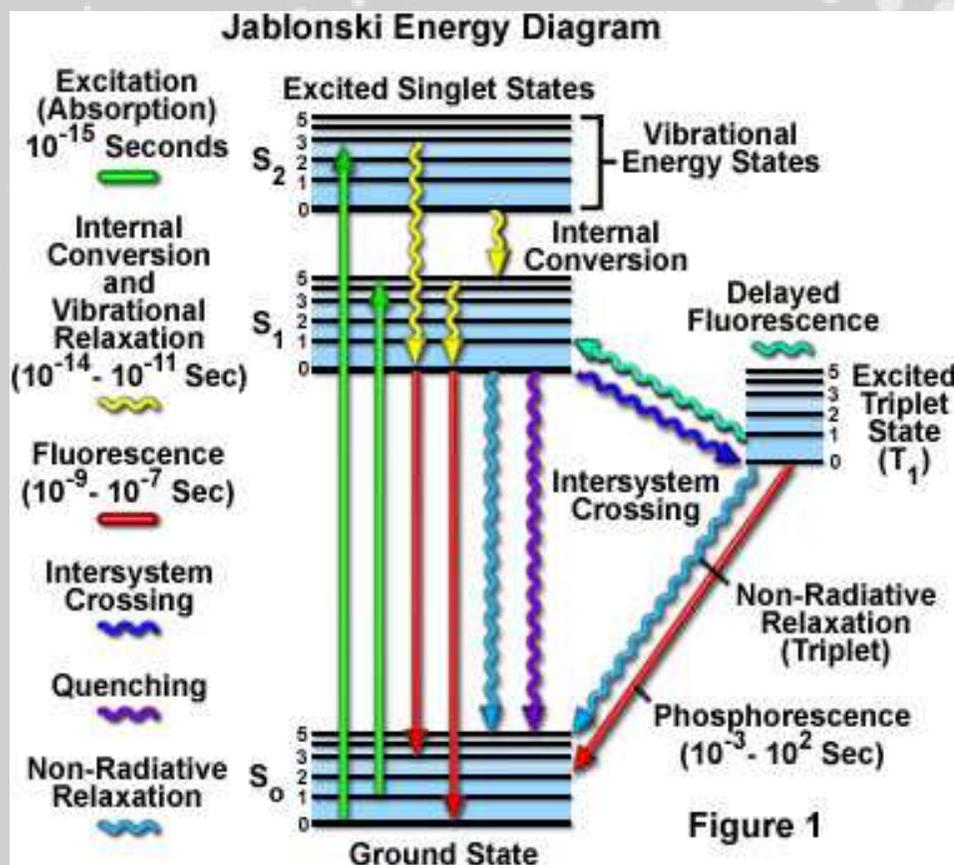


# La Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps

Licence Métrologie Chimique et Nucléaire

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - [www.cea.fr](http://www.cea.fr)

**J. AUPIAIS**  
**CEA, DAM, DIF**  
**91297 Arpajon**



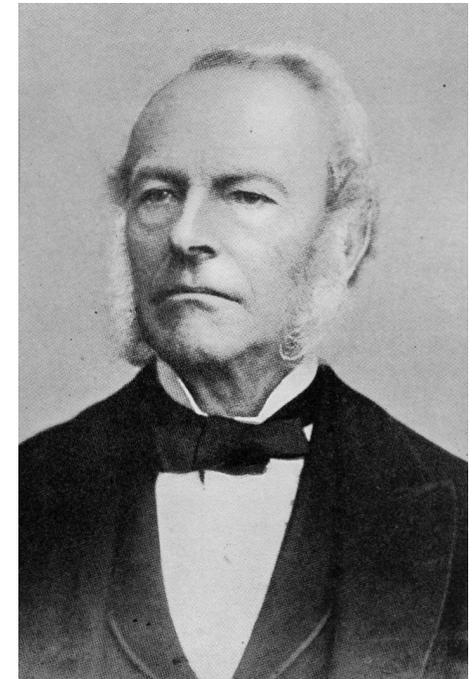
## Aspects théoriques de la fluorescence

1852 : STOKES observe un rayonnement de plus grande longueur d'onde que le rayonnement incident dans un spath fluoré (fluorite  $\text{CaF}_2$ ). Il invente le nom « **fluorescence** ».



Exemple d'un fluorspar (ou fluorite)

*"I am almost inclined to coin a word and call the appearance **fluorescence** from **fluor**-spar, as the analogous term **opalescence** is derived from the name of a mineral"* (Stokes, 1852)



George Gabriel Stokes  
(1819 – 1903)

Remarque : « Becquerel ne voulut jamais entendre parler de ce nouveau terme qui faisait selon lui double emploi avec le terme phosphorescence déjà utilisé depuis longtemps. Paradoxalement, on sait maintenant que le phénomène qui a été à l'origine de la recherche d'un nouveau nom, la différence de couleur du liquide selon la direction d'observation n'était pas dû à une fluorescence, mais à une phosphorescence de très courte durée. Ironie du sort ! » Gérard Barmarin (2009-2010), <http://www.fluomin.org/histoire/XIX.php>

1919 : Relation de **Stern-Volmer**

1923 : **Polarisation** (Vavilov et Levshin)

1928 : Théorie **quantique** des interactions moléculaires  
(Kallmann et London)

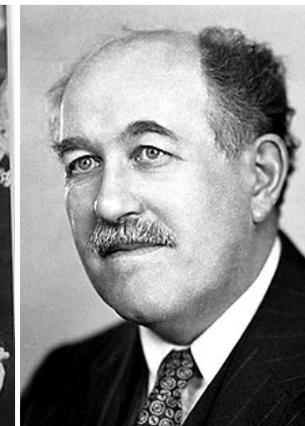
1935 : Diagramme de **Jablonski**

1944 : Etat **triplet** (Lewis et Kasha)

1957 : **Anisotropie** (Jablonski)



Max Volmer  
(1885 – 1965)



Otto Stern  
(1888 – 1969)  
Prix Nobel Physique 1943\*



Gilbert Neuton Lewis



Michael Kasha

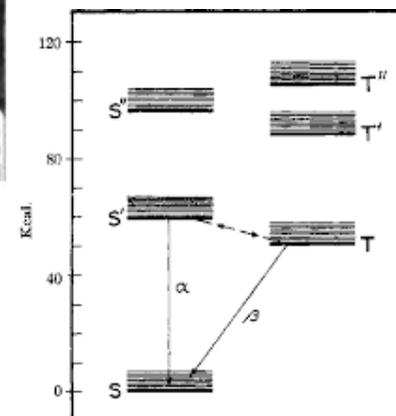


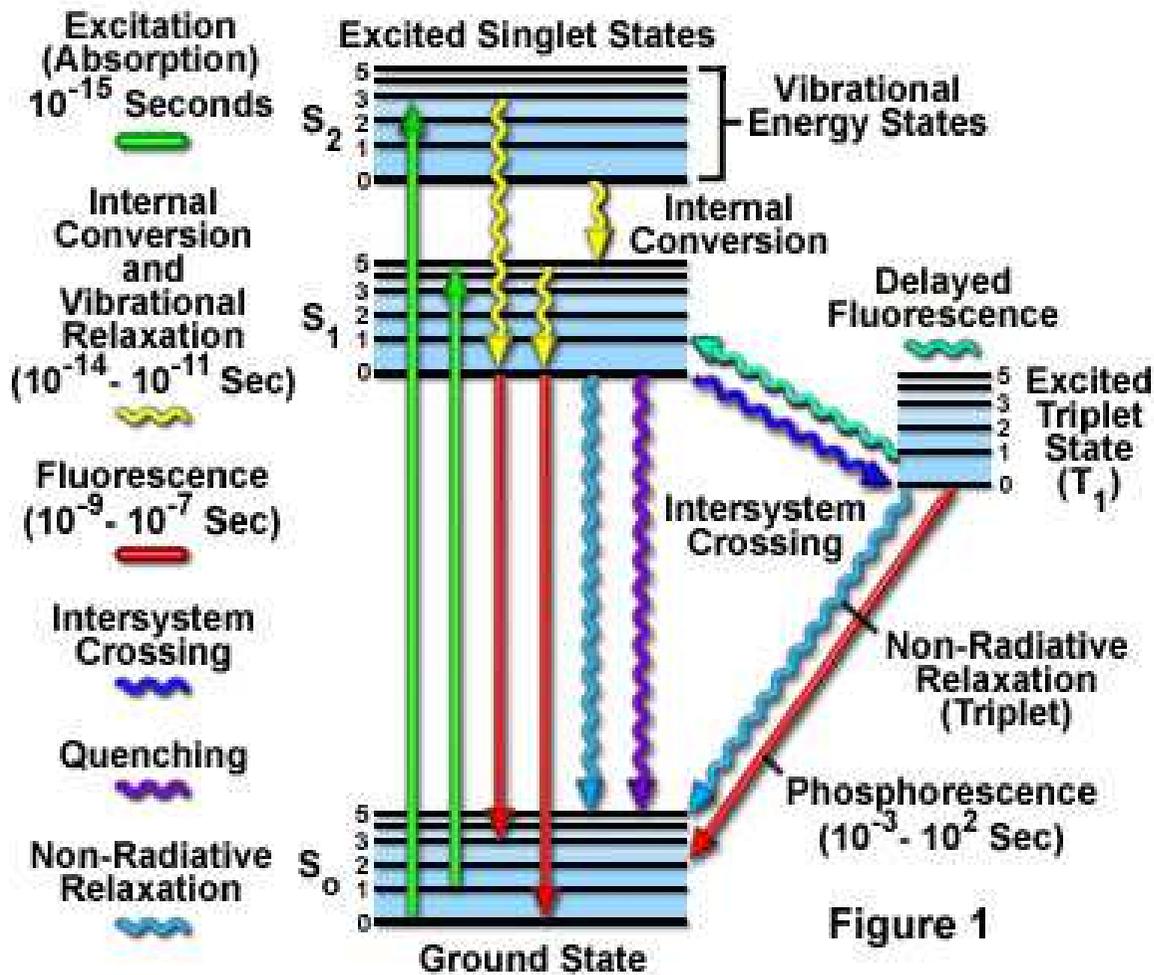
Fig. 1.—Jablonski diagram for fluorescein in boric acid



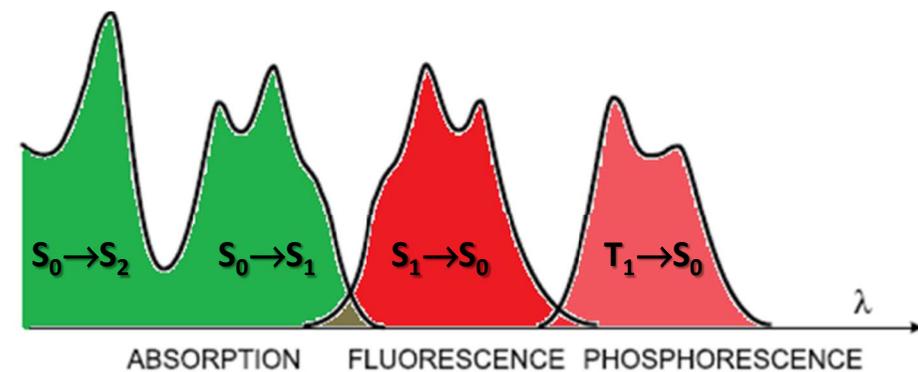
Alexander Jablonski  
(1898– 1980)

\* pour ses contributions au développement de l'épitaxie par jet moléculaire et sa découverte du moment magnétique du proton.

## Jablonski Energy Diagram



Le spectre d'émission de fluorescence se situe toujours dans un domaine de fréquence inférieur (ou un domaine de longueur d'onde supérieur) à celui du spectre d'absorption.



B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, Wiley-VCH (2002) 387 p.

La configuration électronique d'un ion ne suffit donc pas à le caractériser complètement. Il faut calculer les micro-états :

$$\binom{2(2l + 1)}{N} = \frac{[2(2l + 1)]!}{N! [2(2l + 1) - N]!}$$

*N = nombre d'électrons à placer*  
*4l + 2 = nombre maximum d'électrons dans la sous-couche*

Exemple  $\text{Cr}^{3+} : 3d^3$

$$N = \binom{2(2 \times 2 + 1)}{3} = \frac{[2(2 \times 2 + 1)]!}{3! [2(2 \times 2 + 1) - 3]!}$$

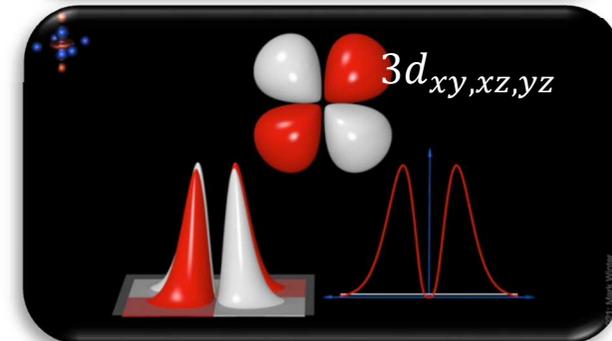
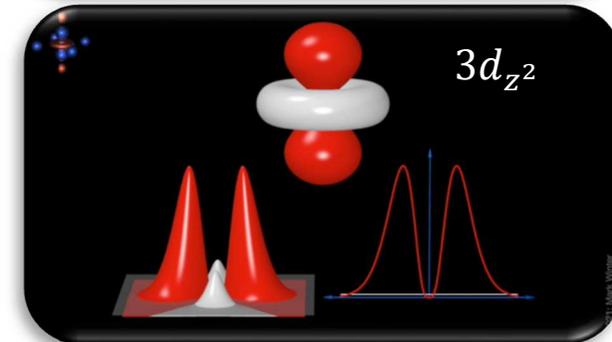
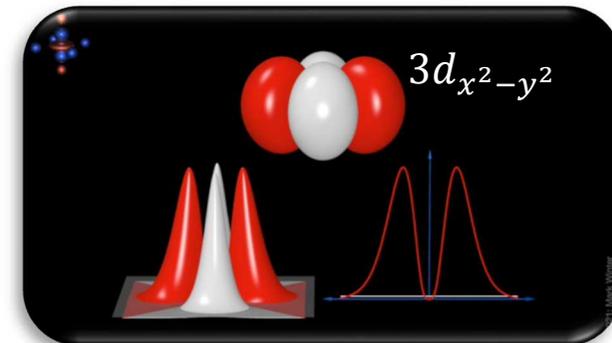
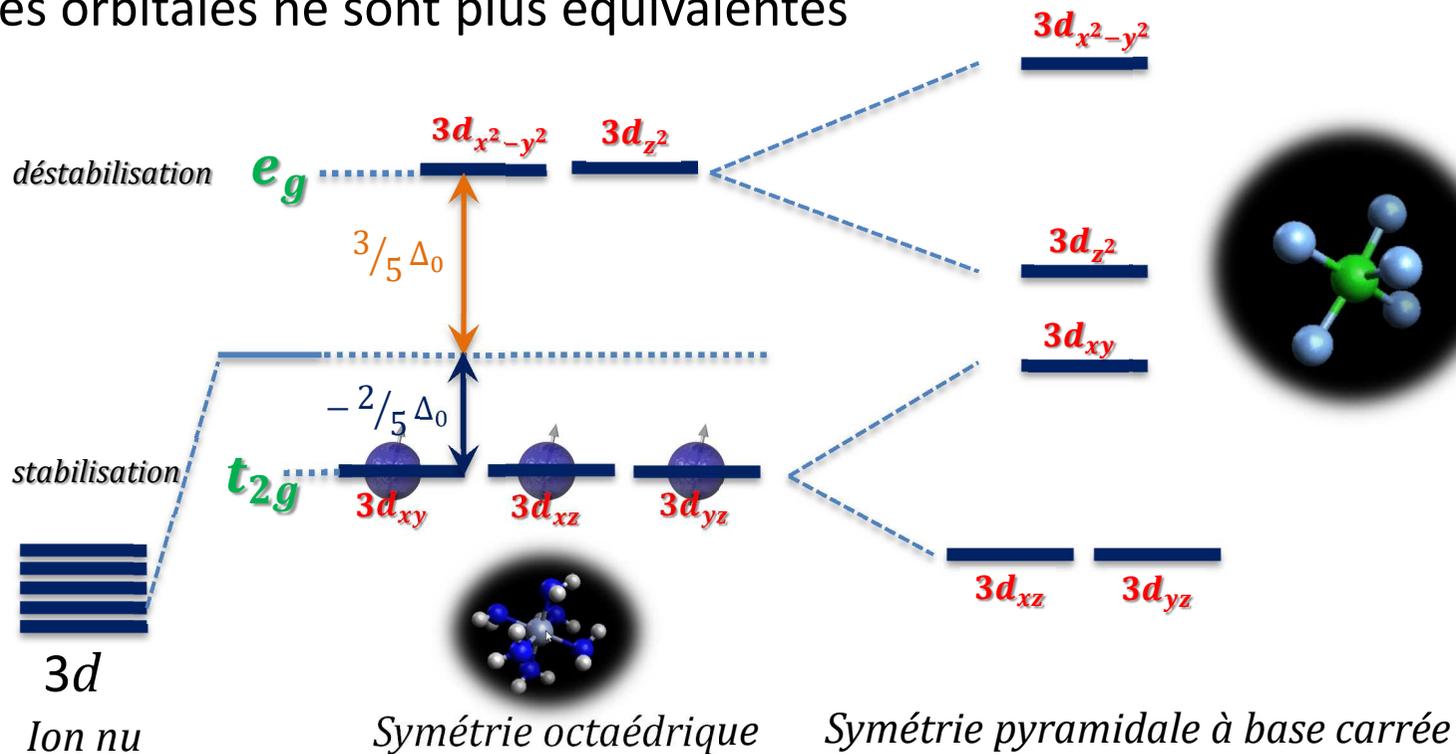
$$\binom{10}{3} = \frac{10!}{3! 7!}$$

$\binom{10}{3} = 120$  états

Ex:  $\text{Cr}^{3+}$  (configuration  $3d^3$ )

En absence de complexation, les niveaux d'énergie des 5 orbitales  $d$  sont dégénérés

Si par exemple complexation par 6 ligands  $\rightarrow$  champ octaédrique, les orbitales ne sont plus équivalentes



Dans un système à plusieurs électrons, il faut aussi tenir compte de la répulsion électronique dans le bilan énergétique de la molécule :

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

*Opérateur d'énergie cinétique  
pour chaque noyau et chaque  
électrons du système*

*Opérateurs d'énergie potentielle  
de répulsions coulombiennes  
entre électrons*

*Opérateurs d'énergie potentielle  
entre électrons et noyaux -  
attraction coulombienne totale  
dans le système*

Les électrons se placent dans les orbitales selon les arrangements appelés micro-états, caractérisés par une valeur de  $M_L$  et une valeur de  $M_S$

$m_l$  = projection de  $\vec{l}$  sur l'axe de quantification

$$M_L = \sum m_l$$

$m_s$  = projection de  $\vec{s}$  sur l'axe de quantification

$$M_S = \sum m_s$$

Un terme spectroscopique désigne l'ensemble des micro-états caractérisés par une série de valeurs de  $M_L$  et  $M_S$  définissant une valeur de L et de S.

$$2S+1\Gamma$$

S = nombre quantique de spin total

$\Gamma$  = lettre correspondante au nombre quantique L

L	0	1	2	3	4	5	6	7
	S	P	D	F	G	H	I	J

Dégénérescence du terme =  $(2L + 1)(2S + 1)$

Exercices – cas trivial un seul électron sur les couches s, p ou d :

$$N = 1$$

Couche  $s^1$

Couche  $p^1$

Couche  $d^1$

$$S =$$

$$L =$$

$$L =$$

$$L =$$

$$\binom{1}{1} = \mu\text{-états}$$

$$\binom{1}{1} = \mu\text{-états}$$

$$\binom{1}{1} = \mu\text{-états}$$

$l^q$	$\mu$ -états	Terme
$s^1$	2	<b><math>^2S</math></b>
$s^2$	1	<b><math>^1S</math></b>
$p^1, p^5$	6	<b><math>^2P</math></b>
$p^2, p^4$	15	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^3$	20	$^2P, ^2D, ^4S$
$d^1, d^9$	10	<b><math>^2D</math></b>
$d^2, d^8$	45	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3, d^7$	120	$^2P, ^2D_{(2)}, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4, d^6$	210	$^1S_{(2)}, ^1D_{(2)}, ^1F, ^1G_{(2)}, ^1I, ^3P_{(2)}, ^3D, ^3F_{(2)}, ^3G, ^3H, ^5D$

$l^q$	$\mu$ -états	Terme
$d^5$	252	$^2S, ^2P, ^2D_{(3)}, ^2F_{(2)}, ^2G_{(2)}, ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$
$f^1, f^{13}$	14	<b><math>^2F</math></b>
$f^2, f^{12}$	91	$^1S, ^1D, ^1G, ^1I, ^3P, ^3F, ^3H$
$f^3, f^{11}$	364	$^2P, ^2D_{(2)}, ^2F_{(2)}, ^2G_{(2)}, ^2H_{(2)}, ^2I, ^2K, ^2L, ^4D, ^4F, ^4G, ^4S, ^4I$
$f^4, f^{10}$	1001	<b><math>^5I</math></b>
$f^5, f^9$	2002	<b><math>^6H, \dots</math></b>
$f^6, f^8$	3003	<b><math>^7F, \dots</math></b>
$f^7$	3432	<b><math>^8S, \dots</math></b>

En rouge : terme fondamental

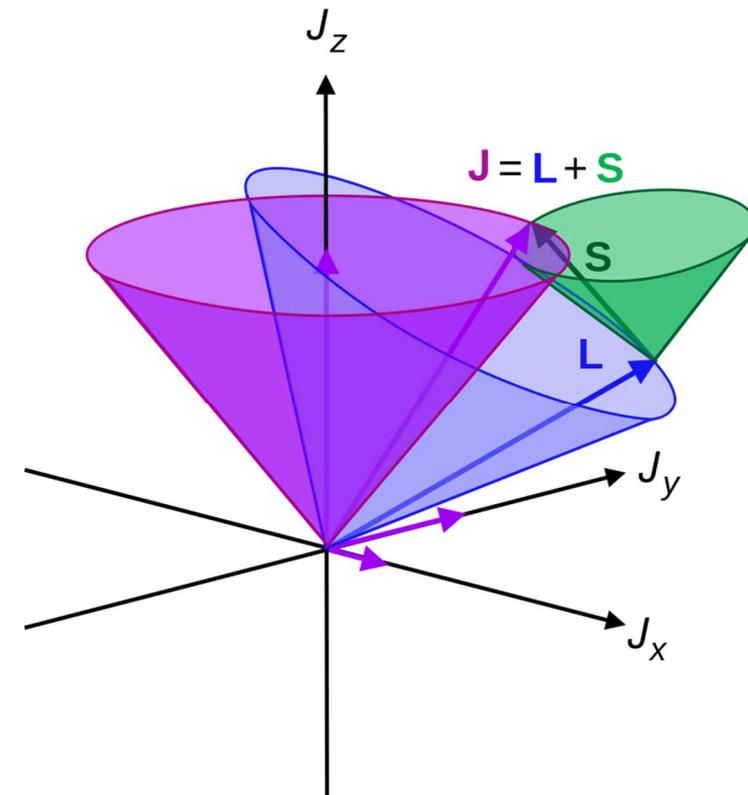
$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_i \zeta l_i s_i$$

Avec :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{et} \quad L - S \leq J \leq L + S$$

Les termes éclatent en  $2J + 1$  niveau spectroscopiques :

$$2S+1 \Gamma_J$$



Niveau fondamental : règle de Hund

Couche < demi-remplie  $\rightarrow J = J_{min}$   
 Couche > demi-remplie  $\rightarrow J = J_{max}$

Exemple  $\text{Pr}^{3+}$  configuration  $4f^2$

$m_l$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3

L =

Niveau fondamental

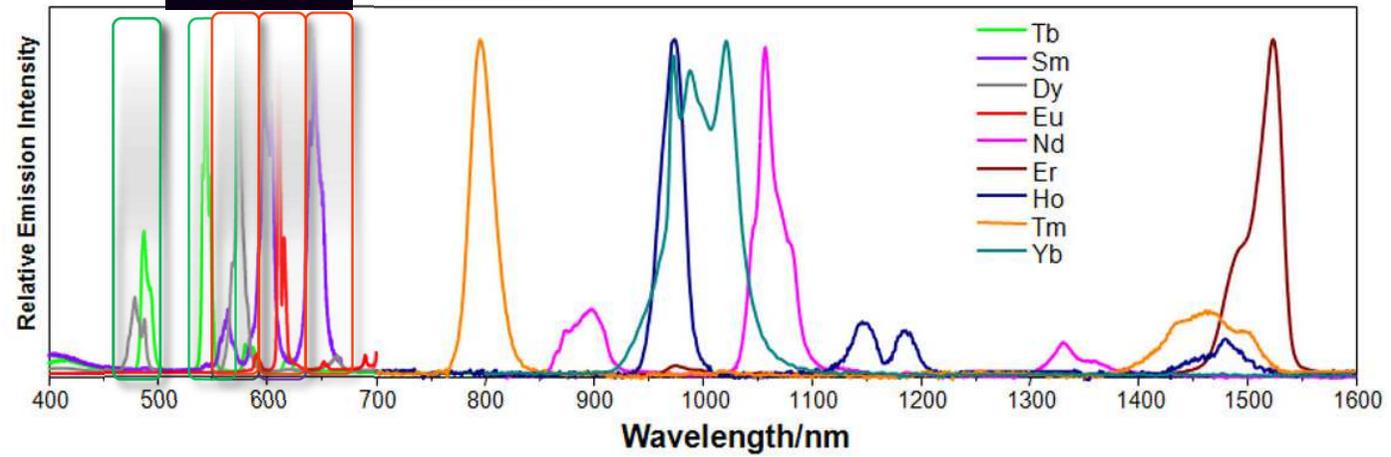
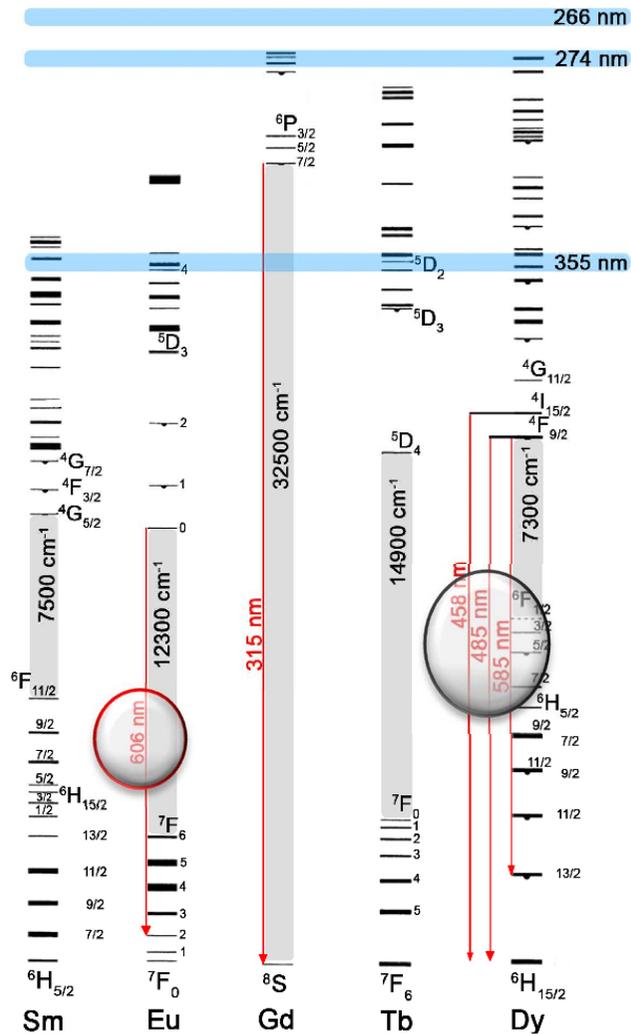
S =

$$J_{min} = L - S =$$

Eclatement du niveau fondamental par S.O. en

$$J_{max} = L + S =$$

Niveau fondamental



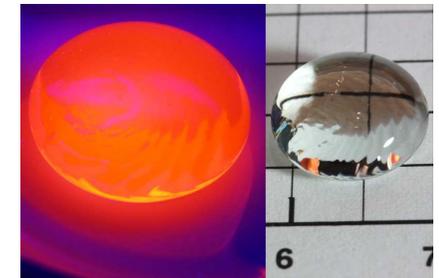
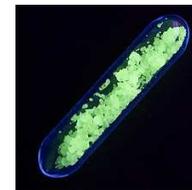
Tb:  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$   $\lambda = 545 \text{ nm}$

Tb:  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$   $\lambda = 490 \text{ nm}$

Sm:  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$   $\lambda = 560 \text{ nm}$

Sm:  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$   $\lambda = 600 \text{ nm}$

Sm:  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$   $\lambda = 650 \text{ nm}$



$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_i \zeta l_i s_i + \sum_i \sum_L \frac{e_i q_L}{4\pi\epsilon_0 r_{iL}}$$

Configuration	Répulsion électronique	Couplage spin-orbite	Champ cristallin
$3d^N$	<b>70000</b>	<b>500</b>	<b>15000</b>
$4d^N$	<b>50000</b>	<b>1000</b>	<b>20000</b>
$5d^N$	<b>20000</b>	<b>2000</b>	<b>25000</b>
$4f^N$	<b>70000</b>	<b>1500</b>	<b>500</b>
$5f^N$	<b>50000</b>	<b>2500</b>	<b>2000</b>

Unité :  $cm^{-1}$

Exemple  $\text{Cr}^{3+}$  configuration  $3d^3$  dans un champ de ligand octaédrique

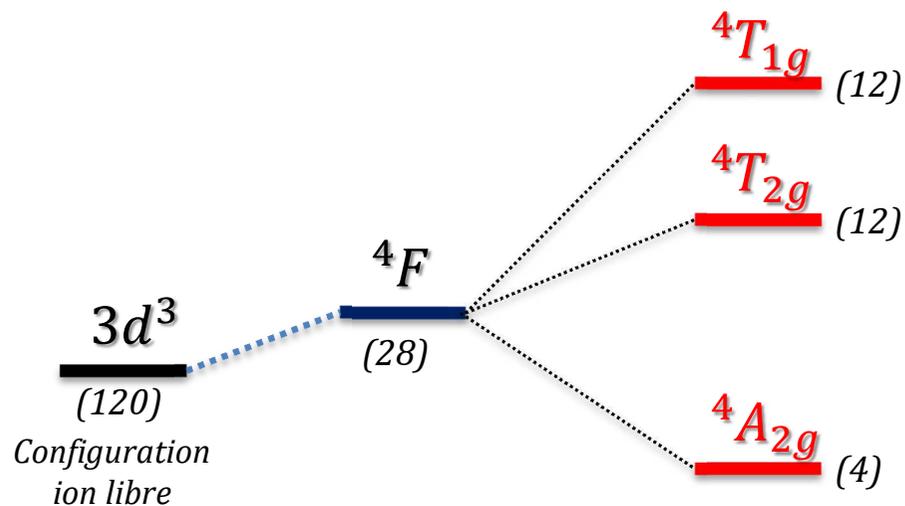
$m_l$       **+2**      **+1**      **0**      **-1**      **-2**



L =

S =

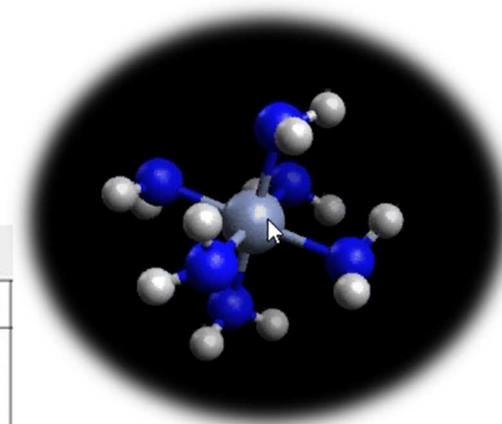
Niveau fondamental



Groupe de symétrie

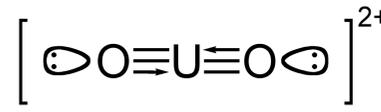
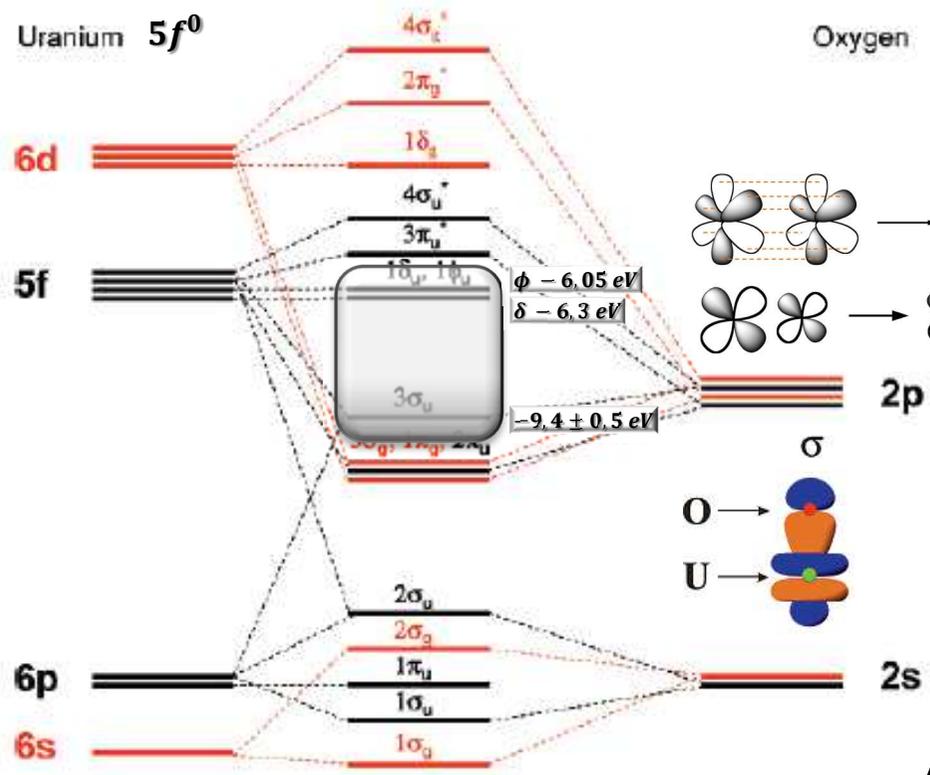
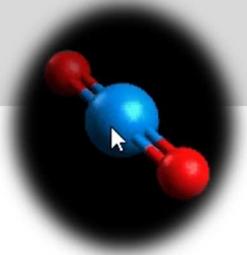
10.5 Groupe  $O_h$  (octaédrique)

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1



Dégénérescence  $g = (2S + 1)(2L + 1)$

L	Terme	$g_{2L+1}$	$T_d$	$O_h$
0	S	1	$A_1$	$A_{1g}$
1	P	3	$T_1$	$T_{1g}$
2	D	5	$E+T_1$	$E_g+T_{1g}$
3	F	7	$A_2+T_1+T_2$	$A_{2g}+T_{1g}+T_{2g}$
4	G	9	$A_1+E+T_1+T_2$	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$
5	H	11	$E+2T_1+T_2$	$E_g+2T_{1g}+T_{2g}$
6	I	13	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2$	$A_{1g}+A_{2g}+E_g+T_{1g}+2T_{2g}$



$$\Delta E \approx 9,4 - 6,2$$

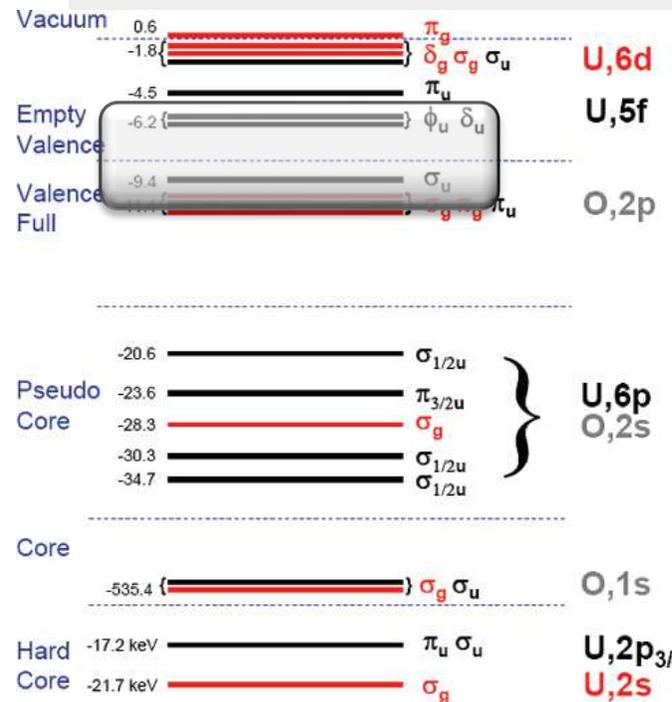
$$\Delta E \approx 3,2 \text{ eV}$$

$$\Delta E \approx 3,2 \times 8065,73$$

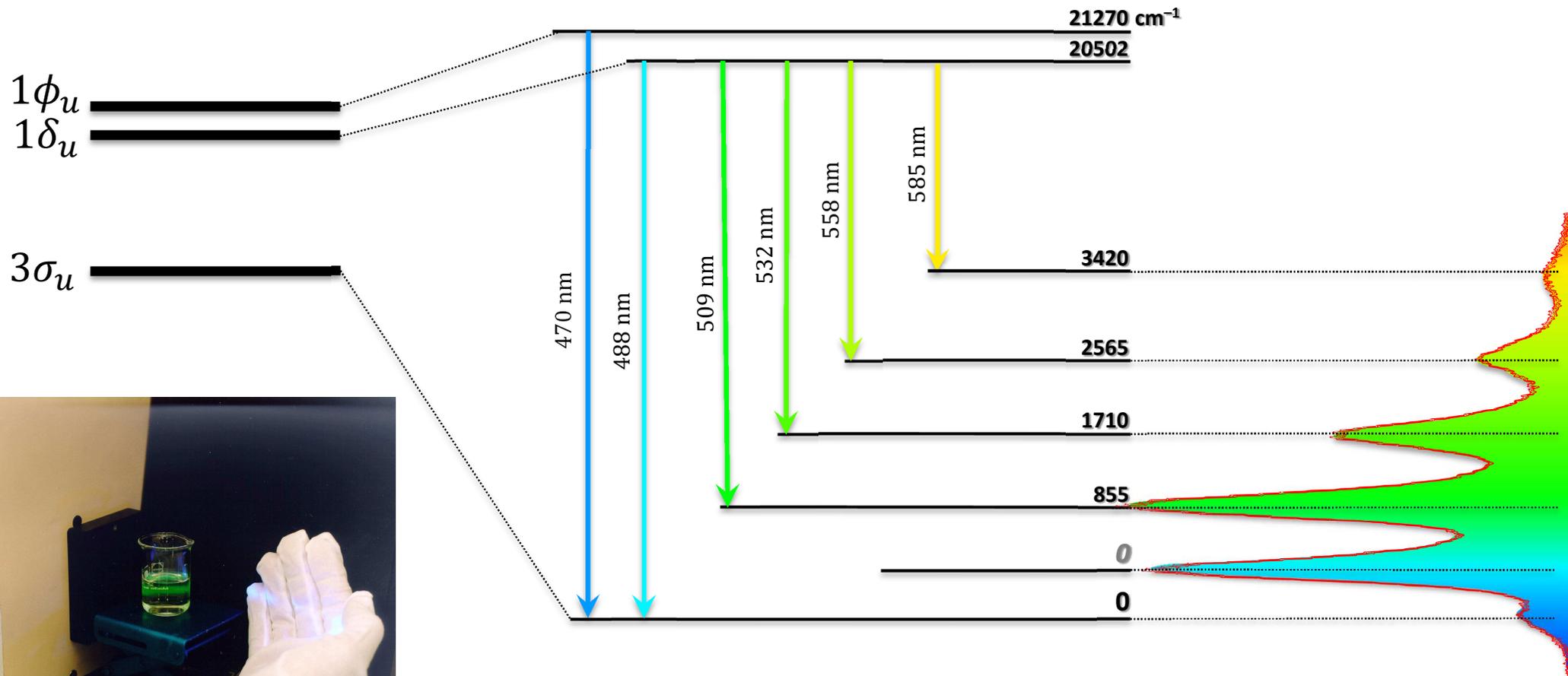
$$\Delta E \approx 25810 \text{ cm}^{-1}$$

## 12.3 Groupe $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^p$	$\dots$	$\infty C_2$	$i$	$2S_{\infty}^p$	$\dots$	$\infty C_2'$
$\Sigma_g^+$	1	1	$\dots$	1	1	1	$\dots$	1
$\Sigma_g^-$	1	1	$\dots$	-1	1	1	$\dots$	-1
$\Pi_g$	2	$2\cos\Phi$	$\dots$	0	2	$-2\cos\Phi$	$\dots$	0
$\Delta_g$	2	$2\cos 2\Phi$	$\dots$	0	2	$2\cos 2\Phi$	$\dots$	0
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
$\Sigma_u^+$	1	1	$\dots$	1	-1	-1	$\dots$	-1
$\Sigma_u^-$	1	1	$\dots$	-1	-1	-1	$\dots$	1
$\Pi_u$	2	$2\cos\Phi$	$\dots$	0	-2	$2\cos\Phi$	$\dots$	0
$\Delta_u$	2	$2\cos 2\Phi$	$\dots$	0	-2	$-2\cos 2\Phi$	$\dots$	0
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$

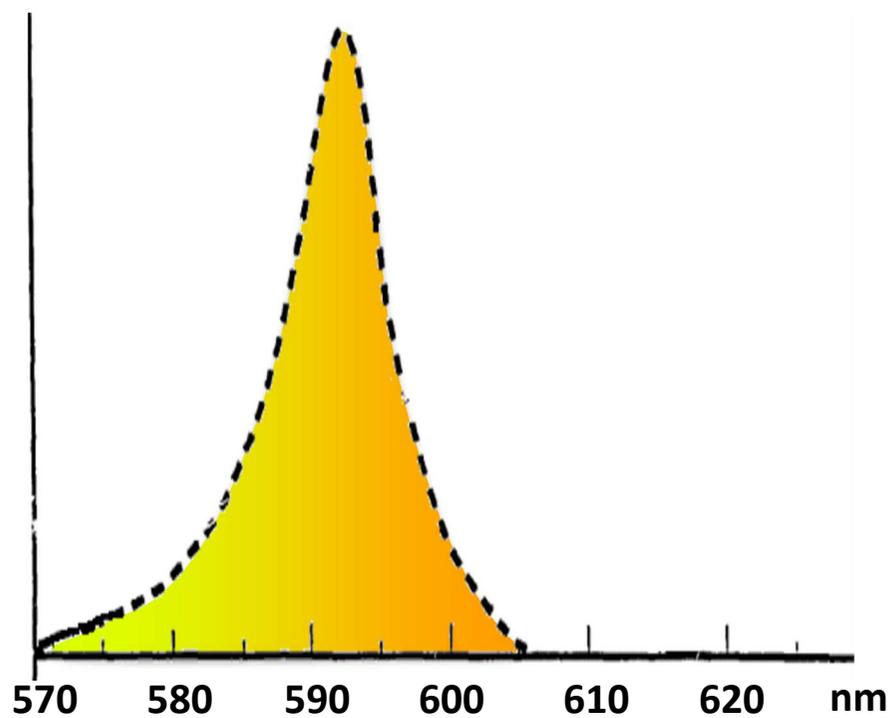


Denning R.G., J. Phys. Chem. A 111 (2007) 4125-4143.

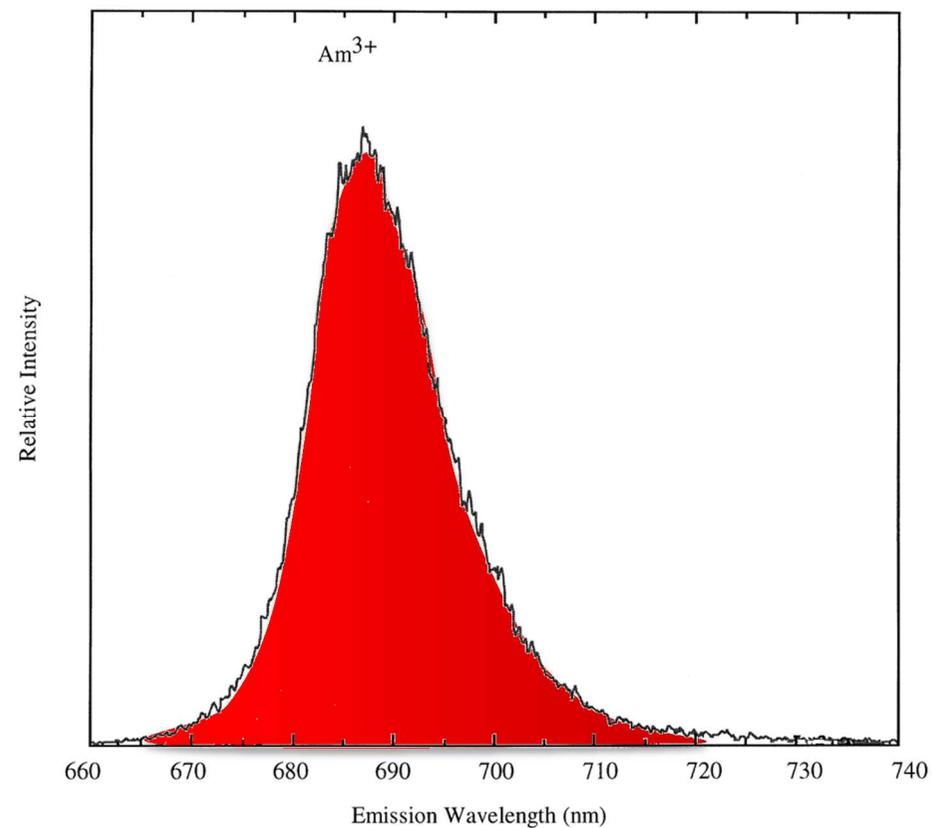




$\text{Cm}^{3+}$  594 nm

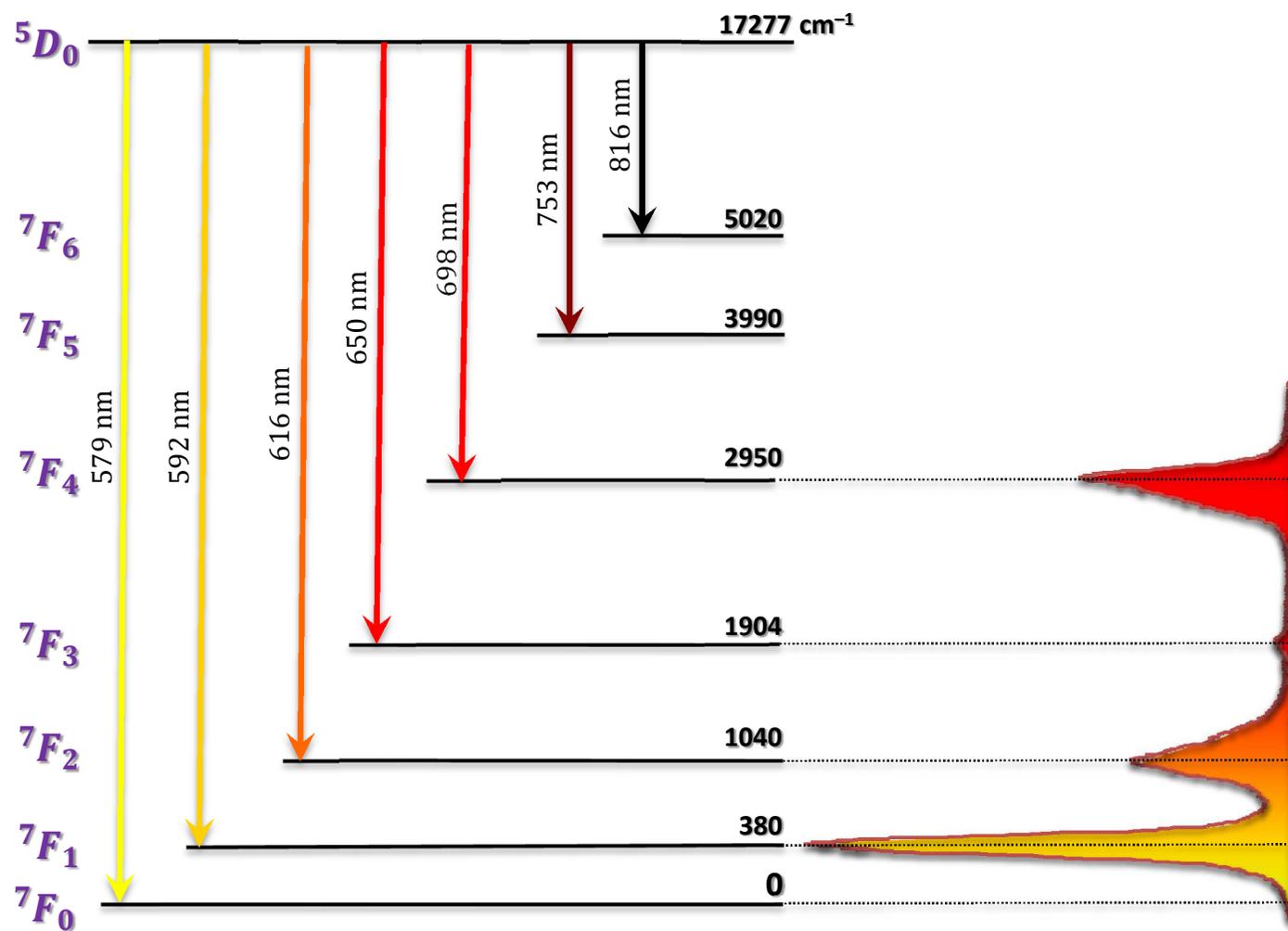


$\text{Am}^{3+}$  687 nm  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$



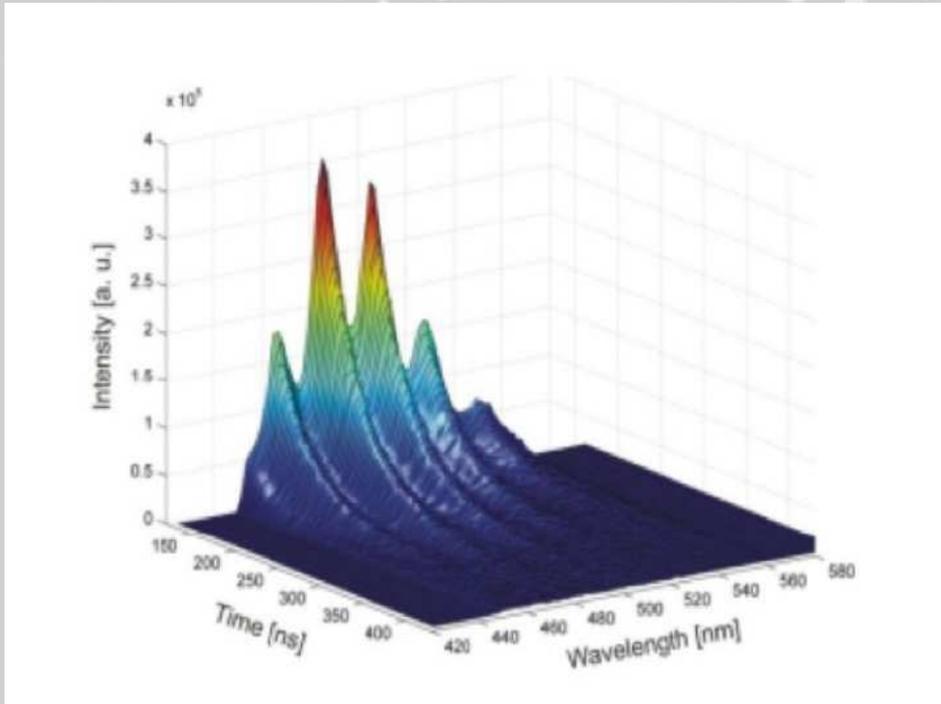
Beitz J.V. in: *Laser-induced fluorescence studies of Cm3+ complexes in solution*, CONF-891120 -- 3 (1989).

Runde W. et al, *J. Alloys Compd.* 303-304 (2000) 182-190.



Transition **dipolaire électrique** (hypersensible à l'environnement externe)

Transition **dipolaire magnétique** (peu sensible à l'environnement externe)



## La résolution temporelle

Rendement de fluorescence  $\Phi = \frac{k_F}{\sum_i k_i} = \frac{k_F}{k_F + k_{non\ radiatif}}$

Constante cinétique de fluorescence  $k_F = \Phi \sum_i k_i$

Temps de vie de fluorescence naturel  $\frac{1}{\tau_F} = \Phi \frac{1}{\tau}$

Temps de vie de fluorescence  $\tau = \Phi \tau_F = \frac{1}{\sum_i k_i}$

Le déclin de fluorescence est :

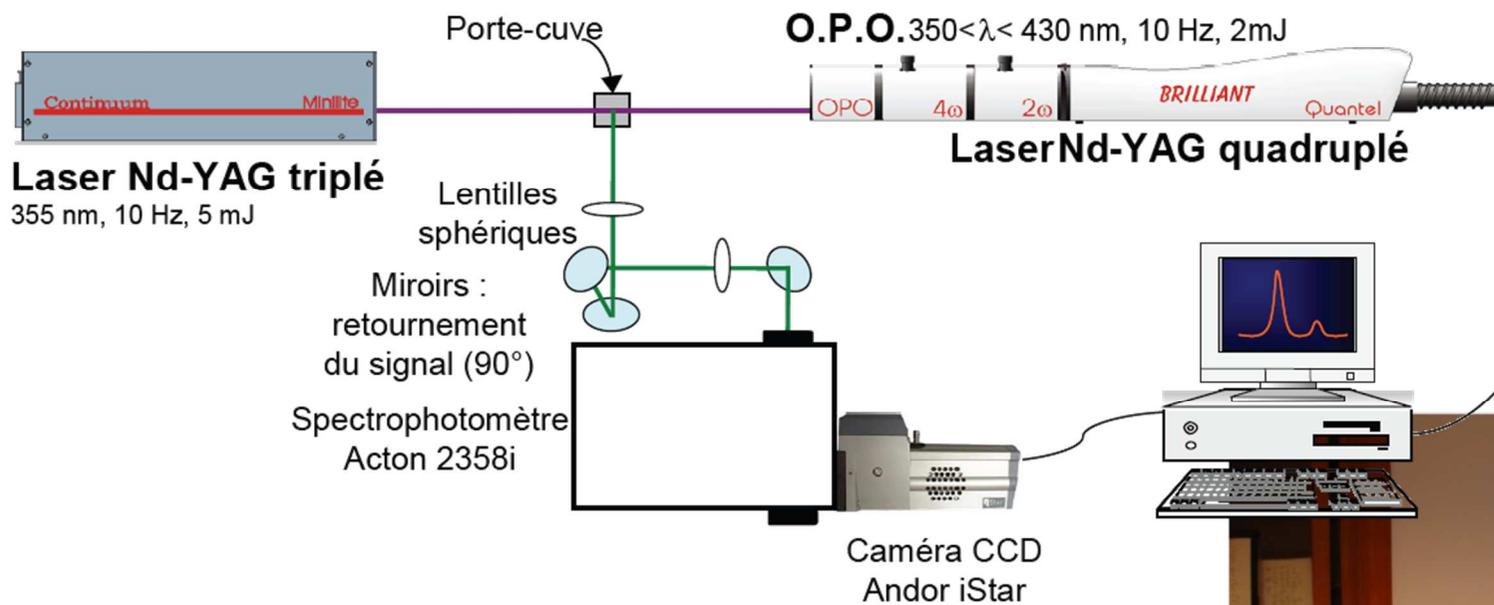
$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$\tau_F$  dépend de l'espèce fluorescente  
 $\tau$  dépend de l'environnement (spéciation)

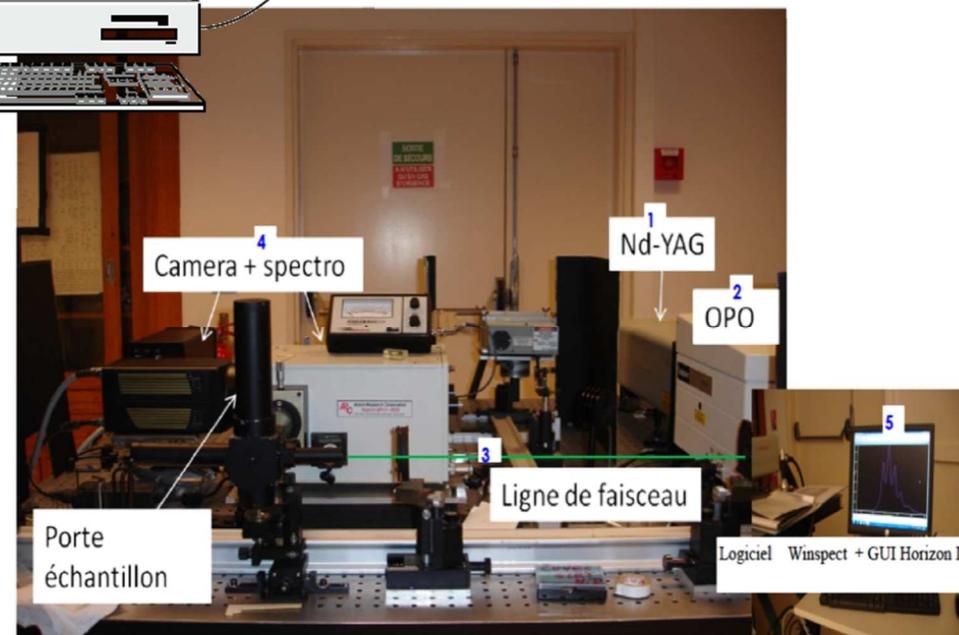
Exemples :

- $Eu^{3+}$  **100  $\mu s$**  (naturel)  $\rightarrow$  4000  $\mu s$
- $UO_2^{2+}$  **2  $\mu s$**  (naturel)  $\rightarrow$  250  $\mu s$
- Mol. organiques **0,01 à 1  $\mu s$**

\* Voir cours « Scintillation alpha » pour exercice pratique sur les calculs de  $\Phi$ ,  $\tau$ , etc.



*Institut de Physique Nucléaire Orsay*

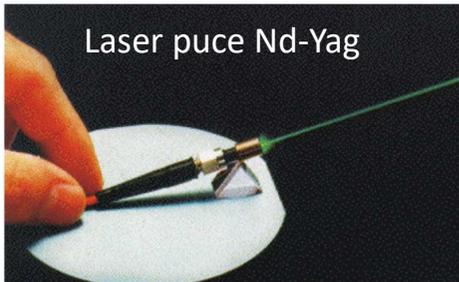


*Département de PhysicoChimie – CEA Saclay*

**Lasers :****Continue (argon)****Pulsé (ns → fs)**

- **Source discrète : azote (337 nm), Nd-YAG**  
(266, 355, **532** nm)

- **Source accordable : colorant, OPO**

**Avantages : puissance, accordabilité, résolution temporelle****Désavantages : coûteux, parfois complexe d'emploi (OPO)**

Laser puce Nd-Yag

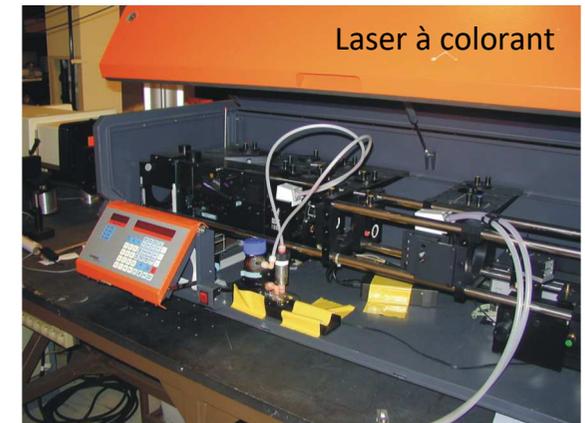
E : 10  $\mu$ J (532 nm)  
t : 0.5 ns  
n : 5 kHz  
div. : 5 mrad



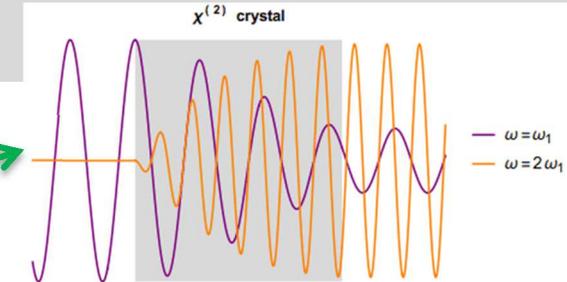
OPO



Nd-YAG  
(1064, 532,  
355, 266 nm)  
10 ns  
5 mJ  
20 Hz

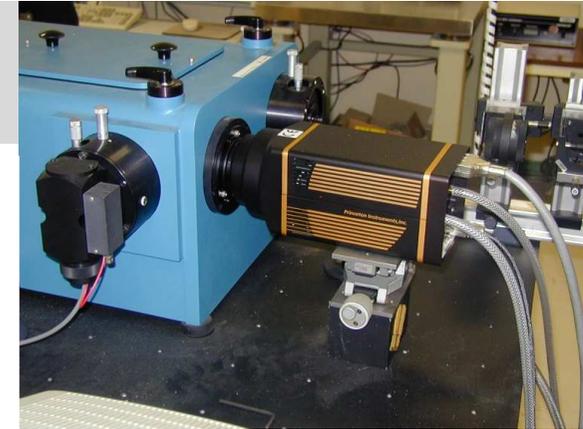
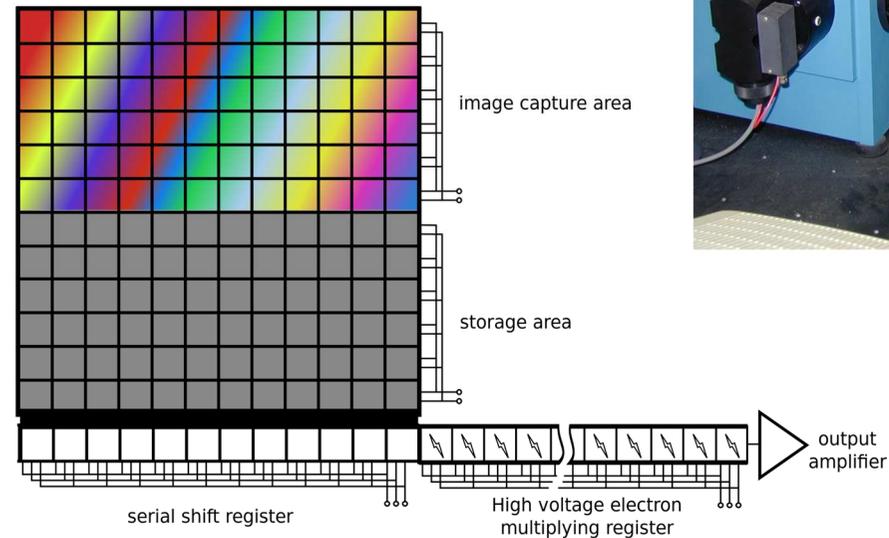


Laser à colorant

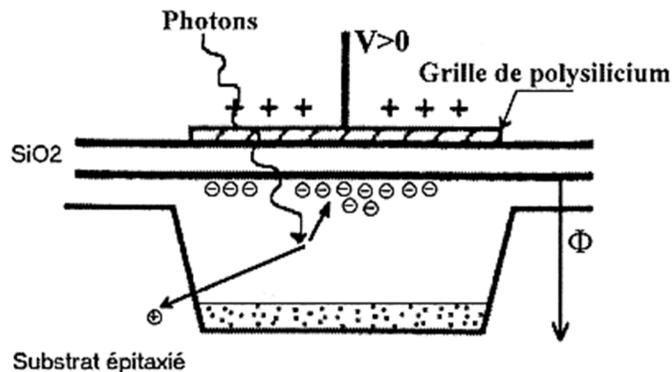


## Caméra CCD (charged coupled device) rétroéclairée

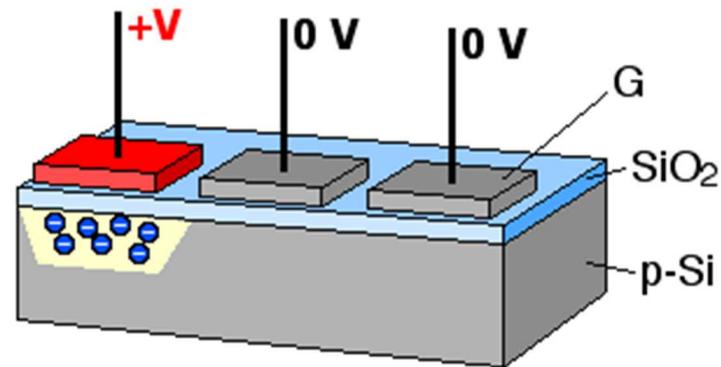
- Avantages :  $I = f(\lambda)$ , bas bruit de fond, dynamique, imagerie
- Inconvénient : saturation



Génération de charges



Collection de charges

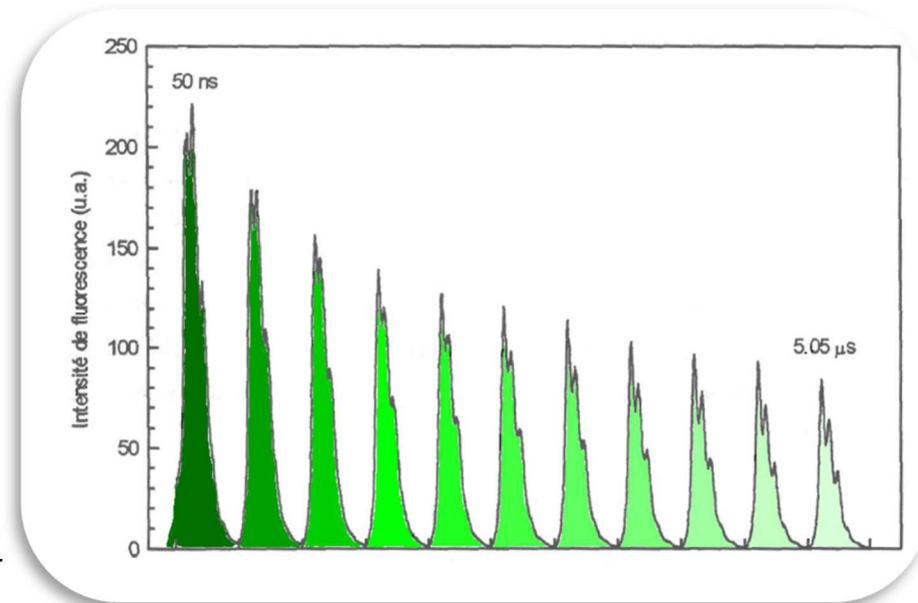
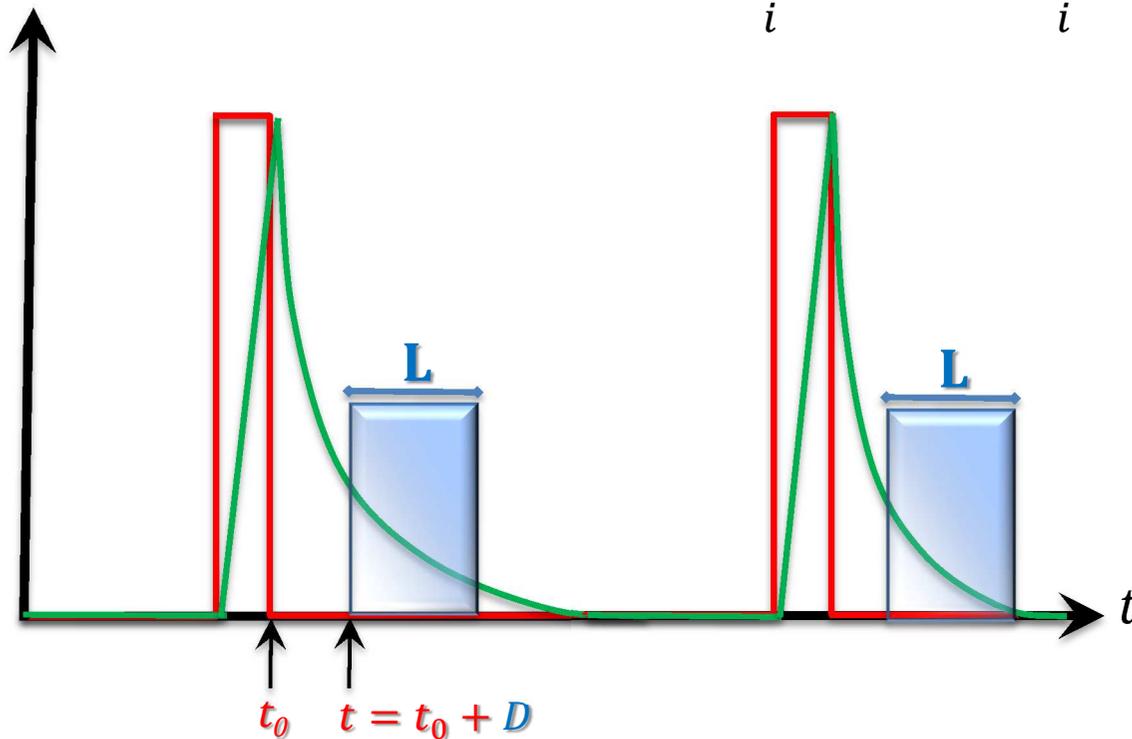


George E. Smith and Willard Boyle, prix Nobel 2009 pour l'invention du capteur CCD [Bell Lab. 1970].

Pour  $i$  espèces présentes, l'intensité totale de fluorescence au temps  $t$  et à une longueur d'émission  $\lambda$  est la somme des fluorescences individuelles des  $i$  espèces.

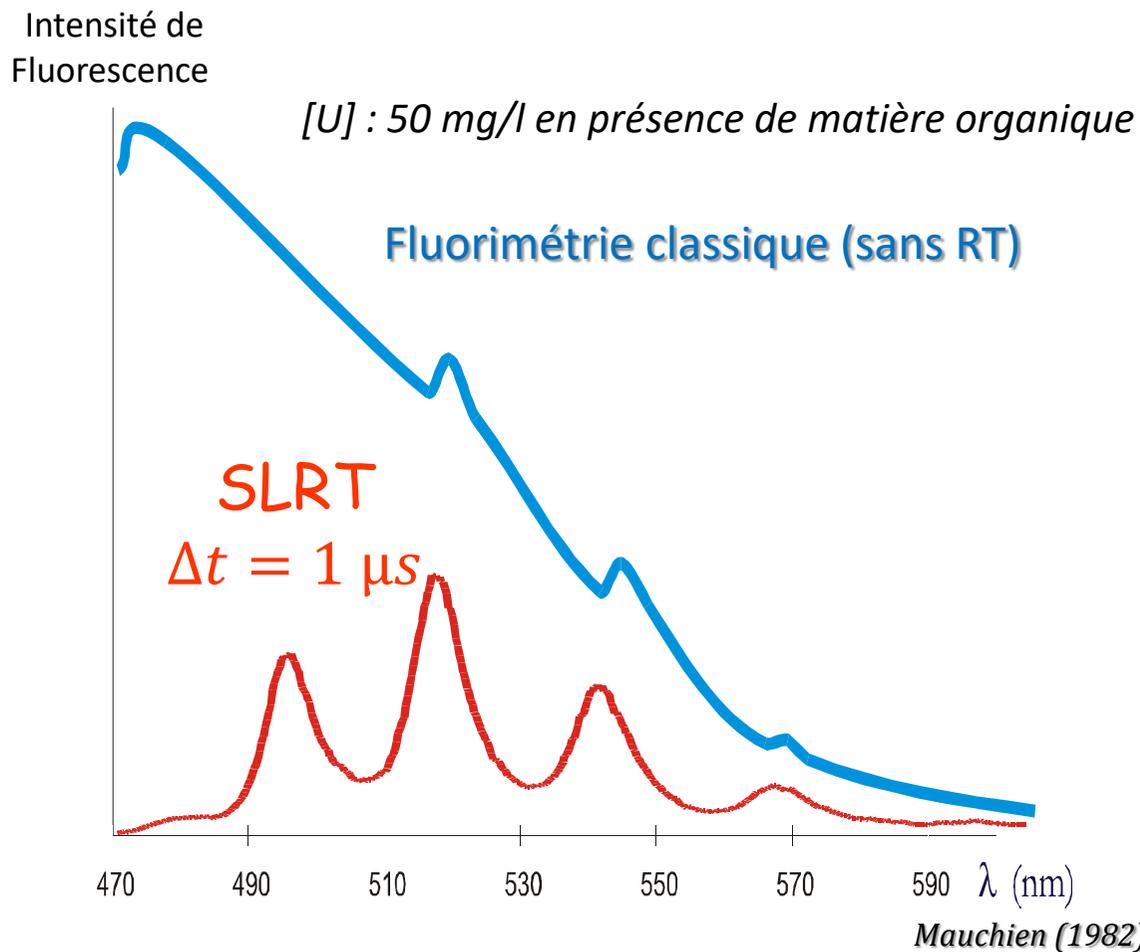
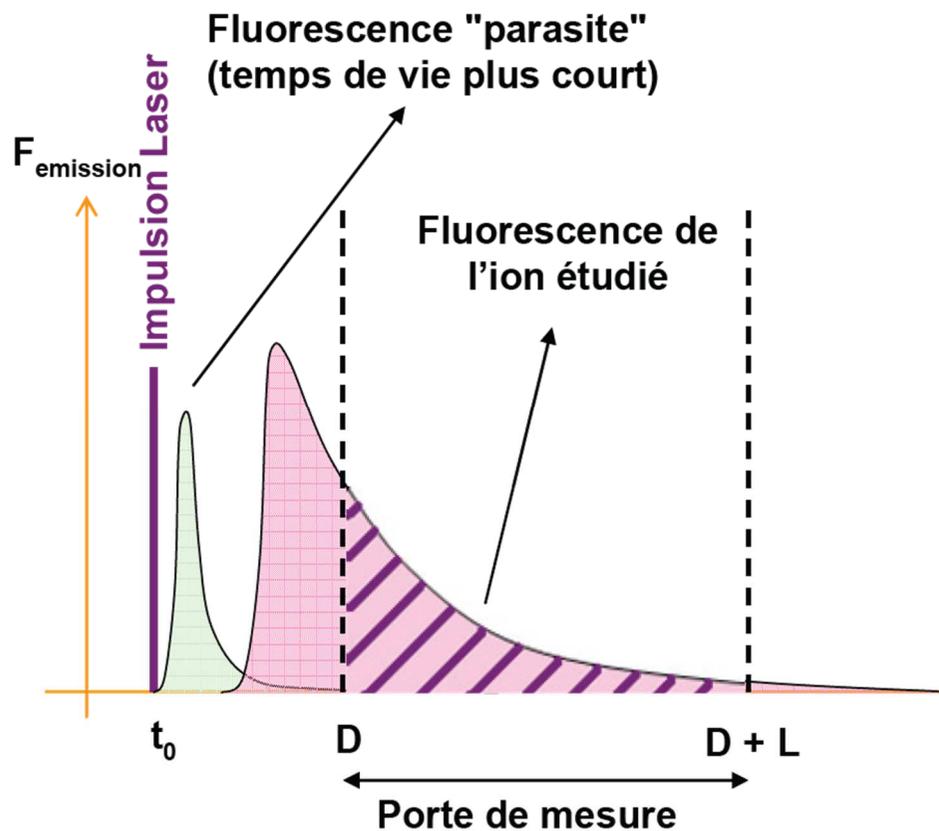
$$I_{\lambda}(t) = \sum_i I_{\lambda,i}(t) = \sum_i I_{\lambda,i}^0 e^{-t/\tau_i}$$

*Intensité laser*  
*Fluorescence*



$$L = 0,2 \mu\text{s} \quad D = [0,05 - 5,05]_{pas=0,5\mu\text{s}}$$

La résolution temporelle permet de s'affranchir de fluorescence parasite (solvant, électrolyte) à temps de vie court.



Mauchien (1982).

La résolution temporelle permet aussi de discriminer des espèces présentant des temps de vie différents.

Exemple : 2 espèces fluorescentes A et B avec  $\tau_B \gg \tau_A$

$$I_\lambda(t) = I_{\lambda,B}^0 e^{-t/\tau_B} + I_{\lambda,A}^0 e^{-t/\tau_A}$$

Si on débute la mesure à  $t = 3\tau_A$

$$I_\lambda(3\tau_A) =$$

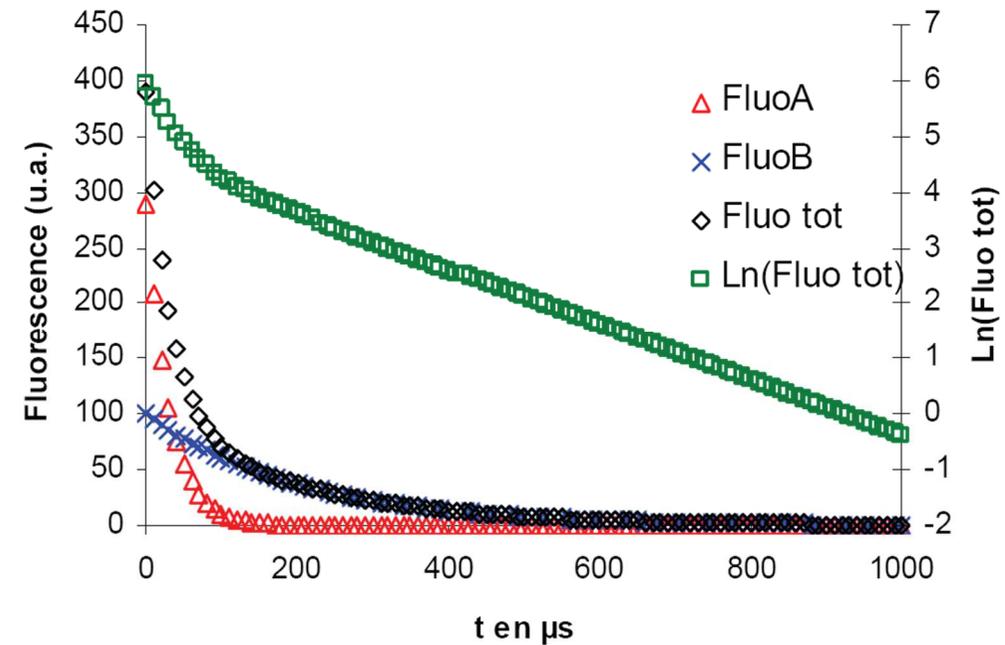
$$I_\lambda(3\tau_A) =$$

Si on débute la mesure à  $t = 5\tau_A$

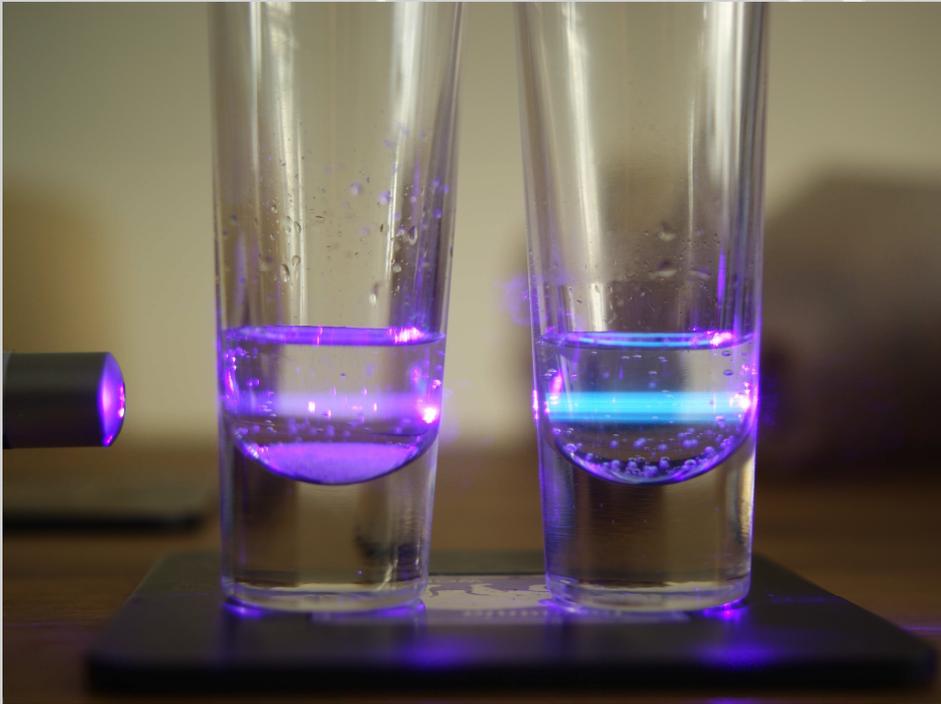
$$I_\lambda(5\tau_A) =$$

$$I_\lambda(5\tau_A) =$$

Les caractéristiques des espèces A et B sont les suivantes :  
 $I_0(A) = 300$  ;  $I_0(B) = 100$  ;  $\tau_A = 30 \mu\text{s}$  ;  $\tau_B = 200 \mu\text{s}$ .



Lourenço V., thèse Paris XI (2007).



*By Victor Claessen / Victorclaessen, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16873614>*

## L'inhibition de la fluorescence

Quenching statique : le métal forme avec une espèce inhibitrice Q une nouvelle espèce chimique peu ou pas fluorescente. La formation du complexe se fait à l'état fondamental. Le complexe absorbe la lumière et retourne immédiatement à l'état fondamental sans émission de photons. C'est un complexe statique et le processus est indépendant du temps.

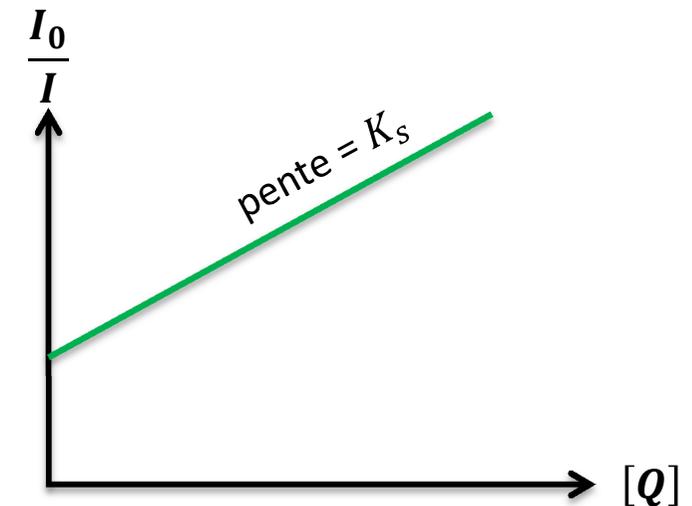
$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_S[Q]$$

$I_0$  : intensité de fluorescence en absence de quencher

$I$  : intensité de fluorescence en présence de quencher

$K_S$  : constante de complexation

$[Q]$  : concentration du quencher



**Le temps de vie ne varie pas**

Le quenching dynamique est dû à tout phénomène moléculaire se déroulant pendant la durée de vie de l'état excité et qui perturbe la fluorescence émise.

La collision entre le fluorophore et le quencher, phénomène dynamique, provoque une diminution à la fois de l'intensité de fluorescence et de la demi vie de l'état excité.

Relation de Stern-Volmer :

$$\frac{\phi_0}{\phi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q]$$

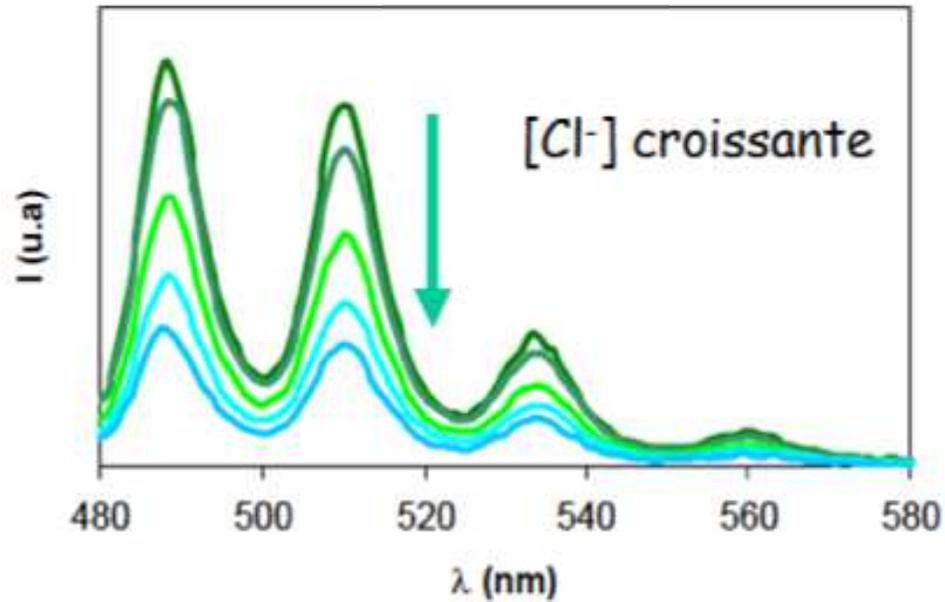
$\phi_0$  : rendement quantique de fluorescence en absence de quencher

$\phi$  : rendement quantique de fluorescence en présence de quencher

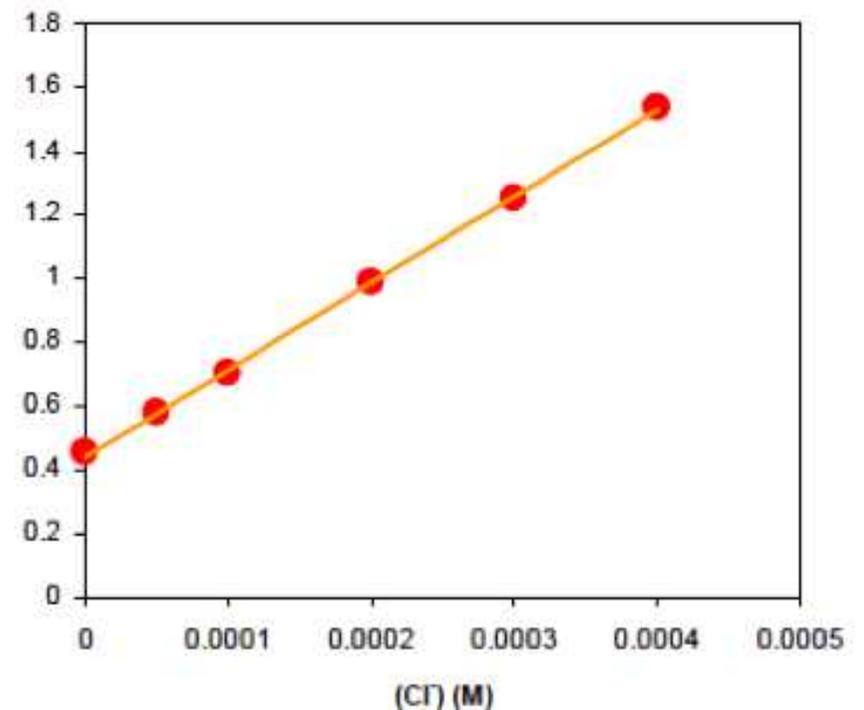
$K_{SV} = k_q \tau_0$  : constante de Stern-Volmer

$k_q$  : constante de vitesse (peut-être déterminée si  $\tau_0$  est connu)

$\tau_0$  : temps de vie de fluorescence en absence de quencher



$$\frac{1}{\tau_{exp.}} = \frac{1}{\tau_0} + k_q [Q]$$



Ordonnée  $\frac{1}{\tau_0} = 0,44 \rightarrow \tau_0 = \mathbf{2,3 \mu s}$

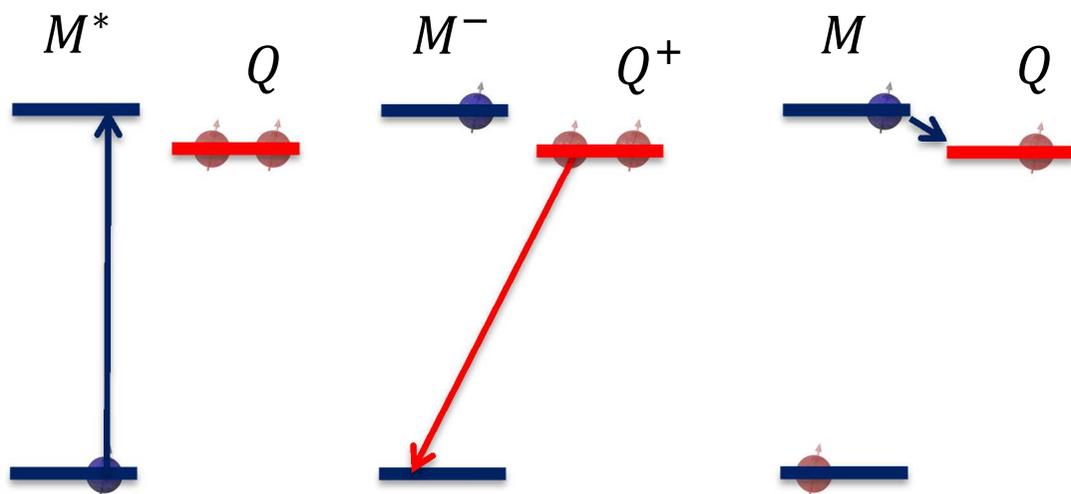
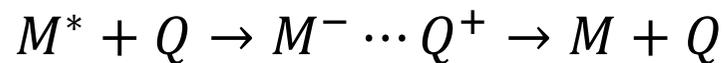
Pente  $k_q = 2,71 \cdot 10^{-3} M s^{-1}$

## Inhibition par transfert de charge

①

②

③

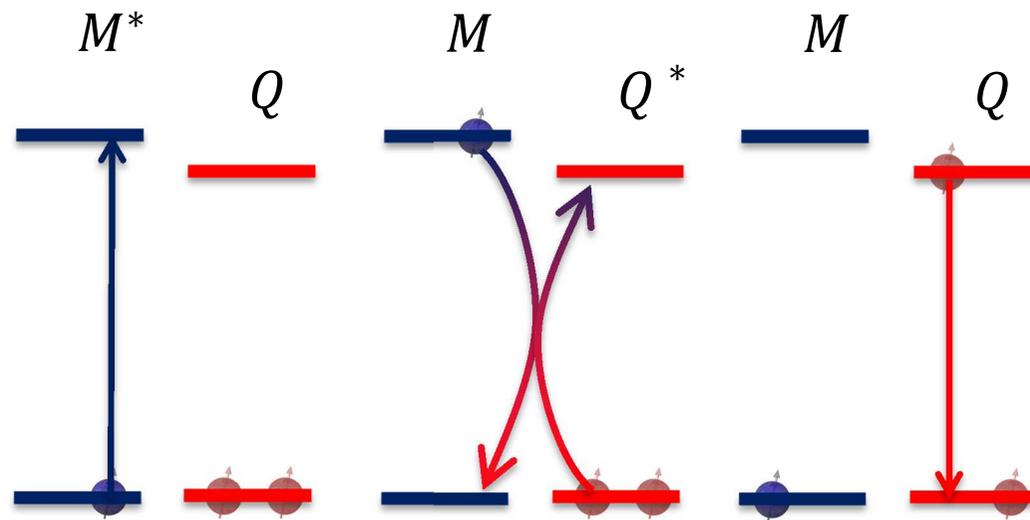
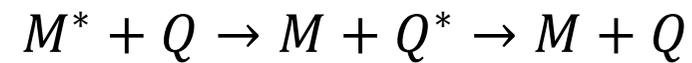
① Photoexcitation de  $M \rightarrow M^*$ ② Transfert d'un  $e^-$  de  $Q$  vers  $M$  et formation de  $M^-$  et  $Q^+$ ③ Transfert d'un  $e^-$  de  $M^-$  vers  $Q^+$  et on retrouve  $M$  et  $Q$ 

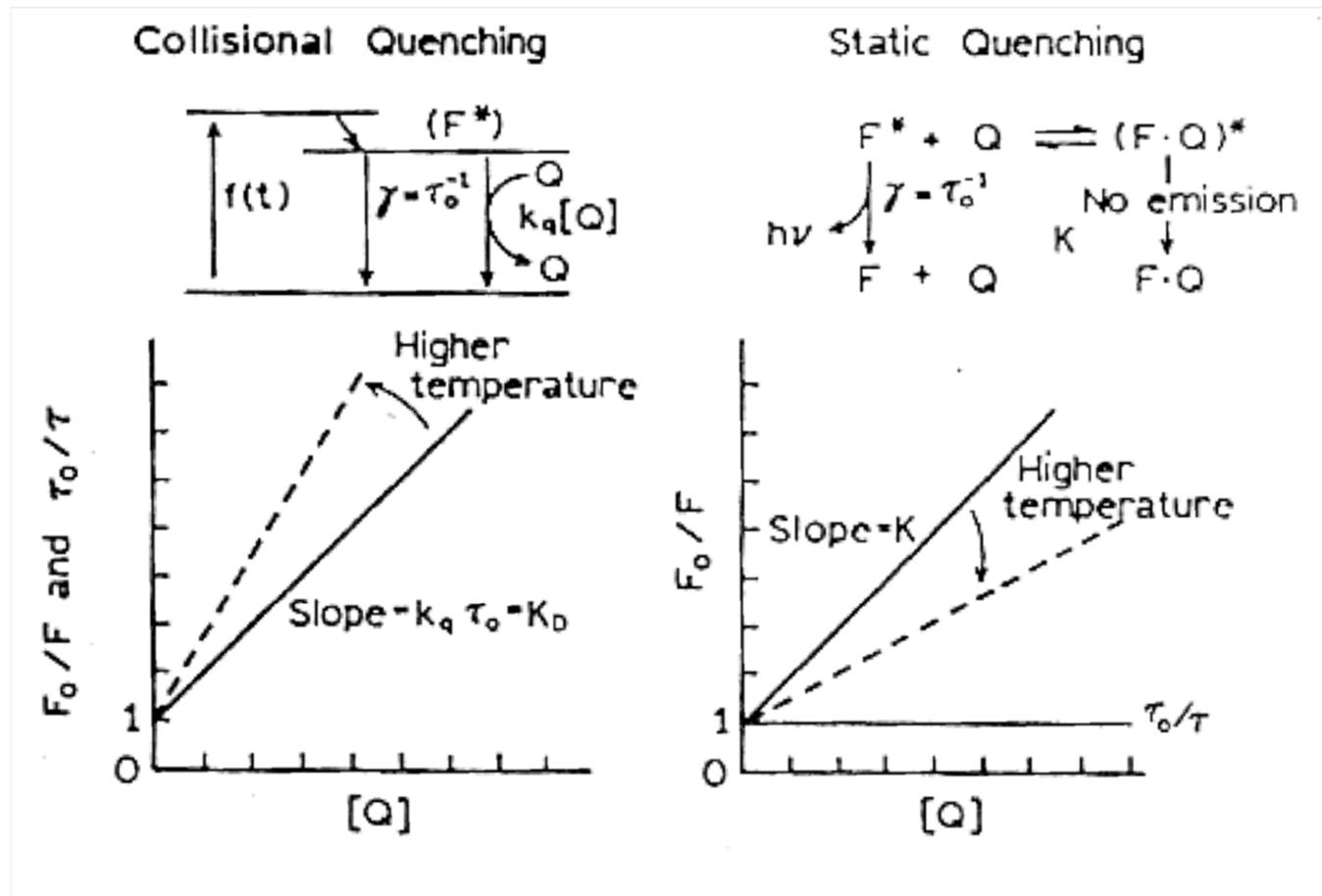
## Inhibition par transfert d'énergie

①

②

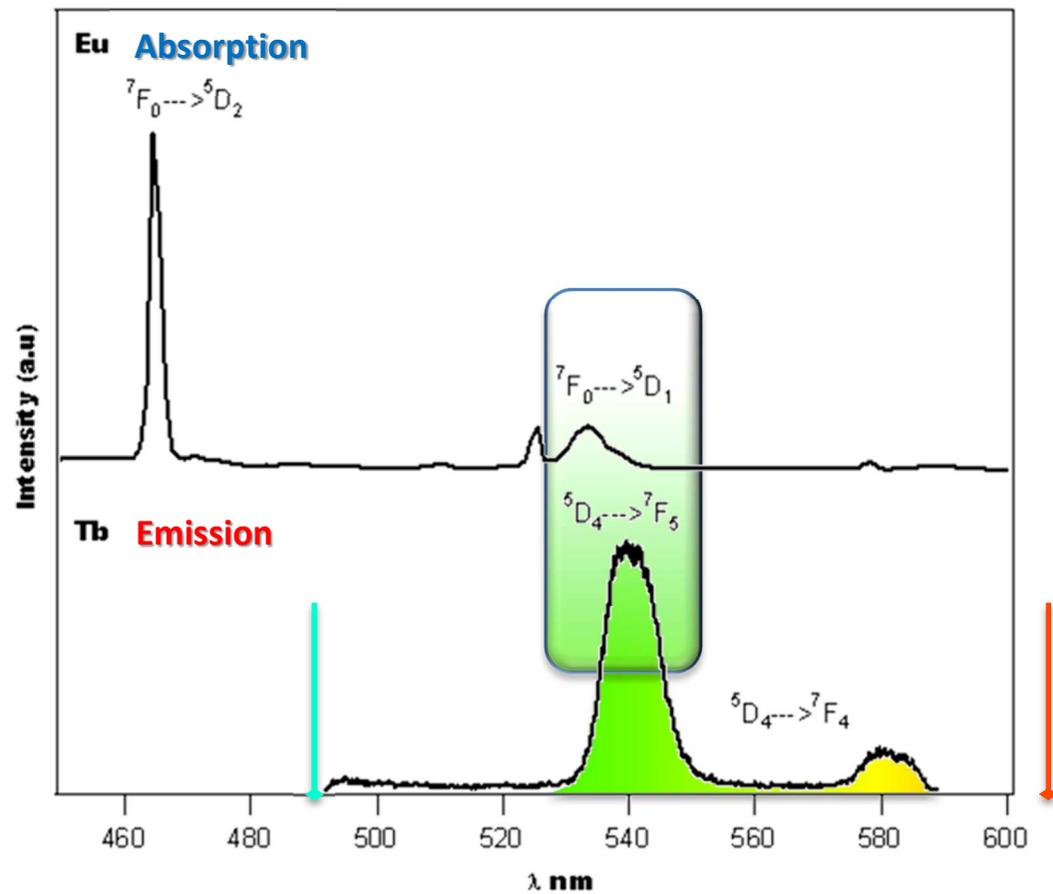
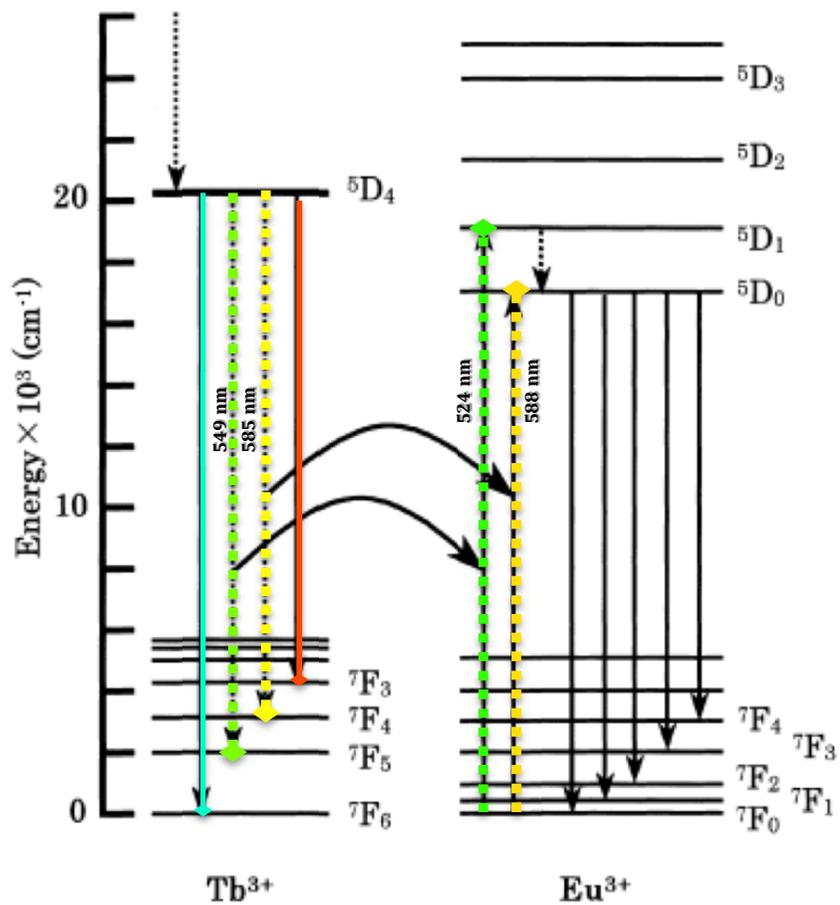
③

① Photoexcitation de  $M \rightarrow M^*$ ② Transfert d'énergie de  $M \rightarrow Q^*$  (par collision ou FRET)③ Désactivation de  $Q^* \rightarrow Q$

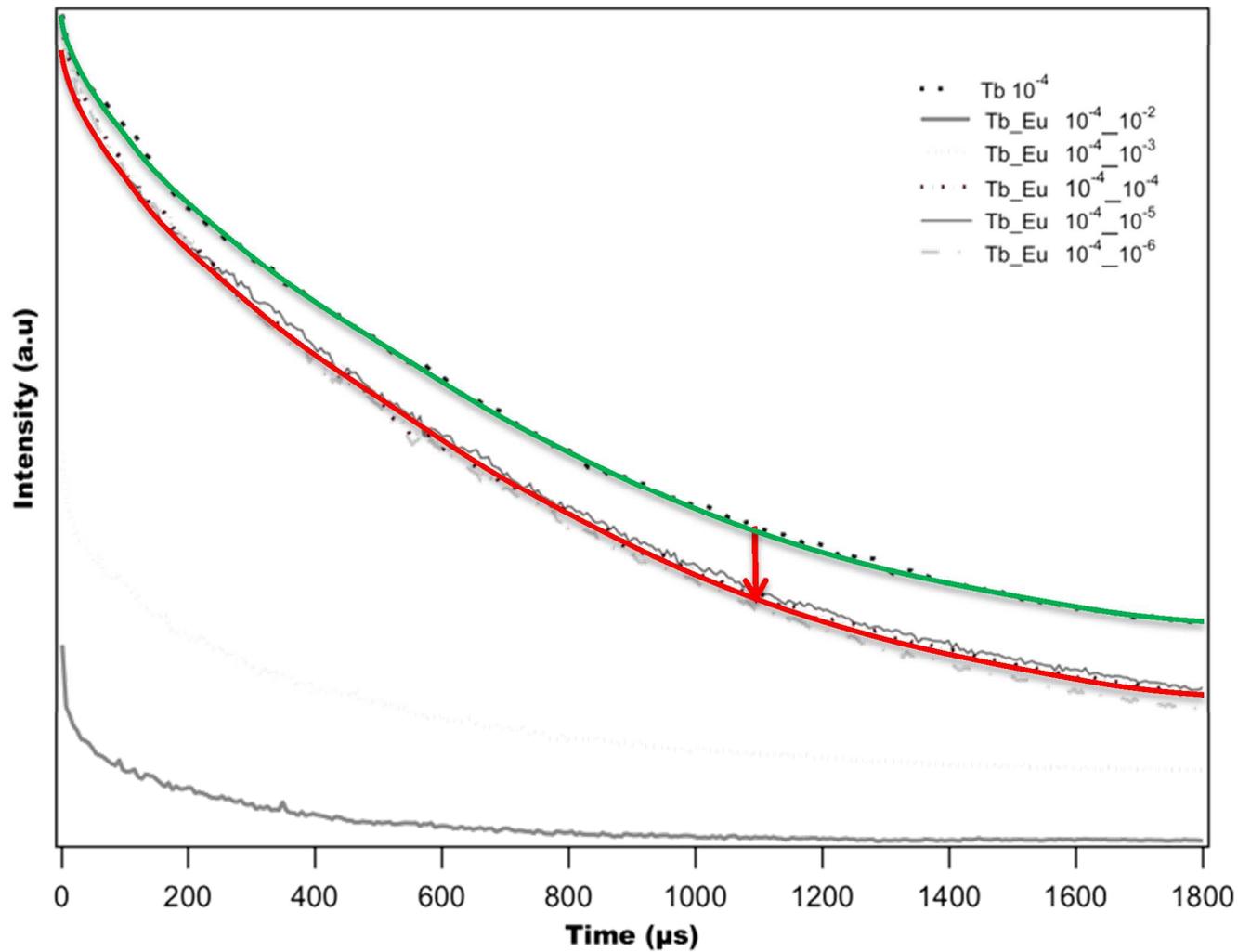


*Pour le transfert d'énergie par résonance (Förster) – voir le cours de scintillation pour plus de détails.*

Condition : recouvrement des spectres d'absorption de l'accepteur et d'émission du donneur



Garcia-Rosales G. et al, *J. Luminescence* 132(5) (2012) 1299-1306.



$$I_t = I_0 e^{-t/\tau_0} - At^{3/6}$$

Fluorescence naturelle  $\text{Tb}^{3+}$

Transfert non radiatif :

- temps de vie diminué
- Intensité diminuée

**Effet préfiltre** : certaines espèces chimiques présentes dans le milieu de mesure peuvent absorber le rayonnement d'excitation.

**Effet postfiltre** : certaines espèces chimiques présentes dans le milieu de mesure peuvent absorber le rayonnement de fluorescence.

Dans le cas d'une excitation pulsée, le signal de fluorescence s'écrit alors :

$$I(t) = kI_0 t_{irr} \varepsilon_u C_u e^{-\Delta t / \tau_u} \times \frac{1 - e^{-\varepsilon_w C_w l}}{\varepsilon_w C_w} \times e^{-\varepsilon_v C_v l}$$

$k$  : facteur d'appareillage

$I_0$  : intensité du laser

$\varepsilon_w, C_w, \tau_u$  : coefficient d'absorption molaire, concentration et temps de vie de l'espèce d'intérêt

$\Delta t$  : retard

$l$  : parcours optique  vrai si cuve carrée, sinon le parcours optique peut être différent entre pré- et postfiltre

$\varepsilon_v, C_v$  : coefficient d'absorption molaire et concentration de l'espèce  $v$  absorbant à la longueur d'onde d'excitation

$\varepsilon_w, C_w$  : coefficient d'absorption molaire et concentration de l'espèce  $w$  absorbant à la longueur d'onde d'émission



## Applications

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - [www.cea.fr](http://www.cea.fr)

## Analyse des espèces inorganiques

### Cas des espèces directement fluorescentes

- Lanthanides (Eu, Dy, Sm, Ce, Gd,...)
- Actinides (U, Am, Cm)

Méthode directe en reliant l'intensité de fluorescence à la concentration  $I = kC$

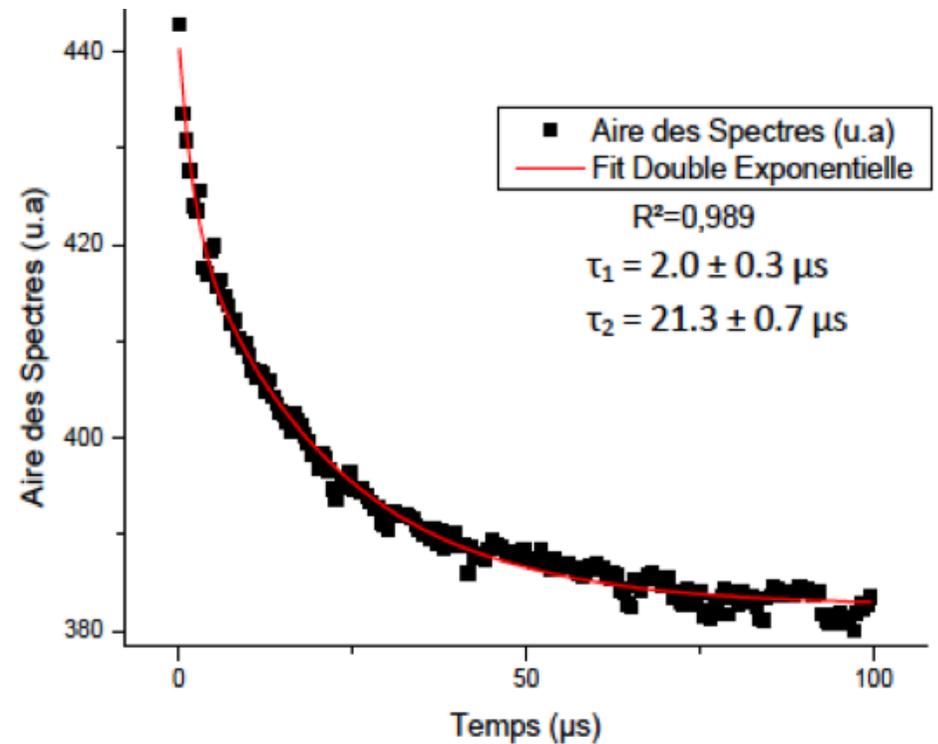
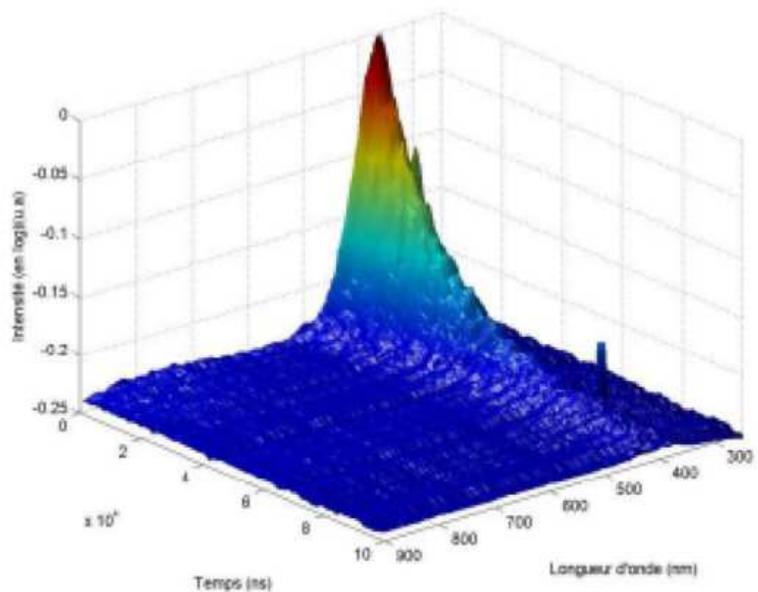
- soit par comparaison directe avec un étalon de même type

- soit par la méthode des ajouts dosés

- Grande sensibilité
- Triple sélectivité (excitation, émission, résolution temporelle)
- Rapidité

Milieu exaltant la fluorescence ↓

Elément	$\tau_0$ ( $\mu s$ )	Limite de détection (M)	Milieu
Ce(III)	0,07	$10^{-9}$	$H_2SO_4$
Sm(III)	80	$10^{-10}$	TTA
Eu(III)	900	$10^{-12}$	TTA
Gd(III)	3000	$5 \cdot 10^{-8}$	$H_2SO_4$
Tb(III)	2100	$10^{-9}$	EDTA
Dy(III)	20	$10^{-10}$	EDTA
U(VI)	200	$5 \cdot 10^{-13}$	$H_3PO_4$
Cm(III)	200	$5 \cdot 10^{-13}$	TTA
Am(III)	0,03	$5 \cdot 10^{-9}$	$K_2CO_3$



**Deux temps de vie mesurés → deux espèces différentes d'un même élément  
(environnements différents)**

Exemple : la fluorescence de  $\text{Eu}^{3+}$

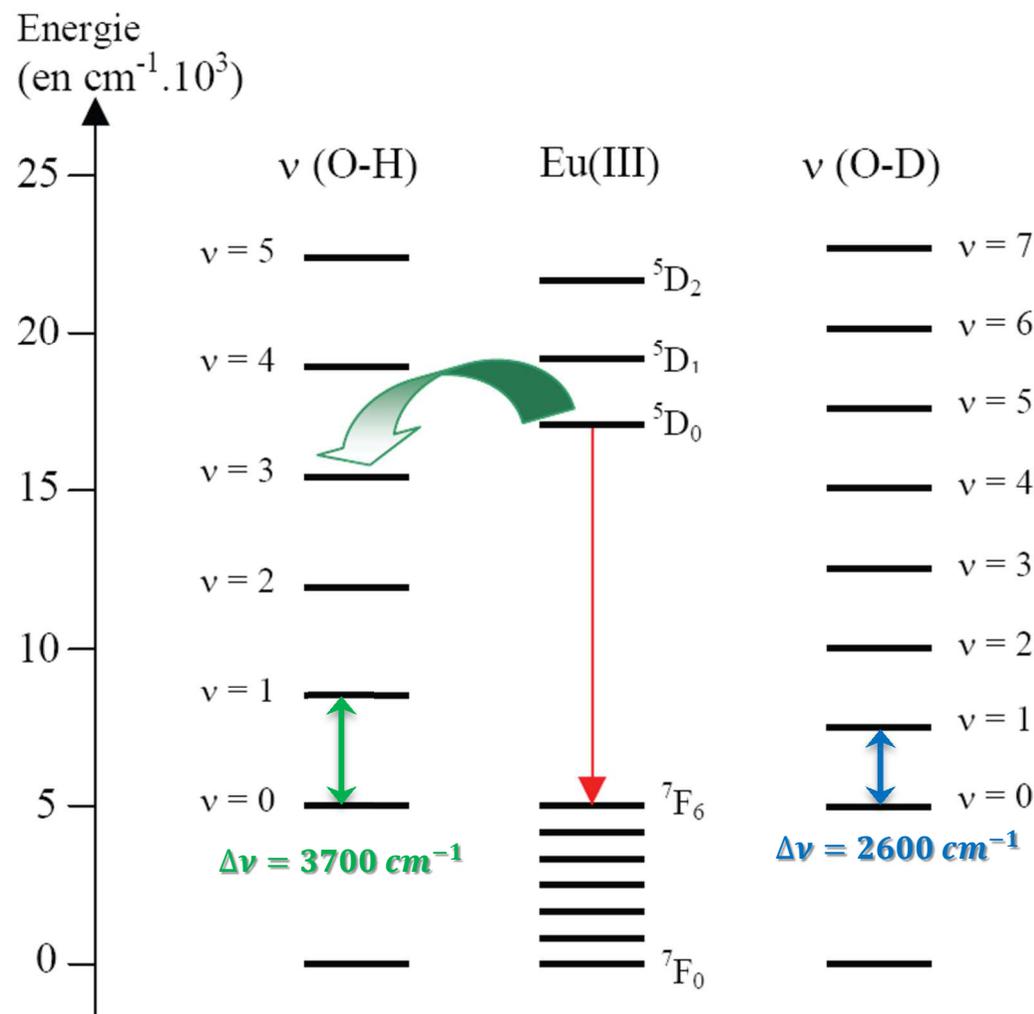
La variation du temps de vie dépend de  $n$  molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $(9 - n)$  molécules  $\text{D}_2\text{O}$

les oscillateurs O-D se montrent nettement moins efficaces que les oscillateurs O-H pour inhiber la fluorescence de  $\text{Eu}(\text{III})$  (*l'intensité et le temps de vie de fluorescence de  $\text{Eu}(\text{III})$  sont plus importants dans  $\text{D}_2\text{O}$  que dans  $\text{H}_2\text{O}$* ).

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,07}{\tau_{\text{H}_2\text{O}} (\text{ms})} - 0,62$$

Application :  $\tau_{\text{Eu},\text{H}_2\text{O}} = 113 \pm 5 \mu\text{s}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} =$$



Kimura T. et al, *Journal of Alloys and Compounds* **271** (1998) 719-722.

Quelques autres relations empiriques ( $\tau_{H_2O}$  en ms) :

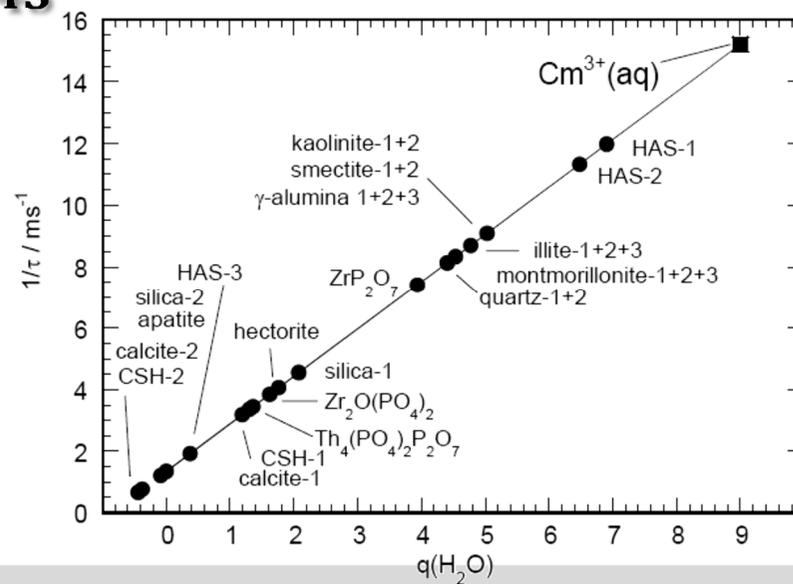
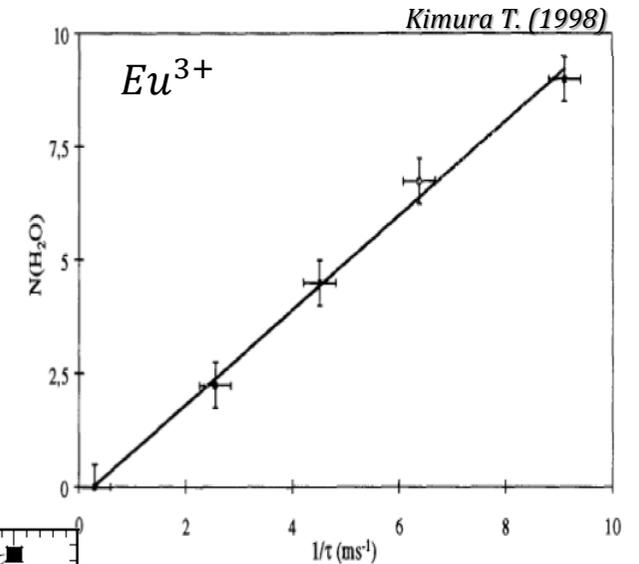
$$Eu(III): n_{H_2O} = \frac{1,046}{\tau_{H_2O}} - 0,27 \quad Eu(III): n_{H_2O} = \frac{1,05}{\tau_{H_2O}} - 0,44$$

$$Eu(III): n_{H_2O} = \frac{1,056}{\tau_{H_2O}} - 0,19$$

$$Am(III): n_{H_2O} = \frac{2,54 \cdot 10^{-4}}{\tau_{H_2O}} - 1,43$$

$$Cm(III): n_{H_2O} = \frac{0,65}{\tau_{H_2O}} - 0,88$$

$$Dy(III): n_{H_2O} = \frac{0,0211}{\tau_{H_2O}} - 0,60$$

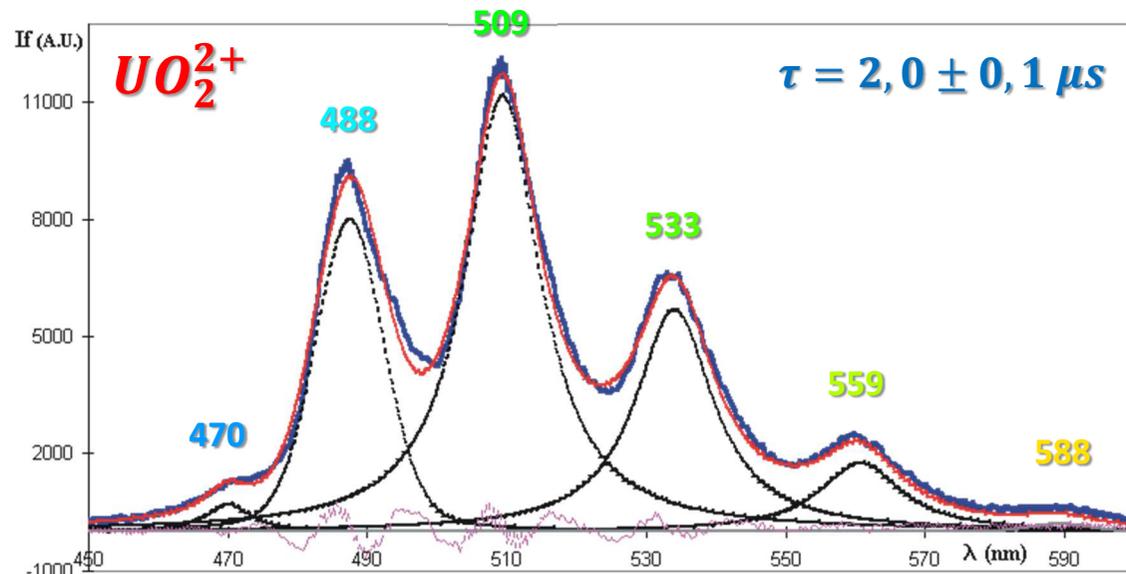


L'analyse de *spéciation* est l'activité analytique pour *identifier et quantifier une ou plusieurs espèces chimiques d'un élément présent dans un échantillon.*

## Intérêt de la spéciation ?

La forme physico-chimique d'un élément peut impacter

- sur l'aspect environnemental : **MIGRATION**
- sur l'aspect procédé : **EXTRACTION**
- sur l'aspect biologique : **TOXICITE**



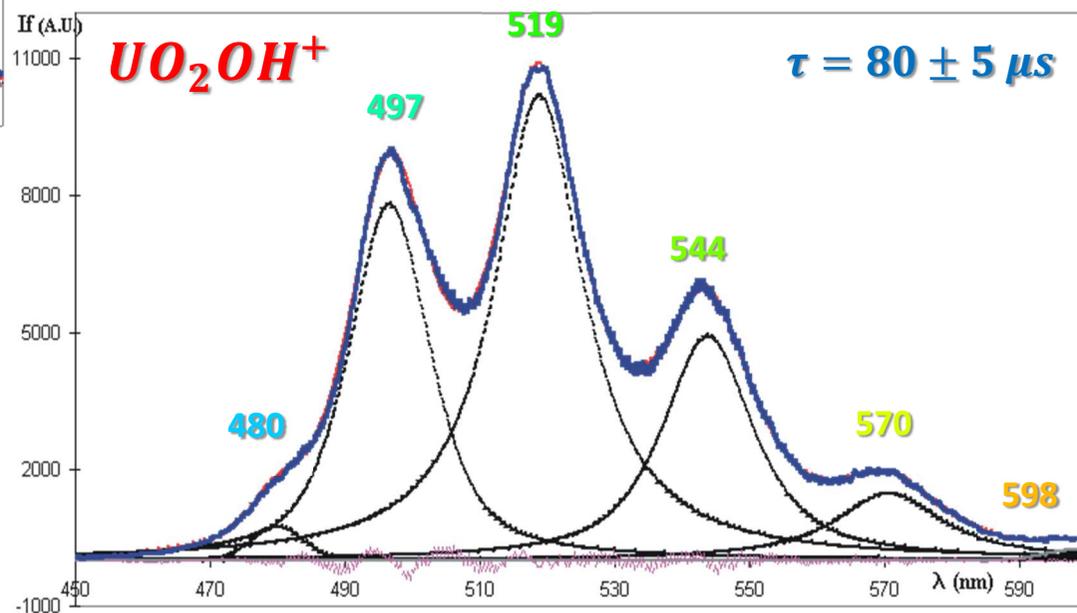
$[U] = 4.10^{-8} M, I = 0,1 M, pH = 1, \text{retard} = 0,5 \mu s, \text{ouverture} = 1 \mu s, \text{intégration} = 1 s, \text{nombre d'accumulations} = 30.$

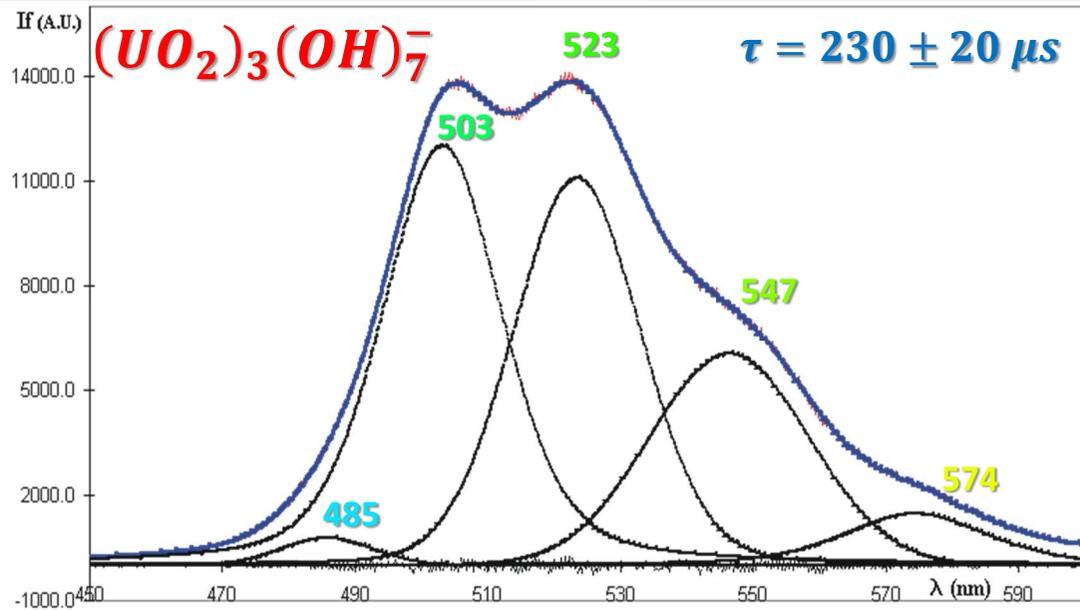
$$I(t) = I_0 e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} \quad I(\lambda) =$$

$$I(\lambda) = I_0 \times$$

Quelle proportion de  $UO_2^{2+}$  reste dans ce spectre ?

$[U] = 4.10^{-8} M, I = 0,1 M, pH = 4, \text{retard} = 10 \mu s, \text{ouverture} = 100 \mu s, \text{intégration} = 1 s, \text{nombre d'accumulations} = 30.$



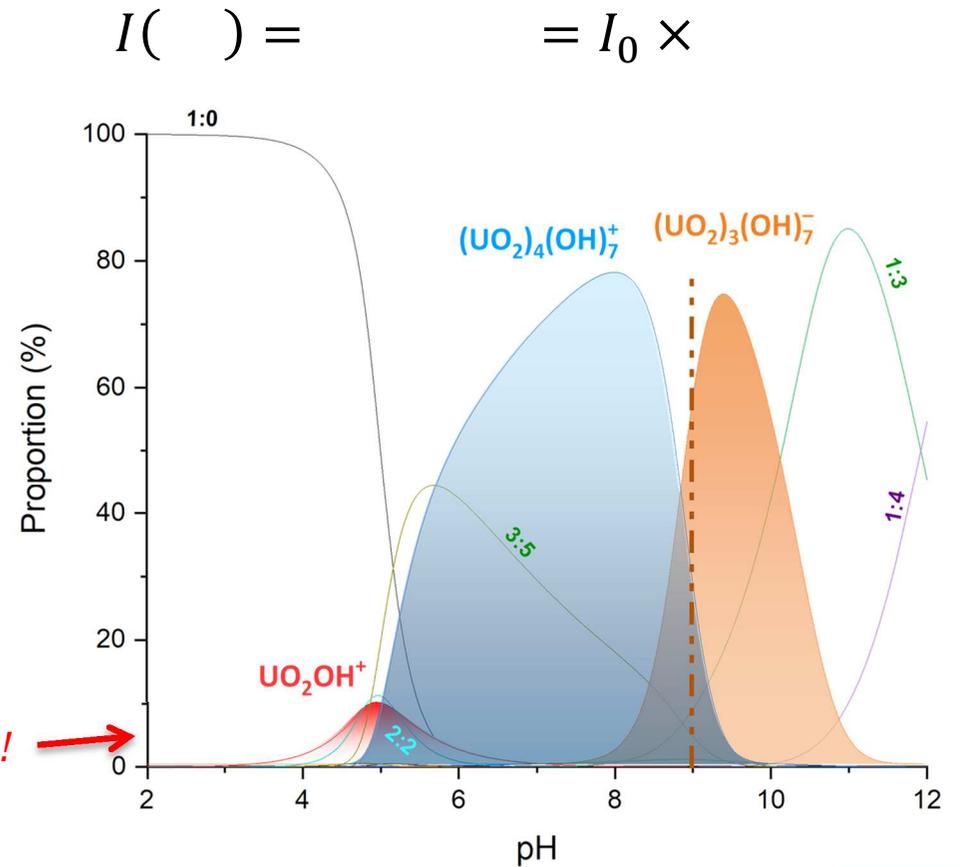


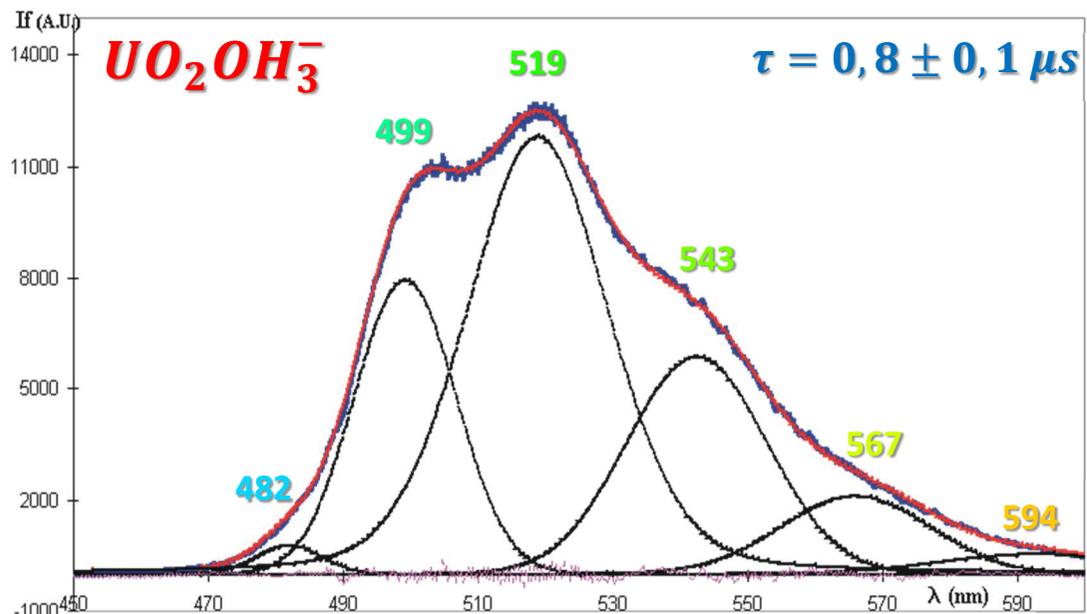
$[U] = 4 \cdot 10^{-5} M$ ,  $I = 0,1 M$ ,  $pH = 8,9$ , retard =  $250 \mu s$ , ouverture =  $250 \mu s$ , intégration =  $5 s$ , nombre d'accumulations = 30.

Déplacement de +15 nm des raies par rapport à  $UO_2^{2+}$

*En fait le complexe 1:1 ne gêne pas !*

Quelle proportion de  $UO_2OH^+$  ( $\tau = 80 \mu s$ ) reste dans le spectre du complexe 3:7 ?

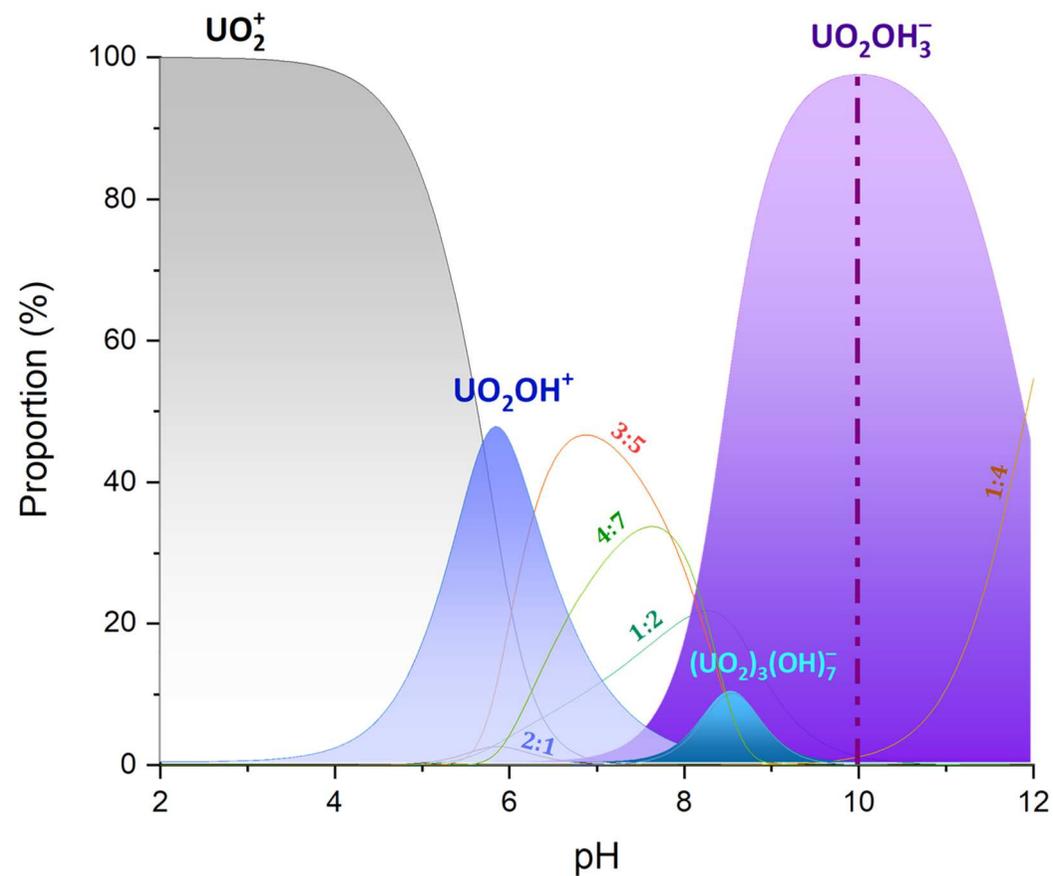


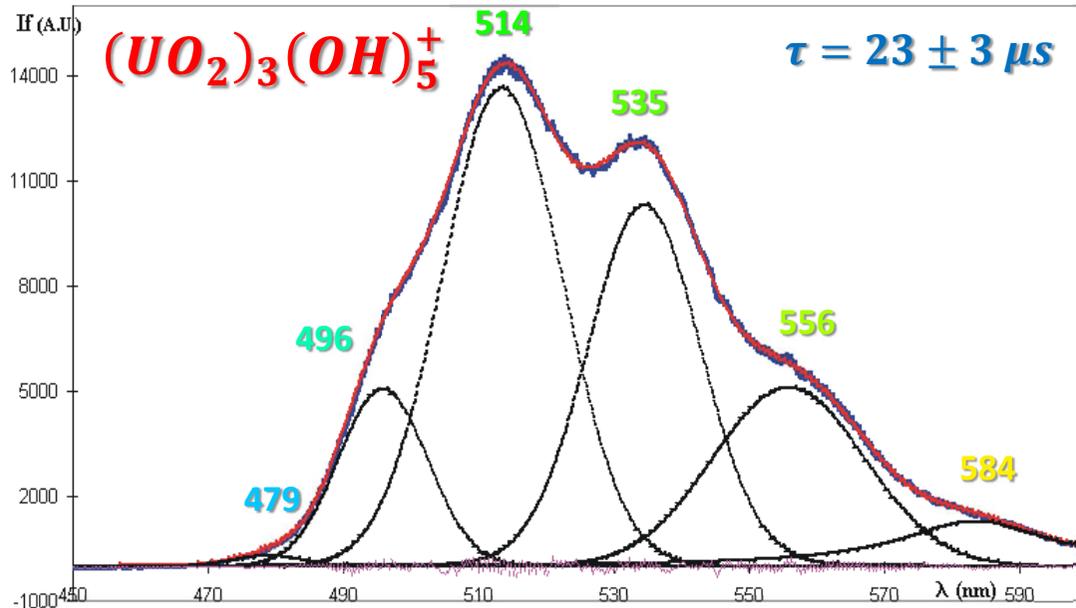


$[U] = 4 \cdot 10^{-7} M$ ,  $I = 0,1 M$ ,  $pH = 10$ , retard =  $1,5 \mu s$ , ouverture =  $0,7 \mu s$ , intégration =  $5 s$ , nombre d'accumulations = 30.

Déplacement de +10 nm des raies par rapport à  $UO_2^{2+}$

Pollution par  $UO_2^{2+}$  ( $\tau = 2 \mu s$ ) ou non ?

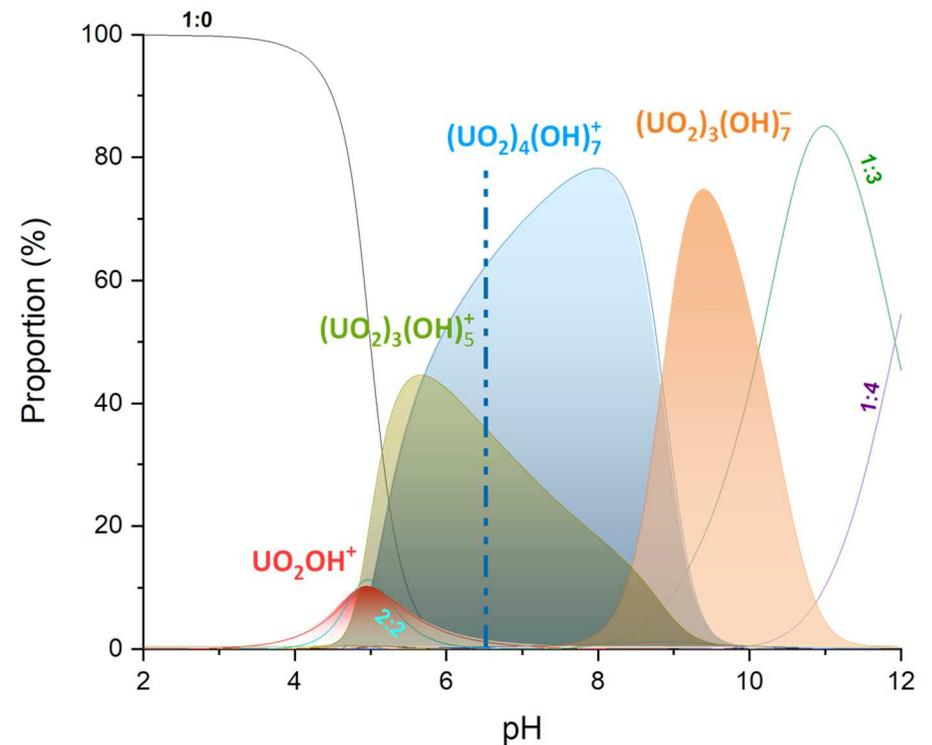




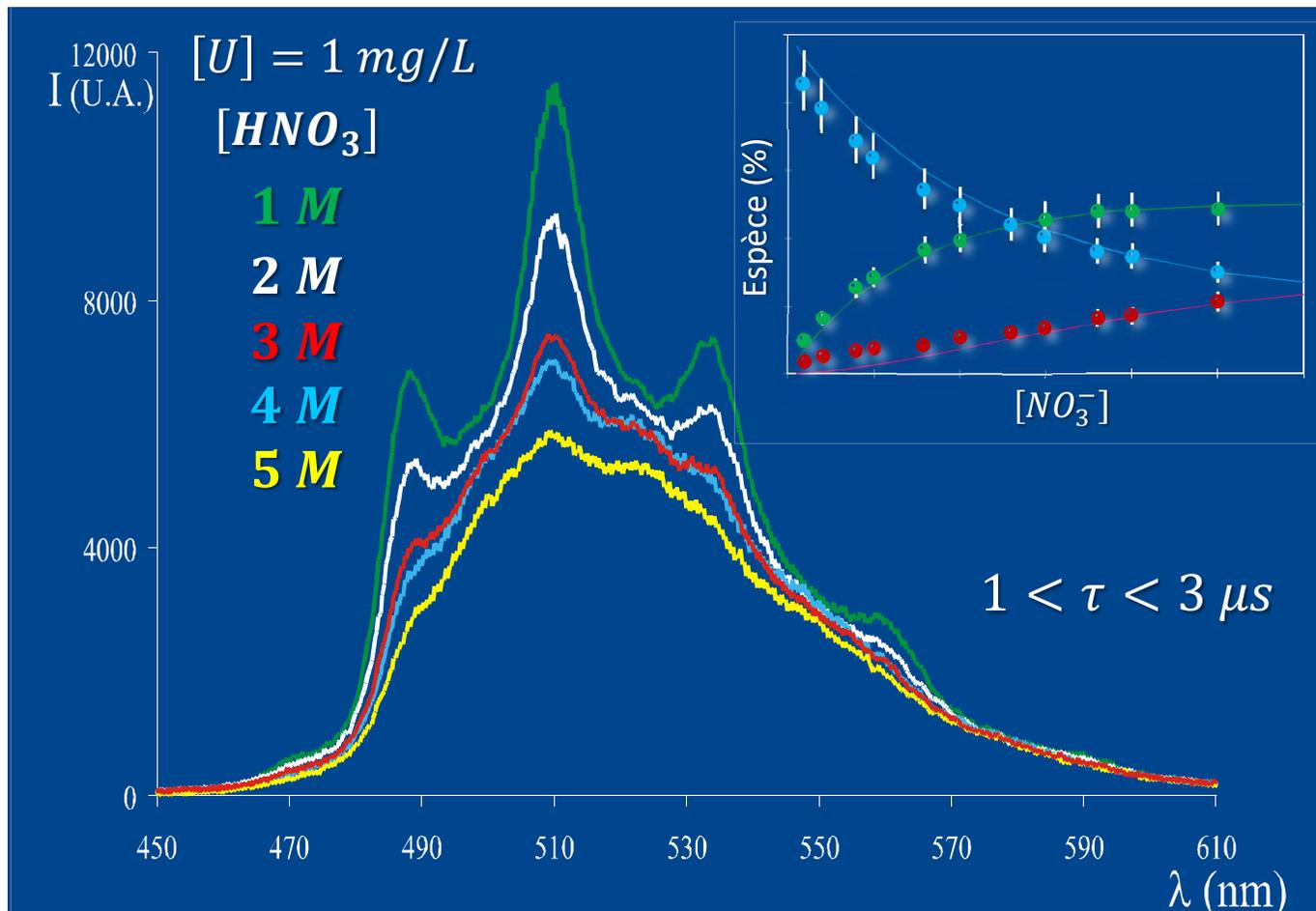
$[U] = 4 \cdot 10^{-5} M$ ,  $I = 0,1 M$ ,  $pH = 6,6$ , retard =  $10 \mu s$ , ouverture =  $80 \mu s$ , intégration =  $1 s$ , nombre d'accumulations = 30.

Déplacement de +8 à -3 nm des raies par rapport à  $UO_2^{2+}$

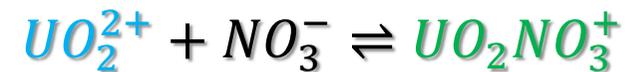
En 1998, le complexe 4:7 n'était pas bien défini thermodynamiquement. Aujourd'hui, on peut dire que c'est soit le complexe 4:7 qui a été détecté, soit un mélange des complexes 3:5 & 4:7



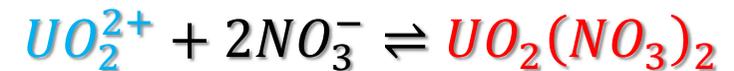
## Hypothèse : déplacement bathochrome



Trait continu : données thermodynamiques OCDE

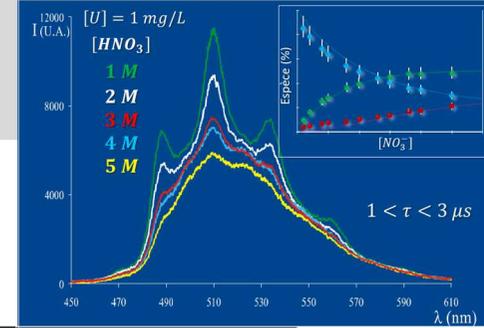
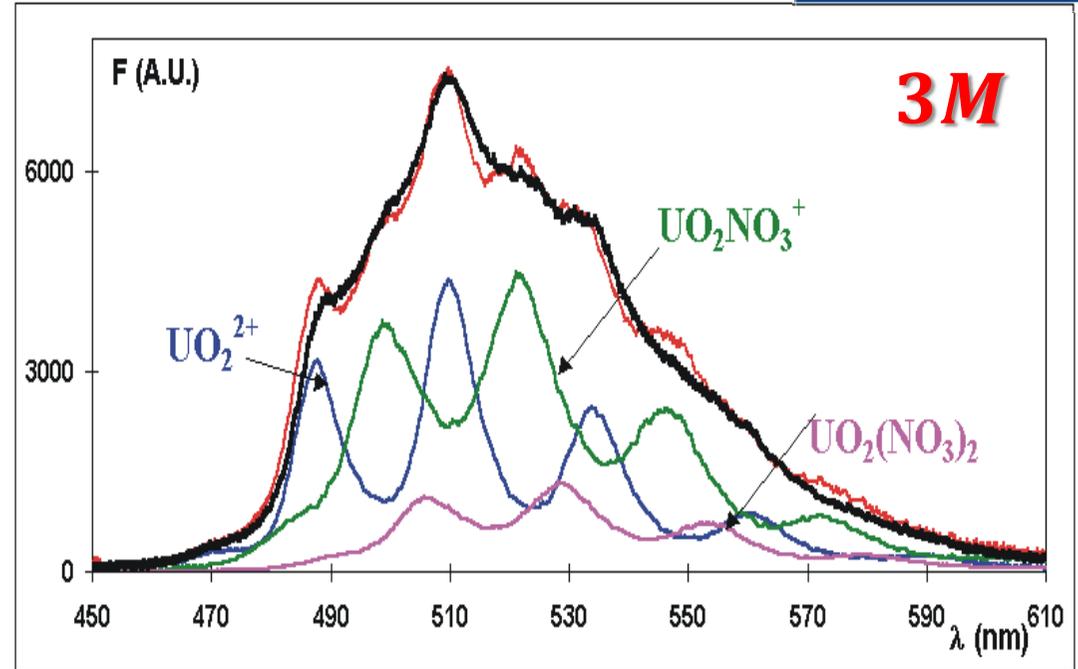
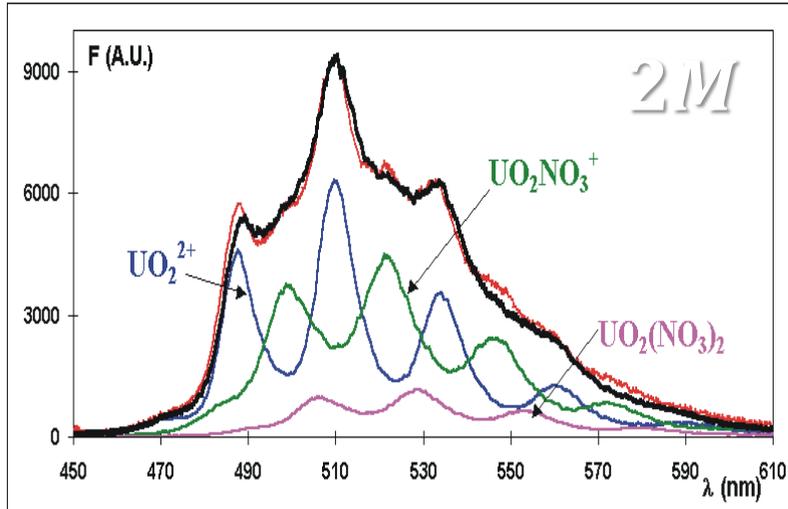
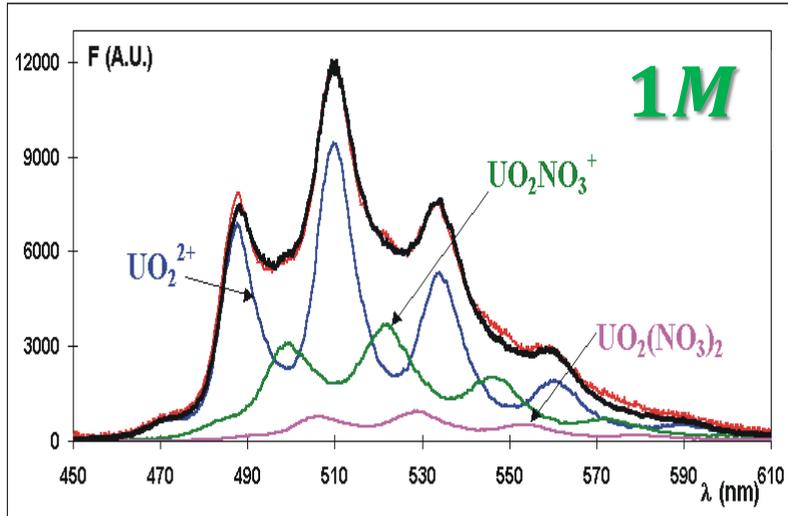


$$\log \beta_1 = -0,47$$

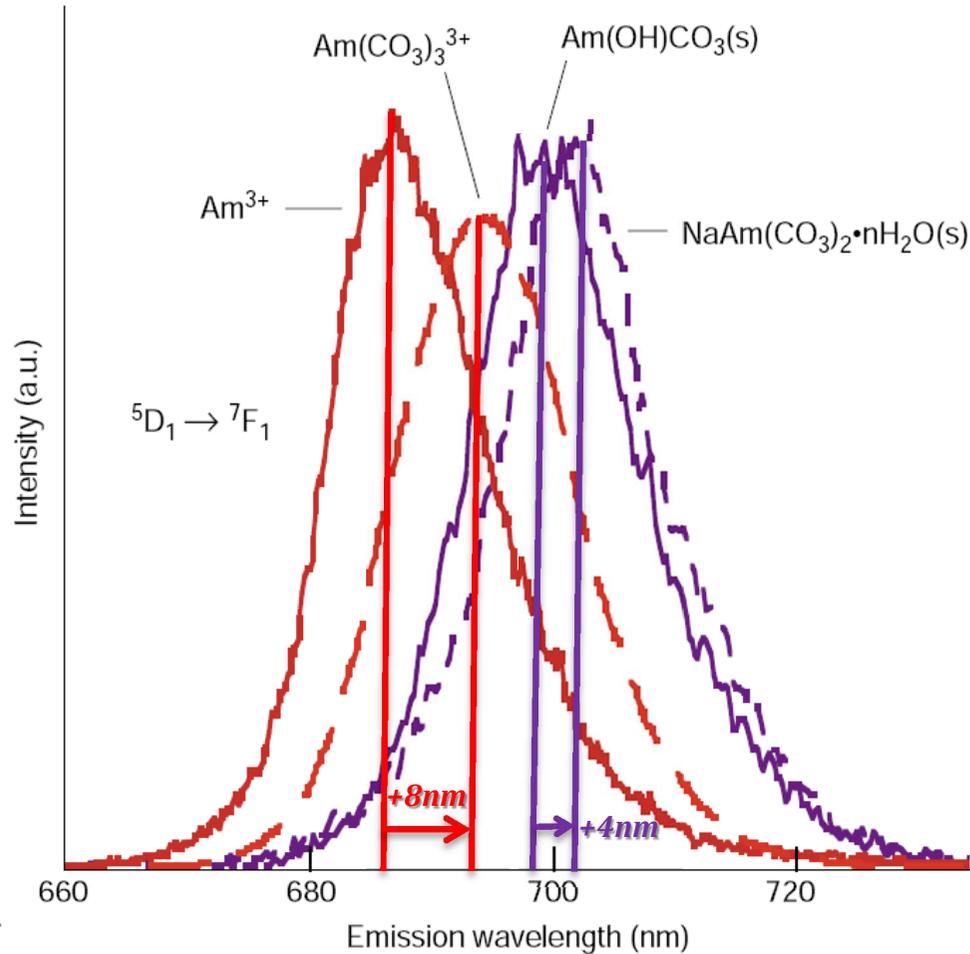


$$\log \beta_2 = -1,43$$

Couston L. et al, *Appl. Spectroscopy*, 49(3) (1995) 349-353.



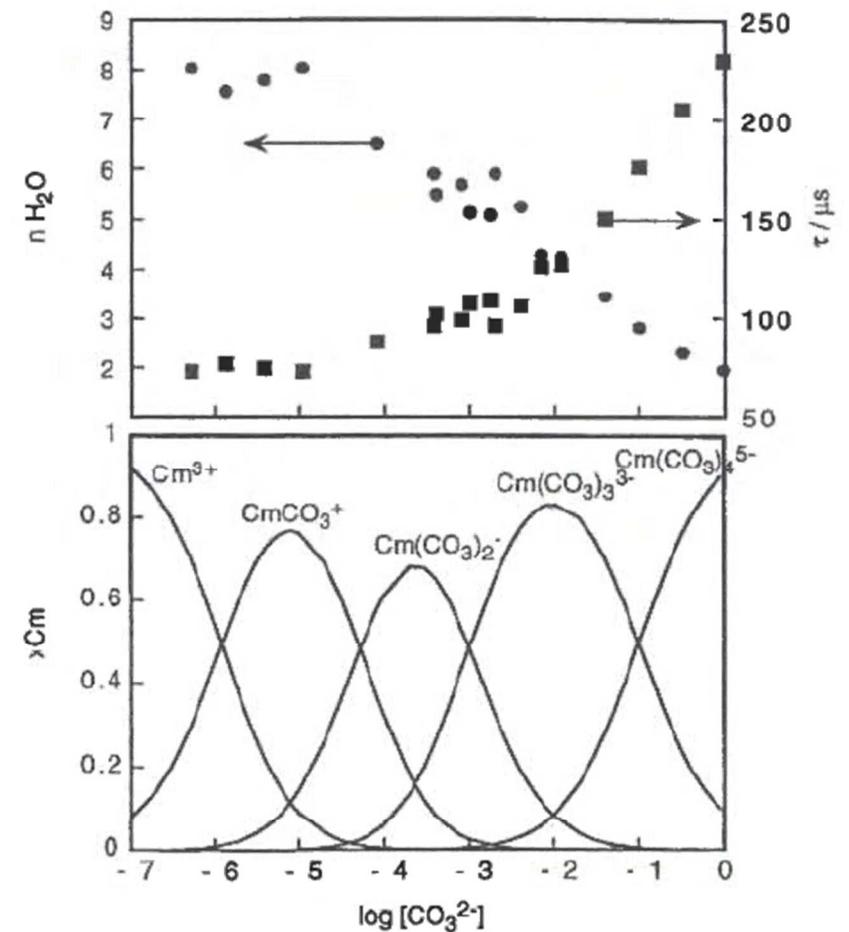
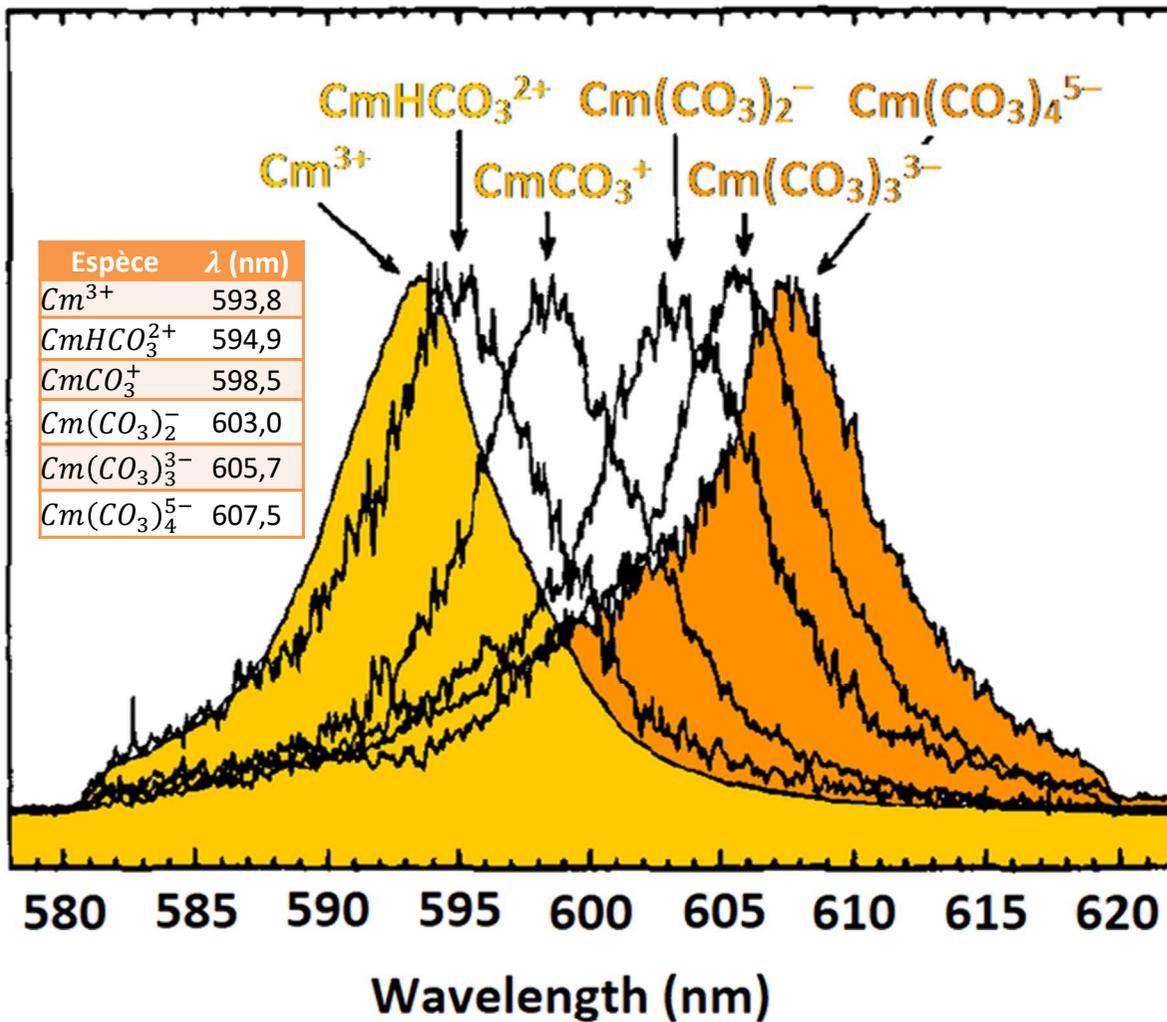
$$I(\lambda) = \alpha \Phi^{UO_2}(\lambda) + \sum_i \alpha^i \Phi^{UO_2}(\lambda + \alpha^i \lambda)$$

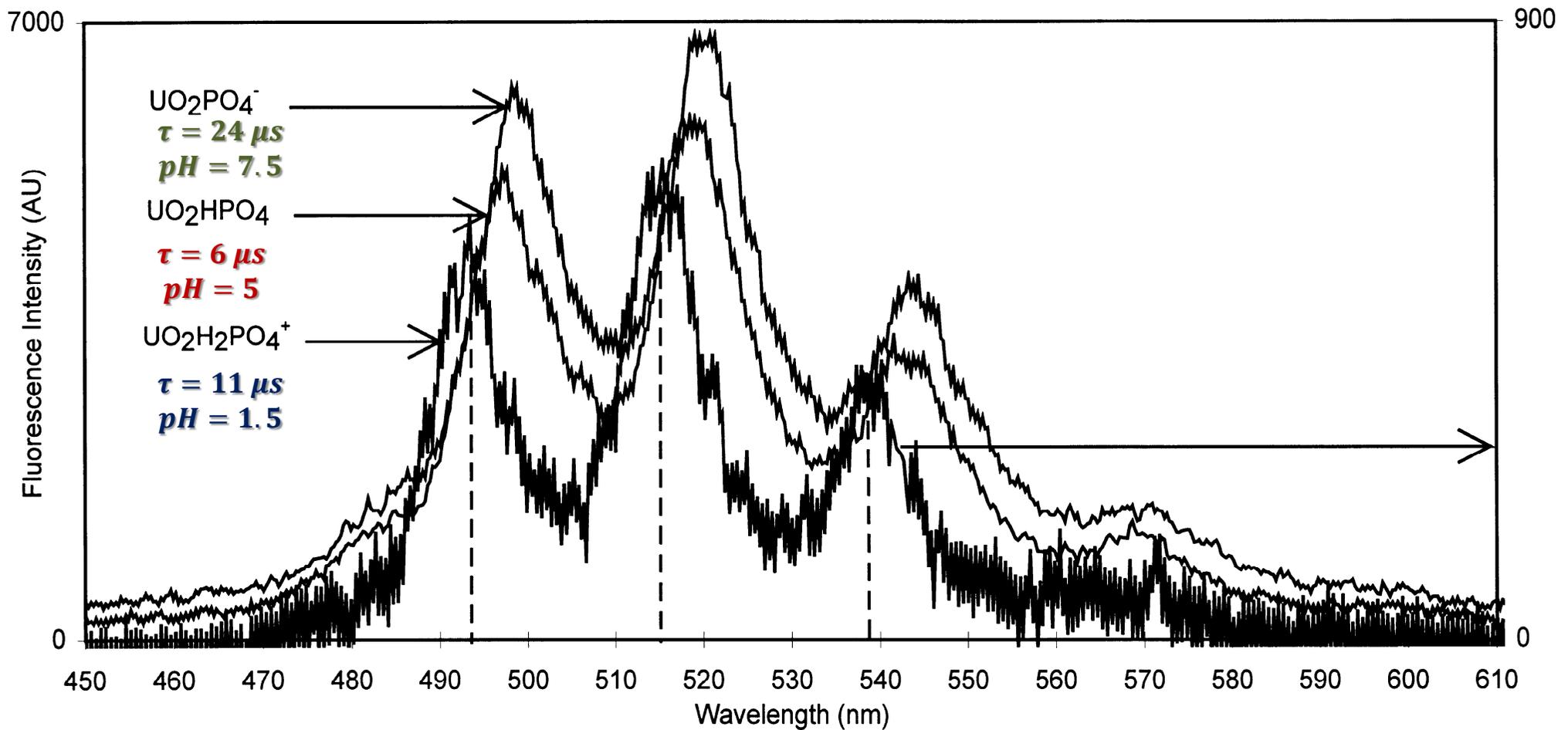


Le **déplacement bathochrome\*** est une modification de la position de la bande spectrale d'une molécule vers les plus grandes longueurs d'onde (*la forme du spectre n'est pas changée*) dû au solvant ou en raison de la présence de substituants chimiques.

Espèce	$\lambda$ (nm)	$\tau$ (ns)	$n_{H_2O}$ ( $\pm 0,5$ )
$Am^{3+}$	685	20,4	11,1
$Am(CO_3)_3^{3-}$	693	34,5	6,0
$Am(OH)CO_{3(s)}$	698	—	—
$NaAm(CO_3)_2(s)$	702	—	—

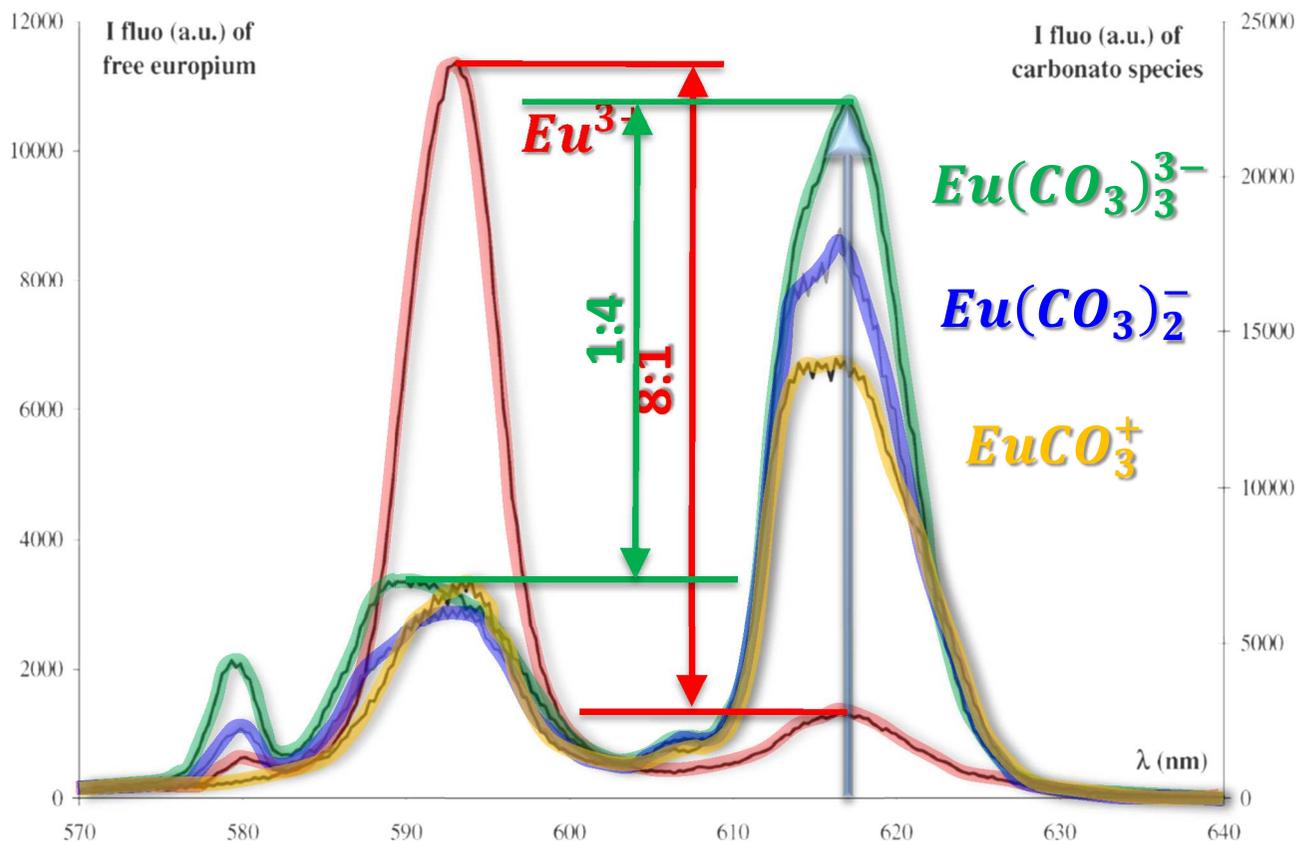
\* Appelé improprement « red shift » car il n'est pas question d'effet Doppler ici.



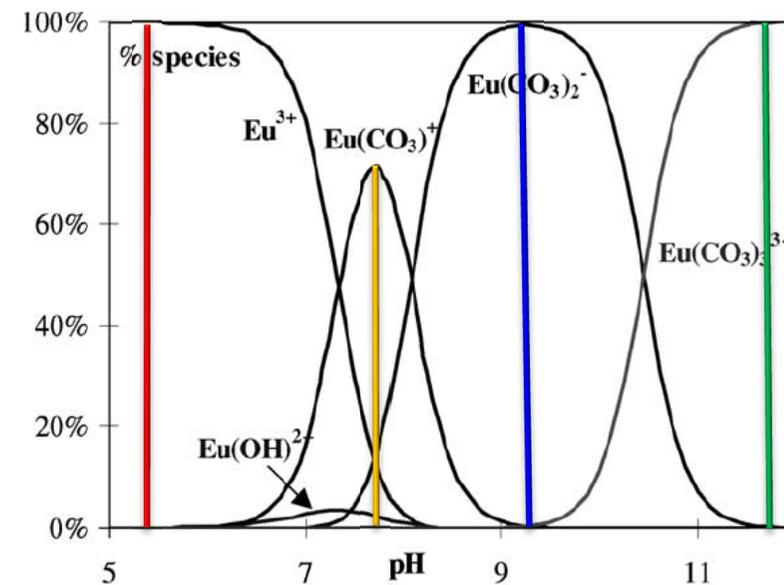


Gate delay,  $0.5 \mu\text{s}$ ; gate length,  $20 \mu\text{s}$  (10 and  $20 \mu\text{s}$  for  $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ ). Integration time, 10 s.

Scapolan S. et al, *J. Alloys Compd.* 271-273 (1998) 106-111.

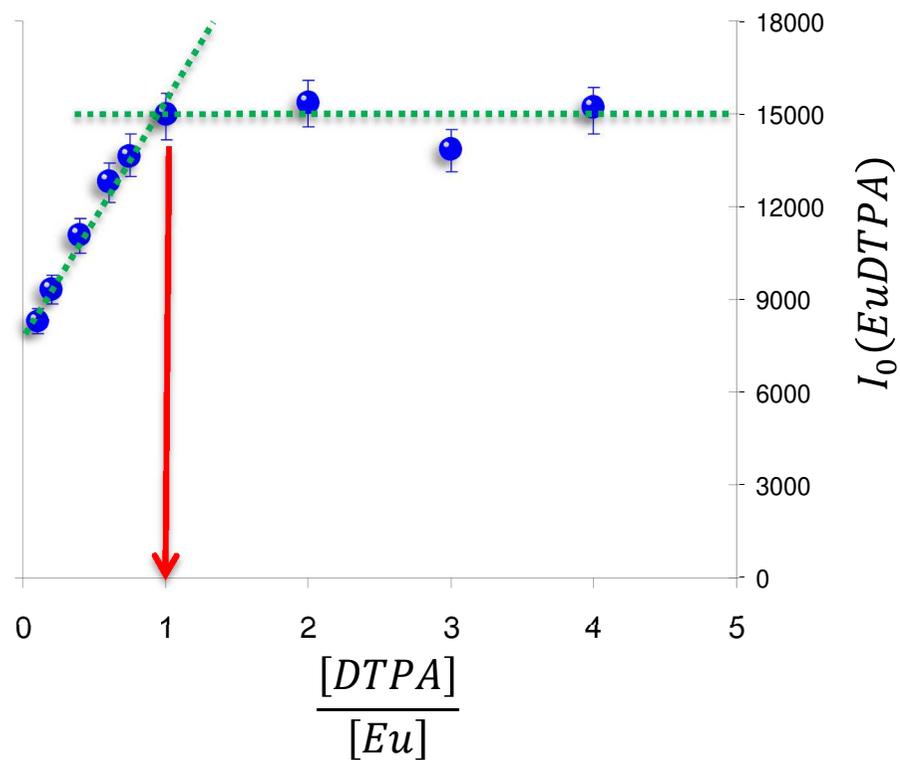
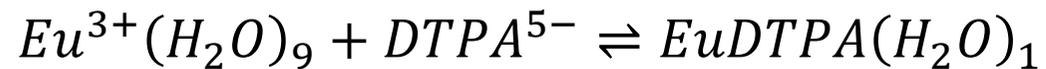


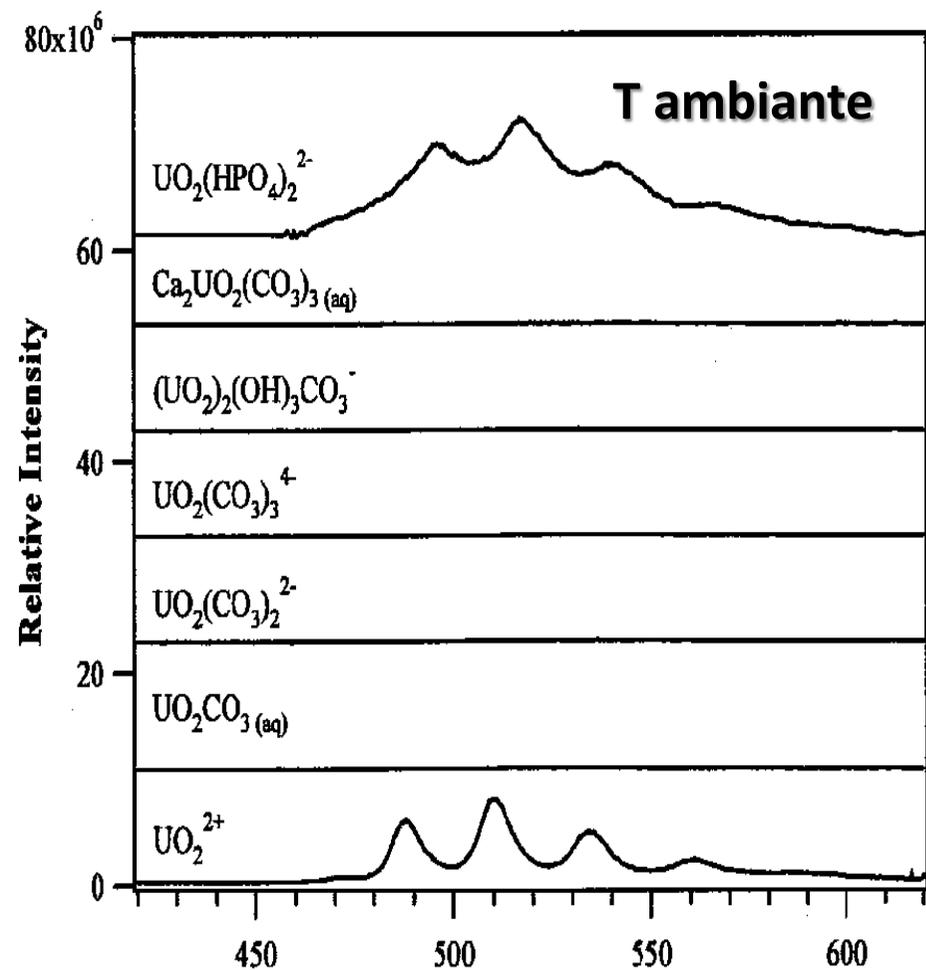
Espèce	Rapport	$I_{rel}(593)$	$I_{rel}(618)$	$\tau$ ( $\mu$ s) ( $\pm 10\%$ )	$n_{H_2O}$ ( $\pm 0,5$ )
$Eu^{3+}$	8:1	1	0,12	110	9
$EuCO_3^+$	1:2	70	140	180	5
$Eu(CO_3)_2^-$	1:3	200	600	290	3
$Eu(CO_3)_3^{3-}$	1:4	350	1100	440	2



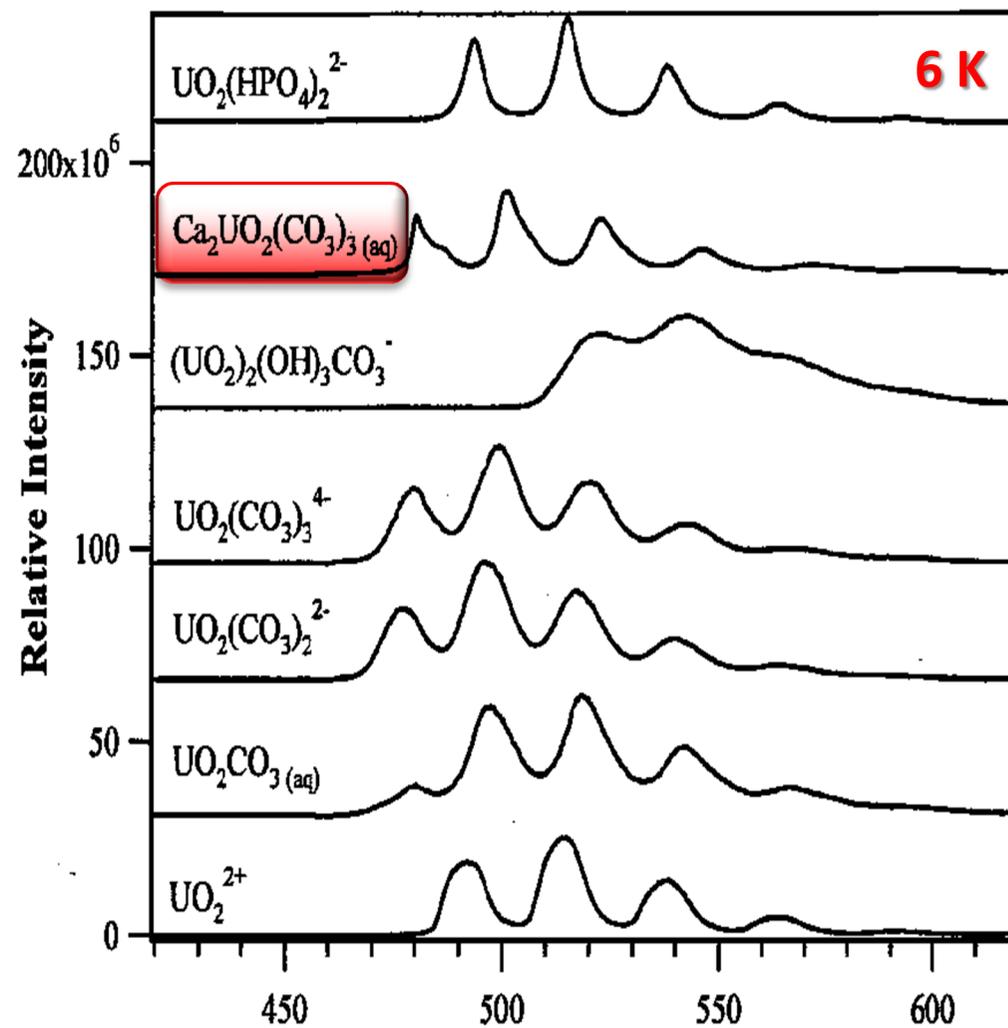
Plancke G. et al, *Anal. Chim. Acta* 478 (2003) 11-22.

Exemple : complexation de l'euprium par l'acide diéthylènediaminepentaacétique





## Détection des espèces mixtes



Etude de la complexation de  $Eu^{3+}$  par un ligand polyazoté cyclique (2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine)

$$I_{590} \propto x \cdot [Eu]_{libre} + \sum_i x \cdot [EuL_i]$$

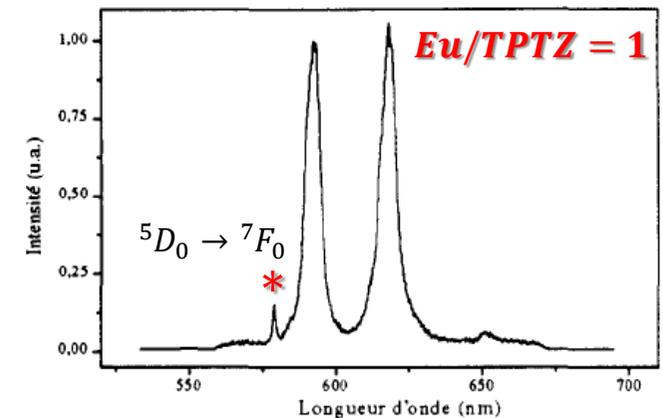
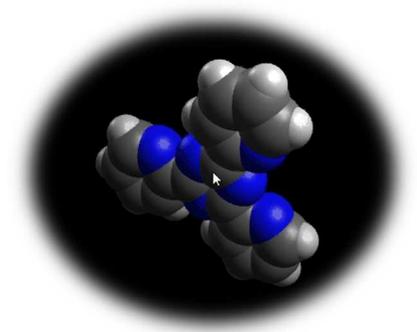
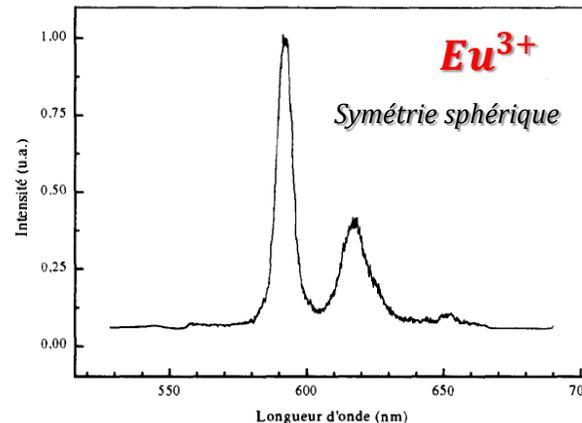
$$I_{616} \propto y \cdot [Eu]_{libre} + \sum_i y \cdot T \cdot [EuL_i]$$

$x, y$  : contribution à la fluorescence pour les bandes à 590 et 616 nm.

$[EuL_i]$  : concentration de chaque complexe métallique formé.

$T$  : contribution hypersensible ( $> 1$ ).

$$R = \frac{I_{590}}{I_{616}} = \frac{x \cdot [Eu]_{libre} + \sum_i x \cdot [EuL_i]}{y \cdot [Eu]_{libre} + \sum_i y \cdot T \cdot [EuL_i]}$$

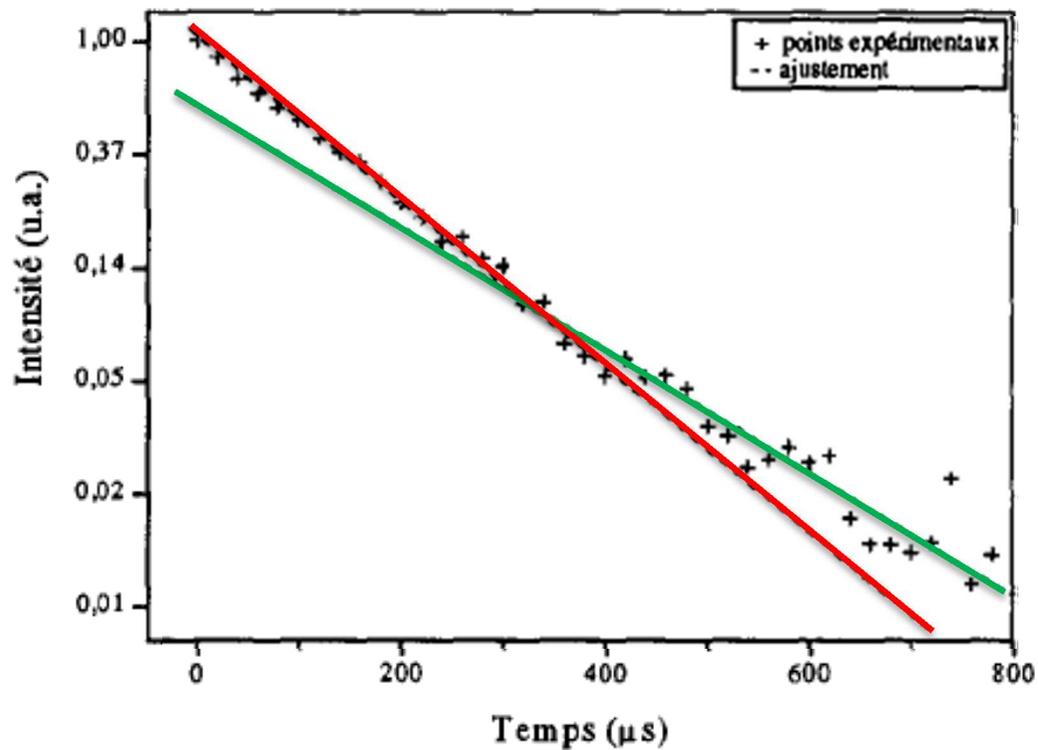


\* Symétrie brisée → symétrie plus basse

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Cas } [Eu] \gg [L] \quad \lim_{\frac{[Eu]_0 \rightarrow \infty}{[L]_0}} R = r_\infty = \frac{x}{y} \\
 \text{Cas } [Eu] \ll [L] \quad \lim_{\frac{[Eu]_0 \rightarrow 0}{[L]_0}} R = r_0 = \frac{x}{y \cdot T}
 \end{array} \right\} R = \frac{I_{590}}{I_{616}} = \frac{r_\infty \cdot [Eu]_{libre} + r_\infty \sum_i [EuL_i]}{[Eu]_{libre} + \frac{r_\infty}{r_0} \sum_i [EuL_i]}$$

Conservation de la masse

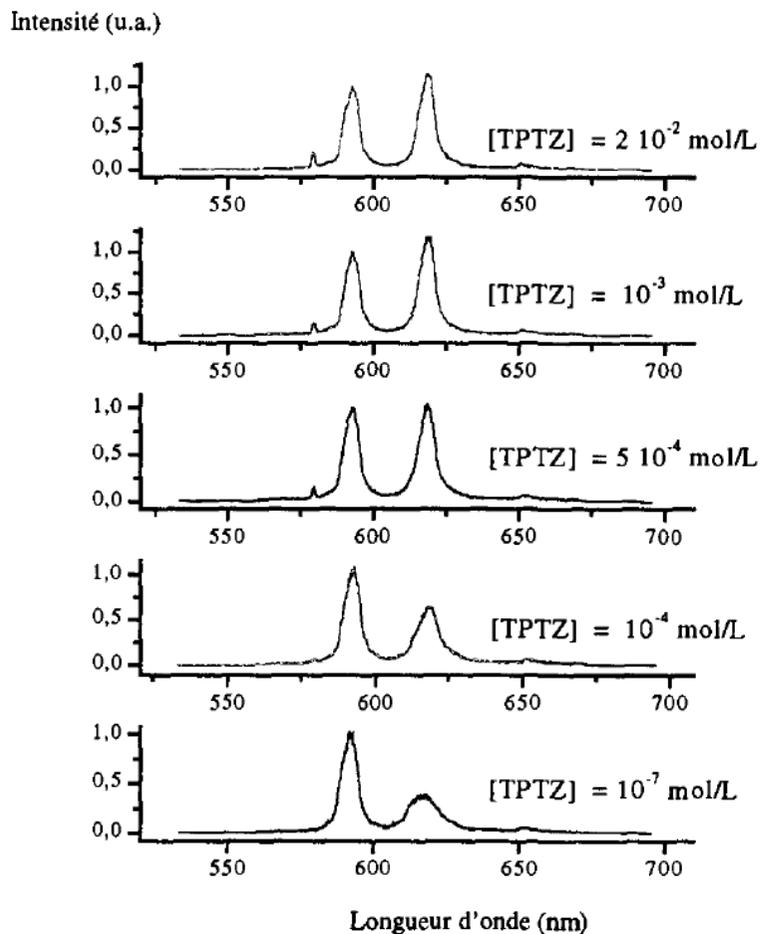
$$C_{Eu} = [Eu]_{libre} + \sum_i [EuL_i] \quad \rightarrow \quad [Eu]_{libre} = \frac{C_{Eu} \cdot r_\infty \cdot (r_0 - R)}{R \cdot (r_0 - r_\infty)}$$



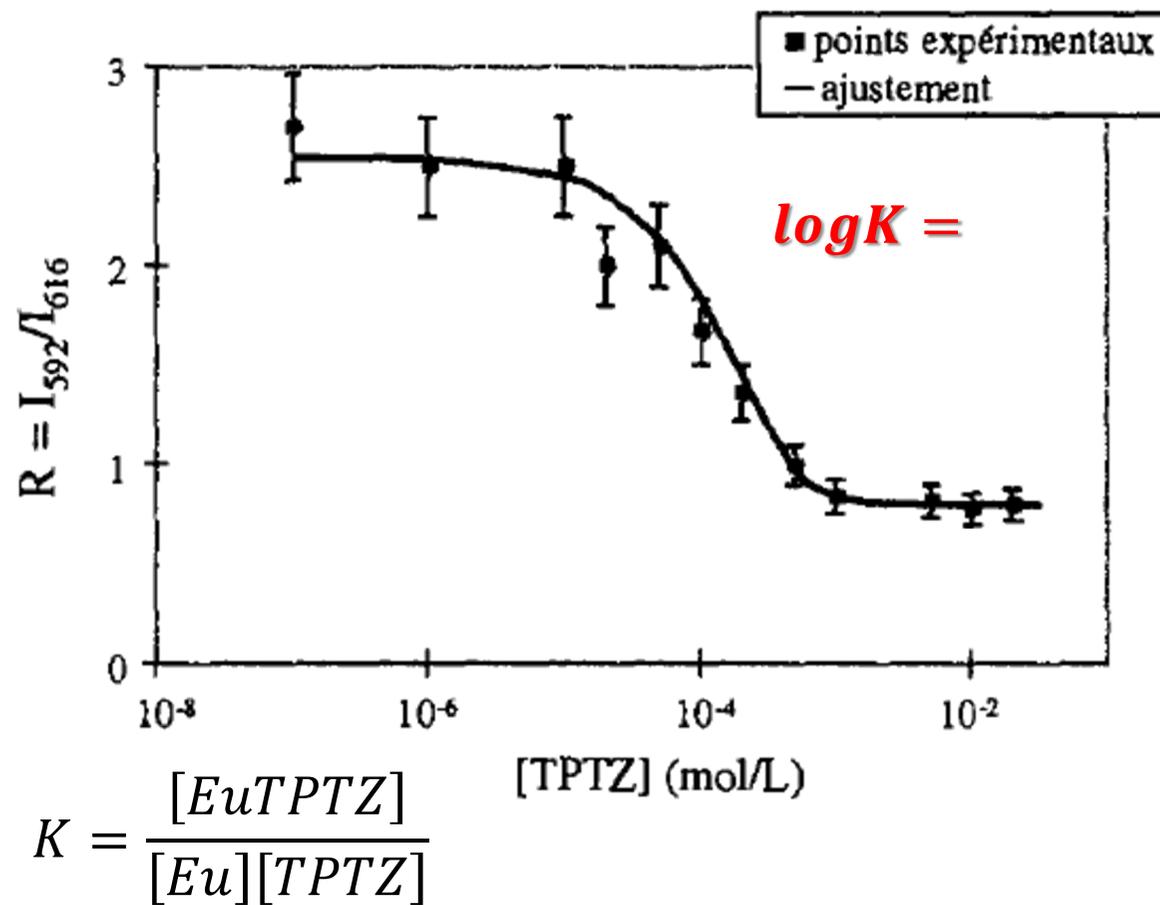
2 temps de vie → 2 espèces

$$\tau_{Eu} = 118 \mu s \quad n_{H_2O} = 8,6$$

$$\tau_{EuTPTZ} = 177 \mu s \quad n_{H_2O} = 5,6$$



$[Eu^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4}$  M, délai 0,5  $\mu$ s, pH 4, milieu  $NaClO_4$ ,  
MeOH/ $H_2O$  50/50% vol.



Condition particulière  $\frac{[EuTPTZ]}{[Eu]} = 1 \rightarrow K = \frac{1}{[TPTZ]}$



**Merci de votre attention**



*Porte-clé contenant du tritium + photophore (AliExpress)*

$$\begin{aligned}
z &= \frac{y''}{y} = \frac{\Delta}{f_1} \cdot \frac{l}{f_2} = z_1 z_2 < 0 & \Delta t &= \frac{\Delta t'}{\sqrt{1-v^2/c^2}} & \mu &= \frac{t_2 z'}{t_1 z} = \frac{d}{V_1(1+\beta \Delta t)} & T &= \frac{4n_1 n_2}{(n_2+n_1)^2} & pV &= nRT \\
k &= \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} & z &= z_{ob} \cdot \gamma_{ok} = \frac{\Delta}{f_1} \frac{d}{f_2} & p &= \frac{E}{c} = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda} & f_0 &= \frac{1}{2\pi \kappa L} & m_0 &= N \cdot m_0 = \frac{Q}{ve} \frac{M_m}{N_A} & \lambda &= \frac{h}{\sqrt{2eU_m e}} \\
v_k &= \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3kTN_A}{M_m}} = \sqrt{\frac{3R_m T}{M_m \cdot 10^{-3}}} & \rho &= \frac{F}{\Delta S} = \frac{m \Delta v}{\Delta S \Delta t} & U_{ef} &= \frac{U_m}{\sqrt{2}} & h &= \frac{1}{2} g t^2 & N_A &= \frac{M_r \cdot 10^{-3} \text{H}_\lambda}{M_A} & \frac{\Delta M_e}{\Delta \lambda} & \\
I_m^2 &= U_m^2 \left[ \frac{1}{R^2} + \left( \frac{1}{X_C} - \frac{1}{X_L} \right)^2 \right] & \Delta \Psi &= \frac{2\pi \Delta x}{\lambda} = \frac{2\pi r d \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi r d y}{\lambda} & \vec{F}_m &= \vec{B} I L = \mu I_1 I_2 \frac{l}{2\pi d} & & & & & & \\
R &= R_0 \sqrt{A} & W &= F \cdot s \cdot \cos \alpha & \oint \vec{D} \cdot d\vec{S} &= Q^* & X_L &= \frac{U_m}{I_m} = \omega L = 2\pi f L & R &= \rho \frac{l}{S} & M &= \vec{F} d \cos \alpha \\
M_0 &= \frac{4\pi^2 r^3}{3} & E_k &= \frac{h^2}{8mL^2} & h^2 & & \beta &= \frac{\Delta I_c}{S} & \vec{B} &= \mu_0 \frac{NI}{l} & U &= \frac{W_{AB}}{Q} = \frac{|E_{PA} - E_{PB}|}{Q} = |V_A - V_B| & f_0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{L}} \\
F_d &= M_i \frac{v^2}{r} = M_i \frac{4\pi^2 r}{T^2} & E &= mc^2 & \frac{\Delta I_B}{2} \frac{tg \theta_B}{B} &= \frac{m_2}{m_1} = m_{21} & \vec{H} &= \oint \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \cdot d\vec{S} & & & L &= 10 \log \frac{I}{I_0} \\
v_k &= \sqrt{\kappa \frac{M_2}{R_2}} & F_x &= \frac{1}{2} C_x \rho S v^2 & E &= mc^2 & \oint \vec{H} \cdot d\vec{l} &= \oint (\vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}) \cdot d\vec{S} & & & & & \\
F_v &= \int \frac{F_n}{R} & 1pc &= \frac{1AU}{r} & E &= \frac{E_c}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} \sin(\omega t + \phi) dy & c(s) & & & & & & \\
u &= U_m \sin \omega(t-L) = U_m \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) & E_k &= \frac{1}{2} m v^2 & \lambda &= \frac{h m_0}{T} & F_g &= \frac{M_0 M_2}{r^2} & v &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \\
\int \vec{E} \cdot d\vec{l} &= - \int \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S} & S &= \frac{1}{A} \frac{dW}{dt} & \vec{P} &= \iint \vec{D} \cdot d\vec{S} = AD \left( \frac{E_\epsilon}{E_0} \right) = \frac{2 \cos \theta_1^i \cos \theta_2^t}{\cos(\theta_1^i - \theta_2^t) \sin(\theta_1^i + \theta_2^t)} \\
\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} &= \mu \iint \vec{J} \cdot d\vec{S} & \nabla \times \left( \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} (\text{rot } \vec{B}) = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{\mu_0 \cdot \mu_r}{(m-1)(\mu_0 - \mu_r)}
\end{aligned}$$

## Annexes

Exercice – déterminer tous les micro-états d'un ion libre de configuration  $p^2$ 

$m_l =$	$m_s = +1/2$			$m_s = -1/2$			$M_L$	$M_S$
	+1	0	-1	+1	0	-1		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								

Nombre d'électrons à placer :  $N =$   
 Moment orbital d'une couche  $p$  :  $l =$

Nombre total de micro-états ?

$$\binom{\quad}{\quad} = - \quad \binom{\quad}{\quad} =$$

Procédure pour  $N > 1$

1. Ecrire tous les  $\mu$ -états,
2. Calculer les  $M_L$  et  $M_S$  pour chaque  $\mu$ -état,
3. Reconnaître les ensembles de  $\mu$ -états pour  $L$  et  $S$  donnés, avec :
  - $-L \leq M_L \leq +L$
  - $-S \leq M_S \leq +S$

$M_L \setminus M_S$	+1	0	-1
+2		1	
+1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2		1	

Rappel :  $-L \leq M_L \leq +L$

$M_L \setminus M_S$	+1	0	-1
+2		1	
+1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2		1	

Terme spectroscopique pour  $L = 2$  ?

$$S = \quad \rightarrow \quad 2S+1\Gamma =$$

Combien de  $\mu$ -états ?

il n'y a aucune raison que le moment cinétique orbital de cet état soit orienté uniquement dans l'axe choisi pour faire la mesure. Le terme spectroscopique  $^1D$  se décline donc également avec des valeurs de  $m_L$  égales à 2, 1, 0, -1, -2, ce qui nous fait      micro-états en tout.

D'abord, on enlève les 5  $\mu$ -états pour  $L = 2$  du tableau, soit 10  $\mu$ -états restants.

$M_L \setminus M_S$	+1	0	-1
+2			
+1	1	1	1
0	1	2	1
-1	1	1	1
-2			

Terme spectroscopique pour  $L = 1$  ?

$$S = \quad \rightarrow \quad 2S+1\Gamma =$$

Combien de  $\mu$ -états ?

Si on applique le même raisonnement que précédemment, il est clair qu'un état ( $L = 1, S = 1$ ) peut apparaître sous la forme de plusieurs micro-états avec  $m_L$  prenant toutes les valeurs entières possibles entre  $-1$  et  $+1$  et  $m_S$  toutes les valeurs entières entre  $-1$  et  $+1$ . Ceci nous fait      micro-états en tout.

D'abord, on enlève les 9  $\mu$ -états pour  $L = 1$  du tableau, soit 1  $\mu$ -état restant.

$M_L \setminus M_S$	+1	0	-1
+2			
+1			
0		1	
-1			
-2			

Terme spectroscopique pour  $L = 0$  ?

$$S = \quad \rightarrow \quad 2S+1 \Gamma =$$

Combien de  $\mu$ -états ?

Ceci nous fait    micro-état restant.



Règle empirique de Hund :

- Plus grande multiplicité de spin
- Si plusieurs termes de même multiplicité : plus grande dégénérescence orbitale

Exemple : configuration  $p^2$

3 termes spectroscopiques :  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1S$

$$S_{max} = \quad \rightarrow 2S + 1 =$$

$$L_{max} = \quad \rightarrow$$

Terme fondamental :



Energie des niveaux par rapport à \_\_\_\_\_

$$E_{s.o.} = \frac{\xi}{2} [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]$$

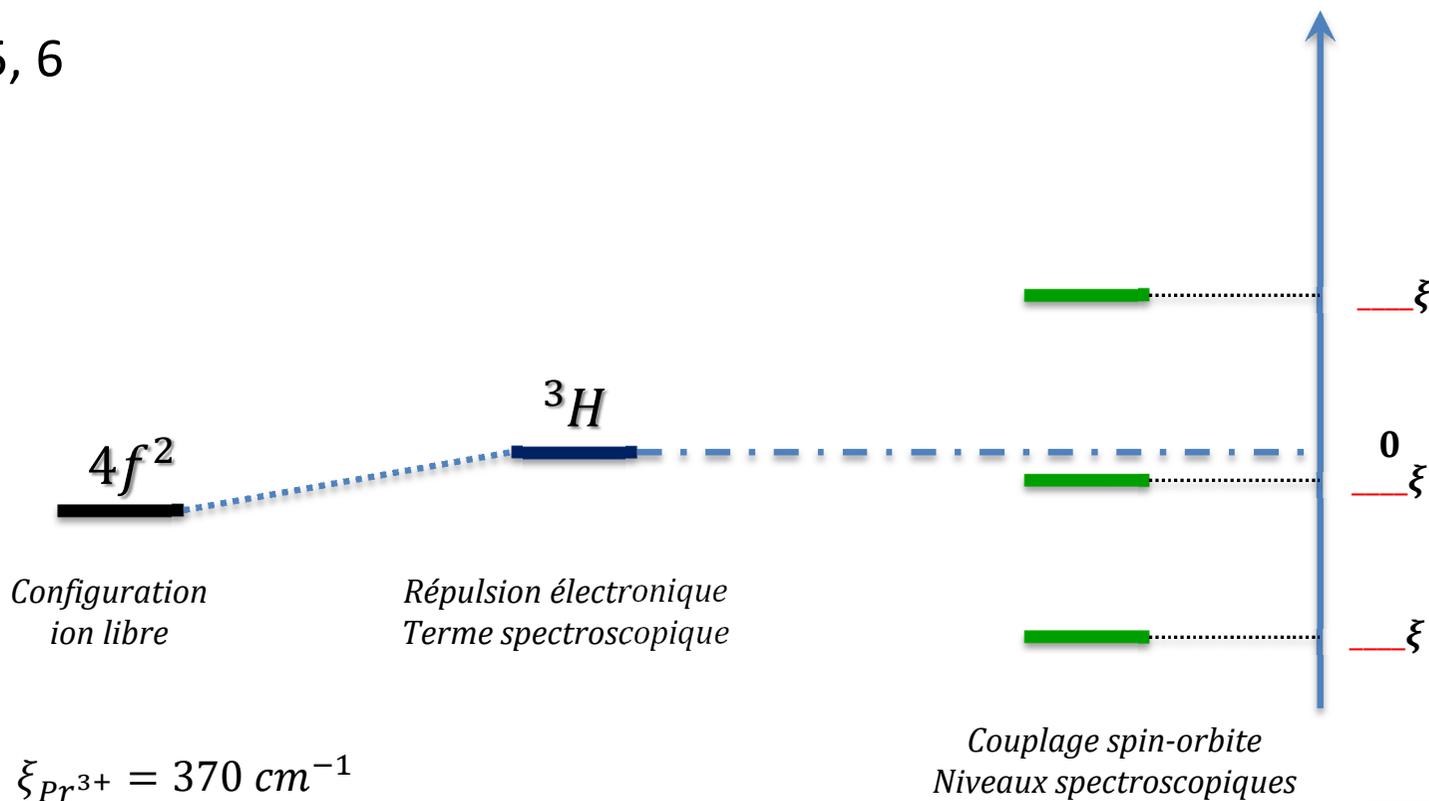
Rappels :  $L = 5, S = 1, J = 4, 5, 6$

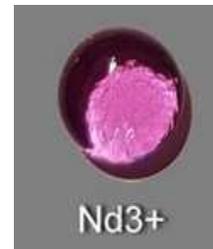
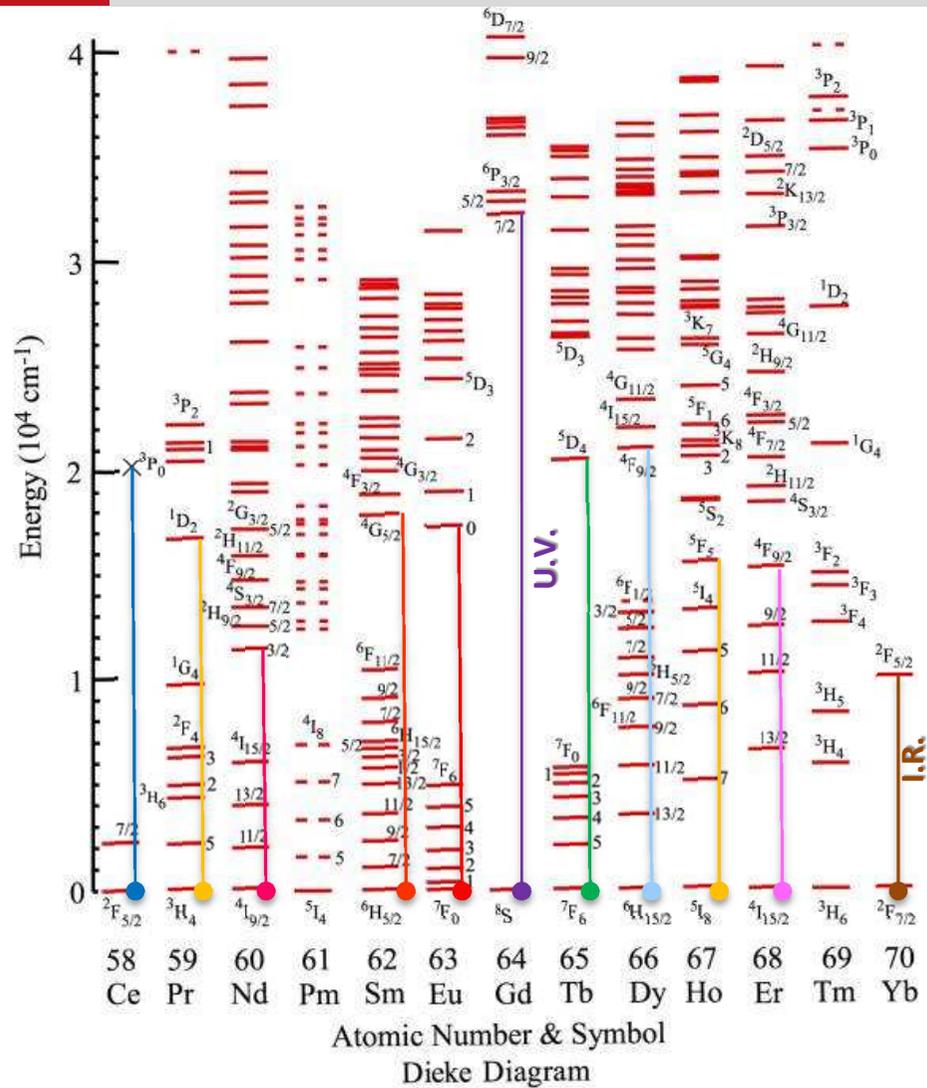
A.N. :  $E_{J=4} =$

$E_{J=4} =$

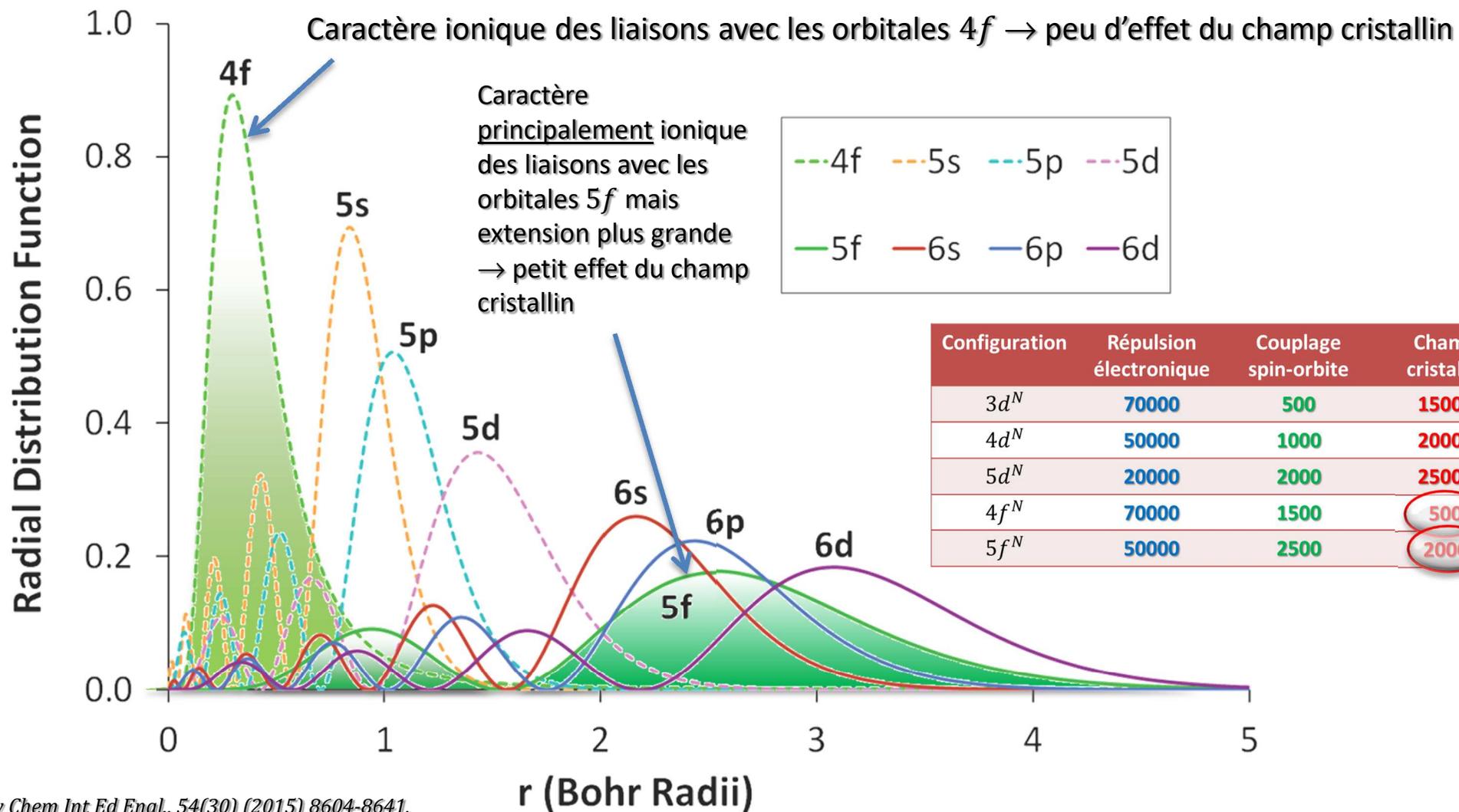
$E_{J=5} =$

$E_{J=6} =$

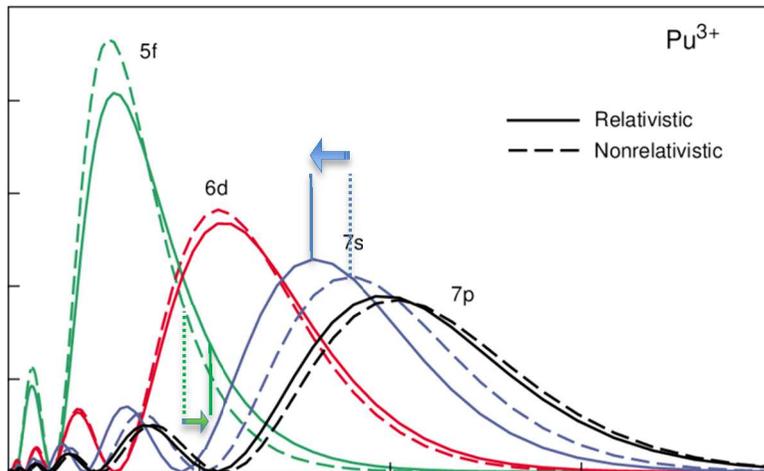
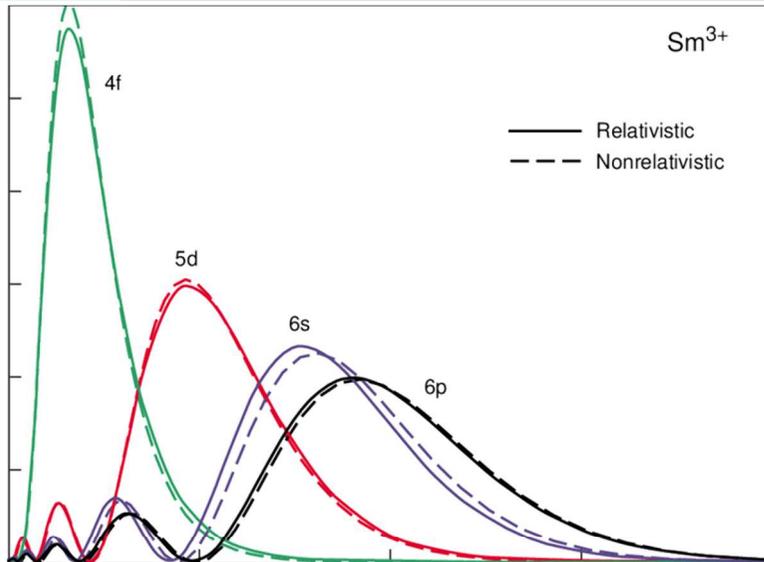




G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of Rare earth Ions in crystals* (Interscience, New York, 1968).



Liddle S.T., *Angew Chem Int Ed Engl.*, 54(30) (2015) 8604-8641.



**Effet relativiste direct** : pour U, la vitesse radiale de l'électron 1s est **0,67c**, et donc sa masse **1,35m<sub>e</sub>** → **contraction des orbitales 1s et de manière générale les ns**. Effets similaires sur les orbitales np.

**Effet relativiste indirect** : en conséquence, écrantage plus grand des orbitales nd et nf → **extension radiale**.

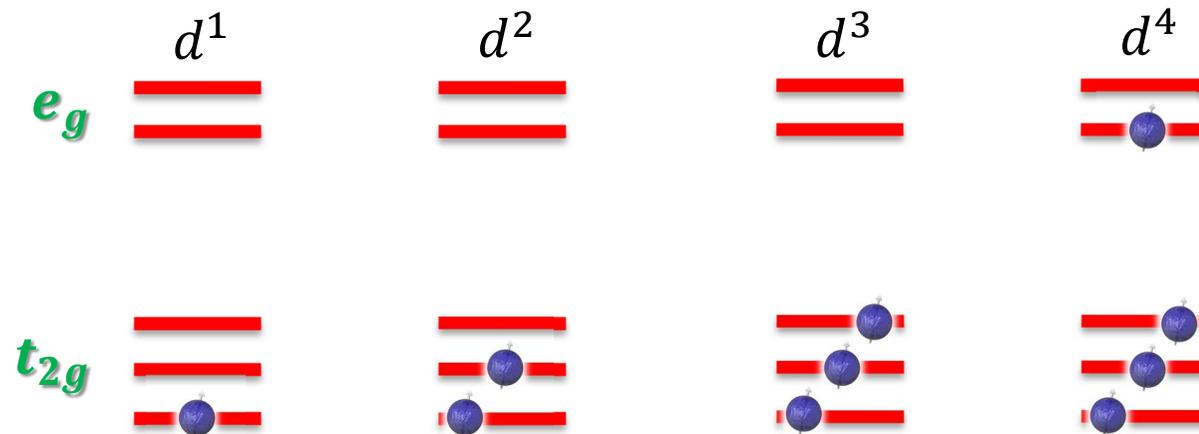
Peu d'effet relativiste sur les orbitales 4f

Contraction (stabilisation) des orbitales 7s & 7p

Extension (déstabilisation) des orbitales 5f et 6d

**Augmentation de la covalence des orbitales 5f par rapport aux orbitales 4f.**

Clark D.L., Los Alamos Science, 26 (2000) 364-381.

Exemple de remplissage dans orbitale  $d$  en champ de ligand

L	Terme	$g_{2L+1}$	$T_d$
0	S	1	$A_1$
1	P	3	$T_1$
2	D	5	$E+T_1$
3	F	7	$A_2+T_1+T_2$
4	G	9	$A_1+E+T_1+T_2$
5	H	11	$E+2T_1+T_2$
6	I	13	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2$

→ Diagramme de Tanabé-Sugano

2<sup>ème</sup> état excité

$^3A_2$

$^4T_1$

$^3T_1$

$^4T_1$

1<sup>er</sup> état excité

$^2E$

$^3T_2$

$^4T_2$

$^5T_2$

Etat fondamental

$^2T_2$

$^3T_1$

$^4A_2$

$^5E$

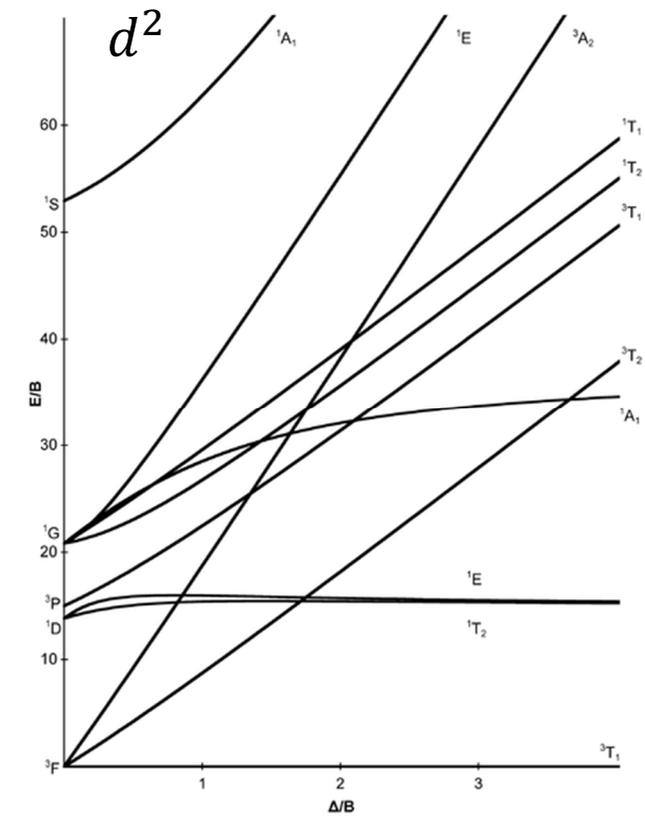
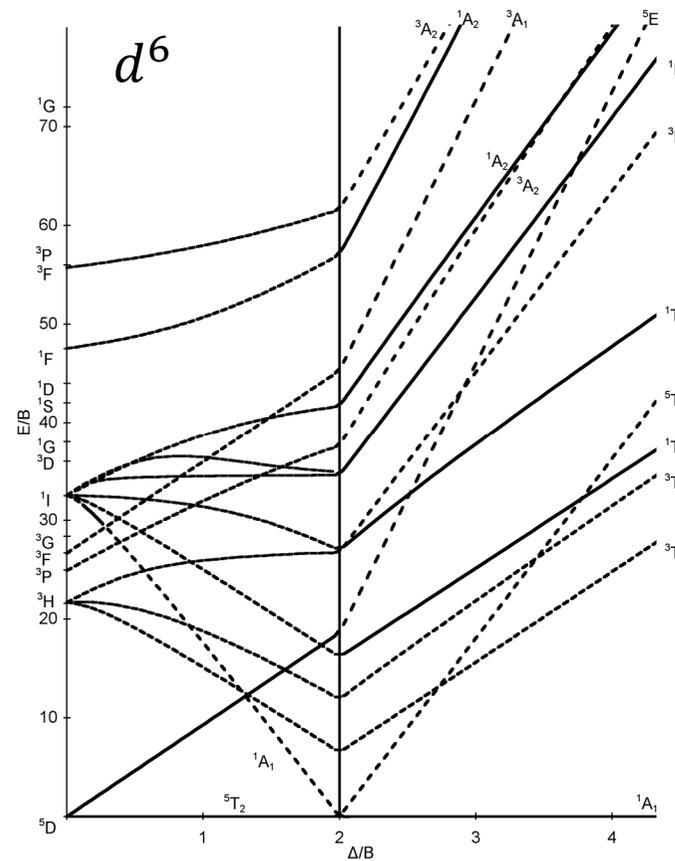
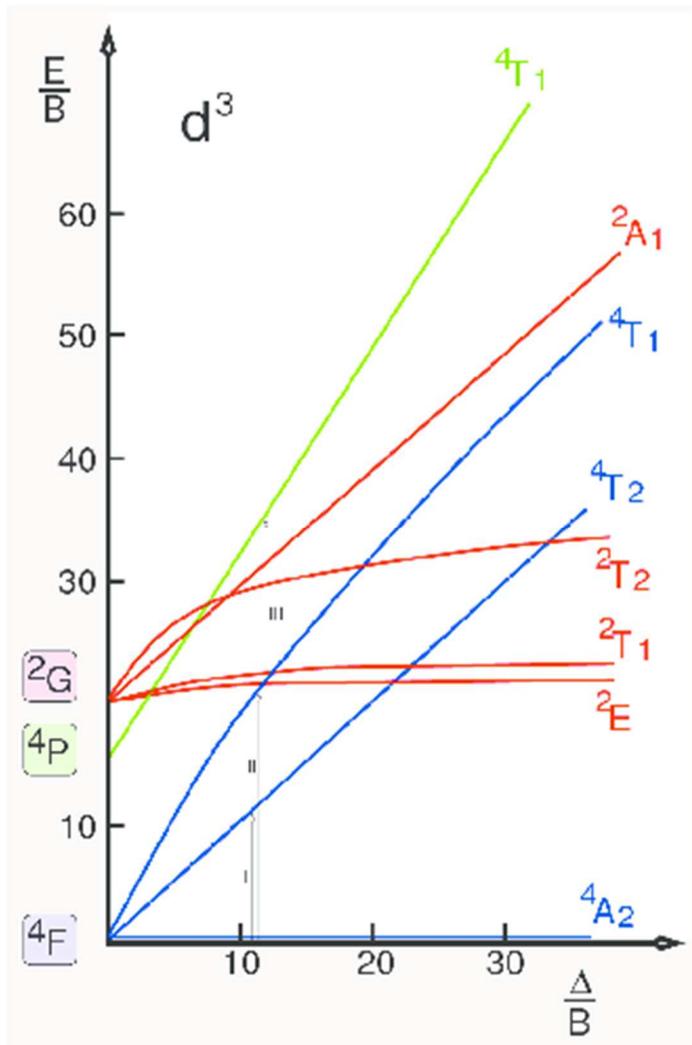
Terme fondamental de l'ion libre

$^2D$

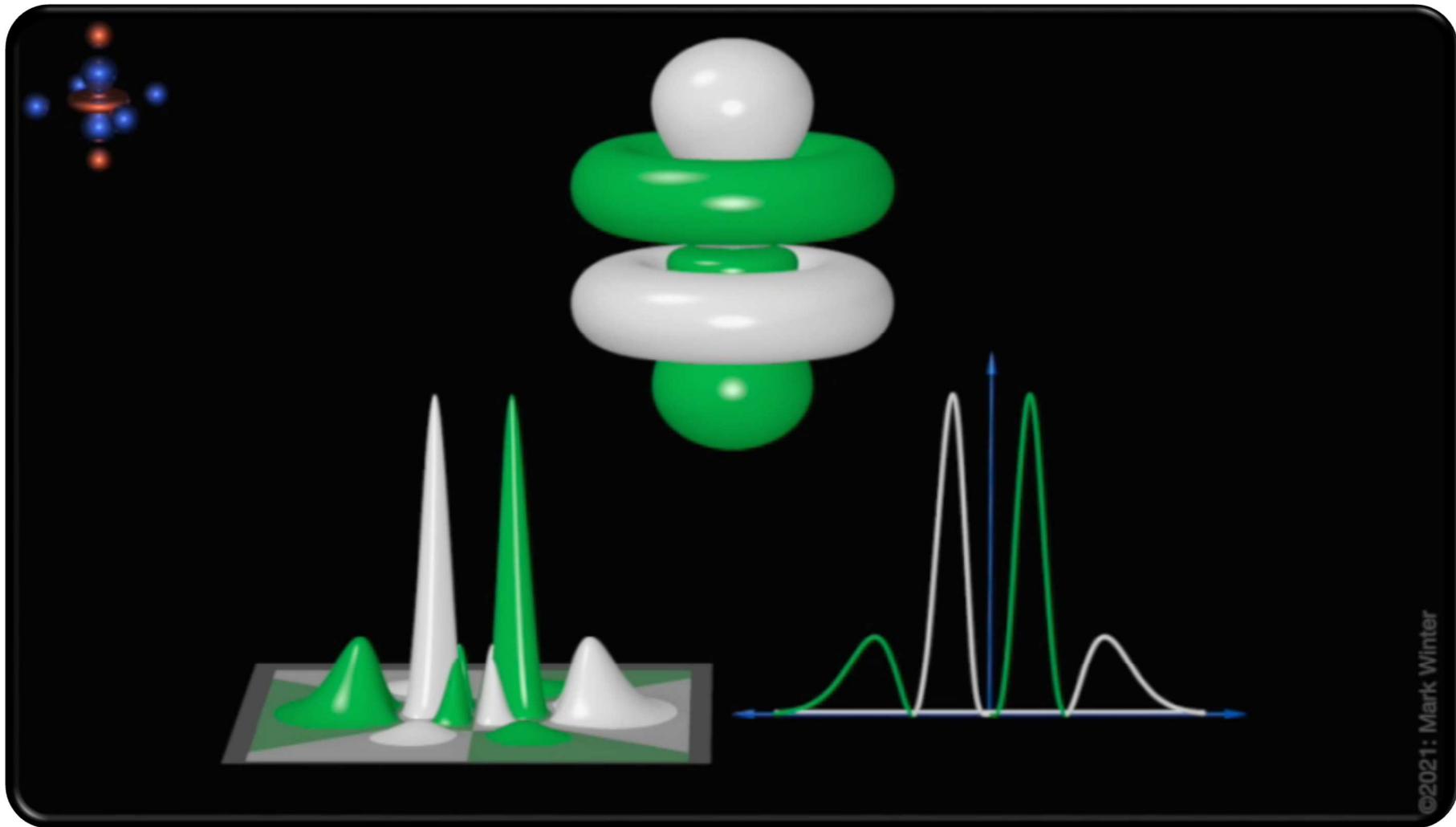
$^3F$

$^4F$

$^5D$



Les énergies de transitions  $E$  dépendent de la force du champ cristallin  $\Delta$  (qui est caractéristique des ligands).





Soit la réaction de complexation :  $M + Q \rightleftharpoons MQ$

La constante de complexation de la réaction est :  $K_S = \frac{[MQ]}{[M][Q]}$

La loi de conservation de la masse impose :  $[M]_0 = [M] + [MQ]$

Ainsi, la fraction non complexée s'écrit :  $\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{1}{1 + K_S[Q]}$

En considérant que l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration (vrai en solution diluée), la relation précédente peut donc s'écrire :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_S[Q]$$

En supposant que la constante cinétique  $k_q$  est indépendante du temps, la variation de la concentration de l'espèce excitée  $M^*$  obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -(k_M + k_q[Q])[M^*]$$
$$\frac{d[M^*]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_0} + k_q[Q]\right)[M^*]$$

L'intégration de cette relation avec les conditions aux limites  $[M^*] = [M^*]_{t=0}$  donne :

$$[M^*] = [M^*]_0 e^{-(1/\tau_0 + k_q[Q])t}$$

L'intensité de fluorescence de  $M^*$  est donc :  $i(t) = i(0)e^{-(1/\tau_0 + k_q[Q])t}$

Le temps de vie de fluorescence est donc :  $\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + k_q[Q]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q[Q]}$



$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

*Autre formulation de la loi !*

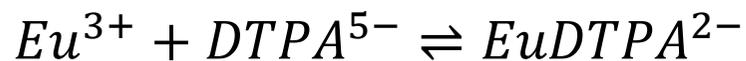
Le rendement de fluorescence en présence de quencher est :  $\Phi = \frac{k_F}{k_F + k_{nr} + k_q [Q]}$

$$\Phi = \frac{k_F}{1/\tau_0 + k_q [Q]}$$

En l'absence de quencher,  $\Phi_0 = k_F \tau_0$

Donc :

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q]$$

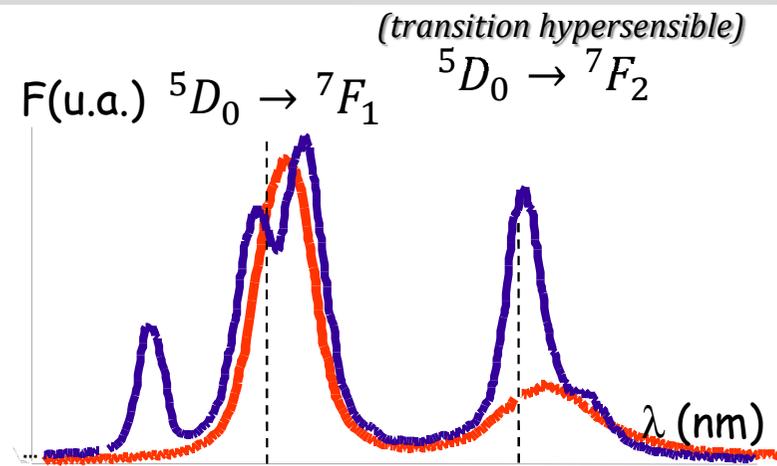


Combien de molécules d'eau ?

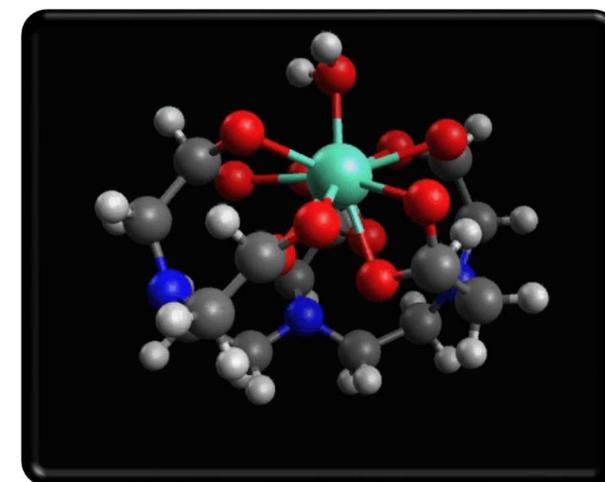
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,07}{\tau_{\text{H}_2\text{O}} (\text{ms})} - 0,62$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} =$$



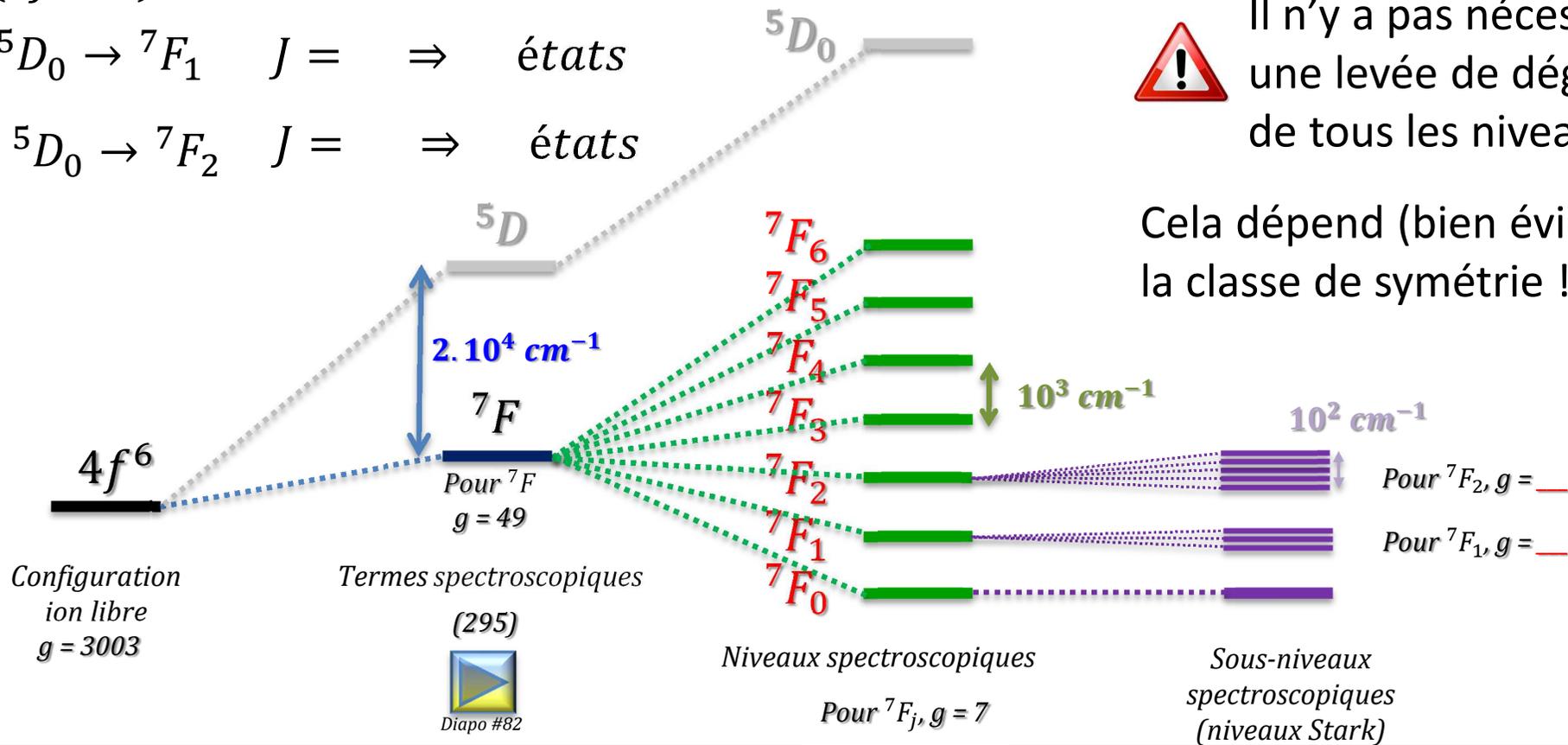
Modification de la symétrie  
symétrique → dissymétrique



C'est la modification des états électroniques sous l'action d'un champ électrique (ici le champ de ligand) qui se traduit par l'éclatement et le décalage de raies spectrales en  $(2J + 1)$  états.

$${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 \quad J = \quad \Rightarrow \quad \text{états}$$

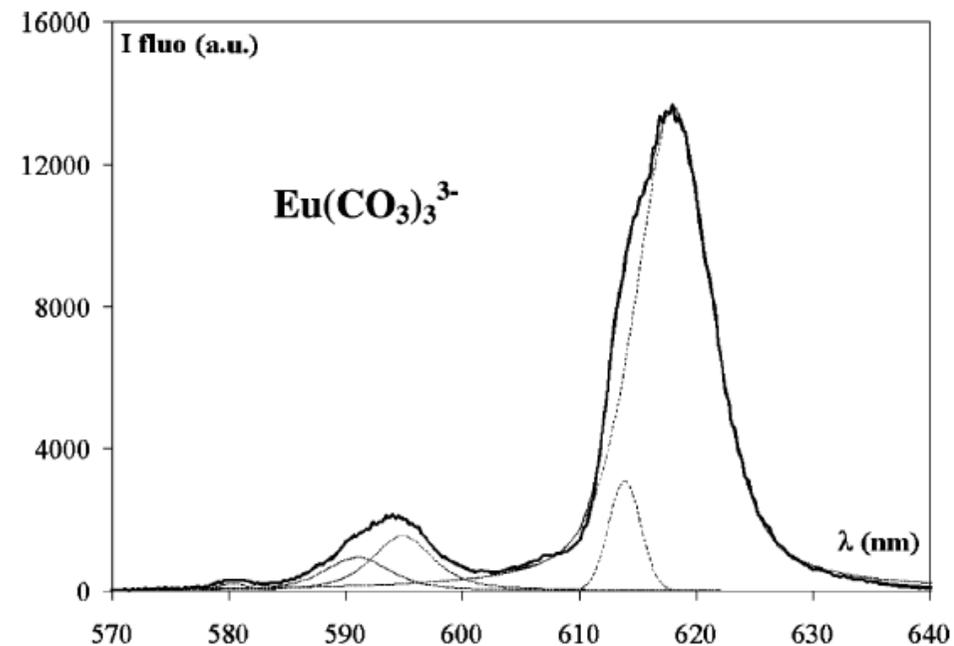
$${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 \quad J = \quad \Rightarrow \quad \text{états}$$



Il n'y a pas nécessairement une levée de dégénérescence de tous les niveaux Stark.

Cela dépend (bien évidemment) de la classe de symétrie !

Symmetry class	Point groups	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$	$J=5$	$J=6$
Icosahedral	$I_h, I$	1	1	1	2	2	3	4
Cubic	$O_h, O, T_d, T_h, T$	1	1	2	3	4	4	6
Octagonal	$D_8, C_{8v}, S_8, D_{4d}$	1	2	3	4	6	7	8
Hexagonal	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}$	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal	$D_{5h}, D_5, C_{5v}, C_{5h}, C_5$	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, S_4, D_{2d}$	1	2	4	5	7	8	10
Trigonal	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i} (= S_6), C_3$	1	2	3	5	6	7	9
Orthorhombic	$D_{2h}, D_2, C_{2v}$	1	3	5	7	9	11	13
Monoclinic	$C_{2h}, C_2, C_s$	1	3	5	7	9	11	13
Triclinic	$C_1, C_i$	1	3	5	7	9	11	13

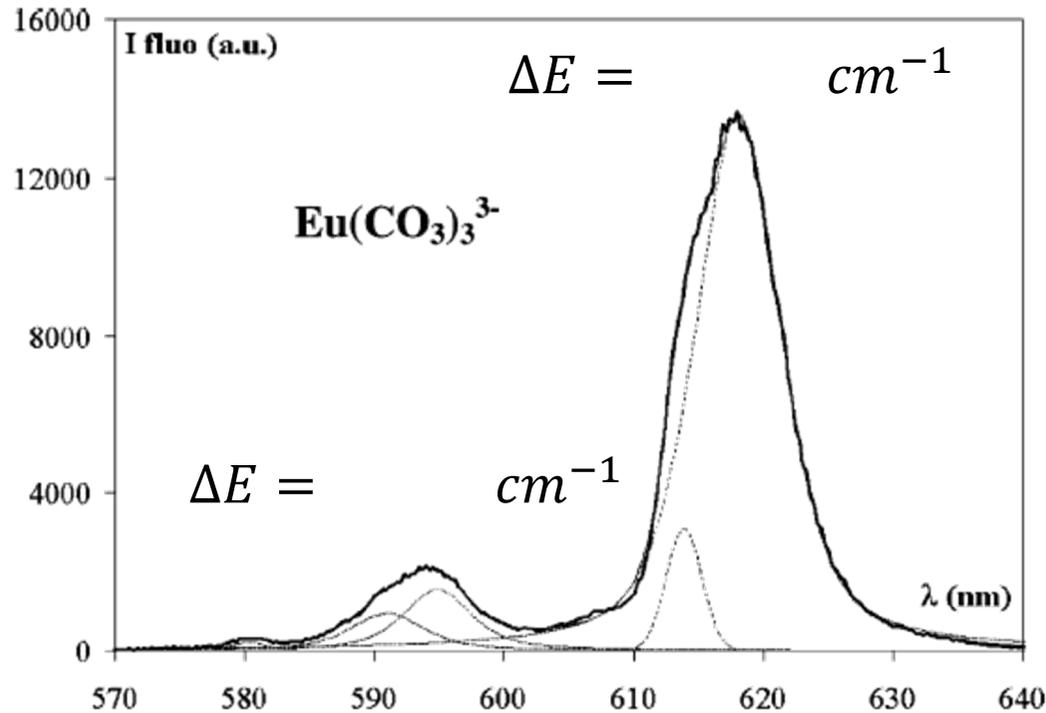


*A posteriori (2021), il aurait fallu ajouter un 3<sup>e</sup> pic à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  si on accepte 2 pics pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  !*

Plancke G. et al, Anal. Chim. Acta 478 (2003) 11-22.



Eu <sup>3+a</sup>	Eu(CO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Eu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Eu(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
-	579.5 (30)	579.7 (11)	580.3 (1.5)
-	589.0 (36)	589.9 (20)	591.0 (7)
592.7 (100)	594.5 (41)	594.5 (24)	594.9 (12)
-	613.4 (38)	613.3 (31)	613.9 (23)
617.8 (23)	617.4 (100)	617.0 (100)	618.1 (100)



$$E(\text{cm}^{-1}) = \frac{0,01}{E(\text{m})}$$

1)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  → combien de niveaux Stark?

**$n =$**

2)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ : Ecart entre les 2 niveaux Stark ?

$$E_1(\text{cm}^{-1}) =$$

$$E_2(\text{cm}^{-1}) =$$

2)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ : Ecart entre les 2 niveaux Stark ?

$$E_1(\text{cm}^{-1}) =$$

$$E_2(\text{cm}^{-1}) =$$



119 termes  $2S+1\Gamma \rightarrow$  soit 295 configurations !

Energie des niveaux  $j$

$^7F$	$^3K(6)$	$^3F(8)$	$^1I(6)$
$^5L$	$^3I(1)$	$^3F(9)$	$^1I(7)$
$^5K$	$^3I(2)$	$^3D(1)$	$^1H(1)$
$^5I(1)$	$^3I(3)$	$^3D(2)$	$^1H(2)$
$^5I(2)$	$^3I(4)$	$^3D(3)$	$^1H(3)$
$^5H(1)$	$^3I(5)$	$^3D(4)$	$^1H(4)$
$^5H(2)$	$^3I(6)$	$^3D(5)$	$^1G(1)$
$^5G(1)$	$^3H(1)$	$^3P(1)$	$^1G(2)$
$^5G(2)$	$^3H(2)$	$^3P(2)$	$^1G(3)$
$^5G(3)$	$^3H(3)$	$^3P(3)$	$^1G(4)$
$^5F(1)$	$^3H(4)$	$^3P(4)$	$^1G(5)$
$^5F(2)$	$^3H(5)$	$^3P(5)$	$^1G(6)$
$^5D(1)$	$^3H(6)$	$^3P(6)$	$^1G(7)$
$^5D(2)$	$^3H(7)$	$^1Q$	$^1G(8)$
$^5D(3)$	$^3H(8)$	$^1N(1)$	$^1F(1)$
$^5P$	$^3H(9)$	$^1N(2)$	$^1F(2)$
$^5S$	$^3G(1)$	$^1M(1)$	$^1F(3)$
$^3O$	$^3G(2)$	$^1M(2)$	$^1F(4)$
$^3N$	$^3G(3)$	$^1L(1)$	$^1D(1)$
$^3M(1)$	$^3G(4)$	$^1L(2)$	$^1D(2)$
$^3M(2)$	$^3G(5)$	$^1L(3)$	$^1D(3)$
$^3M(3)$	$^3G(6)$	$^1L(4)$	$^1D(4)$
$^3L(1)$	$^3G(7)$	$^1K(1)$	$^1D(5)$
$^3L(2)$	$^3F(1)$	$^1K(2)$	$^1D(6)$
$^3L(3)$	$^3F(2)$	$^1K(3)$	$^1P$
$^3K(1)$	$^3F(3)$	$^1I(1)$	$^1S(1)$
$^3K(2)$	$^3F(4)$	$^1I(2)$	$^1S(2)$
$^3K(3)$	$^3F(5)$	$^1I(3)$	$^1S(3)$
$^3K(4)$	$^3F(6)$	$^1I(4)$	$^1S(4)$
$^3K(5)$	$^3F(7)$	$^1I(5)$	

$^{2S+1}L_J$	$E_{calc} (cm^{-1})$		
$^7F_0$	0	$^5F_4$	33513
$^7F_1$	379	$^5F_5$	34040
$^7F_2$	1043	$^5L_4$	34057
$^7F_3$	1896	$^5I_5$	34388
$^7F_4$	2869	$^5I_6$	34966
$^7F_5$	3912	$^5I_7$	35429
$^7F_6$	4992	$^5I_8$	35453
$^5D_0$	17227	$^5K_5$	36168
$^5D_1$	18973	$^5K_6$	37320
$^5D_2$	21445	$^3P_1$	38132
$^5D_3$	24335	$^5K_7$	38247
$^5L_6$	25125	$^5G_2$	38616
$^5L_7$	26177	$^5K_8$	38667
$^5G_2$	26269	$^3K_6, ^3I_6$	38780
$^5G_3$	26493	$^5G_3$	39143
$^5G_4$	26611	$^5K_9$	39518
$^5G_5, ^5G_6$	26642	$^5G_4$	39726
$^5L_8$	27095		
$^5D_4$	27583		
$^5L_9$	27844		
$^5L_{10}$	28341		
$^5H_3$	30870		
$^5H_7$	31070		
$^5H_4$	31292		
$^5H_6, ^5H_5$	31511		
$^3P_0$	32790		
$^3F_2$	33055		
$^3F_3$	33092		
$^3F_1$	33366		



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

**FIN**

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - [www.cea.fr](http://www.cea.fr)