

La luminescence moléculaire : définitions, exemples et applications

A - Photoluminescence

par Jonathan PIARD, Rémi FRANCO, Victor CASTAING, Raphaël HAHN et Nicolas GAUTIER

Département de Chimie
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex
jonathan.piard@ens-cachan.fr
victor.castaing@ens-cachan.fr
raphael.hahn@ens-cachan.fr
nicolas.gauthier@ens-cachan.fr

DANS CE PREMIER ARTICLE, les différents processus de luminescence sont définis et illustrés par des manipulations simples à mettre en œuvre. Après une partie introductive théorique détaillant les différents processus de luminescence, plusieurs expériences sont proposées afin de mettre en évidence les phénomènes de photoluminescence (fluorescence, phosphorescence et luminescence des complexes). Pour chaque phénomène, de brèves généralités sont données afin de remettre les expériences proposées dans un contexte plus global. Ces expériences peuvent être menées à différents niveaux d'étude suivant le matériel à disposition. Une analyse quantitative nécessitera l'utilisation d'un spectrofluorimètre au contraire d'une analyse qualitative qui reste souvent aisément réalisable. Dans cette même optique, un deuxième article sera quant à lui consacré aux phénomènes de chimiluminescence, bioluminescence et triboluminescence.

1. LA LUMINESCENCE

1.1. Historique

L'histoire de la fluorescence remonte au XVI^e siècle avec l'étude des propriétés optiques d'extraits de plantes. En 1565, Nicolás Monardes, physicien et botaniste espagnol, fait état pour la première fois de l'observation du phénomène de fluorescence dans «*Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias Occidentales*» [1-3]. Dans cet article, il y décrit l'opalescence bleutée de l'infusion de bois de *Lignum nephriticum* dans certaines conditions. Toutefois c'est à George Gabriel Stokes dans son «*On the Change of Refrangibility of Light*» de 1852 que l'on doit la première véritable compréhension du phénomène [4-5]. En effet, en s'appuyant sur les observations faites par John Herschel (XIX^e siècle), Stokes démontre pour la première fois que l'émission est consécutive à une absorption de la lumière. Pour cela, il disperse la lumière du soleil au moyen d'un prisme et illumine une solution de sulfate de quinine avec cette

lumière. Il note alors que l'émission n'a réellement lieu que lors d'une irradiation dans la région de l'ultraviolet (UV). Dans les autres régions, aucun phénomène particulier ne se produit (cf. figure 1).

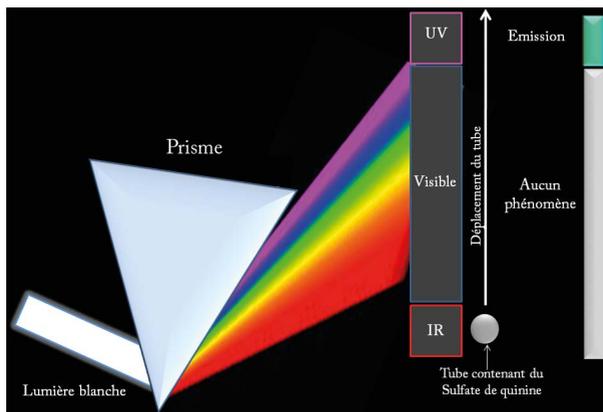


Figure 1 - Expérience de Stokes.

Il introduit le terme de fluorescence. «Fluor» car il est connu à cette époque que la plupart des variétés de fluorine (CaF_2) mettent en évidence ce phénomène et «escence» qui se rapproche de opalescence [5]. Il est alors intéressant de noter que des études ont par la suite montré que la fluorescence est due à des impuretés (Yttrium, Dysprosium...) contenues dans le cristal. Par conséquent, l'étymologie du mot fluorescence n'est plus scientifiquement justifiée aujourd'hui.

De manière conjointe, un autre phénomène d'émission de lumière a dès le début du XVI^e siècle, fait l'objet d'une attention particulière : la phosphorescence. En 1602, Vincenzo Cascariolo, un cordonnier italien, découvre qu'une pierre constituée de sulfure de baryum (BaS) émet une lumière bleue dans le noir. De l'étude de cette même pierre, Licetus propose pour la première fois en 1640 le concept d'émission de lumière d'origine non thermique [6]. En 1669, l'alchimiste allemand Hennig Brand obtient pour sa part en faisant chauffer de l'urine un élément luisant dans l'obscurité. Il lui donne alors le nom de phosphorus, du grec *phôs* (lumière) et *phoros* (porteur). On sait aujourd'hui que c'est en fait l'entretien de la réaction chimiluminescente d'oxydation du phosphore ($P_4 + 6 O_2 \rightarrow 4 PO_3$) qui est à l'origine de cette luminescence. Puis, en 1842, Henri Becquerel est le premier à identifier à partir de ses études sur le sulfure de calcium (CaS) – qui est un composé phosphorescent – une caractéristique fondamentale des processus d'émission de lumière : la longueur d'onde de la lumière émise est plus élevée que celle de la lumière incidente [7]. Toutefois c'est Stokes évoqué précédemment dans le cas du phénomène de fluorescence qui pose les fondements théoriques de cette observation et identifie que la longueur d'onde d'émission est supé-

rieure à celle d'excitation. On parle alors de déplacement de Stokes. C'est également au XIX^e siècle que la distinction entre fluorescence et phosphorescence apparaît. Mais ce n'est qu'en 1929 que les premiers fondements théoriques de cette distinction sont postulés par Jean Perrin [8].

Bien qu'historiquement les phénomènes de fluorescence et phosphorescence furent les premiers observés, de nombreux autres phénomènes d'émission de lumière ont ensuite été mis en évidence. En 1888, Gustav Heinrich Wiedemann invente le terme de « Luminescenz » pour qualifier les processus d'émission de lumière d'origine non thermique que l'on distingue alors de l'incandescence (émission liée à la température) [9].

1.2. Définitions

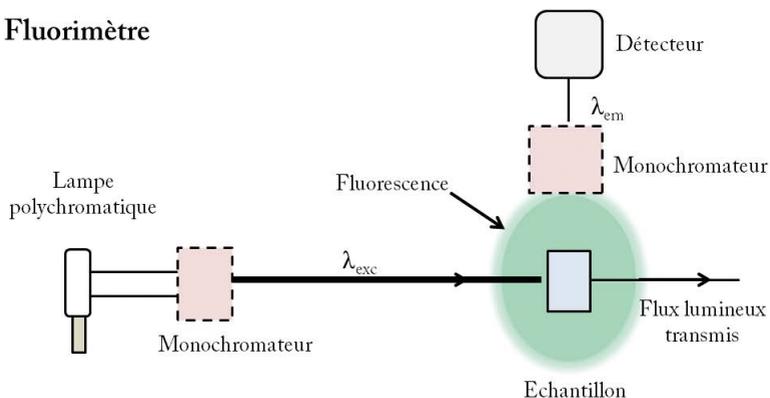
On classe les différents phénomènes d'émission de lumière suivant le mode d'excitation. Une luminescence induite par :

- ◆ une absorption de la lumière (photons) est qualifiée de **photoluminescence** ; ce phénomène fera l'objet de la partie B de cet article ;
- ◆ une réaction chimique est qualifiée de **chimiluminescence** ; ce phénomène fera l'objet de la partie B de cet article ;
- ◆ une friction mécanique est qualifiée de **triboluminescence** ; ce phénomène fera l'objet de la partie B de cet article ;
- ◆ une réaction biologique (ie générée par un organisme vivant) est qualifiée de **bioluminescence** ; ce phénomène fera l'objet de la partie B de cet article ;
- ◆ un champ électrique est qualifiée d'**électroluminescence** ; ce phénomène ne sera pas détaillé ici ;
- ◆ une élévation de la température est qualifiée de **thermoluminescence** ; ce phénomène ne sera pas détaillé ici.

1.3. Mise en œuvre expérimentale

Les propriétés de luminescence d'une molécule sont déterminées de manière quantitative au moyen d'un spectrofluorimètre dont un schéma est donné en figure 2 (cf. page ci-après). Les monochromateurs utilisés sont généralement des réseaux en réflexion même si des réseaux en transmission voire des prismes sont parfois utilisés (figure 2 dans le cas d'une sélection d'une longueur d'onde dans le vert) [10]. Comme pour un spectrophotomètre d'absorption, un rayonnement lumineux incident est envoyé sur l'échantillon. On parle ici de **faisceau d'excitation** et on note sa longueur d'onde λ_{exc} . Le processus de fluorescence étant isotrope, le rayonnement lumineux résultant de l'émission de fluorescence est récolté à 90° du faisceau d'excitation afin de ne pas saturer le détecteur par ce dernier. On parle de **faisceau d'émission** et on note sa longueur d'onde λ_{em} .

Fluorimètre



Monochromateur

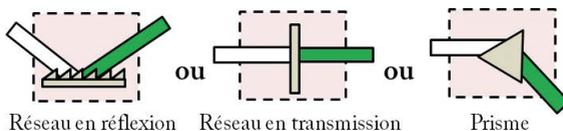


Figure 2 - Schéma d'un spectrophotomètre et des différentes possibilités de source et de monochromateur dans le cas d'une sélection d'une longueur d'onde dans le vert. Dans le cas de la chimie (ou la bioluminescence), le faisceau d'excitation est occulté.

Cet appareil peut être utilisé dans plusieurs modes suivant le phénomène de luminescence étudié :

- ◆ Dans le cas de la fluorescence, on fixe λ_{exc} pour enregistrer un spectre d'émission en faisant varier λ_{em} . La lumière incidente est envoyée de manière continue. Le retour à l'état fondamental des molécules est très rapide (quelques nanosecondes) si bien que l'arrêt de l'irradiation incidente induit quasi instantanément une perte de la fluorescence. On peut aussi enregistrer un spectre d'excitation. On fixe alors la longueur d'onde λ_{em} choisie au sein d'une bande de fluorescence (généralement le maximum de fluorescence ($\lambda_{max}(\text{fluo})$) en faisant varier λ_{exc} . Les spectres d'excitation représentent la contribution du spectre d'absorption à l'émission de fluorescence. Ceux-ci peuvent donc permettre de déterminer les bandes d'absorption conduisant à la fluorescence.
- ◆ Dans le cas de la phosphorescence, on fixe λ_{exc} pour enregistrer un spectre d'émission. La lumière incidente est envoyée de manière continue (cas 1) ou discontinue. (cas 2) Dans le premier cas (cas 1), le spectre d'émission est constitué de bandes d'émission liées à la fois au processus de fluorescence et de phosphorescence. Dans ce cas, il s'agit d'un spectre de photoluminescence. Dans le deuxième cas (cas 2), le spectre d'émission ne laisse apparaître que le spectre lié au processus de phospho-

rescence si la cadence de l'irradiation incidente et de la détection sont telles qu'elles laissent le temps à la fluorescence de s'achever. Ceci s'avère réalisable assez souvent car la phosphorescence possède généralement une durée de vie assez longue (\sim ms). Pour chaque longueur d'onde d'émission, une impulsion est envoyée sur l'échantillon (on parle de flash). Puis après un temps de délai Δt_1 de quelques ms, le détecteur enregistre le signal émis par l'échantillon pendant un temps Δt_2 que l'on nomme temps de porte avant de déclencher une nouvelle impulsion. Le temps de déclin total est noté Δt_3 et il est inférieur au temps entre deux impulsions. L'expérimentateur peut faire varier le nombre de flashes par longueur d'onde d'émission (cf. figure 3).

- ◆ Dans le cas de la chimi- ou la bioluminescence (partie B de cet article), le faisceau d'excitation est occulté si bien que la lumière incidente provient exclusivement de l'échantillon⁽¹⁾. Dans le cas du suivi cinétique de tels phénomènes, la longueur d'onde λ_{em} est fixée et le détecteur enregistre l'évolution temporelle du signal qu'il reçoit.

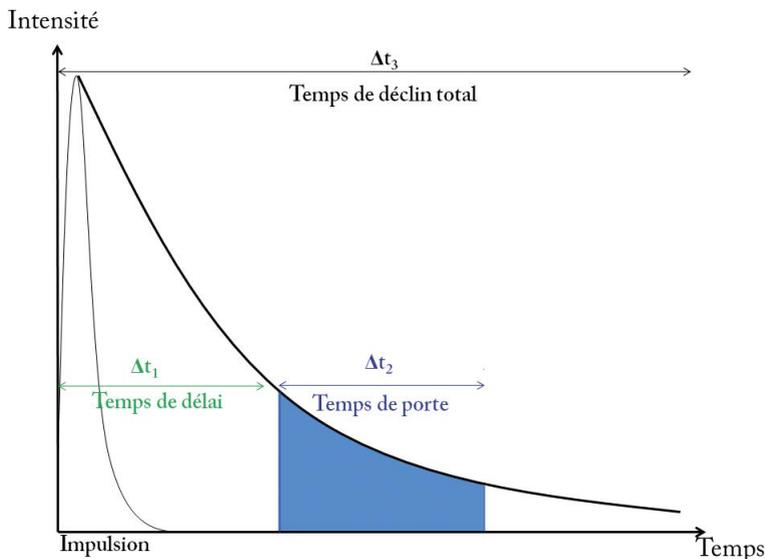


Figure 3 - Paramètres expérimentaux dans le cas de l'acquisition d'un spectre de phosphorescence.

Dans cet article, l'ensemble des expériences ont été effectuées en utilisant un spectrofluorimètre Cary Eclipse de chez Varian (Agilent) qui possède l'ensemble des modes : fluorescence, phosphorescence et chimiluminescence.

(1) Une occultation manuelle du faisceau n'est pas souhaitée si ce mode n'existe pas sur l'appareil. En effet, l'appareil aurait alors tendance à attendre un signal d'émission en relation avec l'excitation et ne donnerait pas le spectre adéquat.

2. LA PHOTOLUMINESCENCE AU LABORATOIRE

2.1. Généralités

2.1.1. Le diagramme de Perrin-Jablonski : la photoluminescence moléculaire

L'interaction de la lumière avec une molécule peut conduire à l'absorption de photons : la molécule est alors excitée. L'ensemble des processus intervenant suite à l'excitation d'une molécule à partir de son état fondamental est décrit dans le diagramme de Perrin-Jablonski (cf. figure 4) [3, 11-12].

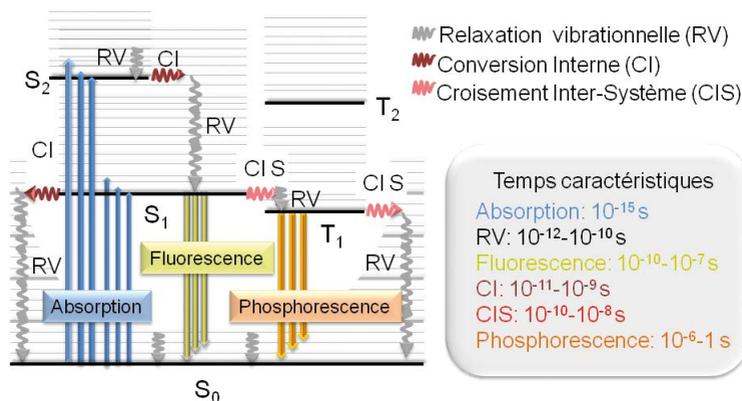


Figure 4 - Diagramme de Perrin-Jablonski [3, 11-12].

La fluorescence est un processus d'émission de lumière spontanée intervenant lors du retour à l'état fondamental S_0 d'une molécule à partir d'un état excité singulet, généralement S_1 ($S_1 \rightarrow S_0$). Elle est caractérisée par l'émission très rapide d'un photon ($10^{-10} - 10^{-7}$ s) car le processus s'effectue entre deux états de même multiplicité de spin ($\Delta S = 0$). L'émission de fluorescence est en compétition avec des processus non radiatifs également très rapides de conversion inter-système (CIS) et conversion interne (CI). La fluorescence est à distinguer de la phosphorescence pour laquelle l'émission de lumière spontanée résulte du retour à l'état fondamental à partir d'un état excité triplet ($T_1 \rightarrow S_0$). Dans ce cas, l'émission est plus lente ($10^{-6} - 1$ s) en comparaison de la fluorescence car la multiplicité de spin n'est pas conservée lors de la transition qui est donc interdite. Cette émission a néanmoins lieu car des processus vibrationnels permettent de lever cette interdiction stricte. L'état T_1 étant plus stable que l'état S_1 (règle de Hund), les spectres de phosphorescence sont généralement plus décalés vers les grandes longueurs d'onde (le rouge) que ceux de fluorescence. On a donc un maximum d'émission de fluorescence qui est situé à une longueur d'onde inférieure à celui de phosphorescence ($\lambda_{\max} \text{ fluo} < \lambda_{\max} \text{ phospho}$).

Il est à noter que ce diagramme s'applique très bien au cas des molécules orga-

niques. On parle alors de fluorescence et phosphorescence moléculaire. Dans le cas des complexes de métaux de transition ou terres rares, la situation est quelque peu différente comme nous le verrons au sous-paragraphe 2.4. Nous ne traiterons pas ici des phénomènes de luminescence à l'état solide.

2.1.2. Caractéristiques de la photoluminescence

Dans tous les cas, la longueur d'onde d'émission après excitation est plus grande que la longueur d'onde d'absorption. Cette différence entre les maxima des spectres d'absorption et d'émission est qualifiée de déplacement de Stokes car l'absorption d'un photon est généralement suivie par des processus de relaxation vibrationnelle très rapides (cf. figure 4) pour aboutir généralement au niveau vibrationnelle $\nu = 0$ de S_1 . La règle de Kasha [3, 11-12] indique également que le retour à l'état fondamental S_0 d'une molécule s'effectue depuis l'état excité de plus basse énergie à quelques exceptions près (azulène par exemple). Cette relaxation rapide vers l'état excité le plus bas en énergie fait que, quelque soit le mode d'excitation (UV, rayonnement ionisant, multiphotonique, redox) la fluorescence est identique.

Pour ce qui est de la photoluminescence moléculaire, la plupart des composés fluorescents (et phosphorescents) sont aromatiques. Toutefois quelques composés aliphatiques saturés peuvent être fluorescents [3, 11-12]. Dans tous les cas, une augmentation de la conjugaison entraîne généralement un déplacement des spectres d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde (déplacement bathochrome) et une augmentation du rendement quantique de fluorescence Φ_f défini par :

$$\Phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis par fluorescence}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Expérimentalement, la constante d'appareil et l'intensité incidente sont pratiquement impossibles à déterminer car elles varient d'un jour à l'autre et dépendent du spectrofluorimètre utilisé. En conséquence, une mesure de rendement quantique de fluorescence absolu est très difficile. On préfère alors généralement déterminer le rendement quantique de fluorescence d'un composé (indiqué x) par rapport à une référence (indiquée 0) dont le rendement quantique est connu. Il s'agit alors d'un rendement quantique relatif. Les rendements quantiques des deux composés sont reliés par la relation suivante [2] :

$$\phi_f(x) = \phi_f(0) \frac{1 - 10^{-A_0}}{1 - 10^{-A_x}} \left(\frac{n_x}{n_0} \right)^2 \quad (1)$$

où $\phi_f(x)$ et $\phi_f(0)$ sont respectivement les rendements quantiques du composé x et de la référence, A_x et A_0 les absorbances du composé x et de la référence, S_x et S_0 les intégrales des bandes d'émission du composé x et de la référence, n_x et n_0 les indices de réfraction des solvants dans lesquels sont dissous le composé x et la référence. Les mesures concernant le composé x et la référence doivent être faites strictement dans les

mêmes conditions expérimentales : longueur d'onde d'excitation, bande passante des monochromateurs, gain d'appareil...

La référence employée est choisie afin que les spectres d'absorption et d'émission se situent dans les mêmes domaines de longueur d'onde que ceux du composé d'intérêt.

On utilise aussi quelquefois la brillance I pour caractériser une molécule fluorescente définie par $I = \phi_f \times \varepsilon$. Celle-ci permet de relier l'absorbance et la fluorescence. Ainsi, si une molécule possède un ϕ_f faible et/ou un ε faible, peu de lumière est effectivement émise et la brillance est donc faible. Pour que la brillance soit élevée, il faut donc que ϕ_f et ε aient tous les deux des valeurs importantes.

Par ailleurs, à température ambiante, les chocs entre molécules s'avèrent importants. Une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'agitation moléculaire et favorise donc les processus non radiatifs (CI, RV). Le passage par conversion inter-système (CIS, cf. figure 4) entre S_1 et T_1 étant interdit, il s'effectue beaucoup plus lentement que les autres processus avec lequel il est en compétition (fluorescence, CI). Ce type de passage CIS se produit par recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états et nécessite l'existence d'un couplage spin-orbite. La présence d'atomes lourds (tels que Br, I ou Pb) augmente le couplage spin-orbite et favorise la conversion inter-système et la phosphorescence. Par ailleurs, la diminution de la température permet de ralentir les voies de désactivation non radiatives de l'état triplet T_1 vers S_0 ainsi que les réactions d'inhibition de T_1 par l'oxygène ce qui favorise le phénomène de phosphorescence. La température n'a en revanche aucune influence sur les constantes de vitesse radiatives (fluorescence et phosphorescence).

On définit comme pour la fluorescence le rendement quantique de phosphorescence comme suit :

$$\Phi_p = \frac{\text{nombre de photos émis par phosphorescence}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Dans le cas des complexes, on caractérise l'efficacité du processus de luminescence par le rendement :

$$\Phi_l = \frac{\text{nombre de photos émis par luminescence}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Finalement, en règle générale, les spectres de fluorescence sont peu sensibles à la désoxygénation car la fluorescence est généralement de courte durée de vie (10^{-9} s) en comparaison du temps de collision (inverse du produit d'une constante de vitesse limitée par la diffusion par la concentration d'oxygène soit un temps de 10^{-7} s) sauf dans le cas du pyrène et du naphthalène qui ont des durées de vie de fluorescence particulièrement longues. En revanche dans le cas de la phosphorescence, la désoxygénation est essentielle dans la mesure où il s'agit d'un processus beaucoup plus lent. Pour observer des spectres de phosphorescence, il est alors préférable de se placer à basse température et/ou de désoxygéner.

2.2. La fluorescence au laboratoire

2.2.1. Produits et matériel

2.2.1.1. Matériel

Un spectrofluorimètre + cuves à quatre faces transparentes en verre ou quartz + support de cuves ♦ Un spectrophotomètre UV-Visible ♦ Une lampe UV pour CCM (ou un laser UV) ♦ Quatre béchers de 50 mL ♦ Quatre fioles jaugées de 100 mL ♦ Une spatule ♦ Un entonnoir en verre.

2.2.1.2. Produits

Une boisson tonique contenant de la quinine (exemple Schweppes®) ♦ Un liquide ménager jaune contenant de la fluoescéine (exemple Mr Propre®) ♦ Une bouteille d'éosine® à 2 % ♦ Épinards congelés ♦ Eau distillée ♦ Solution aqueuse de H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ♦ Sulfate de quinine (CAS n° 207671-44-1) ♦ Fluoresceine (CAS n° 2321-07-5) ♦ Tetraphénylporphyrine TPPH2 (CAS n° 917-23-7) ♦ Éosine Y (CAS n° 15086-94-9).

2.2.2. Mode opératoire

2.2.2.1. Analyse qualitative

Les solutions commerciales sont, dans le cas du Schweppes® (Sch), du Mr Propre® (Pr) et de l'éosine® (Eo), utilisées telles quelles. En revanche, dans le cas des épinards, il est nécessaire d'extraire au préalable les pigments. Pour cela, peser 10 g d'épinards hachés dans un bécher de 50 mL. Ajouter 12 mL d'éthanol absolu. Agiter vigoureusement le milieu à l'aide d'une spatule jusqu'à ce que le mélange ne soit plus collant. Essorer la pâte à travers un entonnoir en verre, muni d'un filtre en laine, dans un bécher de 50 mL. Garder le filtrat, qui contient les pigments d'épinard, de l'eau, ainsi que certains sels solubles dans l'eau⁽²⁾. On obtient une solution que l'on notera Ep.

Placer 2-3 mL des solutions dans des cuves en quartz et les irradier dans le noir à l'aide d'une lampe UV pour CCM (365 nm) ou un laser UV (405 nm). On observe alors la fluorescence des solutions précédentes. Il est à noter que la couleur observée correspond à l'addition de la couleur liée à la fluorescence et de celle due à l'absorption.

2.2.2.2. Analyse quantitative

Préparer ensuite des solutions diluées à partir des solutions commerciales ou des pigments extraits en utilisant un erlenmeyer de 100 mL. Une dilution par 10 (10 mL puis compléter à 100 mL avec H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) pour les boissons toniques

(2) On peut aussi extraire les pigments à l'aide de dichlorométhane ou ajouter 10 mL de dichlorométhane à la pulpe présente sur la laine et agiter pendant deux minutes.

s'avère suffisante alors que pour les liquides ménagers et l'éosine, une dilution par 3000 (0,3 mL puis compléter à 100 mL avec de l'eau distillée) est préconisée. Dans le cas des épinards, la dilution dépend de la quantité de pigment extrait. On obtient alors les solutions S^{ch}, P^r, E^o et E^p respectivement pour les solutions diluées de Schweppes[®], éosine[®], Mr Propre[®] et épinards.

Prélever alors 2-3 mL des solutions diluées précédentes et les placer dans une cuve en quartz. Enregistrer un spectre d'absorption (280-800 nm)⁽³⁾. Vérifier que le maximum d'absorption dans l'UV possède une valeur comprise entre 0,1 et 0,3. Si tel est le cas, cette solution est utilisée pour effectuer la suite des expériences. Sinon, effectuer une dilution supplémentaire de la solution pour qu'il en soit ainsi. Déterminer alors le (ou les) maximum(a) d'absorption que l'on notera $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$. Réaliser ensuite un spectre d'émission en excitant à $\lambda_{\text{exc}} = (\lambda_{\max}^{\text{abs}} - 30)$ nm et en balayant en émission entre $\lambda_{\max}^{\text{abs}} - 20$ nm et 800 nm.

2.2.3. Résultats

2.2.3.1. Analyse qualitative

La fluorescence observée lors de l'irradiation par une lampe UV (365 nm) ou un laser UV (405 nm)⁽⁴⁾ des solutions de Schweppes[®] (Sch), Mr Propre[®] (Pr), éosine[®] (Eo), et des pigments extraits des épinards (Ep) est présentée en figure 5 (cf. page ci-contre). On observe alors une fluorescence :

- ◆ Bleue pour la solution Sch due à la présence de quinine (ou (1R)-(6-méthoxyquinolin-4-yl)((2S)-5-vinylquinuclidin-2-yl)-méthanol, cf. figure 6, page ci-contre). Il en va de même pour toutes les boissons qualifiées de tonique qui contiennent toutes de la quinine⁽⁵⁾.
- ◆ Verte pour la solution Pr due à la présence de fluorescéine (ou 3H-xanthène-3-one, cf. figure 6, page ci-contre). Il en va de même pour tous les liquides ménagers présentant une couleur jaune-verte.
- ◆ Jaune pour la solution Eo due à la présence d'éosine Y (ou acide bromofluorescéique, cf. figure 6, page ci-contre). Il est à noter qu'une couleur orangée de la fluorescence

(3) Si l'on choisit d'utiliser des cuves en plastique ou verre, les spectres d'absorption ne peuvent être réalisés respectivement qu'à partir de 350 nm et 330 nm (ce qui est gênant dans le cas du Schweppes[®]).

(4) Disponible sur internet sur le site <http://www.warnlaser.com>

(5) En revanche, il est à noter que les boissons aromatisées dérivées de ces boissons toniques (Schweppes Agrum ou Lemon par exemple) ne contiennent pas de quinine. Les boissons qualifiées de zéro ou Indian tonic en contiennent pour leur part. Dans tous les cas, pour réaliser cette expérience, il s'avère important de bien vérifier la présence de quinine dans la boisson étudiée.

peut être due à la couleur rouge de la solution qui vient s'ajouter à celle de la fluorescence.

- ◆ Rouge pour la solution Ep due à la présence de chlorophylle a et b (cf. figure 6). Il est à noter que cette même fluorescence peut-être observée à partir de solution de pigment extrait de toute autre plante verte (feuilles, herbes...) ainsi que d'huile d'olive végétale avant traitement.

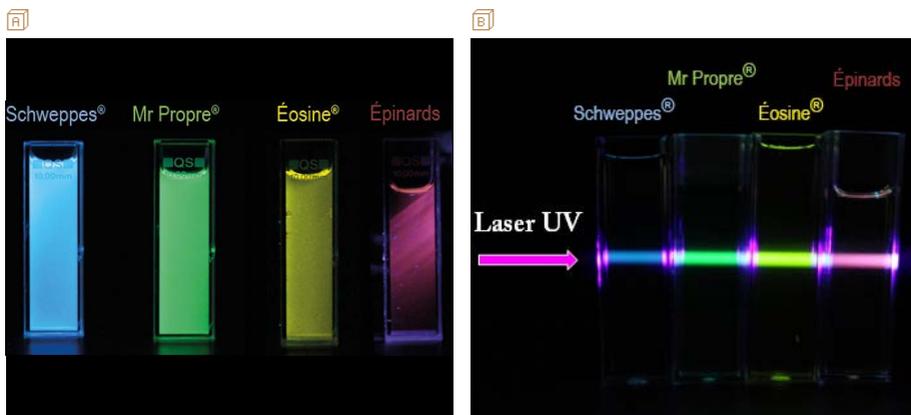


Figure 5 - De gauche à droite, fluorescence des solutions Sch, Pr, Eo et Ep sous irradiation UV [A] à l'aide d'une lampe UV pour CCM ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) et [B] un laser UV ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$).

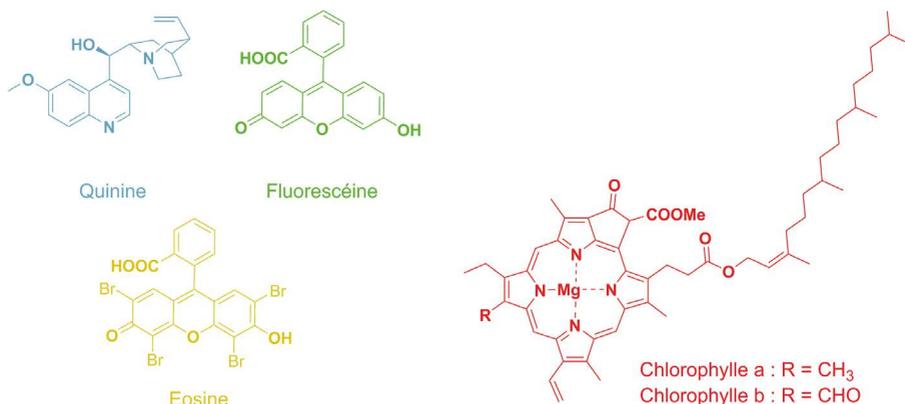


Figure 6 - Structure de la quinine, de la fluorescéine, de l'éosine Y et des chlorophylles a et b.

2.2.3.2. Analyse quantitative

Comme explicité dans des précédents articles [10, 13] pour que le spectre d'émission soit réalisé dans de bonnes conditions expérimentales, il est nécessaire que

l'absorbance de la solution soit relativement faible. Une valeur inférieure à 0,1 est généralement idéale mais celle-ci peut monter jusqu'à 0,3 si le seul but est d'obtenir les spectres d'émission. Dans le cas d'un dosage ou de la détermination d'un rendement quantique cette valeur en revanche doit être impérativement inférieure à 0,1. D'où la nécessité de préparer les solutions diluées S'ch, P'r, E'o et E'p. Les spectres d'absorption et d'émission de ces dernières solutions sont donnés en figure 7.

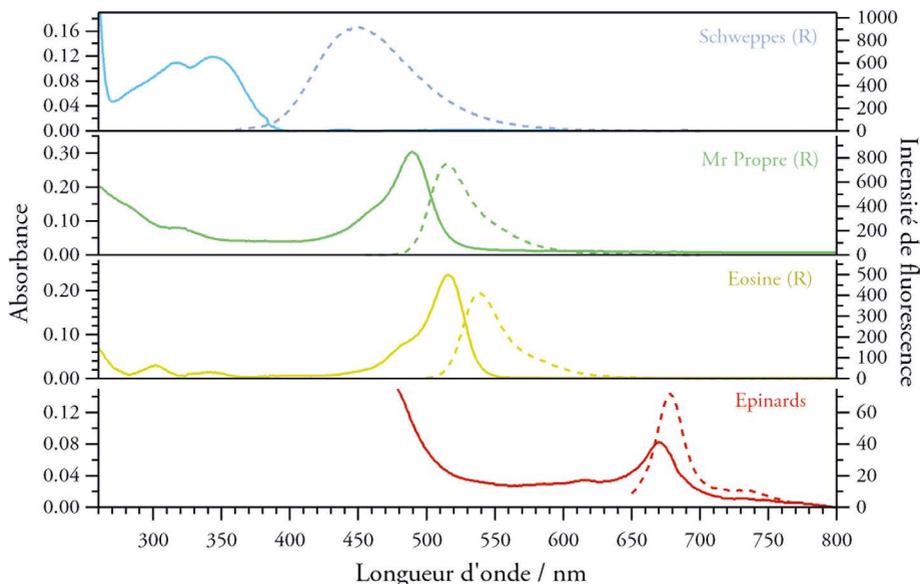


Figure 7 - Spectres d'absorption et de fluorescence des solutions de Schwepes® S'ch ($\lambda_{exc} = 310$ nm), Mr Propre® P'r ($\lambda_{exc} = 460$ nm), éosine® E'o ($\lambda_{exc} = 485$ nm) et des pigments extraits des épinards E'p ($\lambda_{exc} = 640$ nm).

Les maxima d'absorption et d'émission, les longueurs d'onde d'excitation et les rendements quantiques de ces solutions sont rassemblés dans le tableau 1 et comparés aux valeurs des solutions de référence. Dans tous les cas, les valeurs obtenues expérimentalement sont proches de celles des solutions de référence. Les faibles écarts pouvant s'expliquer par une différence de milieu entre la référence et les solutions diluées. Dans le cas du Mr Propre® (P'r) les différences sont plus marquées notamment car la fluorescence de la fluorescéine est très sensible au pH. Dans le cas des épinards, la longueur d'onde d'excitation est très différente car nous avons excité dans la bande du domaine du visible alors que pour les solutions de référence, l'excitation a été effectuée dans l'UV. Ceci n'a aucune incidence sur les résultats obtenus.

Solution	$\lambda_{\max}^{abs} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{flu} / \text{nm}$	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	Φ_f
S'ch	340	450	310	0,48
Quinine (H ₂ SO ₄ , 1 mol.L ⁻¹)	346	452	310	0,546
P'r	490	515	460	0,35
Fluorescéine (Ethanol)	500	541	470	0,97
E'o	515	538	485	0,72
Eosine Y (Ethanol)	524	542	490	0,67
E'p	670	678	640	0,20
Chlorophylle a (Méthanol)	643	670	417	0,32
Chlorophylle b (Diéthylether)	661	643	435	0,12

Tableau 1 - Récapitulatif des résultats pour les solutions S'ch, P'r, E'o et E'p et de leurs solutions de référence (photochem CAD⁽⁶⁾).

2.2.4. La fluorescence dans le quotidien

On trouve dans plusieurs produits du quotidien des molécules fluorescentes. Dans le cas de nombreux produits commerciaux, on utilise les propriétés de luminescence à plusieurs escients :

- ◆ Pour donner un aspect blanc et brillant dans les lessives ou le papier. En effet, on ajoute des molécules organiques aromatiques possédant la propriété d'absorber dans l'UV et d'émettre de la fluorescence dans le bleu, là où absorbe un peu la cellulose. Cela permet de rendre les vêtements ou le papier plus brillants et blancs. On nomme ces molécules des azurants optiques. En l'absence de ces molécules, le papier possède une couleur légèrement jaunâtre. Les composés utilisés le plus en industrie appartiennent à la famille des stilbènes au premier rang desquels le DSBP (ou 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphényle de disodium) (cf. figure 9, page ci-après).
- ◆ Pour donner un aspect « fluo » attractif. Dans les détergents comme le Mr Propre[®], il s'agit de la fluorescéine (cf. figure 6) qui est aussi utilisée pour éviter toute ingestion par des enfants ou nourrissons en renforçant le caractère « chimique » aux yeux du grand public. Dans les surligneurs fluorescents de type Stabilo Boss[®], les vêtements fluorescents du type gilet de sécurité (généralement jaune mais d'autres couleurs existent) ou les peintures fluorescentes, des molécules fluorescentes de la famille des rhodamines (B, 6G...), des xanthènes (éosine Y, éosine B, fluorescéine...) ou des coumarines sont généralement utilisées. Ces peintures aiguisent également la curio-

(6) Site en accès libre répertoriant un nombre important d'informations sur les caractéristiques photophysiques (spectre d'absorption, d'émission, coefficient d'absorption molaire et rendement quantique).

sité de nombreux artistes (peintres ou sculpteurs notamment) qui n'hésitent à les utiliser pour leurs œuvres. Un exemple est donnée en figure 8.

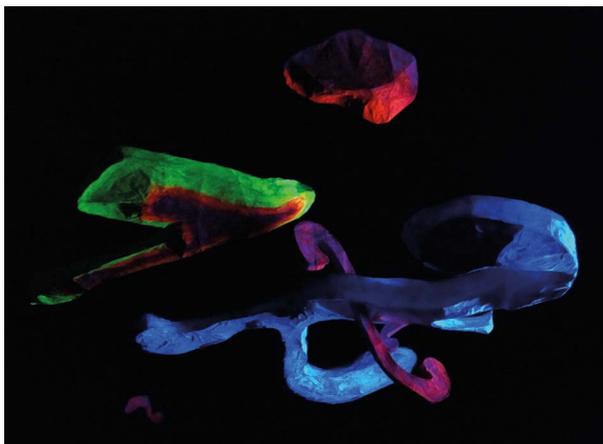


Figure 8 - Sculpture « Environnement spatial à la lumière noire » par la Fondation Lucio Fontana. Musée d'Art Moderne de la ville de Paris, 2014.

Dans la nature ou le commerce, on retrouve également des molécules fluorescentes sans que leur propriétés de luminescence soient mises à profit :

- ◆ Dans les boissons toniques, on utilise la quinine (cf. figure 6) pour son goût amer [14]. Ces boissons peuvent contenir jusqu'à $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de quinine sans risque pour la santé. Une concentration en quinine de $71,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a été déterminée dans le cas du Schweppes® [13]. En dose excessive, la quinine peut provoquer des problèmes de surdité et même la mort (dans de rares cas).
- ◆ Dans quelques médicaments, on utilise des molécules fluorescentes pour leurs vertus comme l'aspirine (antalgique, antipyrétique et anti-inflammatoire, cf. figure 9, page ci-contre), la quinine (anti-paludique) ou encore l'éosine (asséchant et antiseptique).
- ◆ Dans le commerce, on trouve également des stylos à « encre invisible » qui ne se révèlent que par irradiation dans l'UV.
- ◆ Dans la nature, on peut citer les chlorophylles a et b (cf. figure 6) présentes dans les épinards et les plantes en général ou encore le tryptophane (cf. figure 9, page ci-contre) qui est l'un des vingt-deux acides aminés constitutif des protéines. Il existe également des roches, des coquillages, des minéraux mais aussi des algues ou des poissons fluorescents. Les fruits et les légumes possédant des molécules de type caroteno ide, flavono ide ou des dérivés de la chlorophylle sont aussi fluorescents : les poivrons verts et rouges, les tomates, les courgettes, la laitue, les oignons, la noix de coco (l'intérieur), les kiwis ou encore les bananes contiennent des pigments fluorescents [15]. L'utilité d'une telle propriété dans la nature n'est pas encore élucidée.

Un des exemples les plus marquants est l'utilisation de la protéine fluorescence verte (abrégée GFP en anglais pour *Green Fluorescent Protein*) qui peut être codée par la protéine que l'on souhaite étudier après fusion de son gène avec celui d'intérêt. La découverte de cette protéine dans des méduses (*Aequorea victoria*) en 1962 a constitué une véritable avancée dans le domaine du marquage biologique. En 2008, Martin Chalfie, Osamu Shimomura et Roger Tsien obtiennent ainsi le prix Nobel de chimie «pour la découverte et le développement de la protéine fluorescente verte, la GFP». Il est également à noter que toutes les sécrétions corporelles (sueur, urine, larmes, sperme, lait maternel...) sont fluorescentes.

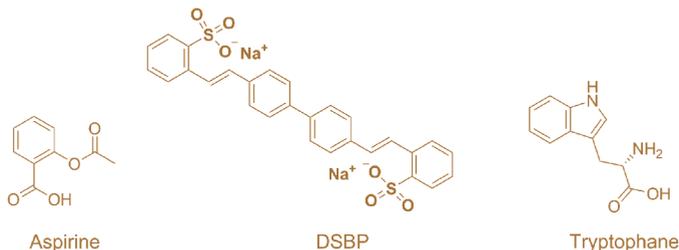


Figure 9 - Structure de l'aspirine, du DSBP et du tryptophane.

Remarque : Dans les tubes électriques fluorescents vendus dans le commerce en tant qu'éclairage, des vapeurs de mercure subissent une décharge électrique. Ceci provoque l'excitation des atomes de mercure suivi d'une émission UV (électroluminescence). Cette dernière va alors exciter des luminophores qui nappent la face intérieure du tube. Toutefois, malgré le nom donné à ces tubes, les luminophores ne sont pas des molécules fluorescentes mais des complexes de terres rares (lanthane, yttrium, europium). Il s'agit donc d'un processus de luminescence comme nous le verrons plus bas (cf. sous-paragraphe 2.4).

2.3. La phosphorescence au laboratoire

2.3.1. Produits et matériel

2.3.1.1. Matériel

Un spectrofluorimètre muni du mode phosphorescence ♦ Cuves à quatre faces transparentes en verre ou quartz + support de cuves ♦ Un spectrophotomètre UV-Visible ♦ Une lampe UV pour CCM ♦ Un bécher de 50 mL ♦ Un erlenmeyer de 100 mL ♦ Une spatule ♦ Une bouteille de diazote gazeux ♦ Parafilm.

2.3.1.2. Produits

Benzophénone (CAS n° 119-61-9) ♦ Camphorquinone (CAS n° 10373-78-1) ♦ Acétonitrile.

2.3.2. Mode opératoire

Préparer une solution de benzophénone ($182,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) à $2,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'acétonitrile. Pour cela, placer 50 mg dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter jusqu'au trait de jauge. En faire de même avec la camphorquinone ($166,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), en prélevant cette fois-ci une masse de 10 mg et en la plaçant dans une fiole jaugée de 10 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution à $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'acétonitrile⁽⁷⁾.

Prélever alors 2-3 mL des solutions précédentes et les placer dans une cuve en quartz⁽⁸⁾. Enregistrer un spectre d'absorption (280-800 nm). Vérifier que le maximum d'absorption dans l'UV possède une valeur comprise entre 0,1 et 0,3. Si tel est le cas, cette solution est utilisée pour effectuer la suite des expériences. Sinon, effectuer une dilution supplémentaire de la solution pour qu'il en soit ainsi. Déterminer alors le (ou les) maximum(a) d'absorption que l'on notera $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$. Réaliser ensuite un spectre d'émission de fluorescence en excitant à λ_{exc} proche de $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (340 nm pour la benzophénone et 460 nm pour la camphorquinone) et en balayant en émission entre $\lambda_{\text{exc}} + 10 \text{ nm}$ et 800 nm.

Désoxygéner ensuite la solution précédente en faisant buller du diazote gazeux pendant cinq à dix minutes. On pourra utiliser une bouteille de diazote ou un ballon rempli de diazote. Pour une meilleure efficacité, il est conseillé de faire buller directement dans la cuve en faisant en sorte que celle-ci soit le plus remplie possible pour laisser un minimum d'air au-dessus de la solution. Boucher la cuve à l'aide de parafilm et au bout des cinq à dix minutes reboucher la cuve le plus vite possible. Réaliser ensuite un spectre d'émission de photoluminescence en excitant avec les mêmes paramètres que précédemment.

Dans le cas de la camphorquinone, on pourra de plus réaliser un spectre d'émission de phosphorescence (cf. sous-paragraphe 1.3.) en utilisant les mêmes paramètres que pour l'émission de photoluminescence concernant l'excitation mais en spécifiant les paramètres suivant pour la cadence de la lampe :

- ◆ Temps total de déclin : 0,020 s .
- ◆ Nombre de flash : 1.
- ◆ Temps de délai : 0,1 ms.
- ◆ Temps de la porte : 5 ms.

(7) La concentration n'a pas besoin d'être précise. Le plus important est que la solution ne soit pas trop concentrée et donc que l'absorbance n'excède pas 0,3 au maximum d'absorption.

(8) On peut aussi choisir d'utiliser des cuves en verre.

2.3.3. Résultats

Les structures des deux composés étudiés sont données en figure 10.

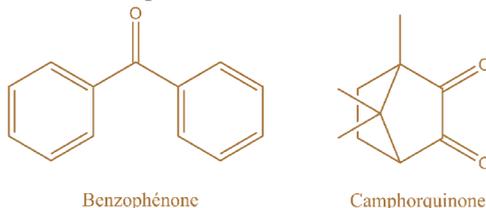


Figure 10 - Structure de la benzophénone et de la camphorquinone.

Les spectres d'absorption et de photoluminescence ($\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$) avant et après désoxygénation pour la benzophénone dans l'acétonitrile sont donnés en figure 11.

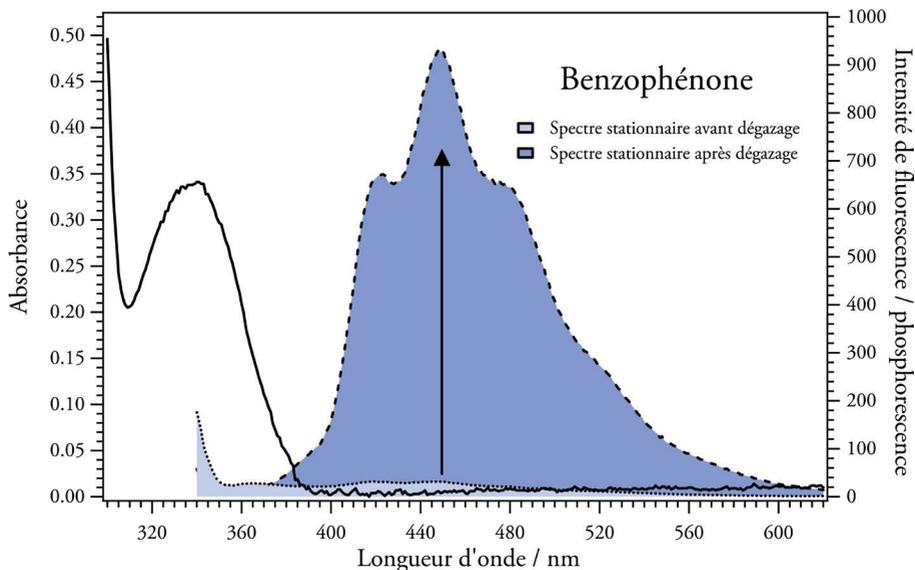


Figure 11 - Spectres d'absorption et de photoluminescence ($\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$) avant désoxygénation (spectre bleu clair et pointillé) et après désoxygénation (spectre bleu foncé et en tiret) de la benzophénone dans l'acétonitrile.

On observe donc avant dégazage un spectre de photoluminescence de très faible intensité qui d'accroît sensiblement lors du dégazage. Aucun déplacement en longueur d'onde n'est en revanche à noter entre ces deux spectres ce qui laisse penser qu'il s'agit du même phénomène. L'influence notable de l'étape de désoxygénation permet de montrer qu'il s'agit d'un phénomène de phosphorescence et que ce composé ne présente aucune fluorescence. Des études ont montré [16] en effet que l'état triplet T_1

est inhibé par la présence d'oxygène et que la benzophénone ne possède pas de fluorescence car le croisement intersystème (CIS) est très rapide dans ce cas. Le rendement quantique de phosphorescence est tabulé à 0,1 à température ambiante en solution dans l'acétonitrile désaéré pour la benzophénone [16]. La durée de vie de phosphorescence à température ambiante, est de l'ordre de la microseconde si bien qu'aucun spectre de phosphorescence ne peut être enregistré pour ce composé car le temps de délai le plus faible est de 0,1 ms pour notre appareil.

Les spectres d'absorption et de photoluminescence (avant désoxygénation) et phosphorescence (après désoxygénation) pour la camphorquinone dans l'acétonitrile ($\lambda_{exc} = 460 \text{ nm}$) sont donnés en figure 12.

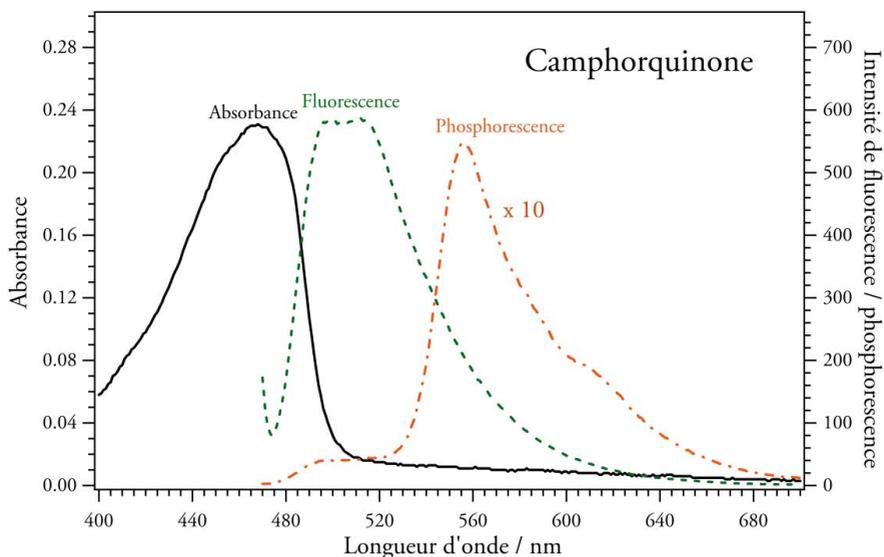


Figure 12 - Spectres d'absorption et de photoluminescence ($\lambda_{exc} = 460 \text{ nm}$) avant désoxygénation (spectre vert en tiret) et spectre de phosphorescence (x 10) après désoxygénation (spectre orange en tiret et point) de la camphorquinone dans l'acétonitrile.

On observe avant dégazage un spectre de photoluminescence d'intensité notable qui évolue très légèrement lors du dégazage (spectre non détaillé ici). Cette bande dont le maximum est situé autour de 500 nm est attribuable à un phénomène de fluorescence. Par ailleurs, l'acquisition d'un spectre de phosphorescence laisse apparaître une bande d'intensité environ dix fois plus faible que la précédente et dont le maximum est situé à 565 nm. Il est à noter que ce spectre n'est pas observable en l'absence de désoxygénation ce qui permet de montrer qu'il s'agit d'un phénomène de phosphorescence. Le spectre de phosphorescence est plus décalé vers le rouge que celui de

fluorescence ($\lambda_{\max} \text{ fluo} < \lambda_{\max} \text{ phospho}$, cf. sous-paragraphe 1.2.) ce qui est cohérent avec le diagramme de Perrin-Jablonski (cf. figure 4). On notera toutefois qu'une faible bande autour de 500 nm reste observable dans le spectre de phosphorescence et peut être attribuée à une impureté fluorescente (cette bande ne devrait pas être présente). Les rendements quantiques de fluorescence et phosphorescence sont respectivement de 0,0029 et 0,0027 dans l'acétonitrile. Les temps de déclin sont quant à eux respectivement de 2,9 ns et 430 μs pour la fluorescence et la phosphorescence [17].

La benzophénone est donc un exemple de molécule ne possédant pas de propriétés de fluorescence mais des propriétés de phosphorescence. Au contraire, la camphorquinone, présente ces deux propriétés qui peuvent facilement être différenciées.

2.3.4. La phosphorescence dans le quotidien

Le phénomène de phosphorescence moléculaire n'est en réalité pas rencontré dans la vie quotidienne. Aucune molécule que ce soit en solution ou à l'état solide n'a jusqu'à aujourd'hui été utilisée commercialement. Ceci s'explique par deux facteurs : (1) en solution, il est nécessaire de désoxygéner la solution ou se placer à très basse température ce qui est très contraignant et (2) à l'état solide, la phosphorescence s'avère très faible. En conséquence, pour obtenir des matériaux de longue durée de vie de luminescence, les industriels se sont tournés vers des systèmes à base de métaux, métaux de transition ou encore des terres rares à l'état solide ou piégé dans des matrices. Il est à noter qu'à l'état solide, les phénomènes mis en jeu responsables de la phosphorescence s'avèrent très différents de ceux observés en solution (piégeage d'électrons ou trous). Le sulfure de zinc ZnS est resté jusqu'à la fin du xx^{e} siècle le seul matériau phosphorescent connu et il fut notamment utilisé dans les montres (aiguilles et chiffres) dans les années 60-70. Des traces de radium et de thorium étaient alors utilisées comme sources d'excitation grâce à leur réactivité. Pour des questions de sécurité, la production de ce type d'objets a été arrêtée. Finalement, en 1995, la société japonaise Nemoto a mis en œuvre un luminophore beaucoup plus performant (temps de déclin dix fois plus important que ZnS) et plus sûr à base d'aluminate de strontium dopé par de l'euporium (sensibilisateur) et co-dopé par du dysprosium ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) [18-19]. Ce dernier est le composé le plus utilisé dans l'industrie et on le retrouve dans de nombreux jouets, peintures, montres, vêtements de sécurité, enseignes publicitaires... Sa phosphorescence est de couleur verte. Aujourd'hui, plus de soixante-dix composés phosphorescents sont répertoriés et toutes les couleurs du spectre de la lumière blanche peuvent être obtenues. À titre d'exemples :

- le rouge orangé peut être obtenu grâce au sulfure de calcium dopé ($\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$) ;
- le bleu peut être obtenu grâce à des aluminosilicates de métaux alcalins dopés aux terres rares (ex $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ et $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ dopé avec Eu^{2+}) ;

- le vert peut être obtenu grâce au sulfure de zinc (ZnS) avec pour sensibilisateur le cuivre (Cu^+) et dopant le cobalt (Cu^{2+}) comme alternative à l'aluminat de strontium dopé ;
- le jaune peut être obtenu grâce au sulfure de zinc (ZnS) avec pour sensibilisateur le cuivre (Cu^+) et dopant le manganèse (Mn^{2+}).

Dans tous les cas, le sulfure de zinc et l'aluminat de strontium sont les matériaux les plus utilisés et leur couleur est modulée par le dopant ajouté. Il s'agit souvent d'un ion de Terres rares. Ces derniers peuvent être vus ici comme des défauts nécessaires au phénomène de phosphorescence à l'état solide. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'une luminescence peut aussi provenir de manière intrinsèque de complexes de Terres rares en solution.

2.4. La luminescence des composés de coordination au laboratoire

2.4.1. Généralités

Dans le cas des complexes (édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations entouré de plusieurs ligands) aussi appelés composés de coordination, le diagramme de Perrin-Jablonski (cf. figure 4) détaillé précédemment dans le cas d'une molécule s'avère (partiellement) inapproprié car celui-ci ne tient pas compte ni du couplage spin-orbite ni des couplages vibroniques. De plus, les transitions de type transfert de charge (ligand métal LMCT ou métal-ligand MLCT) ne sont pas prises en compte.

2.4.1.1. Complexes de métaux de transition

On définit les métaux de transition comme les éléments qui ont une sous-couche d incomplète ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche d incomplète. La luminescence de ce type de complexe peut résulter de la fluorescence des ligands (transition LLCT) si ceux-ci présentent ce type de propriété. Les transitions $d-d$ – de faible coefficient d'extinction – entre orbitales du métal n'engendrent généralement pas de luminescence. Ainsi, dans beaucoup de cas, il s'agit plutôt d'une transition MLCT ou LMCT qui est responsable de la luminescence. Le diagramme de Perrin-Jablonski tel que décrit en figure 4 reste valable à la différence que l'état S_1 est ici un état $^1\text{MLCT}$ ou $^1\text{LMCT}$ et l'état T_1 , un état $^3\text{MLCT}$ ou $^3\text{LMCT}$ (cf. figure 13, page ci-contre). Tout comme pour les molécules, les phénomènes de désexcitation par voie radiative depuis les états singulet et triplet vers S_0 sont appelés respectivement fluorescence et phosphorescence. La règle de Kasha est également valable. Il est par ailleurs à noter que les couplages spin-orbite sont faibles pour les états excités LLCT mais plus prononcés pour les états MLCT. La phosphorescence s'avère ainsi beaucoup plus fréquente et plus facilement observable que dans le cas des molécules organiques.

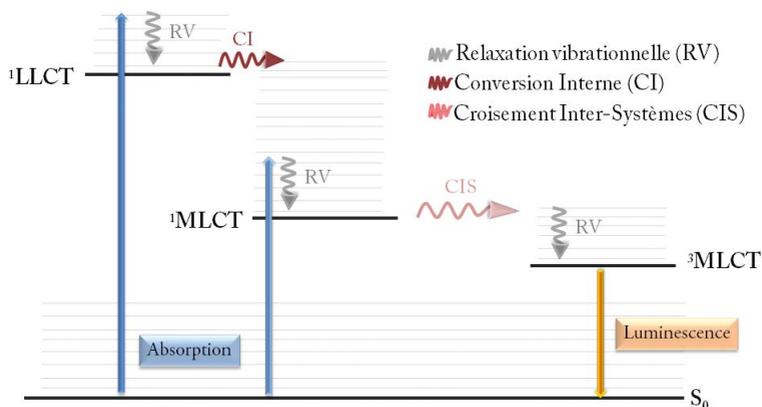


Figure 13 - Diagramme de Perrin-Jablonski dans le cas des complexes de métaux de transitions.

2.4.1.2. Complexes de Terres rares

Les Terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium Sc, l'yttrium Y, et les quinze lanthanides (leur structure électronique correspond au remplissage de la couche f). Tout comme pour les complexes de métaux de transition, la luminescence de ce type de complexe peut résulter de la fluorescence des ligands si ceux-ci présentent ce type de propriété. Les transitions $f-f$ contrairement aux $d-d$ engendrent généralement une luminescence. La figure 14 (cf. page ci-après) représente les niveaux d'énergie de plusieurs lanthanides au degré d'oxydation III ($d.o$ le plus stable généralement pour cette famille de composé). Dans le cas des Terres rares comme le nombre d'orbitales est important, on préfère alors utiliser les termes spectroscopiques (ensemble des nombres quantiques associés aux moments cinétiques orbital et de spin pour une configuration électronique donnée). On observe alors que dans tous les cas, les états émissifs ne sont ni des singulets, ni des triplets (exemple : 3D pour Eu^{3+}). Les termes de fluorescence et de phosphorescence ne peuvent alors être utilisés. On parle ici de luminescence. Ce processus peut être apparenté à la phosphorescence car il s'effectue entre deux niveaux de spins différents et présente une longue durée de vie.

Il s'avère néanmoins que les transitions $f-f$ (au même titre que les $d-d$) présentent un très faible coefficient d'absorption ce qui empêche toute observation efficace de la luminescence. Pour remédier à ce problème, on peut alors utiliser des ligands capables de transférer leur énergie à l'ion central. Le diagramme de Perrin-Jablonski est alors modifié pour donner la figure 15 (cf. page ci-après). Le transfert d'énergie (TE) peut alors s'effectuer depuis l'état S_1 ($^1\pi\pi^*$) ou T_1 ($^3\pi\pi^*$). Le coefficient d'absorption molaire pour la transition $S_0 - S_1$ étant très important, une luminescence très vive est observée lorsque le transfert d'énergie est efficace.

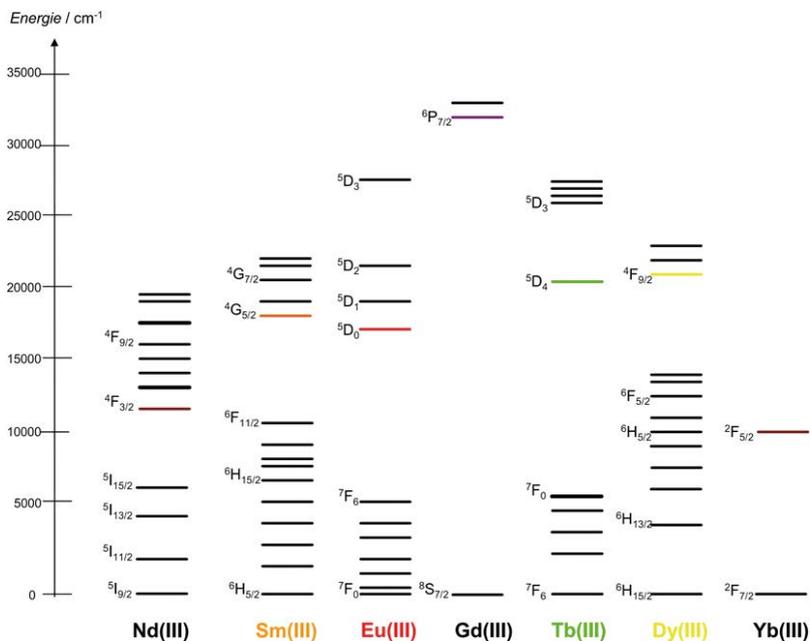


Figure 14 - Diagrammes d'énergie partiels d'ions Ln(III).

Les niveaux émetteurs sont indiqués en couleur [20].

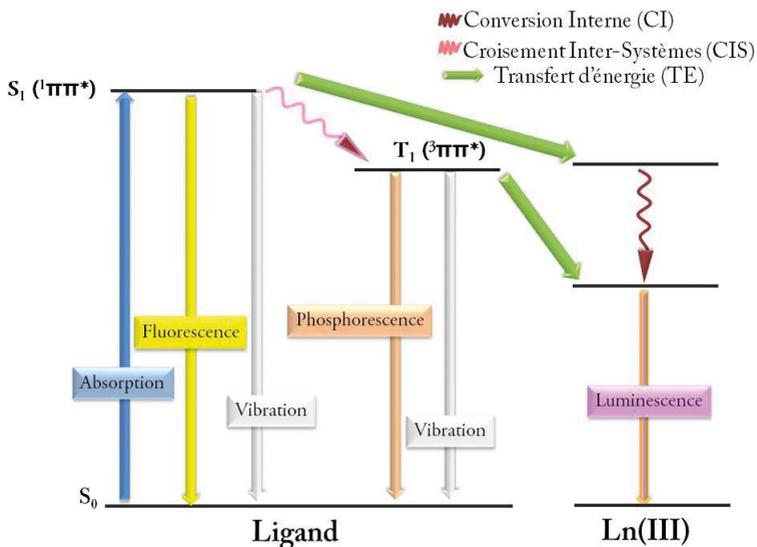


Figure 15 - Diagrammes de Perrin-Jablonski adapté aux complexes de Terres rares [20].

Dans le cas des complexes de Terres rares, des expériences peuvent être trouvées dans la littérature [21]. Nous décrivons ci-dessous l'étude de la luminescence d'un complexe de métal de transition : le ruthénium.

2.4.2. Produits et matériel

2.4.2.1. Matériel

Un spectrofluorimètre + cuves à quatre faces transparentes en verre ou quartz + support de cuves ♦ Un spectrophotomètre UV-Visible ♦ Fiole jaugée de 200 mL ♦ Pipette jaugée de 1 mL (ou micropipette).

2.4.2.2. Produits

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 50525-27-4) ♦ Acétonitrile.

2.4.3. Mode opératoire

Préparer une solution de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($M = 859,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans l'acétonitrile en plaçant 20 mg dans 20 mL d'acétonitrile. Effectuer ensuite une dilution par deux cents de cette solution (1 mL dans 200 mL d'acétonitrile). On obtient une solution à $5,82 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Prélever alors 3 mL de la solution précédente et les placer dans une cuve en quartz. Enregistrer un spectre d'absorption (250-800 nm). Vérifier que le maximum d'absorption dans l'UV possède une valeur comprise entre 0,1 et 0,3. Si tel est le cas, cette solution est utilisée pour effectuer la suite des expériences. Sinon, effectuer une dilution supplémentaire de la solution pour qu'il en soit ainsi. Déterminer alors le (ou les) maximum(a) d'absorption que l'on notera $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(i)$ (i allant de 1 à n). Réaliser ensuite un spectre d'émission en excitant à 455 nm et en balayant en émission entre 520 nm et 850 nm.

2.4.4. Résultats et explications

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ dans l'acétonitrile sont donnés en figure 16 (cf. page ci-après).

On observe dans le spectre d'absorption la présence de deux bandes d'absorption bien marquées autour de $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(1) = 455 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(3) = 294 \text{ nm}$. Ces bandes peuvent être interprétées à l'aide du digramme d'OM du bloc d du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (cf. figure 17, page ci-après). La bande (1) correspond à une transition de type transfert de charge métal-ligand (MLCT) entre une orbitale $t_{2g} - \pi^* L$ (majoritairement développée sur le métal) et une orbitale $t_{2g} - \pi^* AL$ (majoritairement développée sur le ligand). La bande (3) correspond quant à elle à une transition intra-ligand (LLCT) entre une orbitale π (majoritairement développée sur le ligand) et une orbitale $t_{2g} - \pi^* AL$ (majoritairement développée sur le ligand). Ces deux transitions sont autorisées par la règle de Laporte (dans une molécule centrosymétrique, les seules transitions permises sont celles

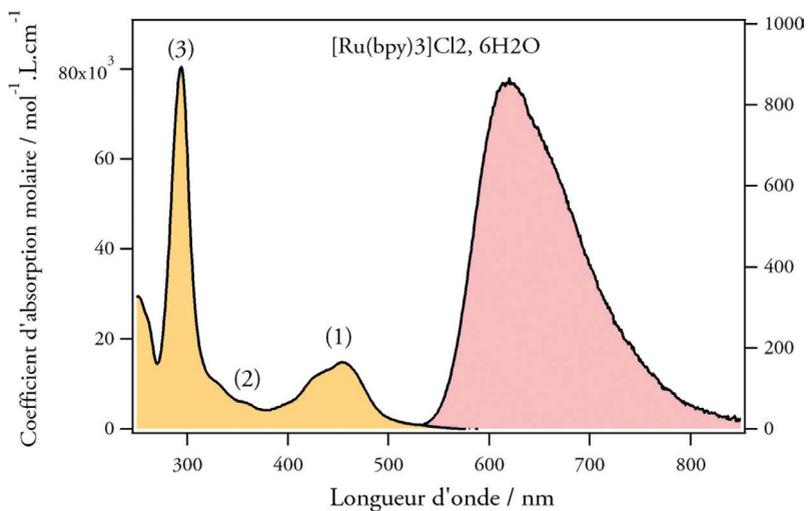


Figure 16 - Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ dans l'acétonitrile.

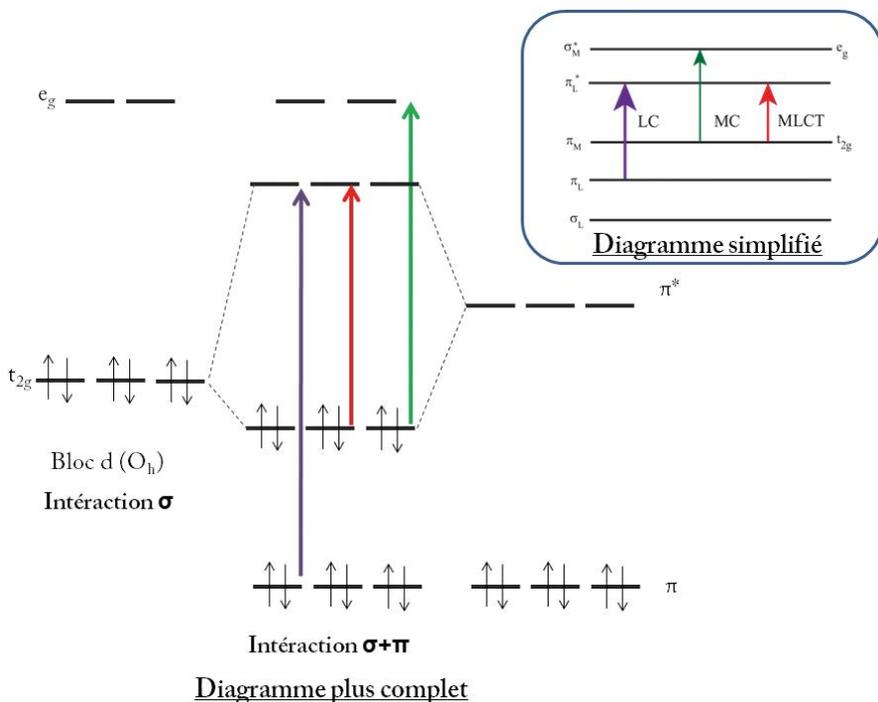


Figure 17 - Bloc d dans le cas du $\text{Ru}(\text{Bpy})_3\text{Cl}_2$.

qui s'accompagnent d'un changement de symétrie) et possèdent donc des coefficients d'absorption molaire élevés. Une troisième bande correspondant à une transition intra-métal ($d-d$) entre une orbitale $t_{2g} \pi^* L$ (majoritairement développée sur le métal) et une orbitale $e_{2g} \sigma AL$ (majoritairement développée sur le métal) peut aussi être notée autour de $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(2) = 358 \text{ nm}$. Cette dernière s'avère de très faible intensité car il s'agit d'une transition entre deux orbitales majoritairement métalliques (d) qui ne vérifie pas la règle de Laporte. La luminescence d'une transition ${}^3\text{MLCT} \rightarrow S_0$. En effet, comme le couplage spin-orbite est plus important, à cause de l'effet d'atome lourd le croisement inter-système entre le niveau ${}^1\text{MLCT}$ et ${}^3\text{MLCT}$ est favorisé. La luminescence observée peut donc s'apparenter à un phénomène de phosphorescence. Le temps de déclin de luminescence est de 890 ns dans l'acétonitrile. L'excitation à 294 nm (bande 3) ou 358 nm (bande 2) conduit également à une luminescence du complexe car ces niveaux sont situés au-dessus du niveau ${}^1\text{MLCT}$. Le spectre d'excitation de ce complexe serait identique à celui du spectre d'absorption. Le rendement quantique est évalué à 0,0062.

2.4.5. La luminescence des complexes dans le quotidien

Les complexes de Terres rares sont très présents dans notre quotidien au contraire des complexes de métaux de transition qui restent principalement des objets d'études en recherche même si l'on en trouve par exemple dans des cellules photovoltaïques (de type Graëtzl par exemple). Ainsi, dans les téléviseurs LCD et plasma, la couleur rouge est obtenue à l'aide de luminophores $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou $(\text{Y}_{0,65}\text{Gd}_{0,35})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (transition $f-f$). Le bleu est obtenu à l'aide d'euporium II dans une matrice $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ et le vert par le terbium III dans une matrice YGdBO_3 .

Dans les lampes fluorescentes, le revêtement interne est tapissé de luminophore (les grains de luminophore ont environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre). Dans ces lampes, des vapeurs de mercure sont ionisées par application d'une décharge. Ces vapeurs émettent un rayonnement UV qui permet d'exciter le luminophore. Ce dernier est constitué en masse de 69,2 % d'oxyde d'yttrium, 11 % d'oxyde de cérium, 8,5 % d'oxyde de lanthane, 4,9 % d'oxyde d'euporium, 4,6 % d'oxyde de terbium. L'addition des couleurs liées à chacun des luminophores conduit à l'obtention d'une couleur blanche [22].

La luminescence des Terres rares est aussi utilisée pour le marquage de sécurité de billets de banque ou de papiers officiels (carte d'identité, passeport, permis de conduire...).

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons donc montré que plusieurs phénomènes de photoluminescence peuvent être étudiés à l'aide d'expériences faciles à mettre en œuvre. Pour chacun des phénomènes, de brèves généralités sont données avant le descriptif des

expériences illustratives. Même si une analyse quantitative des phénomènes mis en jeu nécessite l'utilisation d'un spectrofluorimètre, une analyse qualitative reste néanmoins possible à l'aide de matériel disponible en lycée.

Dans un deuxième article, les phénomènes de chimiluminescence, bioluminescence et triboluminescence seront abordés dans la même optique.

REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un travail collectif (projet pédagogique) impliquant des élèves de Master 1^{ère} année – M1 (2^e année de l'ENS Cachan) et d'un enseignant du département de chimie (Jonathan Piard). Ce dernier tient à remercier, Rémi Franco pour ses nombreuses initiatives et sa forte implication tant dans l'écriture que la réalisation des expériences. Nos remerciements vont aussi à Victor Castaing, Raphaël Hahn, Nicolas Gauthier pour leur aide précieuse à la réalisation des expériences et leurs nombreuses idées qui ont permis une constante amélioration de ce travail. Nos remerciements vont également à Gilles Clavier et Gilles Lemerrier pour leur expertise et leur aide concernant respectivement la phosphorescence et la luminescence dans les complexes. Finalement, nous voudrions remercier Cécile Dumas-Verdes, Jacques Delaire, Bernard Valeur, Robert Pansu et Rachel Méallet-Renault pour leurs conseils précieux à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] A.U. Acuña and F. Amat-Guerri, "Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes", *Fluorescence of Supermolecules, Polymers and Nanosystems*, edited by M. N. Berberan-Santos. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [2] B. Valeur, *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*, Weinheim : Wiley-VCH, 2002.
- [3] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, Bruxelles : De Boeck, 2004.
- [4] G.G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, p. 463, 1852.
- [5] G.G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 143, p. 385, 1853.
- [6] F. Licetus, *Litheosphorus, sive de lapide Bononiensi lucem*. 1640.
- [7] E. Becquerel, *Annales de Chimie et Physique*, vol. 9, p. 257, 1842.

- [8] F. Perrin, *Annales de Physique*, vol. 12, p. 2252, 1929.
- [9] E. Wiedemann, *Wiedemann's Annalen*, vol. 34, p. 446, 1888.
- [10] L. Nodin, R. Méallet-Renault et J. Piard, « Séparation et étude des pigments des épinards par spectrofluorimétrie », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 108, n° 961, p. 293-310, février 2014.
- [11] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3 édition, New York: Springer-Verlag, 2006.
- [12] B. Valeur, *Lumière et luminescence - Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*. Paris : Belin - Pour la science, 2005.
- [13] A. Escalle-Lewis et J. Piard, « Dosage spectrofluorimétrique de la quinine dans le Schweppes® », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 944, p. 599-610, mai 2012.
- [14] F. Laibe-Darbour et C. Aronica, « Quinine : extraction, caractérisation, utilisation », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 103, n° 912, p. 311-320, mars 2009.
- [15] A. MacCormac, E. O'Brien E. and R. O'Kennedy, "Classroom activity connections: lessons from fluorescence", *Journal of Chemical Education*, vol. 87, n° 7, p. 685-686, 2010.
- [16] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, 1991.
- [17] A. Romani, G. Favaro and G. Masetti, "Luminescence properties of camphorquinone at room temperature", *Journal of Luminescence*, vol. 63, p. 183-188, 1995.
- [18] C. Beauger, « Élaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble et école nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, 1999.
- [19] F. Clabau, « Phosphorescence : mécanismes et nouveaux matériaux », Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2005.
- [20] A.C. Ferrand, « Complexes luminescents de lanthanides avec des dérivés du cyclène comme briques pour l'ingénierie de sondes analytiques biomédicales », Institut des sciences et ingénierie chimiques, section de chimie et génie chimique, École Polytechnique de Lausanne, 2004.
- [21] E. Martinand Lurin et G. Grüber, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, De Boeck, 2012.
- [22] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/tera/textera.htm>

Note de la rédaction

La partie B de cet article paraîtra dans *Le Bup* n° 978 en novembre 2015.



Jonathan PIARD

Professeur agrégé (PrAg)
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Rémi FRANCO

Auditeur libre
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Victor CASTAING

Auditeur libre
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Raphaël HAHN

Auditeur libre
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Nicolas GAUTIER

Auditeur libre
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)