

II. Des composés fluorescents et phosphorescents

- 46) Citer deux différences existant entre les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence.

A. Des composés fluorescents

Le mot fluorescence tire son origine de la fluorite, minéral constitué de fluorine de formule CaF_2 . Dans ce minéral, la fluorescence provient d'impuretés, en particulier d'ions europium Eu^{3+} .

La fluorine possède une structure cubique, les ions Ca^{2+} occupant les sommets et les centres des faces d'un cube de 545 pm de côté.

- 47) Représenter la maille élémentaire de fluorine.
48) Quelles positions occupent les ions F^- dans la maille ? En déduire une estimation du rayon ionique des ions fluorure.
49) Déterminer la masse volumique de la fluorine.
50) Quelle peuvent être les positions occupées par les impuretés europium dans la fluorine ?
51) Déterminer la taille des sites interstitiels.

B. Des composés phosphorescents

Les composés phosphorescents bleu/vert les plus efficaces sont des dérivés d'aluminates d'alcalinoterreux, dopés par des terres rares dont l'une est toujours l'europium. Leur formule générale est $\text{X}_{1-3\epsilon}\text{Eu}_\epsilon\text{RE}_{2\epsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\epsilon}$ où $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Nd}$ avec $\epsilon \approx 0,01$. Les couleurs de fluorescence et de phosphorescence de ces composés dépendent de l'alcalino-terreux présent : vert pour le strontium et bleu pour le calcium (figure 7).

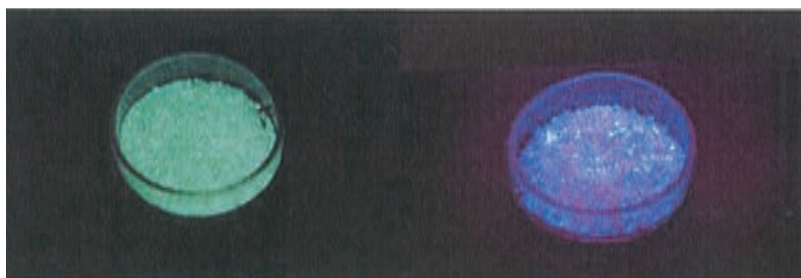


Figure 7 : Phosphorescence de $\text{Sr}_{1-3\epsilon}\text{Eu}_\epsilon\text{Dy}_{2\epsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\epsilon}$ et $\text{Ca}_{1-3\epsilon}\text{Eu}_\epsilon\text{Nd}_{2\epsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\epsilon}$

Ils peuvent avoir une émission lumineuse détectable par l'œil pendant plusieurs heures ; le temps caractéristique de phosphorescence dépend fortement de l'autre terre rare présente, dysprosium ou néodyme.

- 52) Pourquoi a-t-on donné le nom de *terres rares* à cette famille d'éléments ?
53) Donner la configuration électronique et le terme spectroscopique de l'état fondamental de l'atome d'Eu.
54) Quel est le nombre d'oxydation des différents éléments constituant $\text{X}_{1-3\epsilon}\text{Eu}_\epsilon\text{RE}_{2\epsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\epsilon}$?
55) L'effet du champ cristallin est-il important en général pour les cations RE^{3+} de lanthanides ?

- 56) Dans le cas de ces composés phosphorescents, on observe un effet non négligeable du champ cristallin de la matrice sur les ions d'euprium qui explique la modification de couleur. Pourquoi l'effet du champ cristallin est-il non négligeable sur l'euprium dans ce cas précis, et négligeable dans le cas des composés fluorescents rouges du type $Y_{2-2\epsilon}Eu_{2\epsilon}O_3$?
- 57) Expliquer la raison du changement de couleur induit par la modification de l'alcalino-terreux.

Ces composés phosphorescents peuvent être rapidement synthétisés par combustion. Pour réaliser cette synthèse, les nitrates des différents ions métalliques du composé sont mélangés avec de l'urée (NH_2CONH_2). La réaction de combustion est initiée, puis s'autoentretient car elle est très exothermique et les températures atteintes sont supérieures à $1000^\circ C$. Les produits obtenus sont le composé phosphorescent (sous forme solide), de l'eau, du dioxyde de carbone et du diazote.

- 58) Dans le cas de la synthèse du composé solide $SrAl_2O_4$ et en supposant la transformation adiabatique, isobare et totale, réalisée dans les conditions stœchiométriques, estimer la température de fin de réaction. Indiquer la (ou les) approximation(s) faite(s), en fonction des données disponibles.
- 59) Dans le cas de très hautes températures ($> 1300 K$), quelle loi permet d'estimer les capacités calorifiques des solides en considérant que la température est très grande devant les températures caractéristiques des degrés de liberté de vibration dans les solides isolants électriques ?

Lorsque l'on fait la synthèse d'un composé phosphorescent de type $Sr_{1-3\epsilon}Eu_\epsilon Dy_{2\epsilon}Al_2O_{4+\epsilon}$, on se place en excès d'urée car, dans les conditions stœchiométriques, on obtient un composé fluorescent rouge sans propriété de phosphorescence.

- 60) Quel est ce composé fluorescent rouge obtenu dans les conditions stœchiométriques ?
- 61) Quel peut être le problème rencontré si on se place en trop fort excès d'urée ?

C. Suivi cinétique des phénomènes de fluorescence et phosphorescence

Les matériaux à base d'aluminate de strontium dopés par ces terres rares présentent, sous éclairage UV, une fluorescence verte ; une fois l'éclairage UV éteint, on observe une phosphorescence verte qui dure plusieurs heures. Pour modéliser les phénomènes se produisant nous allons supposer le mécanisme simplifié suivant :



Des photons excitent le matériau noté F à l'état fondamental et forment des excitons E qui peuvent se recombiner rapidement radiativement en émettant un photon sur un site euprium Eu de la matrice ou être capturés de manière réversible par un piège associé à un site de dysprosium, noté Dy dans son état fondamental et Dy^* quand ce site de la matrice a capturé un exciton. On néglige la recombinaison non radiative de l'exciton.

On suppose que l'on peut écrire la vitesse de création de l'exciton E : $v_1 = k_1 \varphi$, où φ est le flux de lumière incidente.

Sachant que la fluorescence du composé ne comportant pas de site de dysprosium Dy dure quelques secondes, que la recharge du composé phosphorescent sous lumière UV dans les conditions usuelles dure plusieurs minutes et que la phosphorescence dure quelques heures, l'étude cinétique va être effectuée dans deux cas distincts et avec une approximation sur les constantes de vitesse de réaction :

- Cas 1 : On recharge le phosphorescent sous lumière
- Cas 2 : On étudie la phosphorescence dans l'obscurité
- Approximation : $k_1, k_2, k_3 \gg k_{-3}$;

62) Justifier qualitativement l'approximation proposée pour cette étude.

On se place dans le **Cas 1** :

- 63) Définir l'approximation des états quasi-stationnaires. À quelle(s) espèce(s) peut-on l'appliquer ?
- 64) Montrer, en notant e_0 la concentration en site europium Eu, que la concentration $[E]$ en excitons est donnée par l'expression suivante :

$$[E] = \frac{k_1 \varphi + k_{-3} [Dy^*]}{k_2 e_0 + k_3 [Dy]}$$

En déduire que l'on peut écrire l'équation différentielle ci-dessous dans laquelle y représente la concentration en site dysprosium Dy à l'instant t et y_0 la concentration totale en site dysprosium Dy :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{(k_1 k_3 \varphi + k_2 k_{-3} e_0) y - k_2 k_{-3} e_0 y_0}{k_2 e_0 + k_3 y}$$

- 65) Donner l'expression de la concentration $[Dy]_{\infty}$ quand le régime stationnaire est établi.

$$\frac{[Dy^*]_{\infty}}{y_0}$$

En déduire l'expression du rapport $\frac{[Dy^*]_{\infty}}{y_0}$ en fonction du flux incident de lumière φ et indiquer quels paramètres permettent d'optimiser la phosphorescence.

- 66) Dans la pratique, on peut se placer dans des conditions d'éclairage telles que $\frac{[Dy^*]_{\infty}}{y_0} \approx 1$. Justifier alors que l'équation différentielle précédente peut s'écrire :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{k_1 k_3 \varphi y}{k_2 e_0 + k_3 y}$$

Montrer alors, en utilisant les conditions initiales à $t = 0$, que l'expression reliant la concentration y en site dysprosium Dy et le temps t s'écrit :

$$k_2 e_0 \ln\left(\frac{y}{y_0}\right) + k_3 (y - y_0) = -k_1 k_3 \varphi t$$

- 67) Tracer l'allure de la courbe $y = f(t)$ représentant l'évolution temporelle de y .
- 68) Déterminer le temps $t_{90\%}$ au bout duquel 90% des sites dysprosium sont excités. Quels sont les paramètres expérimentaux qui influencent ce temps ?

On se place dans le **Cas 2** :

Le phosphorescent initialement placé sous un puissant éclairage jusqu'à transformation de l'ensemble des sites dysprosium Dy en dysprosium excité Dy^* est placé dans l'obscurité.

69) Justifier, en explicitant les approximations effectuées, que l'expression de la concentration

$$[E] \text{ en excitons peut s'écrire : } [E] = \frac{k_{-3}[Dy^*]}{k_{2e0} + k_{-3}[Dy]}.$$

Déterminer alors l'expression reliant la concentration y en site dysprosium Dy et le temps t .

Montrer que, dans le cas où l'on peut négliger la recapture de l'exciton par Dy, l'expression devient : $y = y_0(1 - e^{-k_{-3}t})$

70) L'approximation des états quasi stationnaires peut-elle être utilisée pour les temps courts ?

En négligeant la recapture de l'exciton par Dy, montrer alors que l'expression donnant l'évolution temporelle de la concentration en exciton E peut s'écrire :

$$[E] = \left([E]_0 - \frac{k_{-3}y_0}{k_{2e0} - k_{-3}} \right) e^{-k_{2e0}t} + \frac{k_{-3}y_0 e^{-k_{-3}t}}{k_{2e0} - k_{-3}}$$

où E_0 est la quantité initiale d'exciton à $t = 0$.

71) Donner l'allure de l'intensité de lumière émise pour les valeurs suivantes :

$$\frac{k_{-3}y_0}{k_{2e0} - k_{-3}} = 0,6 \quad \text{et} \quad k_{2e0} = 40k_{-3}$$

72) Qualitativement, quel rapport de dopant terres rares faut-il utiliser pour maximiser le temps de phosphorescence ? Quel phénomène se produit si on augmente trop la fraction de terres rares par rapport à la matrice d'aluminate de strontium ?

III. Des cristaux colorés

A. Les pierres précieuses

Les pierres précieuses sont échangées depuis des milliers d'années et parcourent souvent des milliers de kilomètres entre leur lieu d'extraction et leur lieu de transformation en bijoux. Les plus connues, mis à part les diamants, sont les rubis (corindon Al_2O_3 rouge), les saphirs (corindon bleu) et les émeraudes (béryl vert $Be_3Al_2(SiO_3)_6$) qui sont photographiés en figure 8.



Figure 8 : Pierres précieuses: émeraude (à gauche), saphir (au milieu), rubis (à droite).

La couleur des rubis et des émeraudes est dans les deux cas liée à la présence de chrome(III) dans la matrice oxyde. Dans cette partie, nous allons étudier comment la différence de propriétés de la matrice modifie la couleur de la pierre.

Propriétés optiques

73) Justifier l'attribution de chaque spectre d'absorption, représenté en figure 9, à la pierre précieuse correspondante.

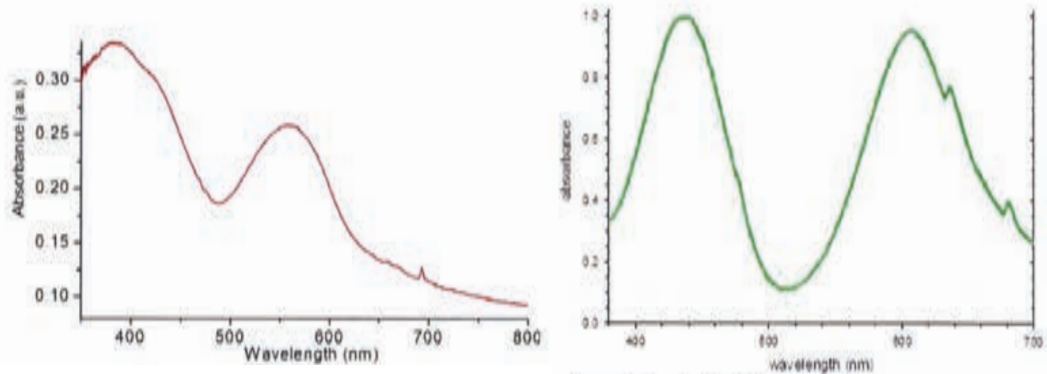


Figure 9 : Spectres d'absorption du rubis et de l'émeraude

Dans le cas du rubis et de l'émeraude, les ions chrome sont responsables de la couleur de la pierre. L'approche de Tanabe-Sugano va être utilisée pour décrire les modifications induites par les matrices oxydes sur les ions Cr^{3+} dans un environnement octaédrique.

- 74) Décrire succinctement (en 15 lignes maximum) le principe de l'approche de Tanabe et Sugano et donner la signification des paramètres Δ et B .
- 75) Combien de micro-états existent pour l'ion libre Cr^{3+} ? Donner pour l'ion Cr^{3+} libre sa décomposition en termes spectroscopiques. On précisera le nombre de micro états dégénérés associés à chaque terme.
- 76) Montrer que le terme spectroscopique fondamental d'un ion Cr^{3+} dans un environnement octaédrique est ${}^4\text{A}_{2g}$. (on rappelle que le terme F se décompose en $\text{T}_{1g} \times \text{T}_{2g} \times \text{A}_{2g}$ dans O_h)
- 77) Rappeler les règles de transition électronique dans ce cas. Pourquoi observe-t-on des pics d'intensité différente? Attribuer toutes les pics expérimentaux à des transitions.
- 78) En utilisant les spectres expérimentaux, déterminer Δ et B pour :
 - a. Le rubis
 - b. L'émeraude.
- 79) Commenter les valeurs obtenues et les relier à la nature de la matrice oxyde.

Rendre avec la copie le diagramme de Tanabe et Sugano figurant en annexe, complété avec les différentes constructions.

Un autre minéral apparenté est l'alexandrite dont la couleur provient aussi des ions Cr^{3+} dans une matrice $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ avec une structure chrysobéryl. L'alexandrite possède la propriété d'avoir une couleur qui change en fonction de l'éclairage utilisé comme le montre la figure 10.

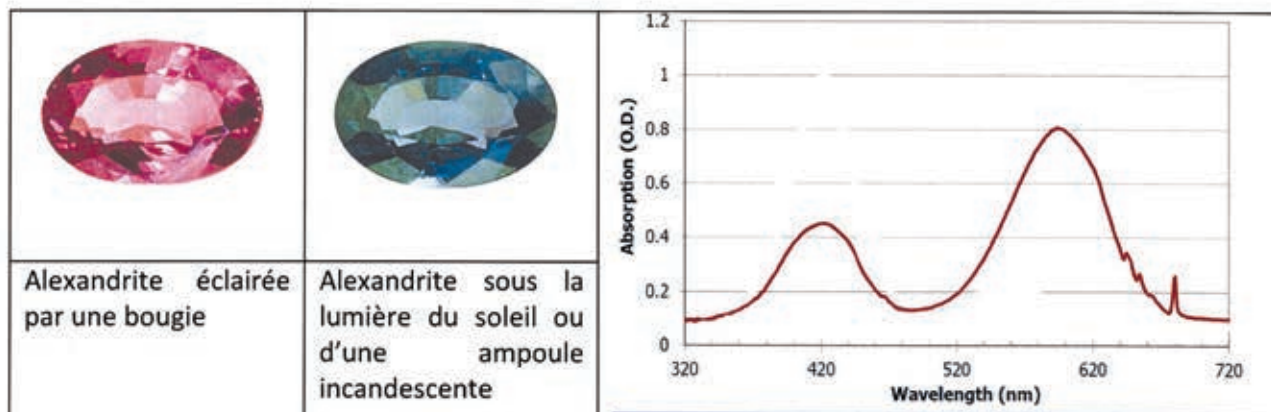


Figure 10 : Alexandrite sous différents éclairages et spectre d'absorption de l'alexandrite

- 80) Pourquoi le spectre d'émission d'une bougie est-il différent de celui du soleil ou d'une lampe à incandescence ?
- 81) Expliquer pourquoi l'alexandrite change de couleur en fonction de l'éclairage.

Applications

Le laser à rubis a été le premier laser construit ; il utilisait la fluorescence du rubis. Un autre intérêt de la fluorescence du rubis est qu'elle dépend de la pression, ce qui permet d'utiliser le rubis comme sonde de pression dans les dispositifs haute pression à enclume diamant. Il suffit alors de mesurer la modification de la fluorescence du rubis dans le visible pour déterminer la pression en utilisant l'échelle de conversion ci-dessous.

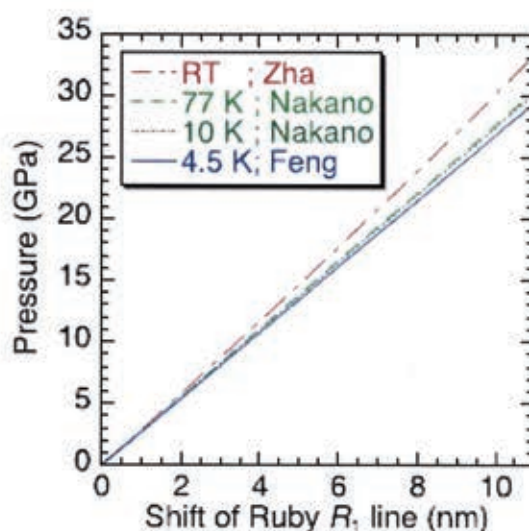


Figure 11 : évolution de la position du pic de fluorescence du rubis en fonction de la pression

- 82) Expliquer, au niveau microscopique, pourquoi la fluorescence du rubis dépend de la pression.
- 83) Le paramètre Δ de champ cristallin suit la loi suivante : $\Delta_P = \Delta_{P=0} + 0,0104P$ (avec P en GPa et Δ en eV). Pour quelle pression, le rubis a-t-il le même paramètre de champ cristallin que l'émeraude ?

B. Les centres colorés

Certaines substances normalement non colorées comme le quartz ou les halogénures d'alcalins peuvent se retrouver colorées après une irradiation lumineuse (visible/UV/RX).

La cause de cette couleur a été interprétée comme la capture d'un électron (arraché par le rayonnement) par une lacune cationique ; l'électron se retrouve alors piégé dans un puits de potentiel octaédrique que l'on assimilera à un cube de côté a . On supposera que l'énergie potentielle de l'électron vaut V_0 dans ce cube (cube centré en $(a/2, a/2, a/2)$) et qu'elle est infinie à l'extérieur de ce cube.

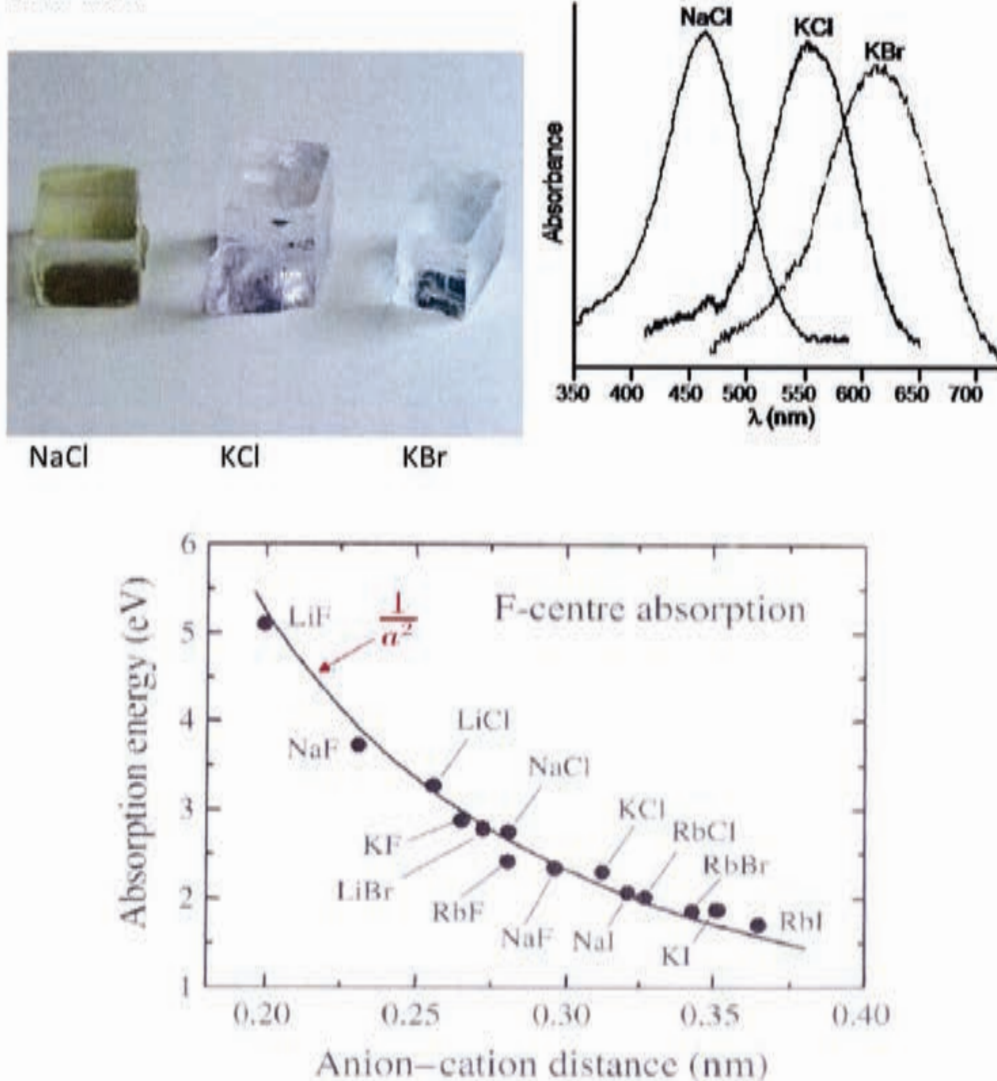


Figure 12 : évolution de l'énergie des photons absorbés en fonction de la distance anion-cation.

84) Quelle l'équation permet d'obtenir les propriétés énergétiques de cet électron ? A quelle(s) date(s) a-t-elle été formulée et/ou publiée par son auteur ?

Montrer que l'énergie de l'électron et la fonction d'onde associée peuvent s'écrire respectivement sous la forme :

$$E(n_x, n_y, n_z) = V_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a}\right)$$

- 85) Quel est le niveau fondamental de l'électron ? Le niveau caractérisé par $n_x = 0, n_y = 0, n_z = 0$ est-il possible ? Justifier la réponse. Le niveau fondamental est-il dégénéré ? Quelle est son énergie ? Quelle est sa symétrie dans O_h ?
- 86) Quelle est l'énergie du premier, second et troisième niveau excité ? Quelle est leur dégénérescence ? Quelle est leur symétrie dans O_h ?
- 87) En déduire l'énergie de la première transition électronique. Cette transition est-elle permise/interdite de symétrie ? Justifier. Quelle est la conséquence sur le coefficient d'absorption molaire associé ?
- 88) Montrer que l'absorption des centres colorés des halogénures d'alcalins vérifie la loi précédente.

Un autre cas où l'on obtient une coloration du milieu directement liée à un électron emprisonné dans un puits de potentiel est celui de l'électron solvaté. La photoionisation (obtenue par irradiation à une longueur d'onde de 263 nm) de certains polyols peut conduire à l'apparition d'une coloration du liquide, comme l'indiquent les spectres de la figure 13.

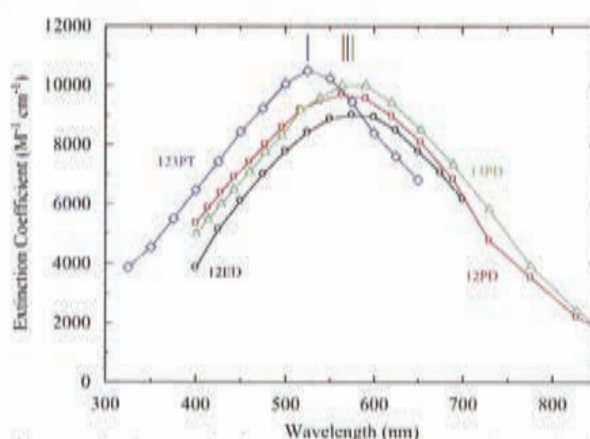


Figure 13 : Suivi spectrophotométrique de la photoionisation de polyols. 12ED : Ethane-1,2-diol ; 12PD : Propane-1,2-diol ; 13PD : Propane-1,3-diol ; 123PT : Propane-1,2,3-triol.

- 89) Déterminer l'énergie nécessaire (en eV et en kJ.mol^{-1}) pour effectuer la photoionisation des polyols.

On peut suivre la cinétique de solvation de l'électron par une méthode pompe-sonde. Dans le tableau ci-après sont reportées les valeurs de viscosité des quatre liquides étudiés, ainsi que les constantes de temps du processus de solvation.

Solvant	12ED	12PD	13PD	123PT
Viscosité η /cP	16	40	39	76
τ_1 /ps	1,7	0,6	0,2	<0,1
τ_2 /ps	25,5	27,5	20,6	2,3

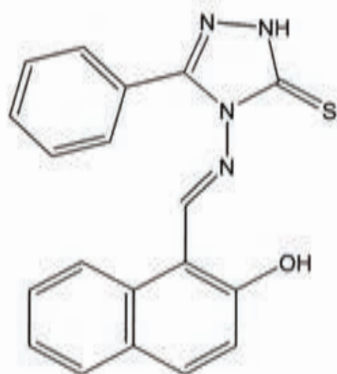
- 90) Décrire brièvement le principe d'une méthode pompe-sonde. Pourquoi cette méthode est-elle nécessaire dans le cadre de cette étude ?
- 91) Quel est le solvant le plus visqueux ? Proposer une explication.
- 92) À viscosité similaire, les deux propanediols conduisent à des vitesses différentes. À quoi peut être due cette différence ?
- 93) La plus grande vitesse est obtenue pour le 123PT. Proposer une explication.

IV. Applications à la chimie analytique

A. Détection sélective de Zn^{2+} par fluorescence

Le 4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)méthylèneamino)-3-phényl-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione ou TZNP est présent, dans un solvant DMSO/ H_2O , sous forme cétone et énol en équilibre.

Le spectre d'absorption du TZNP a été réalisé dans une solution d'un mélange DMSO/ H_2O ; il présente deux bandes principales centrées à 322 nm et 367 nm. L'addition d'ions métalliques dans le solvant TZNP conduit aux spectres d'absorption représentés en figure 14.



Forme énol du TZNP

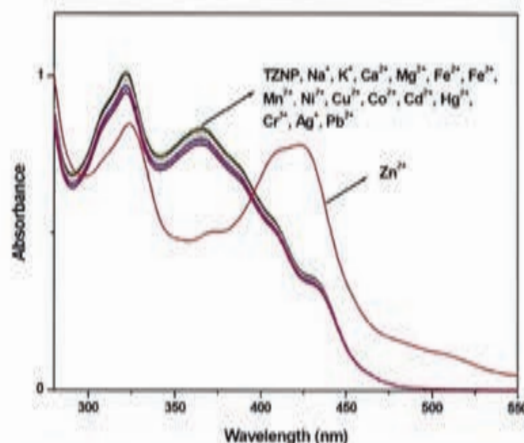


Figure 14 : Spectre d'absorption de TZNP seul dans une solution d'un mélange DMSO/ H_2O , ou en présence de cations métalliques.

Lors de l'ajout progressif d'ions Zn^{2+} à une solution de TZNP, on observe une évolution des spectres d'absorption représentés figure 15.

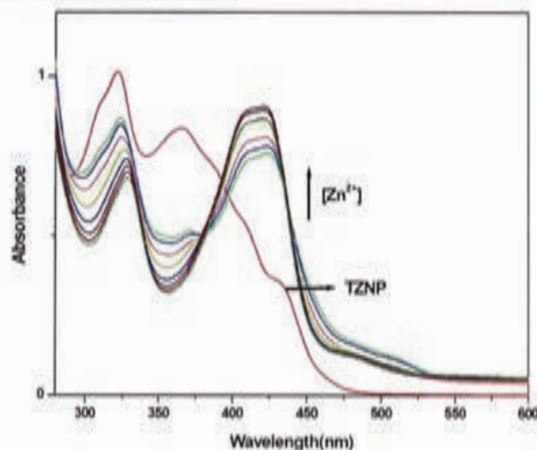


Figure 15 : Suivi par spectrophotométrie de l'ajout d'ions Zn^{2+} dans une solution de TZNP.

- 94) Le TZNP est-il un détecteur sélectif des ions Zn^{2+} ? Justifier.
- 95) Que peut-on dire concernant la réactivité des différents ions vis-à-vis du TZNP ?
- 96) Expliquer l'évolution des spectres lors de l'ajout progressif de Zn^{2+} . Comment nomme-t-on les points des spectres situés à 381 et 434 nm ? Que peut-on déduire de l'existence de tels points ?
- 97) Écrire l'équation de la réaction intervenant lors de l'addition d'ions Zn^{2+} dans une solution de TZNP et proposer une structure pour le complexe obtenu.

B. Stoechiométrie du complexe TZNP-Zn²⁺

La solution de TZNP possède des propriétés de fluorescence (excitation à 370 nm). Les deux pics à 417 et 529 correspondent respectivement aux formes éol et cétone du TZNP. Lors de l'ajout d'ions Zn²⁺, le spectre de fluorescence évolue comme représenté sur la figure 16.

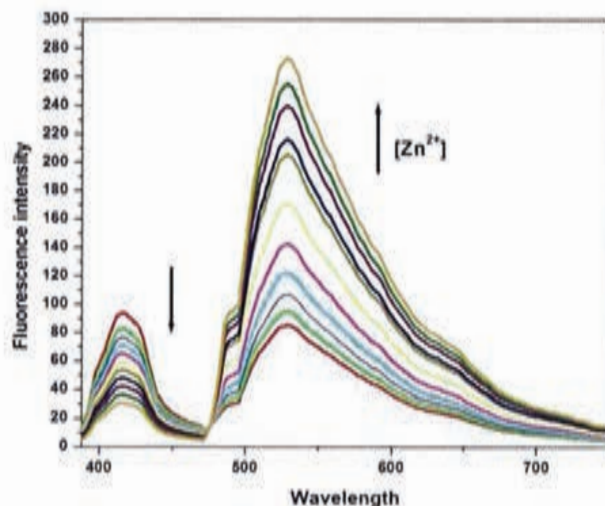


Figure 16 : Suivi par spectrofluorimétrie de l'ajout progressif d'ions Zn²⁺ dans une solution de TZNP.

- 98) Représenter la forme cétone du TZNP.
- 99) Quelle est la forme du ligand TZNP lors de la complexation ?

On peut utiliser cette propriété de fluorescence pour déterminer la stoechiométrie du complexe par une méthode de type Job.

Dans le solvant DMSO/H₂O, la concentration totale, notée C₀, de TZNP et de Zn²⁺ est maintenue constante. On fait varier la fraction molaire x de l'ion Zn²⁺ et on mesure l'intensité de fluorescence du complexe, ce qui conduit aux résultats représentés sur la figure 17.

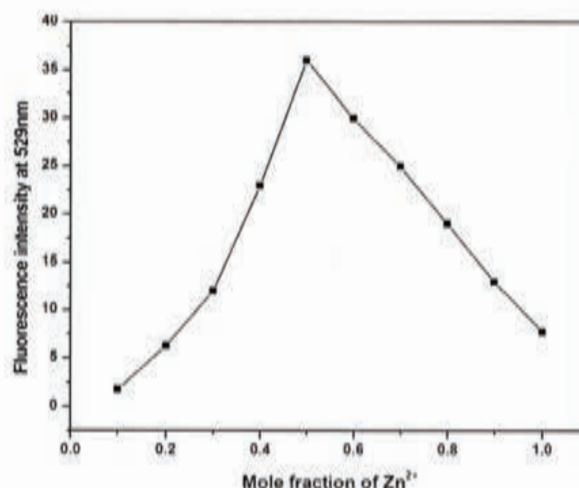


Figure 17 : Fluorescence du complexe en fonction de l'ajout d'ions Zn²⁺ dans une solution de TZNP.

- 100) Établir la stoechiométrie du complexe ML_n en explicitant de manière claire et concise les différentes étapes de la démarche suivie, les approximations faites et les données utilisées.

ANNEXE

Constructions à rendre avec la copie

Diagramme potentiel-pH du manganèse à 298K

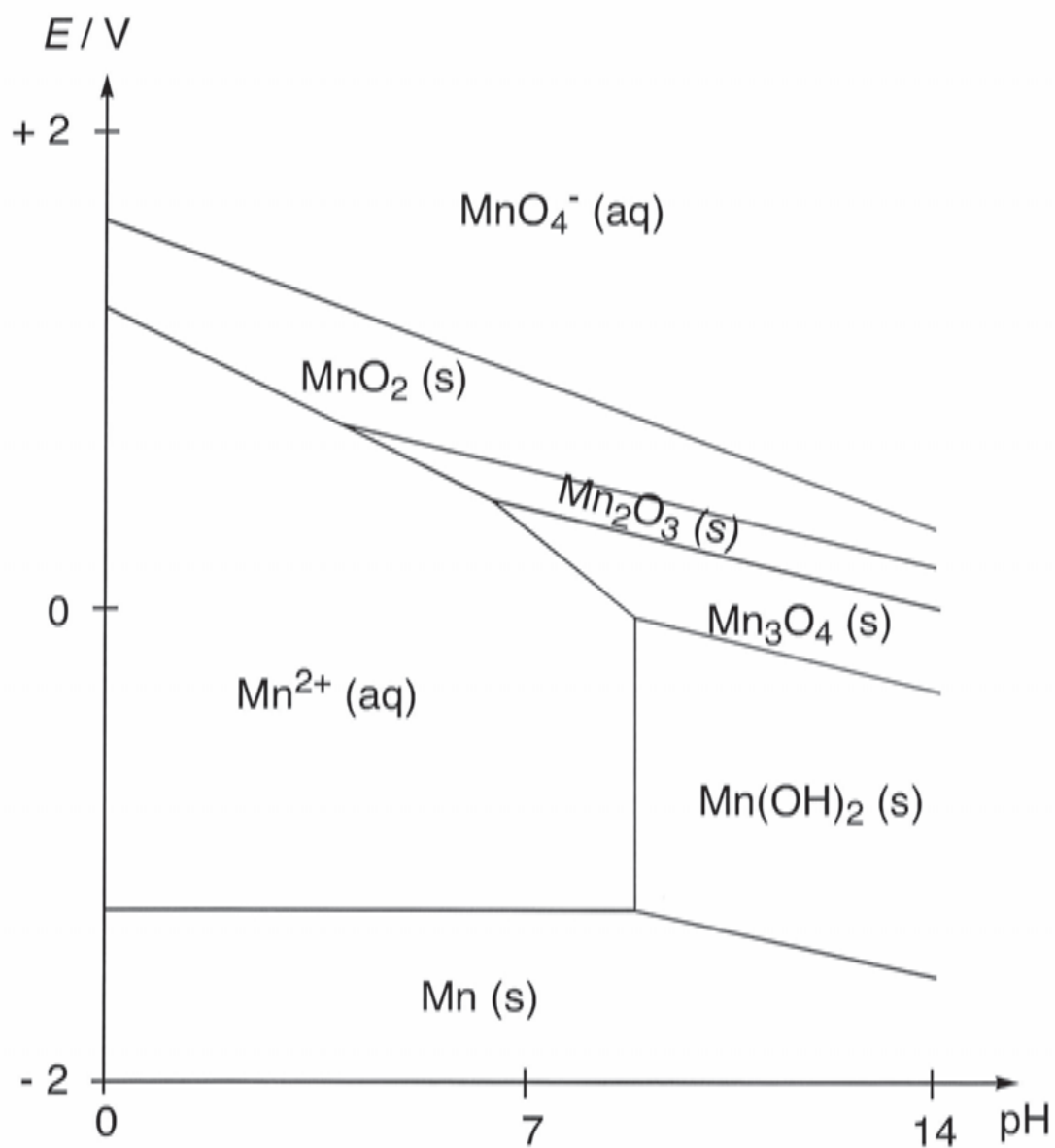


Diagramme de Tanabe Sugano

d^3 Tanabe-Sugano Diagram

