



HAL
open science

Analyse des interactions dans des matériaux hybrides organique-inorganique fortement dopés : évaluation des artéfacts

Pierre-André Cazade, Patrice Bordat, Sylvie Blanc, Isabelle Baraille, Ross Brown

► To cite this version:

Pierre-André Cazade, Patrice Bordat, Sylvie Blanc, Isabelle Baraille, Ross Brown. Analyse des interactions dans des matériaux hybrides organique-inorganique fortement dopés : évaluation des artéfacts. 9ème Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes JFJPC9, Oct 2007, Maubuisson, France. <hal-05442842>

HAL Id: hal-05442842

<https://univ-pau.hal.science/hal-05442842v1>

Submitted on 5 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.



HAL Authorization

Analyse des interactions dans des matériaux hybrides organique-inorganique fortement dopés : évaluation des artéfacts



Institut pluridisciplinaire de recherche sur l'environnement et les matériaux,

Université de Pau et des Pays de l'Adour

Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau cedex 9

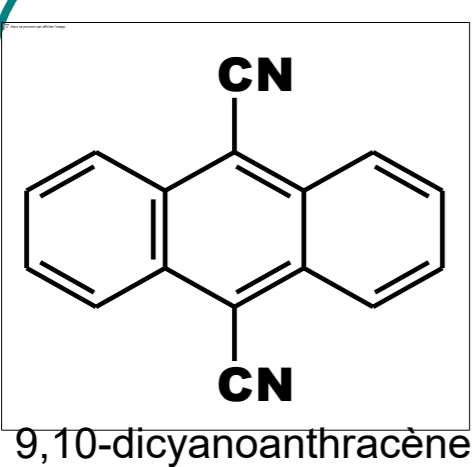
P.A. Cazade

P. Bordat

S. Blanc

I. Baraille

R. Brown



Problématique :

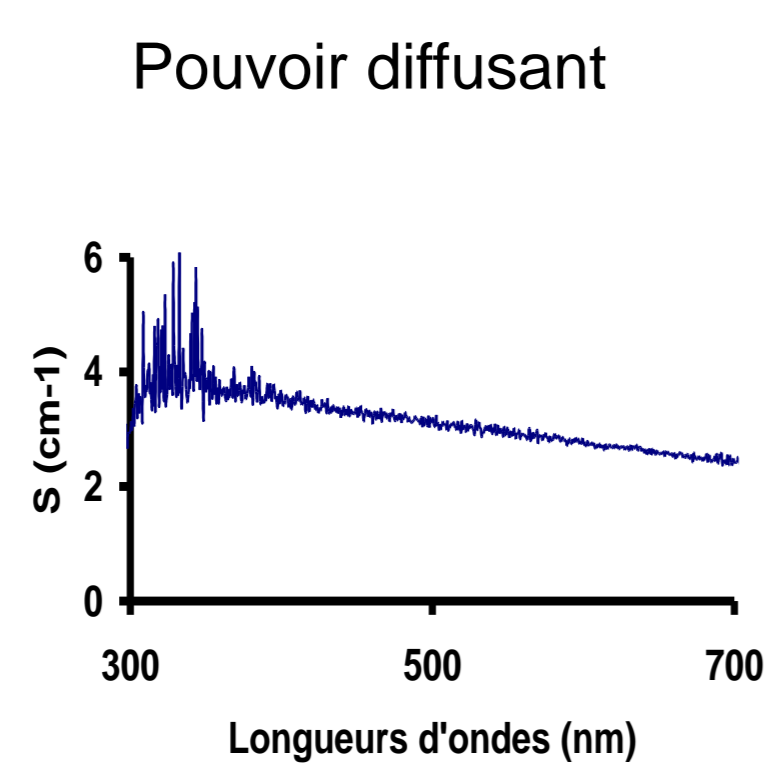
- Caractérisation du DCA sur silice : matériau utilisé en photocatalyse pour la décontamination d'effluents gazeux par activation du dioxygène singulet

Objectifs :

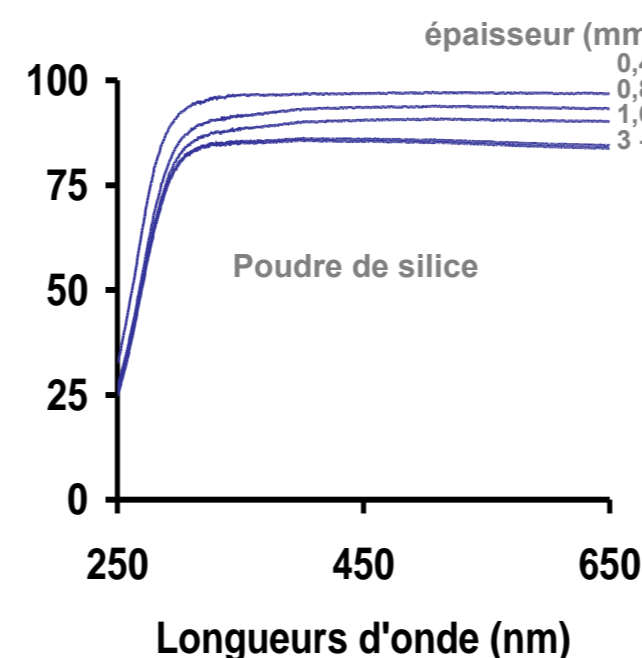
- Détermination des interactions 'molécules adsorbées'-'substrat' en fonction de la taille, de la surface spécifique, de l'état de surface (eau adsorbée) et de la porosité du support
- Compréhension des phénomènes d'agrégation dans les échantillon dopés pour optimiser les conditions de fonctionnement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

Réflectance diffuse du DCA sur silice

Paramètres de la réflectance



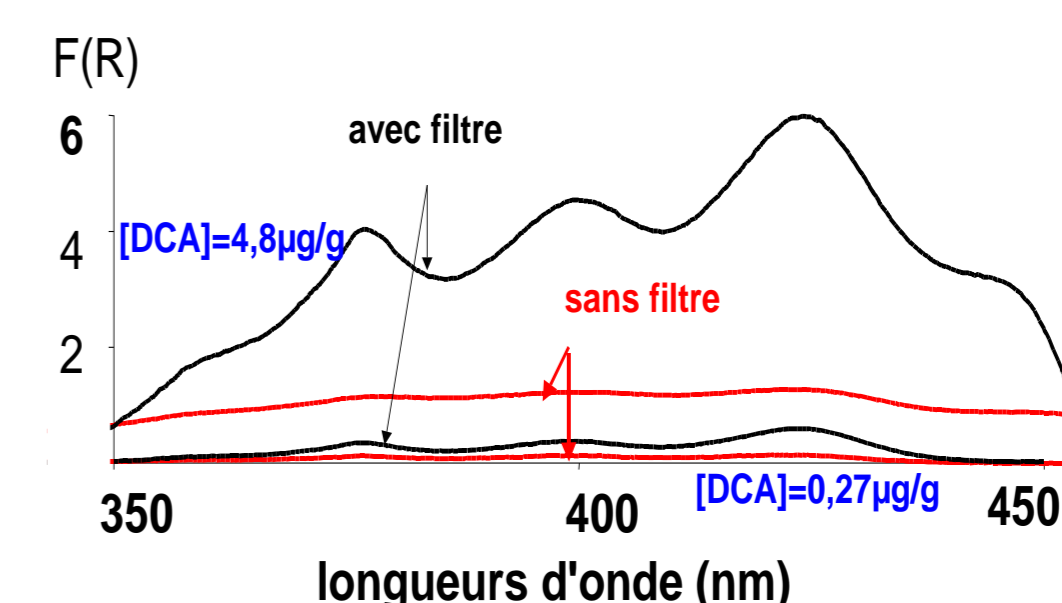
Épaisseur de l'échantillon



$$[\ln(R_{z,\lambda} \times R_{\infty,\lambda} - 1) - \ln(R_{z,\lambda} / R_{\infty,\lambda} - 1)] / (1 / R_{\infty,\lambda} - R_{z,\lambda}) = S(\lambda) \times z + C(\lambda, R_{\text{fond},\lambda})$$

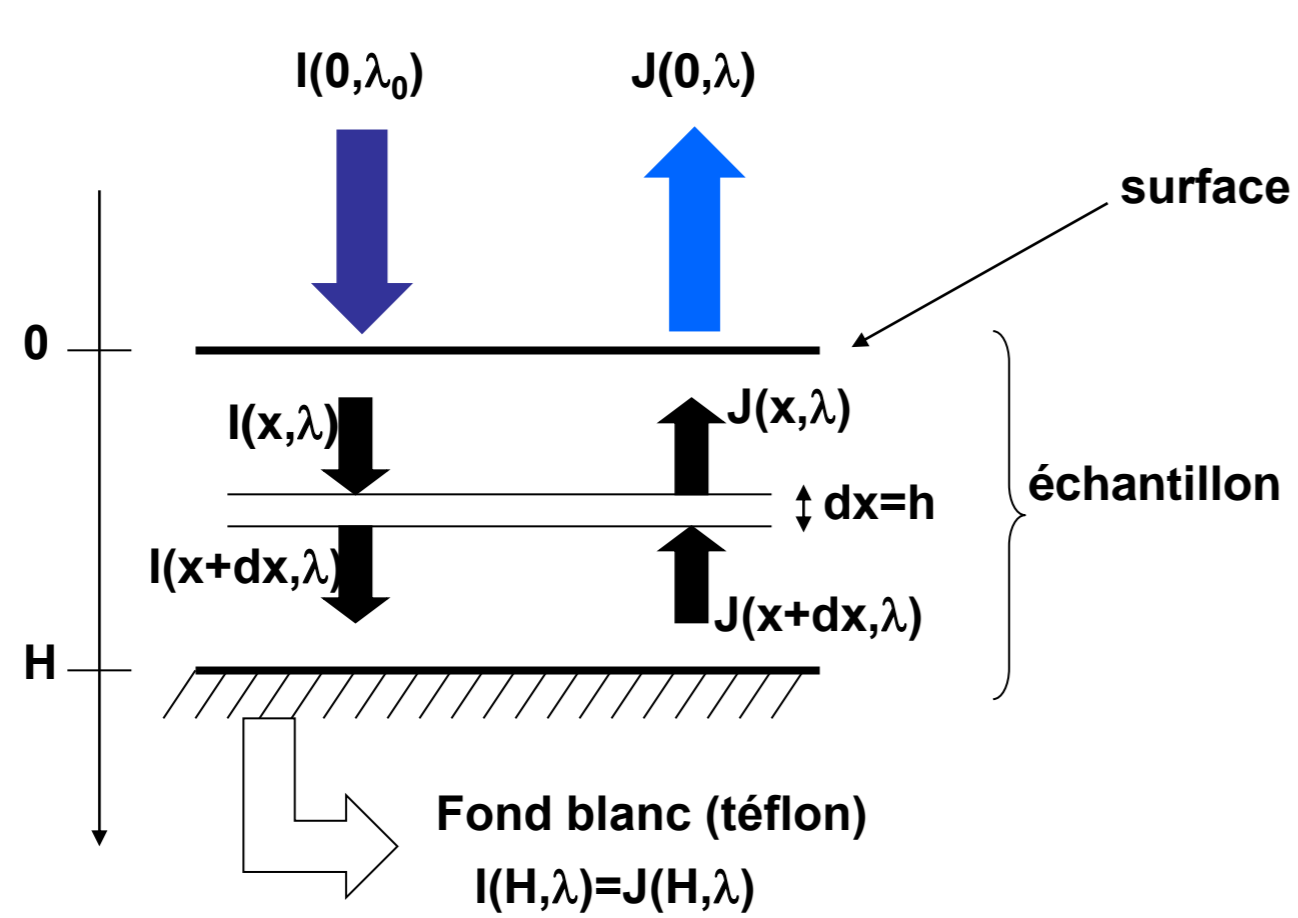
à la longueur d'onde λ , épaisseur z , pouvoir diffusant de la lumière $S(\lambda)$
 $R_{\infty,\lambda}$ à une épaisseur infinie, $R_{z,\lambda}$ à l'épaisseur donnée z

Chromophores fluorescents



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

Propagation de la lumière dans un milieu diffusant et absorbant



Fluorescence dans le modèle de Kubelka-Munk

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

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

$\Phi(\mu,\lambda)$: spectre d'émission à la longueur d'onde μ du DCA avec $\int \Phi(\mu,\lambda) d\lambda = 1$

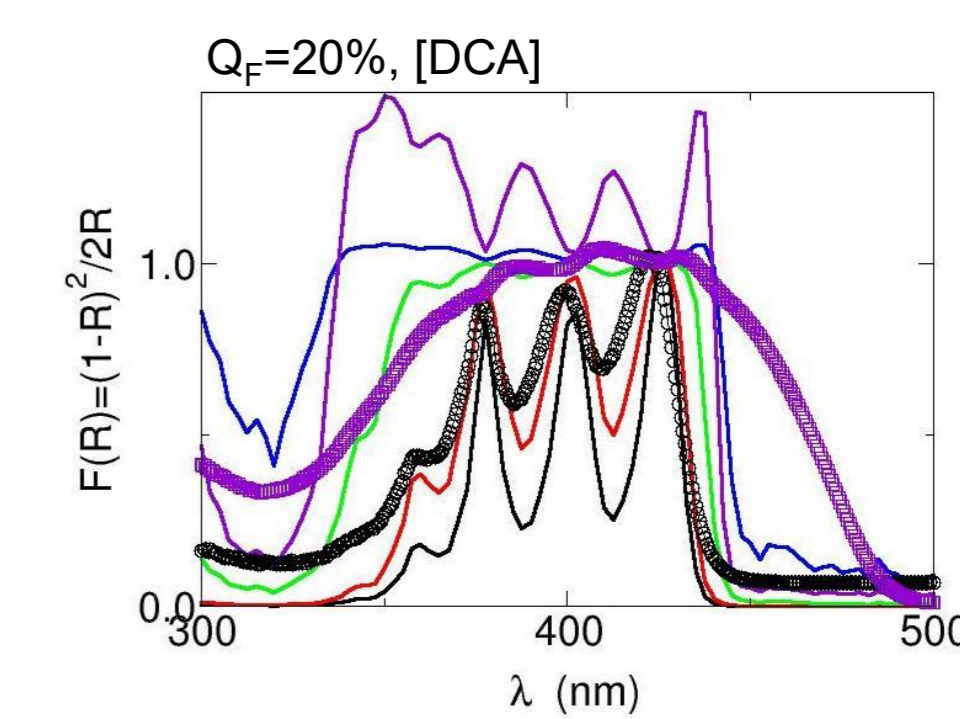
$Q_F(\mu)$: rendement quantique de fluorescence à la longueur d'onde μ du DCA

$k(\lambda) = k_{DCA}(\lambda) + k_{Silice}(\lambda)$: pouvoir absorbant de l'échantillon avec $k_i(\lambda) = \ln(10) \cdot c_i \cdot \epsilon_i(\lambda)$

$s(\lambda) = s_{DCA}(\lambda) + s_{Silice}(\lambda)$: pouvoir diffusant de l'échantillon

On pose $I(0,\lambda_0) = I_0$, on obtient $J(0,\lambda)$ et on calcule $R(\lambda_0) = \frac{\int J(0,\lambda) d\lambda}{\int I(0,\lambda_0) d\lambda}$, $\lambda_0 \in [\lambda_0^{\min}; \lambda_0^{\max}]$

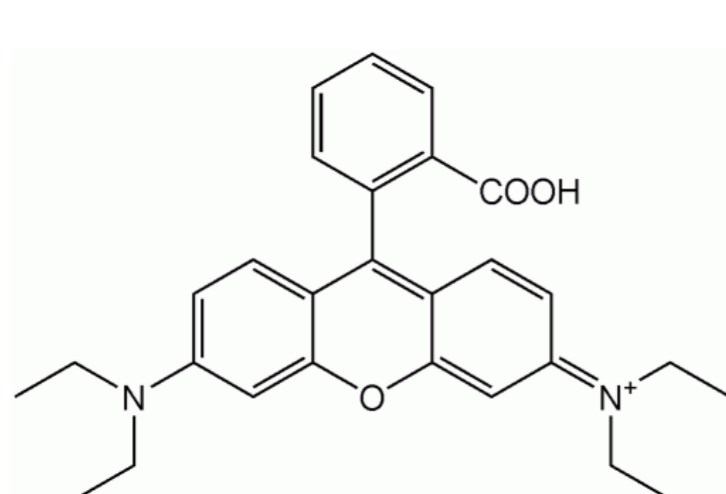
Comparaison avec les mesures expérimentales



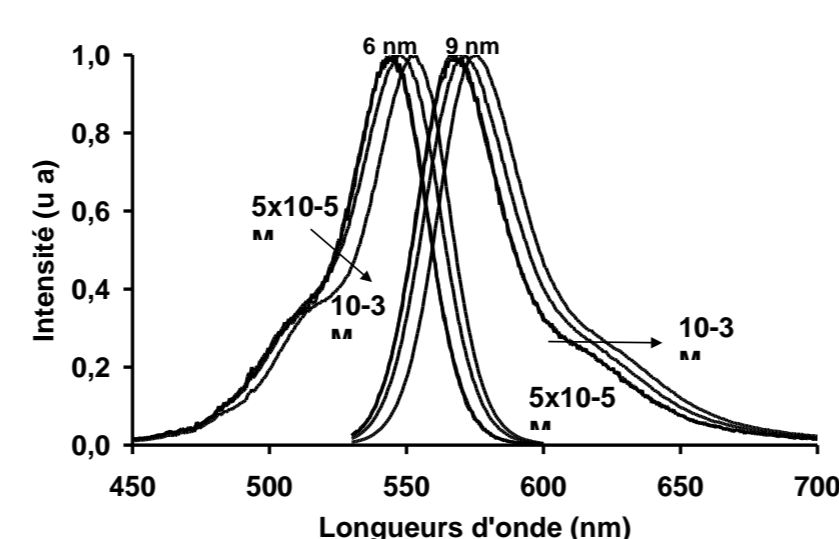
Fluorescence du DCA sur silice

Influence de l'épaisseur et concentrations

exemple la rhodamine B



$l = 10$ microns

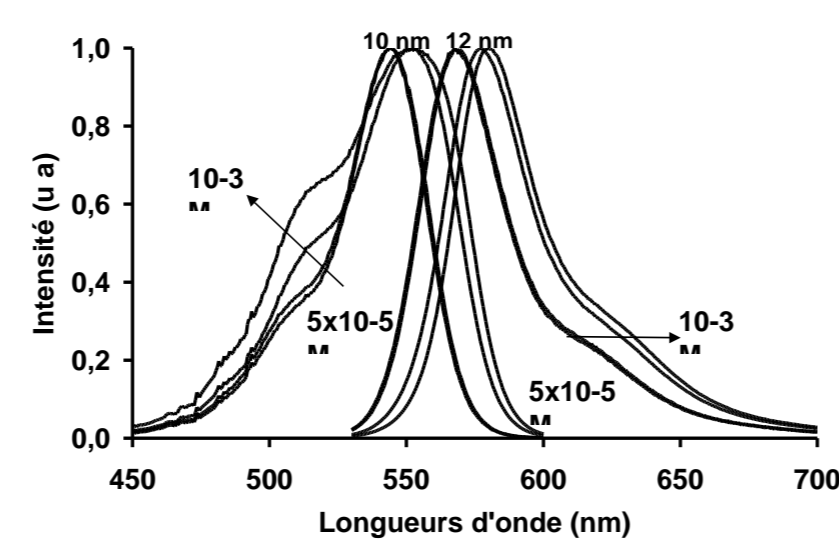


Solvant : EtOH

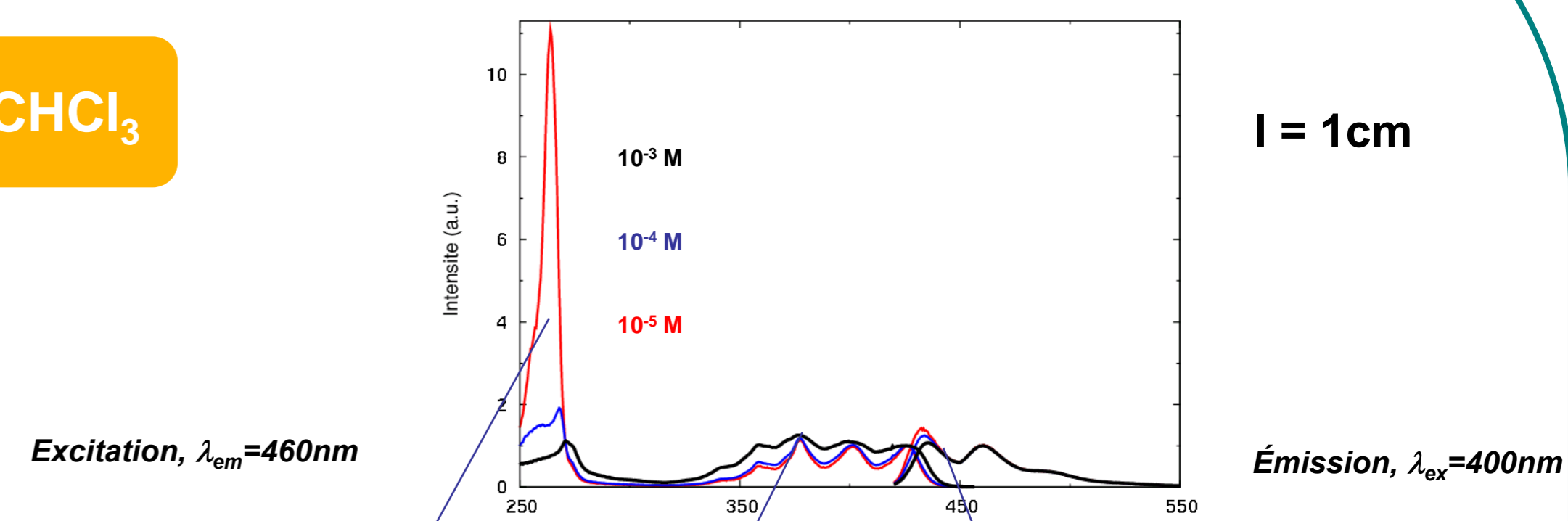
$\lambda_{\text{ex}} = 520$ nm

$\lambda_{\text{em}} = 620$ nm

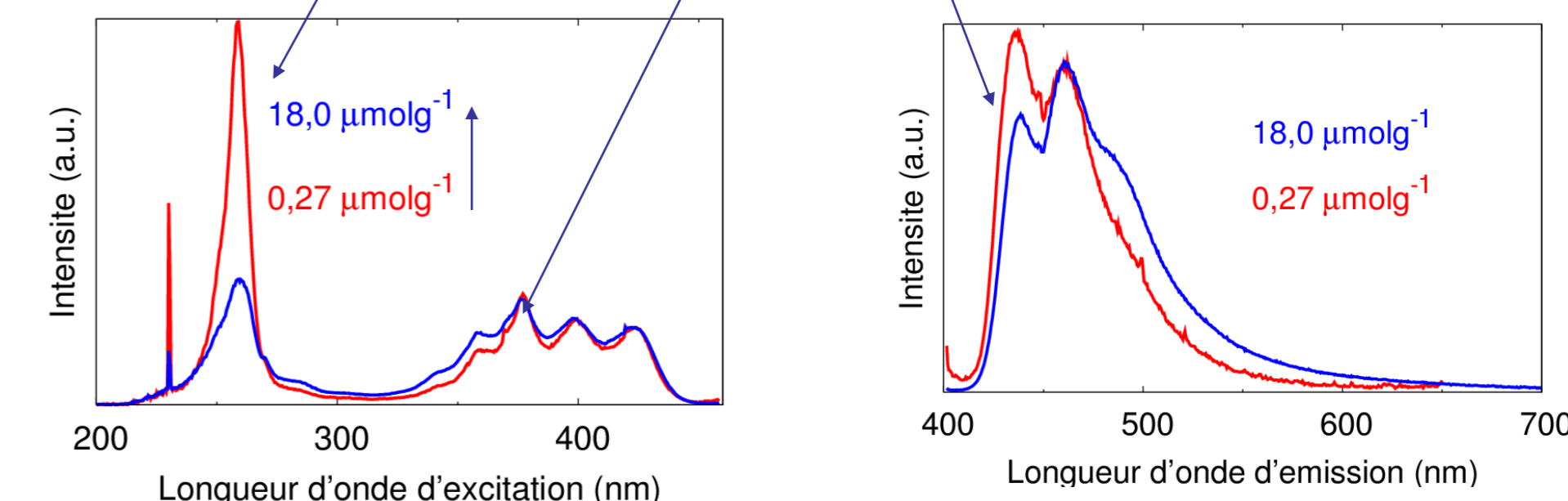
$l = 100$ microns



DCA dans CHCl₃

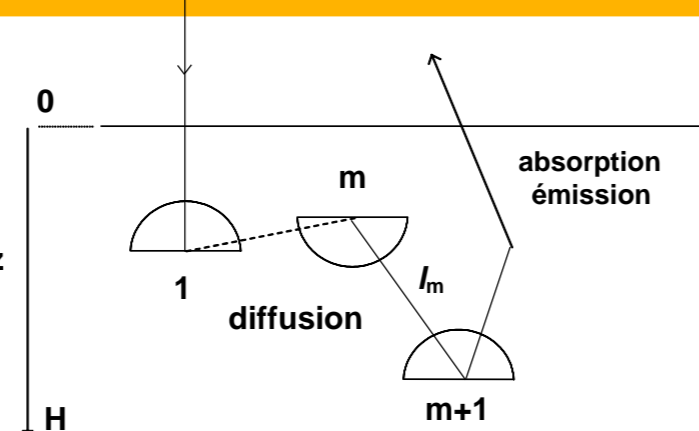


DCA sur silice



Simulation des spectres par la méthode MonteCarlo

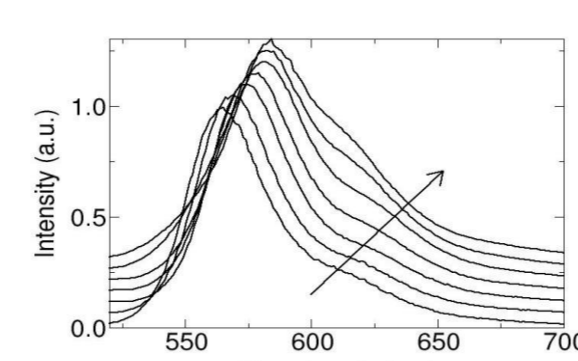
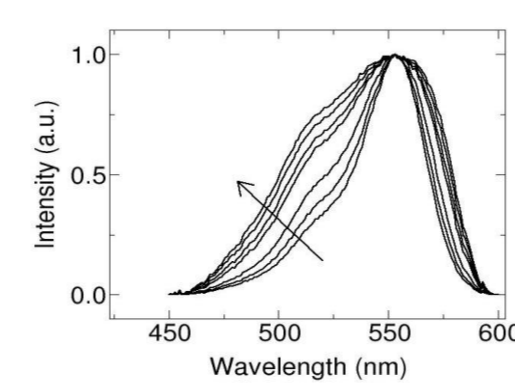
Caractéristiques du système :
 $K(\lambda)$ coefficient d'absorption
 $S(\lambda)$ coefficient de diffusion
 Q_F, τ_F rendement quantique et durée de vie de fluorescence
 n indice de réfraction



Caractéristiques du photon
 état m
 position (X_m, Y_m, Z_m)
 temps t_m
 énergie λ_m
 segment de longueur propagation l_m

Principe du calcul

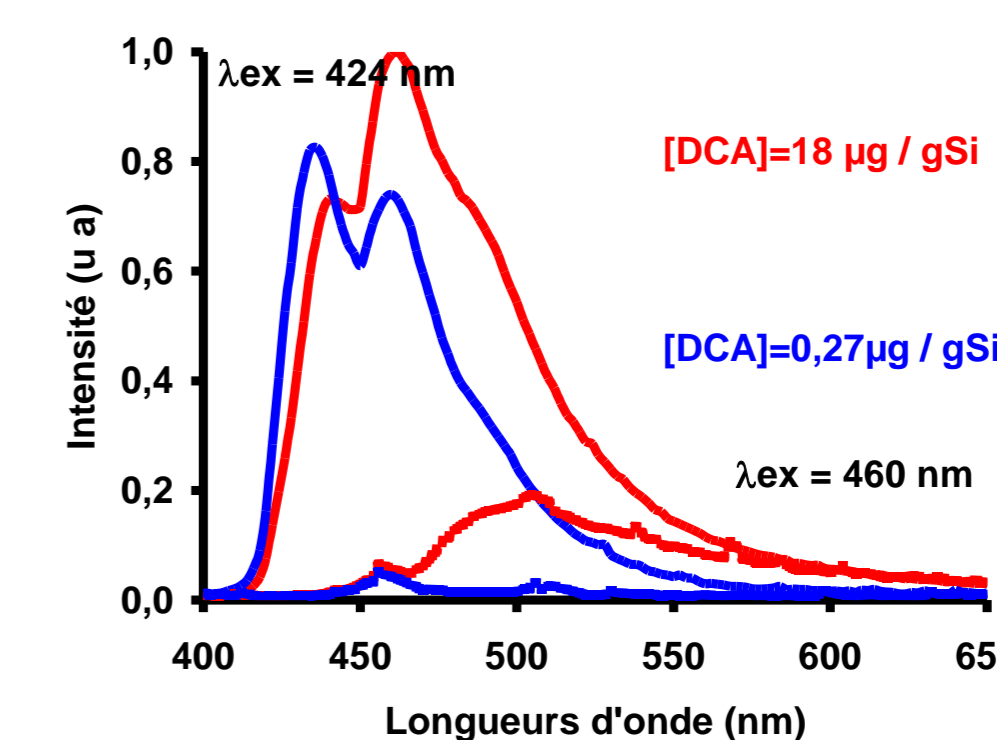
- tirage aléatoire longueur de propagation et des angles sphériques
 ⇒ calcul de la position $(X_{m+1}, Y_{m+1}, Z_{m+1})$
- événement :
 - diffusion
 ⇒ $\lambda_{m+1} = \lambda_m$, détermination t_{m+1}
 retour 1) pour une nouvelle séquence
 - absorption et transition non radiative
 ⇒ détermination t_{m+1}
 retour 1) pour une nouvelle séquence
 - absorption suivi d'une émission
 ⇒ détermination λ_{m+1} et t_{m+1}
 retour 1) pour une nouvelle séquence
- fin du processus :
 - le photon sort par la face arrière
 - la transition est non radiative
- détection
 - le photon sort par la face par la face avant de l'échantillon



Simulation Monte Carlo des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de la rhodamine B sur des gels de silice (concentrations croissantes de 5×10^{-5} à 10^{-2} M) en tenant compte des paramètres de diffusion et d'absorption

Malgré la faible épaisseur de l'échantillon analysé la bande à 264 nm est altéré par le phénomène de filtre interne

Spectre d'émission



Apparition de nouvelles bandes pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission différentes : mise en évidence de la présence du DCA sous deux formes différentes

Perspectives :

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