



**HAL**  
open science

## **Spectroscopie électronique de molécules adsorbées sur silice : déformations spectrales et agrégation**

Pierre-André Cazade, Gaëlle Creff, Sylvie Blanc, Patrice Bordat, Alain Dargelos,  
Isabelle Baraille, M. Merawa, Ross Brown

### ► **To cite this version:**

Pierre-André Cazade, Gaëlle Creff, Sylvie Blanc, Patrice Bordat, Alain Dargelos, et al.. Spectroscopie électronique de molécules adsorbées sur silice : déformations spectrales et agrégation. IV Encuentro Franco-Español De Química Física Del Estado Solido, Apr 2006, Bilbao, Espagne. <hal-05440348>

**HAL Id: hal-05440348**

**<https://univ-pau.hal.science/hal-05440348v1>**

Submitted on 4 Jan 2026

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

# Spectroscopie électronique de molécules adsorbées sur silice: déformations spectrales et agrégation

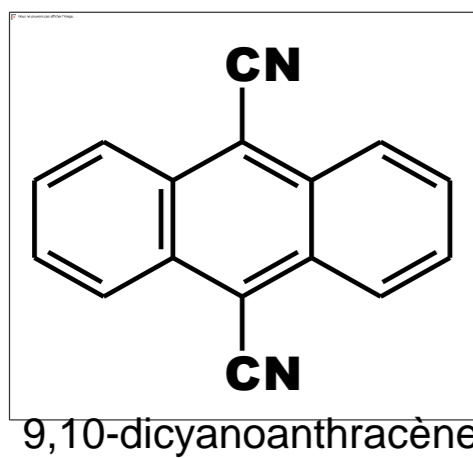
Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5624, FR IPREM 2606)

## Problématique :

• Caractérisation du DCA sur silice : matériau utilisé en photocatalyse pour la décontamination d'effluents gazeux par activation du dioxygène singulet

## Objectifs :

- Détermination des interactions 'molécules adsorbées'-substrat en fonction de la taille, de la surface spécifique, de l'état de surface (eau adsorbée) et de la porosité du support
- Compréhension des phénomènes d'agrégation pour optimiser les conditions de fonctionnement des photosensibilisateurs supportés
- Interprétation des spectres électroniques UV-visible (absorption, excitation et émission de fluorescence) selon les conditions expérimentales



P.-A. Cazade

G. Creff

S. Blanc

P. Bordat

A. Dargelos

I. Baraille

M. Merawa

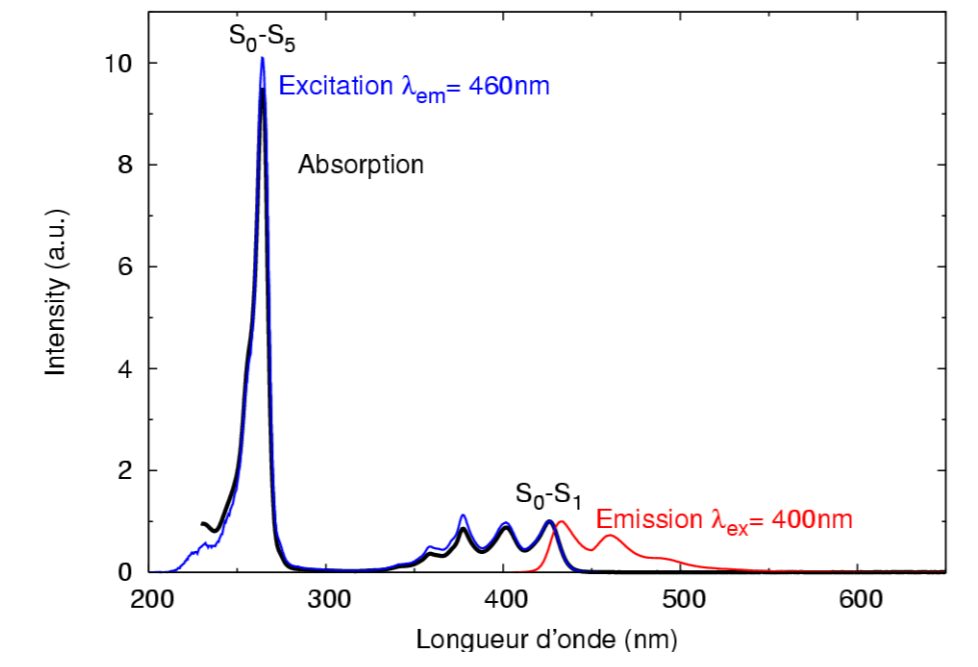
R. Brown

## Calculs *ab initio* en phase gazeuse

Transition	S <sub>0</sub> S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub> S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub> S <sub>3</sub>	S <sub>0</sub> S <sub>4</sub>	S <sub>0</sub> S <sub>5</sub>
Symétrie	B <sub>1u</sub>	B <sub>2u</sub>	B <sub>3g</sub>	B <sub>1u</sub>	B <sub>2u</sub>
f	0,12	0,04	0	0,03	1,3
λ <sub>th</sub> (nm)	438	338	319	270	250
λ <sub>exp</sub> (nm)	426	-	-	-	264

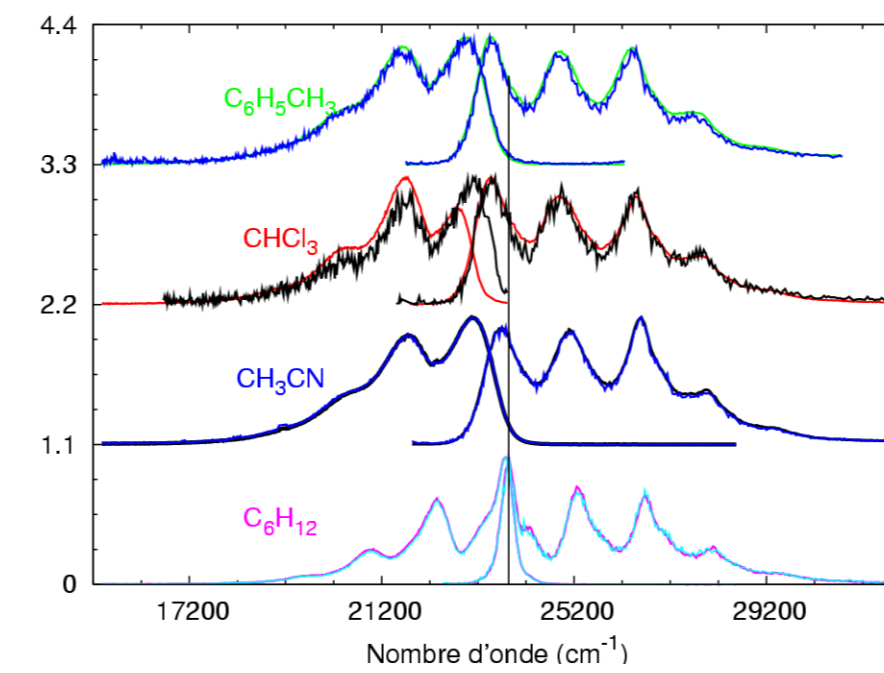
Calculs réalisés en TDDFT avec une fonctionnelle B3LYP et une base 6-311G(d,p)

## Absorption et fluorescence



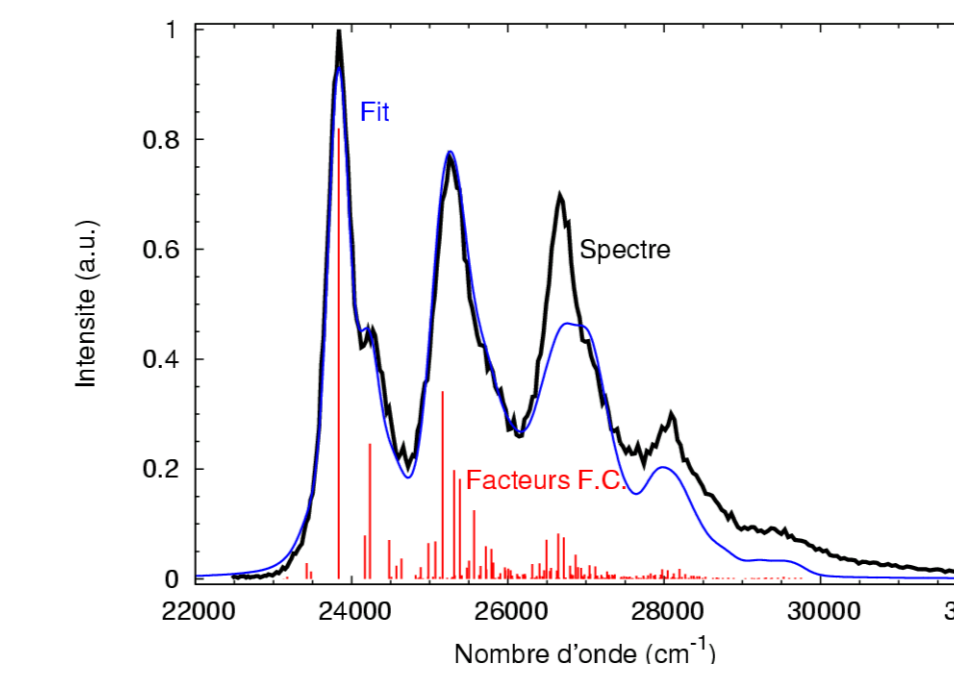
Solution de DCA à (3,0±0,2)×10<sup>-3</sup> mol/l dans CHCl<sub>3</sub> à T ambiante

## DCA en solution



Spectres d'excitation et d'émission du DCA concentré en solution dans différents solvants à T ambiante

## Estimation des élargissements homogène et inhomogène: nécessité de prendre en compte l'enveloppe Franck-Condon



Spectres d'excitation expérimental et simulé (transition S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>) d'une solution de DCA concentrée dans C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> à T ambiante

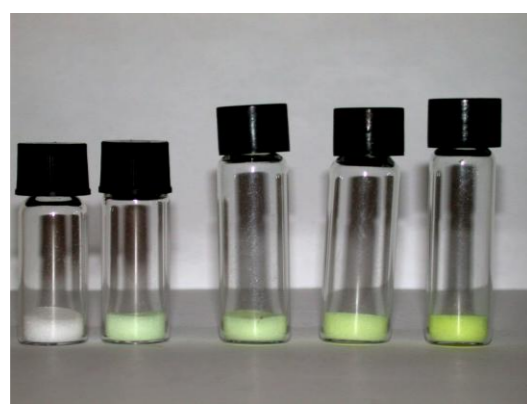
$$I(\nu) = h \sum_{\nu} F_{\nu} \left[ \frac{\Gamma/2\pi}{(\nu - (\nu_0 + \nu_s))^2 + (\Gamma/2)^2} \right] \times \left[ \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu_0 - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \right] d\nu_0$$

Solvant	μ (cm <sup>-1</sup> )	σ (cm <sup>-1</sup> )	Γ (cm <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	23834	109	135
CH <sub>3</sub> CN	23602	278	74
CHCl <sub>3</sub>	23407	265	84
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	23401	248	81

Résultats obtenus par optimisation des paramètres μ, σ et Γ par l'algorithme du Simplex, sur la transition S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>

- pas d'élargissement de bandes en fonction de la concentration en absorption
- pas d'agrégat en solution, ni d'émission de fluorescence d'excimère
- élargissement croissant des spectres avec la polarité du solvant

## Préparation des échantillons :



Solution de DCA/CHCl<sub>3</sub> Silice: diamètre des pores 60 Å  
 -1,0×10<sup>-4</sup> < [DCA]<sub>0</sub> < 3,0×10<sup>-3</sup> mol/l - 1 g- 5ml de solution sur 1g de silice  
 - évaporation ou filtration du solvant - séchée sous vide à 250 °C ou non

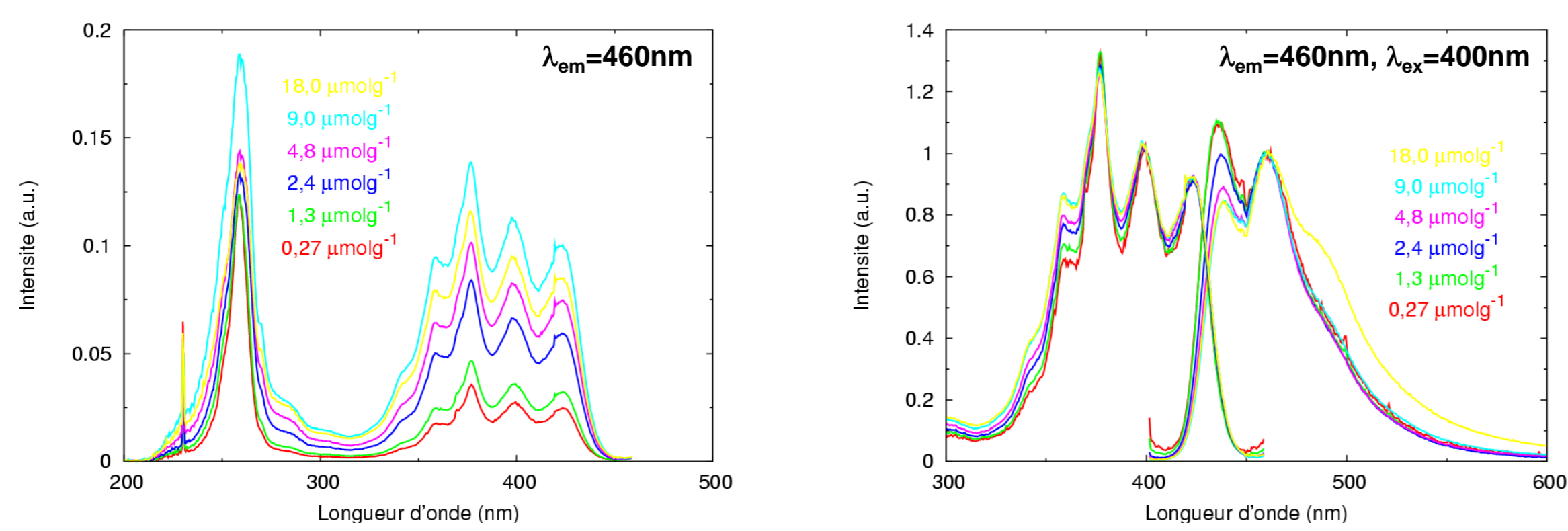
## DCA sur silice

## Montage pour mesure de fluorescence:



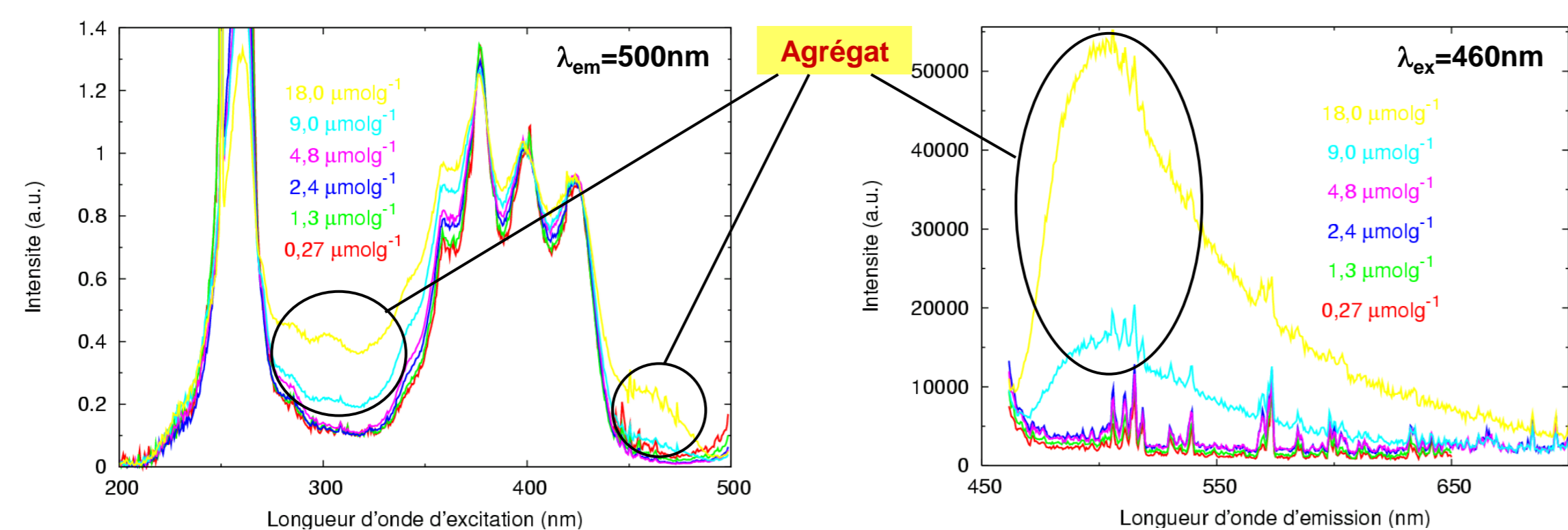
## Effets de la concentration et de l'état de surface

### Fluorescence



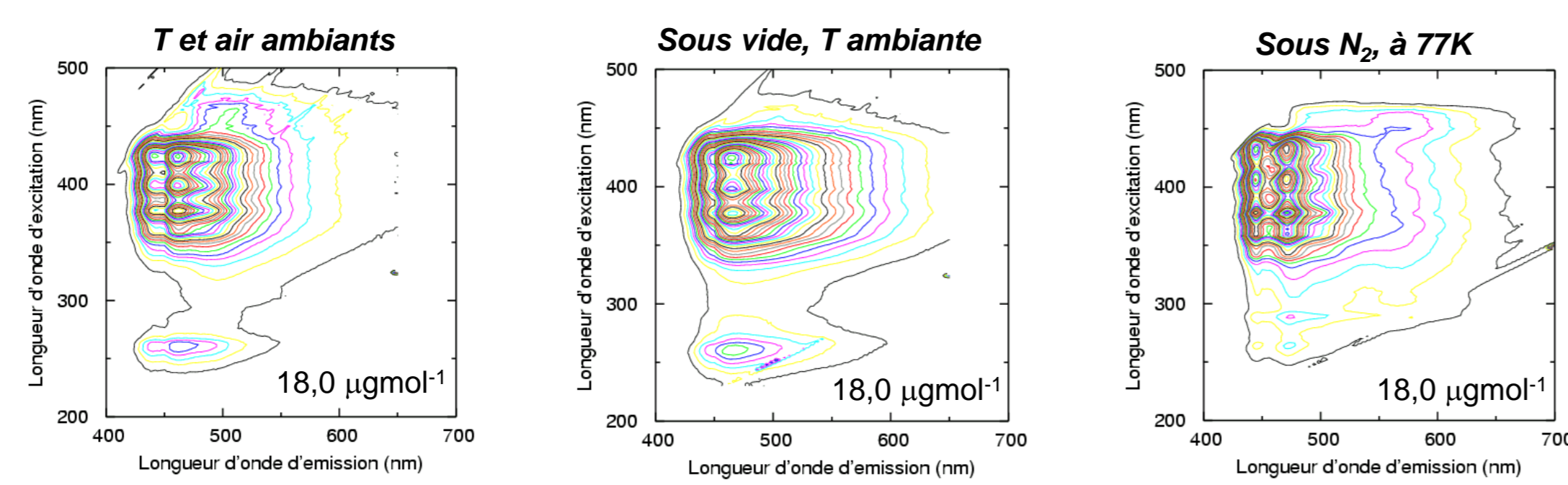
Analyse quantitative

- Élargissement par effet du filtre interne
- Déformation par réabsorption de l'origine



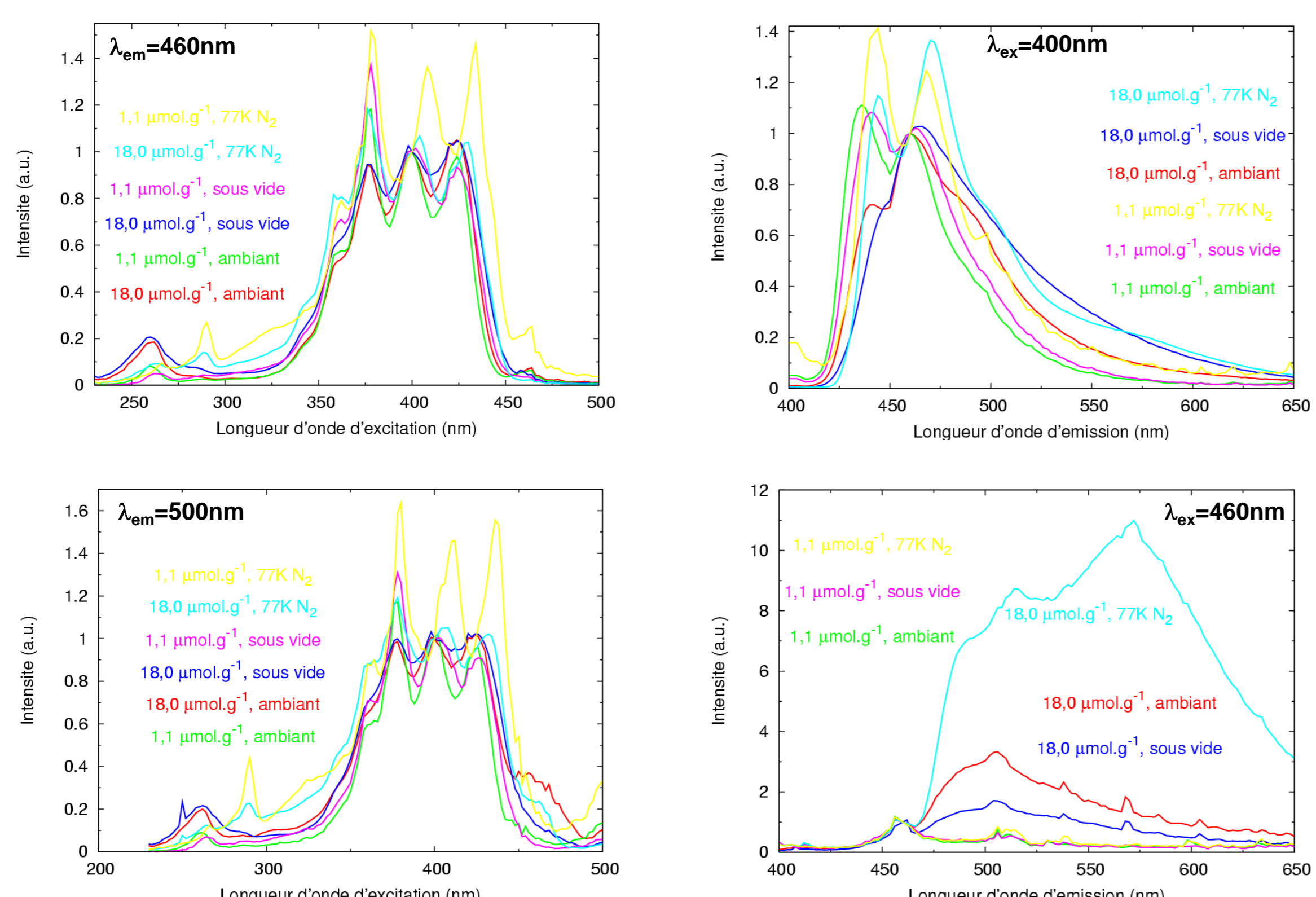
Apparition de nouvelles bandes pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission différentes : présence d'une deuxième espèce sous la forme d'un agrégat

### Cartes d'excitation-émission



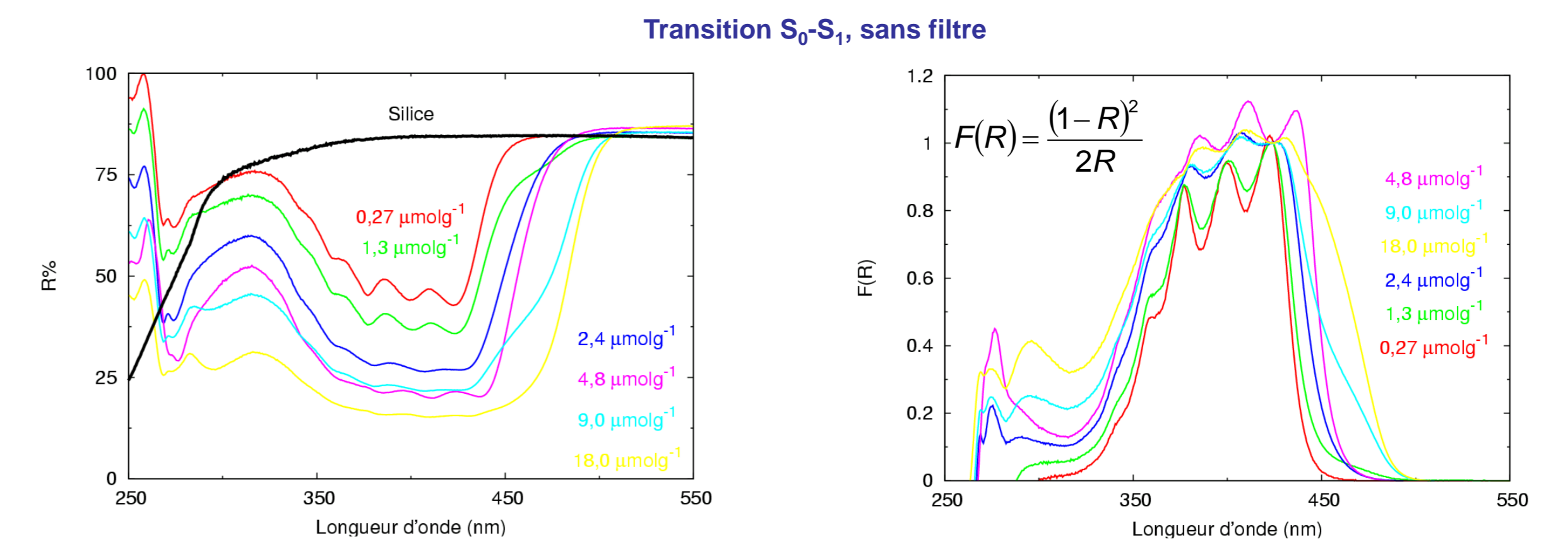
Évolution de la carte en fonction de l'état de surface

### Coupes transversales

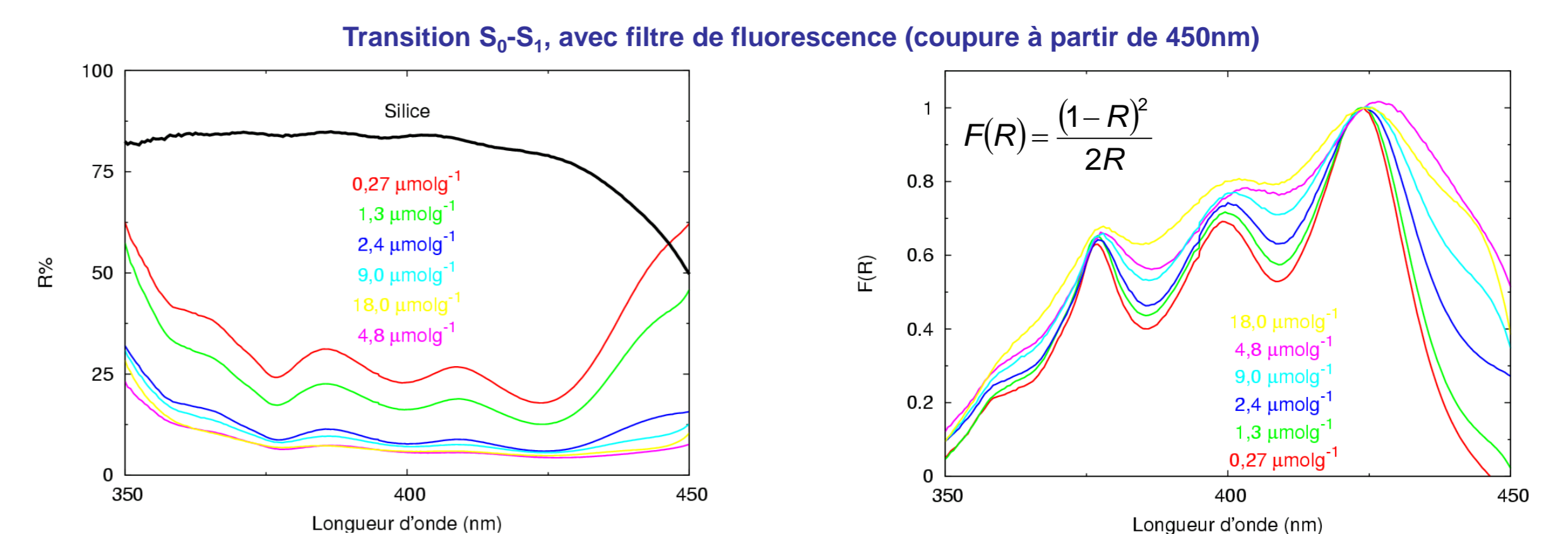


- Présence de l'agrégat en conditions ambiantes
- Disparition de l'agrégat sous vide (pompage de H<sub>2</sub>O)
- Réapparition de l'agrégat et apparition d'un deuxième à 77K, sous N<sub>2</sub>.

### Réflectance diffuse

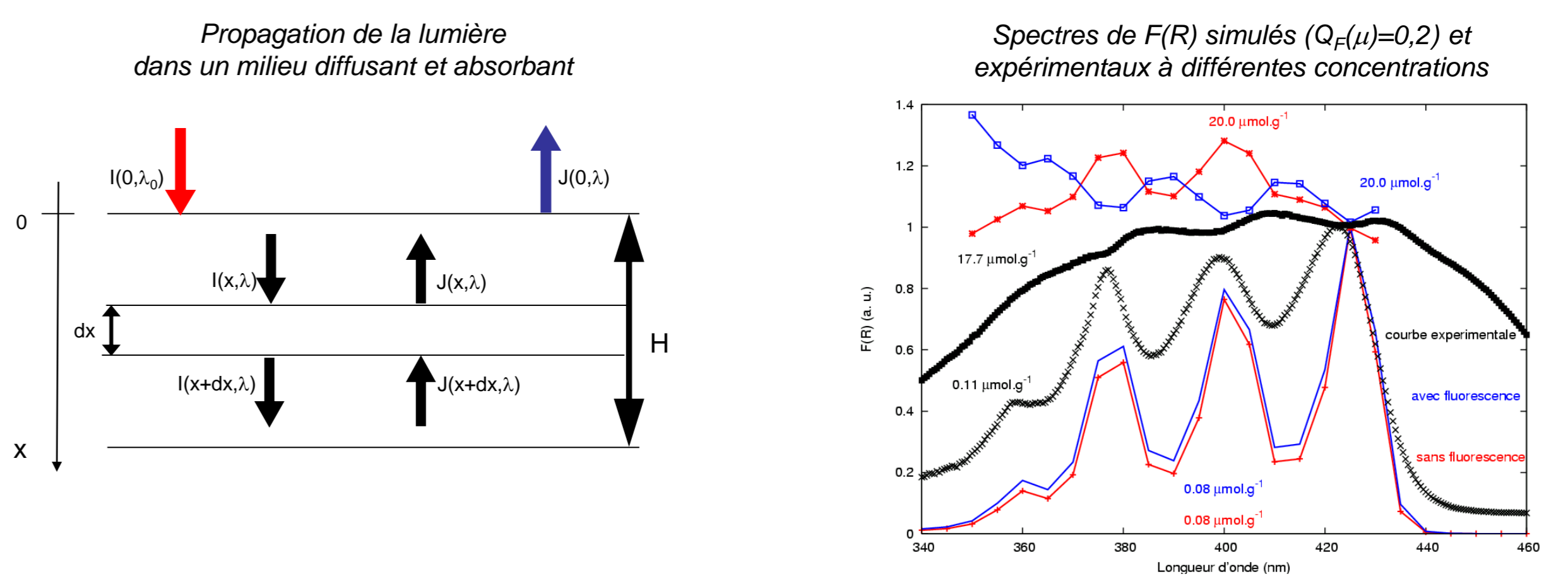


Spectres très élargis par augmentation de la concentration: perte de la structuration avec déplacement des bandes



Spectres proches de ceux obtenus en absorption en solution mais avec un élargissement en fonction de l'augmentation de la concentration

### Modélisation de la réflectance diffuse avec prise en compte de la fluorescence



$$\frac{dI(x, \lambda)}{dx} = -(k(\lambda) + s(\lambda))I(x, \lambda) + s(\lambda)J(x, \lambda) + \int [k_{DCA}(\mu)I(x, \mu) + J(x, \mu)] \frac{Q_F(\mu)}{2} \Phi(\mu, \lambda) d\mu$$

$$\frac{dJ(x, \lambda)}{dx} = (k(\lambda) + s(\lambda))J(x, \lambda) - s(\lambda)I(x, \lambda) + \int [k_{DCA}(\mu)I(x, \mu) + J(x, \mu)] \frac{Q_F(\mu)}{2} \Phi(\mu, \lambda) d\mu$$

Φ(μ, λ) : spectre d'émission à la longueur d'onde μ du DCA avec ∫ Φ(μ, λ) dλ = 1  
 Q<sub>F</sub>(μ) : rendement quantique de fluorescence à la longueur d'onde μ du DCA  
 k(λ) = k<sub>DCA</sub>(λ) + k<sub>Silice</sub>(λ) : pouvoir absorbant de l'échantillon avec k<sub>i</sub>(λ) = ln(10) · c<sub>i</sub> · ε<sub>i</sub>(λ)  
 s(λ) = s<sub>DCA</sub>(λ) + s<sub>Silice</sub>(λ) : pouvoir diffusant de l'échantillon

On pose I(0, λ<sub>0</sub>) = I<sub>0</sub>, on obtient J(0, λ) et on calcule R(λ<sub>0</sub>) =  $\frac{\int J(0, \lambda) d\lambda}{\int I(0, \lambda_0) d\lambda}$ , λ<sub>0</sub> ∈ [λ<sub>0</sub><sup>min</sup>; λ<sub>0</sub><sup>max</sup>]

- L'élargissement apparent des spectres de F(R) est un artéfact dû à la fluorescence
- Apparition d'une deuxième espèce à l'état fondamental pour des concentrations élevées: formation d'un agrégat

## Perspectives :

- Modélisation moléculaire de colorants sur silice amorphe
- Influence de l'eau physisorbée sur la silice
- Comprendre les propriétés d'agrégation qui sont différentes pour des colorants à structures voisines