

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



Mémoire de Master

Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

COMPOSÉS HOMO- ET HÉTÉRO-NUCLÉAIRES DE TERRES RARES POUR LE DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATÉRIAUX LUMINESCENTS

Présenté par : **M. Fallou NGOM**

Soutenu publiquement le vendredi 15 Mars 2019 devant le jury composé de :

Président

Prof. Diouma KOBOR

Enseignant- Chercheur UASZ

Rapporteur

Dr Papa Aly GAYE

Enseignant- Chercheur UASZ

Examineur

Dr Abdou MBAYE

Enseignant- Chercheur UASZ

Directeur de Stage

Prof. Magatte CAMARA

Enseignant- Chercheur UASZ

Co-directeur de Stage

Dr Insa BADIANE

Assistant – Invité

Dédicaces.

*A ma feuë maman Rama SAMAKE, qui
reste et restera à jamais, la meilleure
éducation qui m'a été donnée dans ce monde,
une maman très exceptionnelle et mon papa
pour ses prières, son soutien ainsi que toute
ma famille*

Remerciements

Mes remerciements ne dérogeront pas à la règle et vont me permettre évidemment de remercier toutes les personnes qui m'ont soutenues et accompagnées début la licence 1. Si vous n'y êtes pas, ne vous fâchez pas, je vous remercie quand même

Je tiens avant tout à remercier le Professeur Magatte Camara de m'avoir accueilli au sein de son équipe, de m'avoir guidé et épaulé jour après jour dans mes travaux de recherche. Grâce à ses vastes connaissances scientifiques, sa disponibilité et son enthousiasme inébranlable, j'ai pu mener à bien ce stage.

Un grand merci à celles et ceux qui n'ont pas été avares en conseils avisés et qui ont contribué par leur bonne humeur au climat agréable du laboratoire plus précisément Dr Insa Badiane, mes frères et sœurs chimistes Mamoudou Diallo, Ngara Diouf, Ibrahima Goudiaby, Albert Manga Badiane, Penda Seydi Dème et toute la famille du département et Merci à toute l'équipe Matériaux Inorganiques de l'université Assane Seck de Ziguinchor et celle de l'UMR6226 « Sciences Chimiques de Rennes »

Une mention très spéciale pour mes chers Professeurs Abdoulaye Gassama, Mbaye Diagne Mbaye, Papa Ali Gaye, Abdou Mbaye, Cherif Baldé, Anastasie Manga, Mamadou LO, Modou Tine, Moustapha Thiame, Ibrahima Sakho, Bamol Ali Sow...

Je suis très sensible à l'honneur que me font Dr Papa Ali GAYE, Prof. Diouma KOBOR et Dr Abdou MBAYE, en acceptant de juger ce travail et faire partie de mon jury de mémoire.

Je remercie vivement ma famille d'accueil pour les dérangements et leur compréhension, Pape Alioune DIALLO et sa femme Ndéye Amy Faty et toute la famille Diallo de Ziguinchor et de celle de Dakar.

Il est rare que l'on remercie assez les personnes de son entourage. Donc je profite de ces quelques lignes pour remercier mes amis Mamadou Lamine Ndiaye, Amadou Dieye, Ndiaye Kane Badiane Ange Bassene Edy diockou, Eliane Manga, Monique Edwige Mendy, Sokhna Adjil Fatou Fall Pouye, Ramata Ousmane Diallo, Gnima Sagna.

Enfin mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à ma Tante Soda Dia et son mari Tonton Moussa Dieng, Penda Seck et Tata Sophie, Ndéye Fatou Diatta, Mme Awa Ba Camara de la BCEAO et la toute la famille Mbaye de Goumel qui m'ont toujours soutenu.

Résumé

Les polymères de coordination décrits dans ce manuscrit ont été préparés en accord avec les concepts de la chimie douce en milieu aqueux entre le sel de sodium de ligand et les ions terres rares Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y et Er. Deux types de composés ont été synthétisés : des monocristaux et des poudres microcristallines homo-nucléaires et hétéro-nucléaires.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente en tubes en U à travers un pont de gel physique (agar-agar) et par évaporation lente des filtrats obtenus lors de la synthèse des poudres microcristallines homo- et hétéro-nucléaires. Ces monocristaux ont donné une nouvelle structure cristalline à base de terres rares. Les poudres microcristallines ont été classées en une seule famille sur la base de leurs diagrammes de diffraction des rayons X et ont été également comparées avec les diagrammes simulés à partir de la structure cristalline connue. Les propriétés thermiques et de luminescence ont été étudiées à l'état solide sur les poudres microcristallines. Les composés hétéro-nucléaires (Gd/Tb et Eu/Tb) ont été préparé dans le but de moduler les propriétés de luminescence en variant les proportions relatives en ions terres rares.

Les polymères de coordination à base de terres rares obtenus au cours de notre étude présentent des propriétés de luminescence intéressantes pour la conception future de matériaux multifonctionnels.

Mots clés : Terres rares, Polymères de coordination, Structure cristalline, Luminescence et Transfert d'énergie.

SOMMAIRE

Dédicaces	1
Remerciements	2
Résumé	3
Liste des figures	6
Liste des Tableaux... ..	8
Introduction	9
<i>Références Bibliographiques</i>	10
Chapitre I : Généralités sur les terres rares	11
I.1 Généralités	11
I.1.1 Les Terres Rares.....	11
I.1.2 Propriétés chimiques des lanthanides.....	12
I.1.2.a Configuration électronique et les orbitales atomiques	12
I.1.2.b Nombre de coordination et rayon ioniques.....	13
I.2 Propriétés optiques des polymères de coordination à base de lanthanides.....	14
I.2.1 Définition.....	15
I.2.2 Effet d'antenne.....	16
I.2.3 Modèles de Dexter et Förster.....	16
I.2.4 Choix du ligand.....	17
I.2.5 Temps de vie.....	18
I.2.6 Rendement quantique	18
I.3 Modes de coordination	19
I.4.1 Propriétés de luminescence des composés homo-nucléaires	19
I.4.1.a Ion Eu^{3+}	19
I.4.1.b Ion Tb^{3+}	19
I.5 Propriétés magnétiques des ions terres rares	20
I.6 Domaines d'applications	21
<i>Références Bibliographiques Chapitre I</i>	22

Chapitre II : Gels et Cristallogénèse

II.1 Les gels.....	24
➤ Les gels chimiques	25
➤ Synthèse du gel agar-agar.....	25
II.2 Méthodes de cristallogenèse	27
✓ Cristallogenèse en tube en H.....	27
✓ Cristallogenèse en tube en U	28
<i>Références Bibliographique Chapitre II.....</i>	29

Chapitre III : Polymères de coordination à base de lanthanides et du ligand H₂mip

III.1 Synthèse des produits de départ.....	30
III.1.1 Synthèse des chlorures hydratés de terres rares	30
III.1.2 Synthèse du sel de sodium de l'acide 5-méthoxyisophtalique	30
III.2 Composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	31
III.2.1 Conditions de cristallogenèse.....	31
III.2.2 Description structurale	32
III.2.3 Étude sur poudre.....	39
III.2.3.1 Poudres microcristallines homo-nucléaires	39
III.2.3.2 Poudres microcristallines hétéro-nucléaires	41
III.2.4 Étude des Propriétés Thermiques	45
III.2.4.1 Analyses thermiques du composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	45
III.2.4.2 Analyses thermiques du sel de ligand.....	46
III.3 Propriétés de luminescence des composés homo-nucléaires	47
III.4 Propriétés de luminescence des composés hétéro-nucléaires.....	48
III.4.1 $\{[\text{Gd}_{2x}\text{Tb}_{2-2x}(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ($0 \leq x \leq 1$).....	48
III.4.2 $\{[\text{Eu}_{2x}\text{Tb}_{2-2x}(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ($0 \leq x \leq 1$)	49
<i>Références Bibliographiques</i>	52
Conclusion et Perspectives	53
Annexes	54

Liste des figures

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments chimiques.....	9
Figure I.2 : représentations des orbitales 4f.....	11
Figure I.3 : Le diagramme partiel d'énergies des ions Ln(III) solides	12
Figure I.4 : Diagramme de Jablonski des processus de transfert d'énergie dans un complexe de lanthanide.....	13
Figure I.5 : Représentation schématique des mécanismes de Dexter et de Förster	14
Figure I.6 : Les modes de coordination les fréquents des fonctions carboxylates	16
Figure I.7 : Spectre d'émission de l'ion Eu^{3+}	17
Figure I.8 : Spectre d'émission de l'ion Tb^{3+}	17
Figure II.1 : Effet du pH sur le temps de gélification (a) et variation du pH d'un gel initialement neutre durant la synérèse (b)	23
Figure II.2 : Structure du gel agar-agar.....	23
Figure II.3 : Méthode de cristallisation en tube en U.....	25
Figure II.3 : Méthode de cristallisation en tube en H.....	26
Figure III.1 : Synthèse du sel de ligand Na_2mip	28
Figure III.2 : Spectre d'absorption du ligand Na_2mip	29
Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du ligand Na_2mip	29
Figure III.4 : Photographie d'un monocristal de $[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}$	31
Figure III.5 Unité asymétrique étendu du composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	33
Figure III.6 : Polyèdres de coordination des centres métalliques Tb001 et Tb002	33
Figure III.7: Vue en projections selon l'axe $\vec{\mathbf{b}}$ des molécules du $[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	34
Figure III.8 : Modes de coordination des ligands mip dans la structure $[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	37
Figure III.9 : Vue en projections selon l'axe $\vec{\mathbf{b}}$ des molécules du $[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	37
Figure III.10 : Projections de la structure du $[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ selon les axes cristallographiques $\vec{\mathbf{a}}$ (a) et $\vec{\mathbf{c}}$ (b).....	38

Figure III.11 : Diagramme de diffraction des rayons X des poudres microcristallines $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ synthétisées à Température ambiante	39
Figure III.11: Affinement des paramètres de maille a, b, c et β de $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ Avec Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y et Er	40
Figure III.13: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la série $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$	41
Figure III.14 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la série $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$	41
Figure III.15 : Affinement des paramètres de mailles a, b, c et β de $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$	42
Figure III.16 : Affinement des paramètres de mailles a, b, c et β de $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$	43
Figure III.1 : Analyses Thermogravimétriques (ATG) du composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous Flux d'azote N_2	43
Figure III.18 : (a) Diagrammes diffraction des rayons X en fonction de la température (TDXD) enregistrés sous flux d'azote entre 25°C et 850°C du composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$. (b) Agrandissement de 25°C à 500°C	45
Figure III.19 : Courbes d'ATG du composé $Na_2mip.7H_2O$	45
Figure III.20: Photographie des pastilles à gauche et coordonnées colorimétriques à droite des composés $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec Ln = Sm, Eu, Tb, Dy et Gd sous excitation UV (312 nm)	46
Figure III.21 : Luminance des composés $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm (Ln= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy).	47
Figure III.22 : Photographie des pastilles à gauche et coordonnées colorimétriques à droite des composés $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm avec ($0 \leq x \leq 1$)	48
Figure III.23 : Photos des pastilles des composés $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm avec ($0 \leq x \leq 1$)	48
Figure III.24 : Photographie des pastilles à gauche et coordonnées colorimétriques à droite des composés $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm avec ($0 \leq x \leq 1$)	49

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents	10
Tableau I.2 : rayons ioniques (Å) des ions lanthanides en fonction du nombre de coordinations	11
Tableau I.3 : Les ions émettant dans le visible.....	13
Tableau I.4 : Les ions émettant dans le proche infrarouge	13
Tableau I.5 : Propriétés électroniques des ions Ln^{3+}	18
Tableau III.1 : Conditions d'obtention des monocristaux du système $[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O$	30
Tableau III.2 : Paramètres de maille des composés $[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O$	31
Tableau III.3 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$	32
Tableau III.4 : Positions atomiques dans le composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$	32
Tableau III.5 : Longueurs des liaisons autour du Tb^{3+} dans $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$	34
Tableau III.6 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) des ligands mip^{2-} dans la structure du $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$	35
Tableau III.7: Famille iso-structurale des poudres microcristallines $[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O$	39
Tableau III.8 : Affinement des paramètres de maille de $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $Ln = Sm-Er$ plus Y	40
Tableau III.9 : Affinement des paramètres de mailles a, b, c et β de $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$	42
Tableau III.10: Affinement des paramètres de maille de $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$	43
Tableau III.11: Coordonnées colorimétriques des composés de formule chimique $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$	46
Tableau III.12 : Coordonnées colorimétriques des composés $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ ($0 \leq x \leq 1$) sous UV à 312 nm.....	47
Tableau III.13: Coordonnées colorimétriques des composés $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ ($0 \leq x \leq 1$) sous UV à 312 nm.....	49

Introduction

Les polymères de coordination à base de terres rares ont attiré une grande attention durant les deux dernières décennies en raison de leur porosité [1, 2], de leurs propriétés magnétiques [3, 4], ou optiques [5-7] ou de leurs propriétés catalytiques [8- 9].

Des progrès remarquables ont été accomplis dans le domaine des composés moléculaires hybrides organiques-inorganiques. La synthèse et la caractérisation des réseaux infinis a été un domaine fortement concurrentiel.

Récemment, les polymères de coordination à base de lanthanides ont prouvé leur intérêt en tant que marqueurs pour la lutte contre la contrefaçon [10]; ils présentent une luminescence hautement modulable [11, 12].

Généralement, un polymère de coordination est obtenu lorsque le ligand donne une paire d'électron pour remplir les orbitales vacantes du cation métallique. Ainsi, le ligand peut coordiner les centres métalliques et agir comme pont entre plusieurs centres métalliques.

Depuis sa création, notre groupe de recherche s'est intéressé à la synthèse de polymères de coordination à base de terres rares impliquant un benzène polycarboxylate rigide comme ligand. C'est pourquoi nous avons utilisé durant notre stage le sel de sodium de l'acide 5-méthoxyisophtalique (H_2mip) comme ligand principal.

L'objectif de ce stage était donc de synthétiser de nouveaux polymères de coordination à base de terres rares avec le ligand 5-méthoxyisophtalate de sodium (Na_2mip) et d'étudier leurs propriétés thermiques et de luminescence.

Après avoir situé les motivations de ce travail, le mémoire s'articule autour de trois principaux chapitres.

Le premier chapitre est constituée d'une large revue des propriétés chimiques et physiques des terres rares.

Le chapitre 2 est un exposé de nos travaux consacrés à la cristallogénèse.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude d'un polymère de coordination à base d'ions terres rares et du ligand H_2mip . Les propriétés thermiques de luminescence sont décrites en détail.

En conclusion, nous ferons le bilan des résultats obtenus au cours de notre stage et dégagerons les perspectives de ce travail.

Références Bibliographiques :

- [1] O.-M. Yaghi, H.-L. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10401, **1995**.
- [2] S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, *Solid State Sci.*, 8, 413, **2006**.
- [3] K. Bernot, F. Pointillart, P. Rosa, M. Etienne, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Commun.*, 46, 6458, **2010**.
- [4] M. Andruh, J.-P. Costes, C. Diaz, S. Gao, *Inorg. Chem.*, 48, 3342, **2009**.
- [5] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, L. Le Polles, G. Calvez, K. Bernot, Y. Xi, G. Huang, O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 54, 5534, **2015**.
- [6] F. Le Natur, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Pollés, C. Roiland, *Inorg. Chem.*, 52, 6720, **2013**.
- [7] S. Freslon, Y. Luo, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 55, 794, **2016**.
- [8] M.-G. Walter, E.-L. Warren, J.-R. Mckone, S.-W. Boettcher, Q. Mi, E.-A. Santori, N.-S. Lewis, *Chem. Rev.*, 110, 6446, **2010**.
- [9] G.-F. Feng, S.-W. Liu, Z.-L. Xiu, Y. Zhang, J.-X. Yu, Y.-G. Chen, P. Wang, X.-J. Yu, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13692, **2008**.
- [10] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, *Acc. Chem. Res.*, 49, 844-856, **2016**.
- [11] N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 48, 2837, **2009**.
- [12] Q.-Y. Yang, M. Pan, S.-C. Wei, K. Li, B.-B. Du, C.-J. Su, *Inorg. Chem.*, 54, 5707, **2015**.

Chapitre I : Généralités sur les terres rares

I.1. Généralités

I.1.1. Les Terres Rare

Les 14 éléments qui suivent le lanthane ($Z = 57$) dans la classification périodique des éléments sont désignés sous le terme de lanthanides, et comprennent généralement le lanthane lui-même (**figure I.1**) [1]. Ces quinze éléments métalliques plus le scandium $_{21}\text{Sc}$ et l'yttrium $_{39}\text{Y}$, de propriétés chimiques très semblables, sont désignés aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de «terres rares » parce qu'ils dispersés dans la terre [2].

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
* Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
** Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments chimiques

Ces minerais peuvent être de la monazite (le minerai de terres rares le plus abondant, et également le principal minerai de thorium) [3], de la bastnaésite (offre une forte teneur en terres rares cériques et en europium, présents sous forme de fluorocarbonates $\text{Ln}(\text{FCO}_3)$). Ce minerai est exploité en Chine et aux Etats-Unis, et est enrichi par flottation), de la xénotime (la production est plus restreinte, est constituée de phosphates de terres yttriques et provient du traitement d'un minerai d'étain exploité en Malaisie) [4]

La famille des lanthanides est subdivisée en deux catégories :

- le groupe cérique, du lanthane ^{57}La au samarium ^{62}Sm ;
- le groupe yttrique, du l'europium ^{63}Eu au lutécium ^{71}Lu .

I.1.2. Propriétés chimiques des lanthanides

I.1.2.a. Configuration électronique et les orbitales atomiques

En parcourant la période allant du lanthane ^{57}La au lutétium ^{71}Lu , la configuration électronique de l'atome varie de $[\text{Xe}]4f^0 5d^1 6s^2$ à $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$ (**Tableau I.1**), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche $4f$ (**Figure I.1**) [5].

Tableau I.1 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	La	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^0$
58	Cérium	Ce	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praséodyme	Pr	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Néodyme	Nd	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Prométhéum	Pm	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samarium	Sm	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Europium	Eu	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolinium	Gd	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Terbium	Tb	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Dysprosium	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Holmium	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Erbium	Er	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Thulium	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Ytterbium	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutécium	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

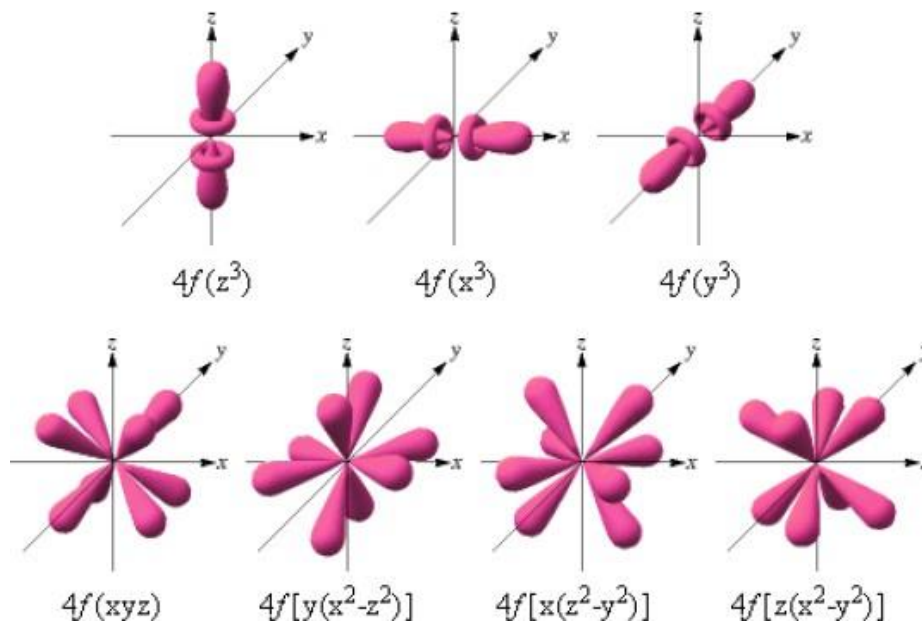


Figure I.2 : représentations des orbitales 4f

I.1.2.b. Nombre de coordination et rayon ioniques

Les complexes des ions Ln(III) présentent des nombres de coordination compris entre 6 et 12, le nombre de coordinations 8 et 9 étant plus observées [7].

Le rayon atomique correspondant à de coordination est donné dans le *tableau I.2*. Nous observons une diminution monotone du rayon ionique de Ln³⁺ lorsque le numéro atomique augmente, ce phénomène est appelé contraction lanthanidique et provient de l'augmentation de la charge nucléaire. Cette contraction, de l'ordre de 16% entre le lanthane et le lutécium, n'affecte que faiblement les propriétés physico-chimiques des lanthanides le long de la série [16]

Tableau I.2 : rayons ioniques (Å) des ions lanthanides en fonction du nombre de coordinations :

Lanthanide	CN= 6	CN= 7	CN= 8	CN= 9	CN= 10	CN= 12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,27	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,25	1,340
Pr	0,990		1,126	1,179		
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240
Eu	0,947	1,010	1,066	1,12		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120	
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880		0,994	1,052		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu	0,861		0,977	1,032		

I.2. Propriétés optiques des polymères de coordination à base de lanthanides

I.2.1. Définition

La règle de Laporte (ou règle de parité) interdit les transitions conduisant à la redistribution d'électrons au sein d'une même sous-couche, c'est-à-dire entre des orbitales ayant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à un centre d'inversion. Ainsi, les transitions *p-p*, *d-d* et *f-f* sont interdites [8]. La règle de spin interdit quant à elle les transitions impliquant un changement de spin. Les transitions optiques de type dipôle électrique qui nous intéressent prennent place entre des niveaux 4*f*, elles sont donc interdites par la règle de Laporte et la règle de spin.

En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques *J* ou de différentes parités atténuent cette interdiction. De ce fait, les ions lanthanides ont des coefficients d'extinction molaire faibles (entre 1 et 10 L.mol⁻¹.cm⁻¹) [9] et certains ions présentent une durée de vie de luminescence τ longue.

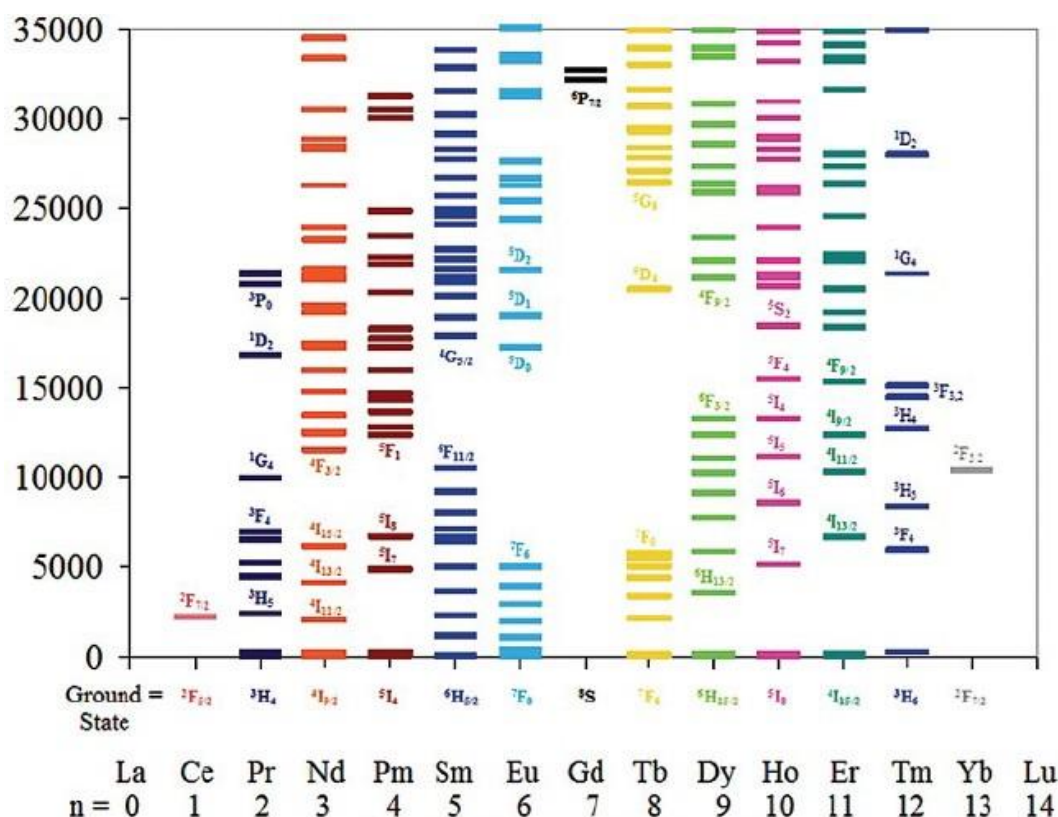


Figure I.3 : Le diagramme partiel d'énergies des ions Ln(III) solides

Tableau I.3 : Liste des ions émettant dans le visible sont :

Ions	peinture	longueur d'onde d'émission (nm)
Sm³⁺	Orange	590
Eu³⁺	rouge	620
Tb³⁺	verte	550
Dy³⁺	Jaune-orangée	570

Tableau I.4 : Liste des ions émettant dans le proche infrarouge sont :

Ions	Longueurs d'ondes (nm)
Nd³⁺	1065
Yb³⁺	978
Er³⁺	1550

I.2.2. Effet d'antenne

Le processus le plus souvent impliqué met en jeu l'état triplet du ligand. Il se déroule en quatre étapes illustrées à la Figure I.4. Le chromophore organique absorbe l'énergie lumineuse et peuple ses états excités singulets $^1\pi\pi^*$. Le ligand est adapté si d'une part, un transfert inter système permet le peuplement de son état excité triplet $^3\pi\pi^*$ et si, d'autre part, un transfert d'énergie efficace a lieu de cet état triplet vers les états excités du lanthanide. Les états excités du lanthanide sont ensuite relaxés par un processus radiatif, conduisant à l'émission de lumière. Ce mécanisme est communément admis pour tous les complexes de lanthanides, à l'exception de l'ion Ytterbium(III) [10]. Le transfert inter système est efficace si le niveau de l'état triplet du ligand est en adéquation avec l'état excité du métal. Dans le cas d'une différence d'énergie trop faible, un transfert en retour («back transfert») vers l'état triplet a lieu.

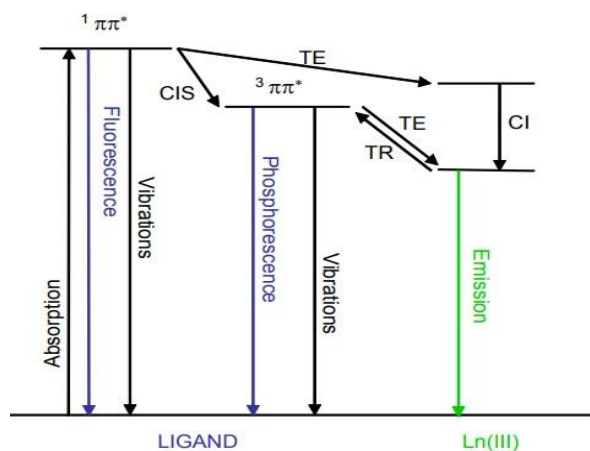


Figure I.4 : Diagramme de Jablonski des processus de transfert d'énergie dans un complexe de lanthanide. $^1\pi\pi^*$: état singlet ; $^3\pi\pi^*$: état triplet ; **TE** : transfert d'énergie ; **CIS** : conversion inter système ; **TR** : transfert en retour ; **CI** : conversion interne.

- **La fluorescence** [11] résulte de l'émission d'un photon en association avec le transfert de spin de l'état singulet S_{01} vers un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental (S_0^*). La durée de vie de l'état excité est comprise entre 10^{-12} et 10^{-6} s.
- **La phosphorescence** [12] implique une inversion de spin de l'un des électrons célibataires. Cette conversion, plus lente (10^{-8} s), est appelée transfert inter système. Elle est en théorie «interdite» mais favorisée par la présence d'atomes lourds comme les lanthanides. Ensuite, le transfert $T_1 \rightarrow S_0$ implique des états de multiplicité différente et est également interdit. La durée de vie d'un état phosphorescent est donc relativement longue : de 10^{-6} à 10 s.

I.2.3. Modèles de Dexter et Förster

Le transfert d'énergie entre le ligand et l'ion terre rare n'est pas total, il se peut que le ligand récupère une partie de son énergie et la libère ensuite sous forme de phosphorescence et de phénomènes non radioactifs. Il existe deux modèles théoriques expliquant ce transfert d'énergie, il s'agit des modèles de Dexter et de Förster (**Figure I.5**) [13]. Selon Dexter, le transfert d'énergie entre le ligand et la terre rare se fait par un échange d'électrons, l'électron excité du ligand migre sur un état excité de la terre rare et un électron de l'état fondamental de la terre rare migre sur celui du ligand. Alors que selon Förster, il s'agit uniquement d'un transfert d'énergie, les électrons ne migrent pas du donneur vers l'accepteur. Le modèle de Dexter est possible jusqu'à 10 Å tandis que celui de Förster l'est jusqu'à 10 nm [14].

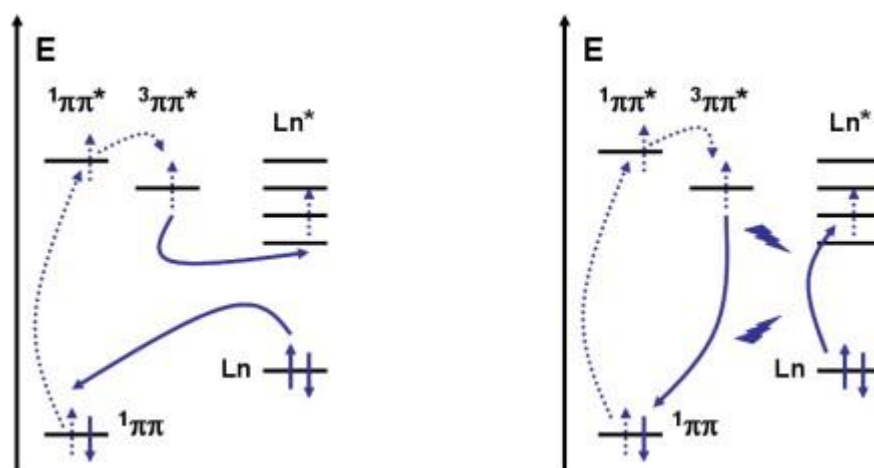


Figure I.5 : Représentation schématique des mécanismes de Dexter (à gauche) et de Förster (à droite).

I.2.4. Choix du ligand

Les ligands les plus utilisés en chimie de coordination des terres rares sont les polycarboxylates car les groupements carboxyles sont des acides durs au sens de Pearson. Les

polycarboxylates peuvent se coordonner de diverses manières pour donner de multiples structures cristallines.

Pour que le ligand soit efficace dans un polymère de coordination à base de terre rare, il doit avoir :

- ✓ Coefficient d'absorption molaire élevé,
 - ✓ Gap d'énergie singulet-triplet $> 5\ 000\ \text{cm}^{-1}$,
 - ✓ Gap d'énergie avec le ligand optimal
- Eu: $2\ 500\ \text{cm}^{-1} < \Delta E(^3\pi\pi^* - ^5D_0) < 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$
- Tb: $2\ 500\ \text{cm}^{-1} < \Delta E(^3\pi\pi^* - ^5D_4) < 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$

I.2.5. Temps de vie

Les molécules excitées passent de niveau fondamental à un niveau excité, ce dernier métastable, elles reviennent au niveau fondamental. Le temps de vie τ correspond à la durée moyenne pendant laquelle une molécule reste dans l'état excité avant de retourner à son état fondamental. Il est lié aux constantes de vitesse des processus de désexcitation radiatifs (K_r) et non radiatifs (K_{nr}) :

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{nr}}$$

I.2.6. Rendement quantique

L'efficacité d'un processus luminescent est donnée par son rendement quantique. Il est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis par la substance sur le nombre de photons absorbés, à une température donnée [15]. Il est fortement influencé par la position énergétique des niveaux excités et est d'autant plus fort que les désexcitations non radiatives sont minimisées.

Cependant, les coefficients d'extinction molaires des ions Ln(III) sont faibles [16]. De ce fait, les ions lanthanides ne peuvent être excités que par des sources lasers de haute énergie. En revanche, lorsqu'ils sont incorporés dans un complexe de structure adaptée, les ions Ln(III) peuvent être excités au moyen de sources lumineuses classiques.

$$Q = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}}$$

En général il y a deux rendements quantiques donnés par les formules suivantes :

$$Q_{Ln}^L = \eta_{ISC} \eta_{ET} \quad Q_{Ln}^{Ln} = \eta_{SENS} Q_{Ln}^{Ln}$$

Avec :

η_{ISC} : efficacité de la conversion inter-système,

η_{ET} : efficacité du transfert d'énergie entre l'état triplet et l'ion lanthanide,

η_{SENS} : efficacité du transfert d'énergie global entre le ligand et l'ion lanthanide.

Q_{Ln}^L : le rendement quantique global

Q_{Ln}^{Ln} : rendement quantique intrinsèque

I.3. Modes de coordination

Dans la littérature scientifique consacrée aux terres rares différents modes de coordination ont été rencontrés, et représentés par :

η^a : L'oxygène 1 coordine « a » métal (aux).

η^b : L'oxygène 2 coordine « b » métal (aux).

μ_c : c, le nombre total de métaux coordonnés à la fonction carboxylate.

Les plus fréquents rencontrés dans nos recherches sont représentés dans la figure suivante.

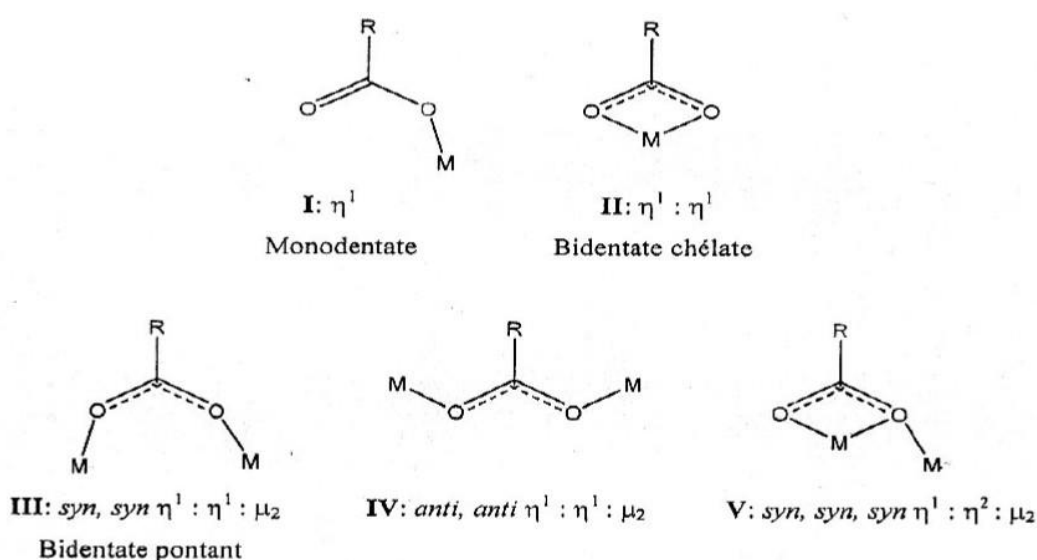


Figure I.6 : Les modes de coordination les plus fréquents des fonctions carboxylates.

I.4.1. Propriétés de luminescence des composés homo-nucléaires

Nous allons dès à présent nous focaliser sur les propriétés spectroscopiques particulières des ions europium(III) et terbium(III) car ce sont eux que nous allons utiliser dans nos travaux pour concevoir de nouveaux complexes de lanthanides luminescents dans le visible, grâce notamment à leurs durées de vie et rendements quantiques de luminescence qui peuvent être exceptionnellement élevés.

I.4.1.a. Ion Eu^{3+}

La luminescence des complexes d'euporium(III) est associée aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-6$). Les bandes d'émission les plus intenses correspondant aux transitions

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, bien que de faible intensité, est unique et caractéristique d'un environnement chimique donné autour de l'ion Eu^{3+} .

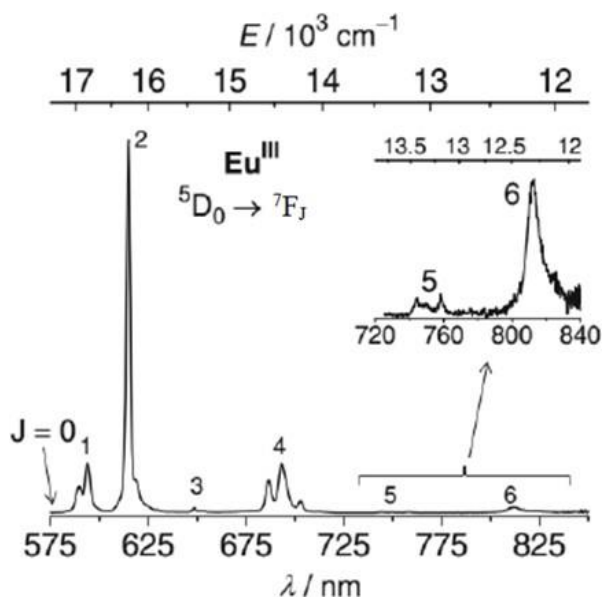


Figure I.7 : Spectre d'émission de l'ion Eu^{3+}

I.4.1.b. Ion Tb^{3+}

Le niveau excité de l'ion Tb^{3+} ($4f^8$) est le niveau 5D_4 et les transitions de désexcitation associées sont les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 6$). Les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ sont très faibles alors que la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ est la plus intense. Elle présente, avec la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, un fort caractère de dipôle magnétique. Les émissions du terbium lui confèrent en général une couleur verte sous excitation ultraviolette.

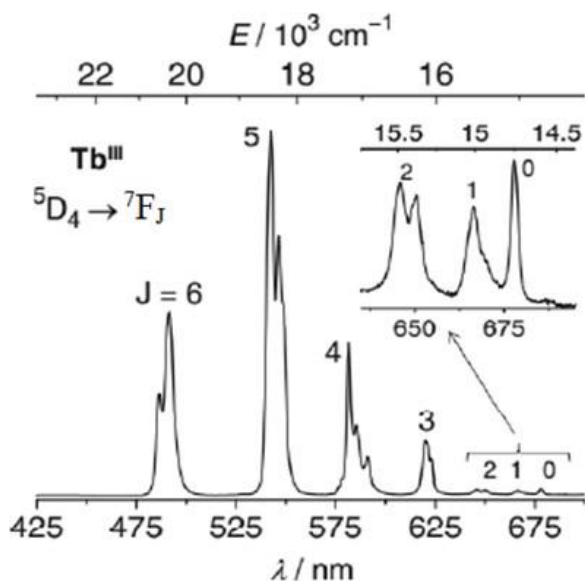


Figure I.8 : Spectre d'émission de l'ion Tb^{3+} .

I.5. Propriétés magnétiques des ions terres rares

Tous les lanthanides (à l'exception de **La (III) :4f⁰** et **Lu (III) :4f¹⁴** qui sont diamagnétique) [17, 18] possèdent des électrons 4f non appariés donc sont paramagnétiques.

Les ions lanthanides trivalents sont aussi caractérisés par un ensemble de trois nombres quantiques que sont : le moment de spin S, le moment angulaire orbitalaire L et le moment cinétique J. Ces nombres quantiques sont liés par la relation suivante :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Les propriétés magnétiques sont décrites par le moment magnétique par la formule suivante :

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (1)$$

Où g_J est le facteur de Lande pour l'électron défini par :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2)$$

Les niveaux fondamentaux des Ln(III) ainsi que les moments magnétiques théoriques et expérimentaux [19] sont regroupés dans le Tableau suivant

Tableau I.5 : Propriétés électroniques des ions Ln^{3+} :

Ion	Configuration	Terme fondamental $^{2S+1}L_J$	g_J	μ_J	μ_{exp}
Ce ³⁺	4f ¹	² F _{5/2}	6/7	2,54	2,46
Pr ³⁺	4f ²	³ H ₄	4/5	3,58	3,47
Nd ³⁺	4f ³	⁴ I _{9/2}	8/11	3,62	3,52
Pm ³⁺	4f ⁴	⁵ I ₄	3/5	2,68	-
Sm ³⁺	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	2/7	0,84	1,58
Eu ³⁺	4f ⁶	⁷ F ₀	0	0	3,54
Gd ³⁺	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	2	7,84	7,90
Tb ³⁺	4f ⁸	⁷ F ₆	3/2	9,72	9,60
Dy ³⁺	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	4/3	10,65	10,30
Ho ³⁺	4f ¹⁰	⁵ I ₈	5/4	10,61	10,40
Er ³⁺	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	6/5	9,60	9,40
Tm ³⁺	4f ¹²	³ H ₆	7/6	7,56	7,00
Yb ³⁺	4f ¹³	² F _{7/2}	8/7	4,53	4,30

Les valeurs du tableau ont été calculées à partir des équations (1) et (2).

I.6. Domaines d'applications

Les terres rares présentent des propriétés très particulières qui les différencient des autres composés chimiques. On peut noter les propriétés spectroscopiques [20, 21], électroniques [22] et magnétiques [23, 24], permettant leur utilisation dans de nombreux domaines : la luminescence, le stockage de gaz, la catalyse.

En plus de ces applications, les lanthanides sont utilisés dans des domaines très variés tels que :

- ✓ L'imagerie médicale en tant qu'agent de contraste,
- ✓ La métallurgie pour la purification de métaux ou dans la pierre à briquet,
- ✓ La céramique en tant que colorant ou stabilisant de certaines phases,
- ✓ L'industrie verrière en tant que colorant et pour leurs propriétés électroniques.

Références Bibliographiques

- [1] W.-T. Carnall, P.-R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49, 4424, **1968**.
- [2] J. C. G. Bunzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 1048, **2005**.
- [3] Insa Badiane, thèse de doctorat à l'université Assane seck de Ziguinchor, **2017**.
- [3] Nicolas WEIBEL, thèse de doctorat à l'université Louis Pasteur –Strasbourg¹, **2005**
- [4] S. Siekierski, *Pol. J. Chem.*, 66, 215, **1992**.
- [5] R.Vaidhyanathan; S.Natarajan; C.N.R.Rao, *Chem.Mater.*, **2001**, 13, 185-191.
- [6] J.-C. Bunzli, *Rare Earths*. Madrid: Editorial Complutense, **1998**.
- [7] D. Maurel, These de doctorat, Montpellier I, **2006**.
- [8] Chapman, Hall, *Physics of Rare Earth Solids*, Taylor and Darby. **1972**.
- [10] W. C.-W. Chan, S.-M. Nie, *Science*, 281, 2016, **1998**.
- [11] F.-S. Richardson, *Chem. Rev.*, 82, 541, **1982**.
- [12] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, 123, 201, **1993**.
- [13] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21, 836, **1953**.
- [14] T. Forster, *Comparative Effects of Radiation*, John Willey & Son. New York, **1960**.
- [15] R. Heim, R.-Y. Tsien, *Curr. Biol.*, 6, 178, **1996**.
- [16] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, *Angew Chem Int Ed*, 41, 2495, **2002**.
- [17] M.-P. Suh, H.-J. Park, T.-K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.*, 112, 782, **2012**.
- [18] O.-M. Yaghi, H.-L. Li, *J. Am. Soc.*, 117, 10401, **1995**.
- [19] F. Mu, Y. Huang, K.-S. Walton, *J Mater Chem*, 22, 10172, **2012**.
- [20] M.-G. Walter, E.-L. Warren, J.-R. Mckone, S.-W. Boettcher, Q. Mi, E.-A. Santori, N.-S. Lewis, *Chem. Rev.*, 110, 6446, **2010**.

- [21] K. Bru, P. Christmann, J. F. Labbe, G. Lefebvre, « Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public. BRGM/RP-65330-FR. 194 p., 58 fig., 32 tab. », **2015**.
- [22] S. Quici, M. Cavazzini, G. Marzanni, G. Accorsi, N. Armaroli, B. Ventura, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.*, 44, 529, **2005**.
- [23] M. Shi, F. Li, T. Yi, D. Zhang, H. Hu, C.-H. Huang, *Inorg. Chem.*, 44, 8929, **2005**.
- [24] L. Prodi, M. Maestri, R. Ziessel, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 30, 3798, **1991**.

Chapitre II : Gels et Cristallogenèse

II.1 Les gels

L'utilisation de gels dans la synthèse de monocristaux est apparue lorsque les chimistes ont eu besoin d'obtenir des monocristaux de produits difficiles à cristalliser par les méthodes conventionnelles [1, 2]. Les deux familles de gels les plus utilisées dans la croissance cristalline de polymères de coordination sont: les gels physiques (agar-agar) et les gels chimiques (TEOS : TétrahydroxyorthoSilicate, et TMOS : TétraméthylorthoSilicate).

➤ *Les gels chimiques :*

De façons très brèves nous pouvons dire que les gels chimiques sont issus d'une suite de réactions chimiques irréversibles, la formation de liaisons covalentes aboutissant à une gélification est de nature irréversible. Dans le cas du TMOS (ou TEOS), la gélification se fait en deux étapes : l'hydrolyse du TMOS (ou TEOS) suivie de la polymérisation de l'acide silicique obtenu. Les gels à base de TEOS et de TMOS sont aussi appelés gels de silice [3].

Au cours de ce stage nous n'avons pas pu réaliser la gélification chimique.

➤ *Les gels physiques :*

Dans ce cas, la gélification fait intervenir un paramètre physique du milieu, tel que la température.

Très souvent, la température est le facteur prépondérant, la gélification consiste alors en un refroidissement d'un sol. Néanmoins, l'influence du pH est loin d'être négligeable.

La figure 9 montre que le temps requis pour la gélification est très sensible au pH [4] et la gélification est très lente en milieu basique. Ceci du fait que la gélification étant un processus progressif, il n'y a donc pas une définition unique pour le temps de gélification. Plusieurs définitions ont été avancées en se basant surtout sur les propriétés mécaniques ou sur la mesure du taux de réaction [5]. Le gel physique qui a été mis en application lors de nos travaux est l'agar-agar. Ce gel est issu d'algues rouges de la famille des rhodophycées, essentiellement des genres *Gelidium* et *Gracilaria*.

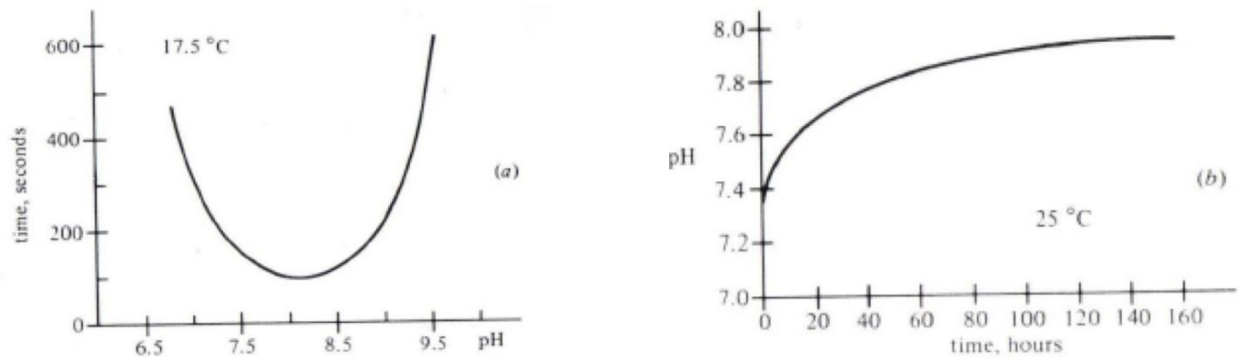


Figure II.1 : Effet du pH sur le temps de gélification (a) et variation du pH d'un gel initialement neutre durant la synérèse (b).

L'agar-agar est un polymère de l'agarobiose, disaccharide constitué de D-galactose et de 3,6-anhydro-L-galactose liés en β -1, 4. La liaison entre 2 unités agarobiose est en α -1, 3 (figure 10).

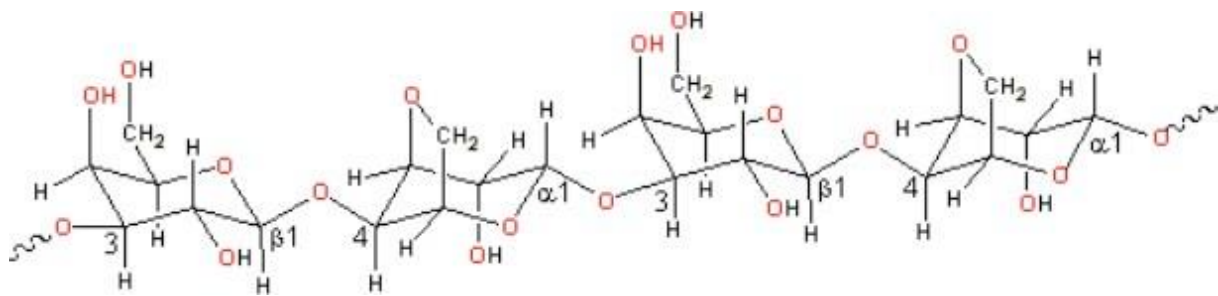


Figure II.2 : Structure du gel agar-agar.

La gélification de l'agar-agar en solution aqueuse est réversible. A chaud le polymère se configure en pelote. Lors du refroidissement de la solution, les chaînes se spiralisent et s'associent 2 à 2 par liaisons hydrogène pour former des doubles hélices, d'où la formation d'un réseau tridimensionnel d'autant plus solide que le nombre de liaisons hydrogène est grand.

II.1.1 .Quelques propriétés du gel agar-agar :

Les propriétés fondamentales du gel agar-agar reposent sur son pouvoir gélifiant dont les caractéristiques sont uniques :

- ✓ Force de gel élevée, généralement 600 à 800 g/cm² mais pouvant atteindre 1100g/cm² pour une solution à 1.5%, et d'une résistance exceptionnelle.
- ✓ Gélification spontanée sans modification du milieu, sans ajout d'additif.
- ✓ Réversibilité : soluble dans l'eau chaude, l'agar-agar gélifie vers 35°C, d'où des avantages indéniables de mise en œuvre, d'autant que cette réversibilité n'altère en rien les propriétés du gel.

✓ Hystérésis importante :

- point de gélification situé entre 32 et 43°C,

- point de fusion: environ 85°C.

✓ Stabilité et résistance :

- température : peut subir des traitements au-delà de 100°C sans altération du gel,

- pH : sur une gamme de 5 à 8, voire au-delà dans certaines conditions.

II.1.2 Synthèse du gel agar-agar

Nous prenons ici l'exemple d'un gel agar-agar de densité 0,5%. Pour ce gel, il faut ajouter 0,1 g d'agar-agar à 20 mL d'eau distillée. Le mélange est alors porté à ébullition pendant 5 min puis versé dans le tube de cristallogénèse. La solution est alors laissée pour gélification par refroidissement.

Le temps de gélification est compris entre 1h et 24h selon la concentration du gel. Lors de ce stage, nous avons synthétisé des gels agar-agar de densité 0,5%.

II.1.3 Croissance dans les gels :

La synthèse de cristaux nécessite la diffusion à l'intérieur du gel d'une solution surnageant contenant un des réactifs. Expérimentalement, il est possible d'utiliser des tubes à essai ou des tubes en U.

La croissance de cristaux dans les gels est influencée par deux facteurs : la nucléation qui dépend de la nature du gel, et la croissance qui est liée à la nature de la solution diffusante. La nucléation est un phénomène complexe étudié en 1961 et peut être de deux types : la nucléation inhomogène liée à la présence d'impuretés, et la nucléation homogène qui correspond à celle recherchée.

La nucléation ne peut avoir lieu que dans les grands pores présentant un degré de sursaturation, c'est à dire un rapport concentration en réactif sur concentration en réactif à l'équilibre, suffisant mais cependant limité, pour éviter une polynucléation.

Elle est régie par un facteur prépondérant : r_c qui correspond à la taille critique que le noyau de nucléation doit atteindre pour permettre une croissance du cristal. Une redissolution est observée lorsque $r < r_c$. Ainsi, la nucléation n'a-t-elle lieu que dans les pores de grande taille.

II.1.4 Qualité des cristaux obtenus :

Les cristaux de qualité optimale sont, le plus souvent, obtenus loin de l'interface gel-liquide. En effet, en ces points, le gradient de diffusion est minimal, ce qui favorise, comme nous venons de le voir, une mononucléation. La qualité du cristal obtenu est, de toute évidence, fortement influencée par le contrôle de la nucléation. Ce contrôle peut être réalisé par action sur la densité du gel

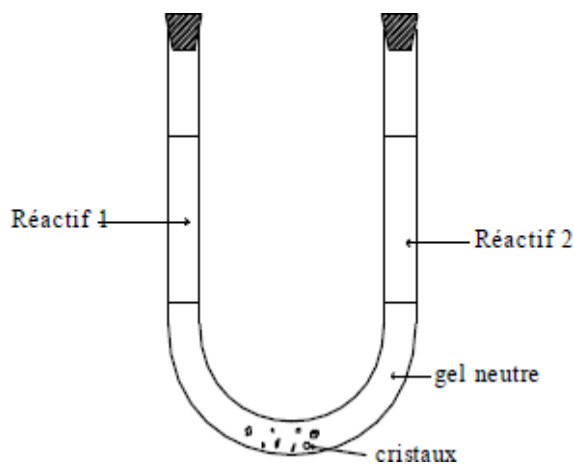
En effet, un gel très dense possède peu de pores de taille suffisante pour autoriser la formation d'un noyau de nucléation. Il est donc favorable à l'obtention de cristaux de grosse taille et peu nombreux. Il présente par contre l'inconvénient d'être constitué de petits canaux interpores qui gênent la diffusion des réactifs.

A l'inverse, un gel peu dense favorise la diffusion mais conduit souvent à une polynucléation sans croissance suffisante. Son instabilité mécanique constitue de plus une source d'inhomogénéité interne des cristaux.

II.2 Méthodes de cristallogenèse

L'objectif de la cristallogenèse est d'obtenir des monocristaux de qualités suffisantes pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Cette technique de croissance consiste d'abord en une diffusion lente en milieu gel des réactifs puis suivie d'une réaction chimique pour former les cristaux. Pour cela il existe de multiples méthodes dont une a été utilisée durant ce stage.

✓ Cristallogenèse en tube en U :



Le tube en U est d'abord rempli d'un gel neutre puis chaque réactif est ajouté de part et d'autre du tube. La diffusion lente des réactifs à travers le gel conduit à une cristallisation en leur point de rencontre

Figure II.3 : Méthode de cristallisation en tube en U.

✓ **Cristallogénèse en tube en H :**

L'ajout progressif de solvant, l'eau dans notre cas, sur chacun des réactifs permet la formation d'un pont exempt d'espèces réactives. La migration lente par convection des réactifs l'un vers l'autre provoque ensuite une cristallisation en leur point de rencontre. L'ajout de solvant doit être réalisé avec le plus grand soin afin d'éviter toute diffusion prématurée des réactifs dans l'ensemble du tube en H

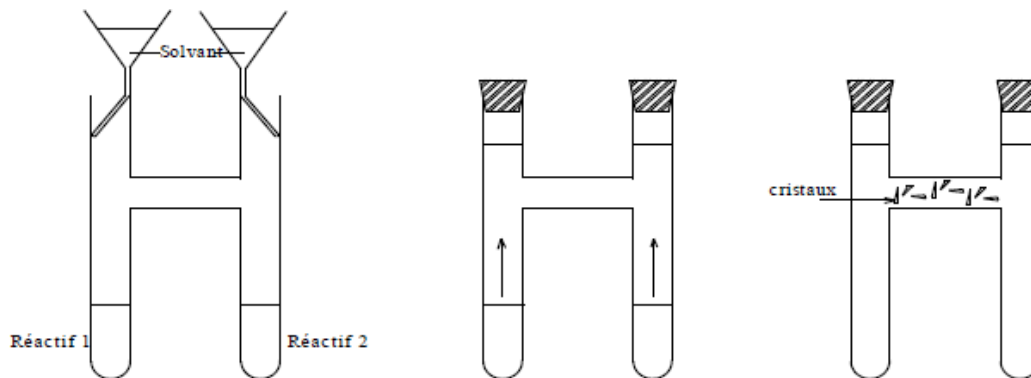


Figure II.4 : Méthode de cristallisation en tube en H [10]

Références Bibliographiques

- [1].X. Fan, Thèse de doctorat à l'INSA Rennes, **2015**.
- [2]. H. K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, The Pennsylvania State University Press, **1970**.
- [3] Insa Badiane, thèse de doctorat à l'université Assane seck de Ziguinchor, **2017**.
- [4] Magatte Camara, thèse de doctorat à l'INSA de Rennes, **2004**.

Chapitre III : Polymères de coordination à bases d'ions terres rares et du ligand H₂mip

Les lanthanides sont considérés comme des sphères dures chargées (3+) et les interactions lanthanides / ligands sont de types chimiques car on a la formation de liaison dative ou liaison de coordination. Contrairement aux complexes des éléments de transition pour lesquels les orbitales 3d sont très directionnelles, la géométrie des complexes de lanthanides ne dépend pas de la géométrie des orbitales de valence mais dépend plutôt de la répulsion stérique entre les ligands [1].

III.1 Synthèse des produits de départ

III.1.1 Synthèse des chlorures hydratés de terres rares

L'oxyde de terre rare commercial (Ln₂O₃) est suspendu dans un minimum d'eau. La suspension est ensuite portée à 50°C environ et l'acide chlorhydrique de concentration 3N est ajouté, goutte à goutte et sous agitation magnétique, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide qui est alors évaporée à sec. La dissolution du sel ainsi obtenu dans de l'éthanol absolu permet l'élimination de l'excès d'acide chlorhydrique. La cristallisation du sel est alors obtenue par ajout de diéthyl éther (Et₂O). Les poudres sont rincées avec du diéthyl éther puis séchées sous vide sur du silicagel.

Les produits formés sont LnCl₃.nH₂O pour Ln = Sm-Er et le rendement est égal à 90 %.

III.1.2. Synthèse du sel de sodium de l'acide 5-méthoxyisophtalique

Dans la littérature, l'acide 5-méthoxyisophtalique (H₂mip) n'a été utilisé qu'avec des métaux de transition 3d [2, 3]. Notre groupe de recherche, via les travaux de thèse du Docteur Insa Badiane, est le premier à obtenir des polymères de coordination à base de terres rares avec ce ligand.

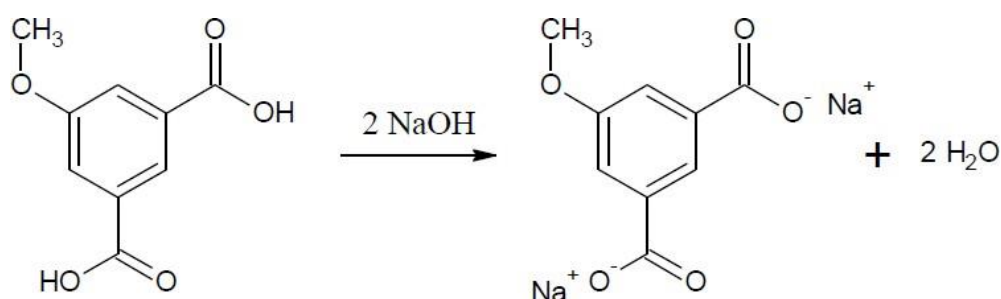


Figure III.1 : Synthèse du sel de ligand Na₂mip.

Une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée très lentement à une solution aqueuse de l'acide sous agitation magnétique jusqu'à obtention d'une solution limpide (**figure III.1**).

Nous avons utilisé 2 équivalents de NaOH pour déprotoner les deux fonctions acides. Puis la solution est évaporée à sec. La poudre est rincée à l'éthanol absolu, précipitée à l'éther puis, filtrée sur Büchner et séchée sous vide.

Le rendement de cette réaction est de l'ordre de 90%. Le spectre d'absorption UV-visible du ligand en solution (1,0 mg de $\text{Na}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5)$ dans 10 mL d'eau distillée) a été enregistré ainsi que la DRX sur poudre. Le spectre d'absorption montre un seul et unique pic large avec un maximum à 300 nm qui correspond à un coefficient d'absorption molaire de 2840 cm^{-1} (**figure III.2**).

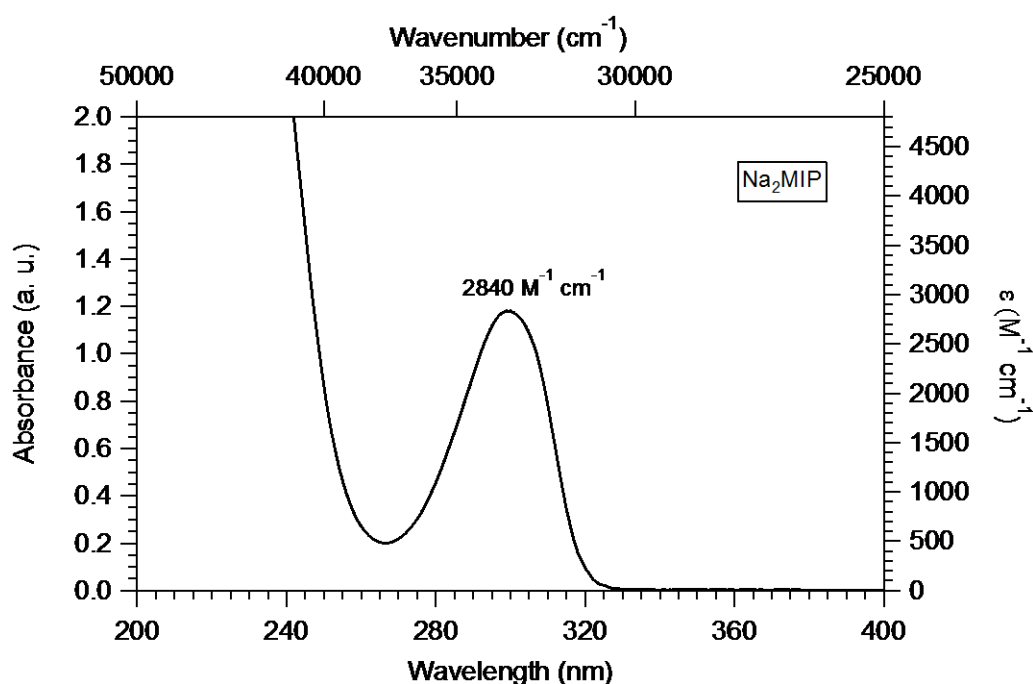


Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-visible de $\text{Na}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5)$ en solution aqueuse de concentration $c = 2,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

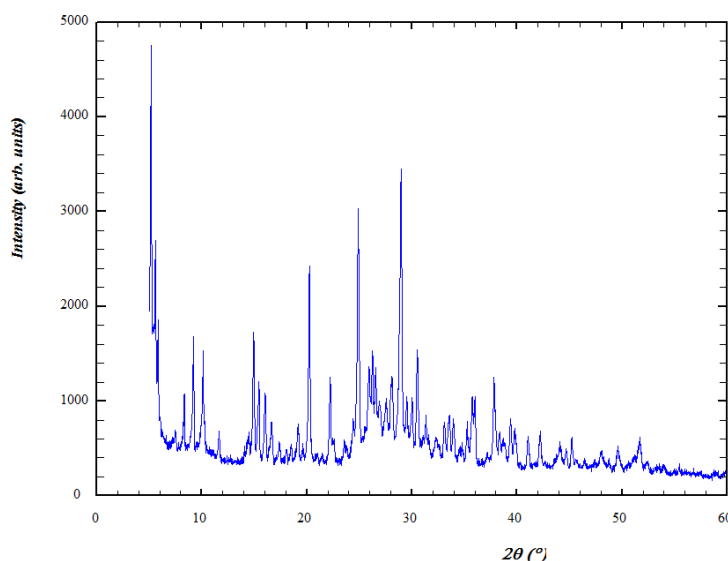


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X par une poudre du ligand $\text{Na}_2\text{mip} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

III.2 Synthèse du composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$

Les cristallogenèses des systèmes $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ sont réalisées en tube en U selon les modes opératoires décrit au chapitre II. Le gel physique agar-agar a été utilisé au cours de ces études.

Les réactifs utilisés au cours de ces essais de cristallogénèse ont été les chlorures de terres rares et les sels alcalins de l'acide 5-méthoxyisophtalique.

Les cristaux obtenus, fragiles, ont été scellés en capillaire de Lindemann pour leur étude par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les données cristallographiques ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles équipé d'un détecteur bidimensionnel incluant un microprocesseur CCD (charge-coupled device), NONIUS Kappa CCD. Il opère avec la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite. La distance du détecteur au cristal a été de 25.0 mm. L'indexation des réflexions et l'évaluation du fond continu sont réalisées à l'aide du programme DENZO [4].

Les données cristallographiques obtenues lors de ces enregistrements (h, k, l, F^2 et σ^2) ont ensuite été traitées à l'aide des logiciels courants de cristallographie. Ainsi, avons nous utilisé les logiciels SIR2002[5] et SHELX[6] pour la résolution structurale et le programme de dessin Diamond[7].

L'étude de ce système nous a conduit, à ce jour, à l'obtention de composés avec le terbium et l'yttrium sous forme de monocristaux de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X. La résolution structurale a mis en évidence que les composés obtenus avec le terbium et l'yttrium sont isostructuraux.

III.2.1 Conditions de cristallogenèse

Les conditions d'obtention des monocristaux obtenus avec le Tb et l'Y, qui présentent tous la même morphologie en plaquette, sont répertoriées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Conditions d'obtention des monocristaux du système $[\text{Ln}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$.

Lanthanide	Type de tube	Gel	Densité du gel (% massique)	Nombre de moles de $\text{LnCl}_3.7\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Nombre de moles de $\text{Na}_2\text{mip}.7\text{H}_2\text{O}$ (mmol)
Tb	U	Agar-agar	0,5	1/4	1/4
Y	U	Agar-Agar	0,5	1/4	1/4



Figure III.4 : Photographie d'un monocristal de $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

III.2.2. Description structurale

La résolution structurale a été effectuée sur le composé du terbium.

Le composé $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ avec $a = 17,4214(11) \text{ \AA}$, $b = 10,7884(8) \text{ \AA}$, $c = 20,3688(15) \text{ \AA}$, $\beta = 104,136(2)^\circ$, $V = 3712,37(192) \text{ \AA}^3$ et $Z = 2$. Les informations relatives à la résolution structurale et les positions atomiques des atomes indépendants font l'objet des tables III.3 et III.4 respectivement. Les paramètres de déplacements atomiques ainsi que les distances et les angles sont, quant à eux, disponibles en annexe Tableau An-3.

Tous les atomes ont été affinés anisotropiquement.

Les paramètres de maille des deux composés isostructuraux sont donnés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres de maille des composés $[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Lanthanide	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)
Tb	17.4214 (11)	10,7884 (8)	20,3688 (15)	104,136(2)	2094,51(1)
Y	17.4237 (12)	10,7863 (7)	20,3697 (10)	104,159(2)	3712,4 (5)

Tableau III.3 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Formule moléculaire	Tb ₂ C ₂₇ H ₄₆ O ₂₉
Système cristallin	Monoclinique
a(Å)	17,4214 (11)
b(Å)	10,7884(1)
c(Å)	20,3688 (15)
β(°)	104,136(2)
V(Å ³)	3712.37(192) Å ³
Z	2
Masse Moléculaire(g.mol ⁻¹)	1151,84
Groupe d'espace(N°)	P2 ₁ /n (N°14)
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,768
μ(mm ⁻¹)	2,242
R(%)	2,94
R _w (%)	11,30
GoF	1,083
N°CCDC	1505544

Tableau III.4 : Positions atomiques dans le composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Atomes	x/a	y/b	z/c	Atomes	x/a	y/b	z/c
Tb001	1.17050	0.27750	0.72990	C039	1.35270	0.21060	0.42110
Tb002	1.32800	0.30450	0.26650	C040	0.92820	0.51180	0.31450
O003	1.13330	0.26630	0.61360	C041	0.91600	0.32280	0.14360
O004	0.79760	0.13330	0.22940	H041	0.88310	0.39180	0.13500
O005	1.23820	0.20840	0.17360	C042	0.95890	0.29690	0.36160
O006	1.30030	0.45460	0.17920	H042	0.91060	0.29570	0.37340
O007	1.19170	0.42180	0.82120	C043	1.03350	0.21500	0.13240
O008	1.37690	0.28310	0.38110	H043	1.07870	0.21170	0.11590
O009	1.13030	0.06960	0.70130	C044	1.08090	0.19520	0.35620
O010	1.04590	-0.09090	0.20990	H044	1.11410	0.12650	0.36460
O011	1.08740	0.21980	0.80490	C045	1.23970	0.39170	0.55900
O012	1.20500	0.39700	0.28150	H045	1.21320	0.43320	0.58680
O013	0.85590	0.50390	0.31520	C046	1.22250	0.26810	0.54230
O014	0.95500	0.61370	0.29830	C047	0.82250	0.22810	0.20390
O015	1.19790	0.36690	0.06360	C048	1.10310	0.30020	0.32480
O016	1.22050	0.20090	0.30930	C049	1.29650	0.45310	0.53390
O017	1.00710	0.40970	0.08230	C050	1.16600	0.20100	0.57500
O018	1.40080	0.24060	0.18260	C051	1.33330	0.39410	0.48910
O019	0.98240	0.09750	0.40600	H051	1.36980	0.43650	0.47100
O020	1.14120	0.01770	0.18460	C052	0.94630	0.11960	0.19430
O021	1.24620	0.16650	0.82500	H052	0.93340	0.05340	0.21880
O022	1.36870	0.09560	0.28860	C053	1.37730	0.63390	0.53780
O023	1.27000	0.38110	0.95540	H05A	1.38200	0.71700	0.55520
O024	1.35830	0.09460	0.41980	H05B	1.42500	0.58880	0.55710
O025	1.15310	0.08860	0.56530	H05C	1.36880	0.63610	0.48950
O026	0.78170	0.32640	0.19630	C054	0.96230	0.52170	0.07450
O027	0.99880	0.37670	0.52880	H05D	0.98370	0.57920	0.04760
O028	1.31180	0.57390	0.55520	H05E	0.90820	0.50410	0.05230

C029	1.01500	0.11630	0.17050	H05F	0.96500	0.55720	0.11820
C030	0.98160	0.40150	0.33070	C055	1.17990	0.29950	0.30400
C031	0.98400	0.31790	0.11950	C056	1.03060	-0.01270	0.41730
O032	1.14900	0.68620	0.46280	H05G	1.00610	-0.07410	0.43950
C033	1.31500	0.27080	0.47180	H05H	1.03600	-0.04450	0.37460
C034	1.00910	0.19420	0.37470	H05I	1.08200	0.00720	0.44520
C035	1.07030	0.00870	0.18860	C039	1.35270	0.21060	0.42110
C036	1.05390	0.40360	0.31240	C040	0.92820	0.51180	0.31450
H036	1.06910	0.47360	0.29220	C041	0.91600	0.32280	0.14360

La représentation de l'unité asymétrique montre clairement qu'il y a deux ions Tb^{3+} cristallographiquement indépendants (**Figure III.5**). L'ion $Tb^{3+}(001)$ est nona-coordiné par neuf atomes d'oxygène, dont cinq proviennent des fonctions carboxylates de trois ligands mip^{2-} (**O013**, **O014**, **O003**, **O004**, **O026**) et quatre de molécules d'eau de coordination (**O007w**, **O011w**, **O021w**, **O009w**) (**Figure III.6 (a)**). L'ion $Tb^{3+}(002)$ est également nona-coordiné par cinq atomes d'oxygène qui proviennent des groupements carboxylates de trois ligands mip^{2-} (**O008**, **O020**, **O010**, **O016**, **O012**) et de quatre molécules d'eau de coordination (**O022w**, **O018w**, **O006w**, **O005w**) (**Figure III.6 (b)**). Les distances $Tb001-O$ varient entre 2,3013 Å et 2,5309 Å et celles $Tb02-O$ varient entre 2,2921 Å et 2,5226 Å (Tableau III.5).

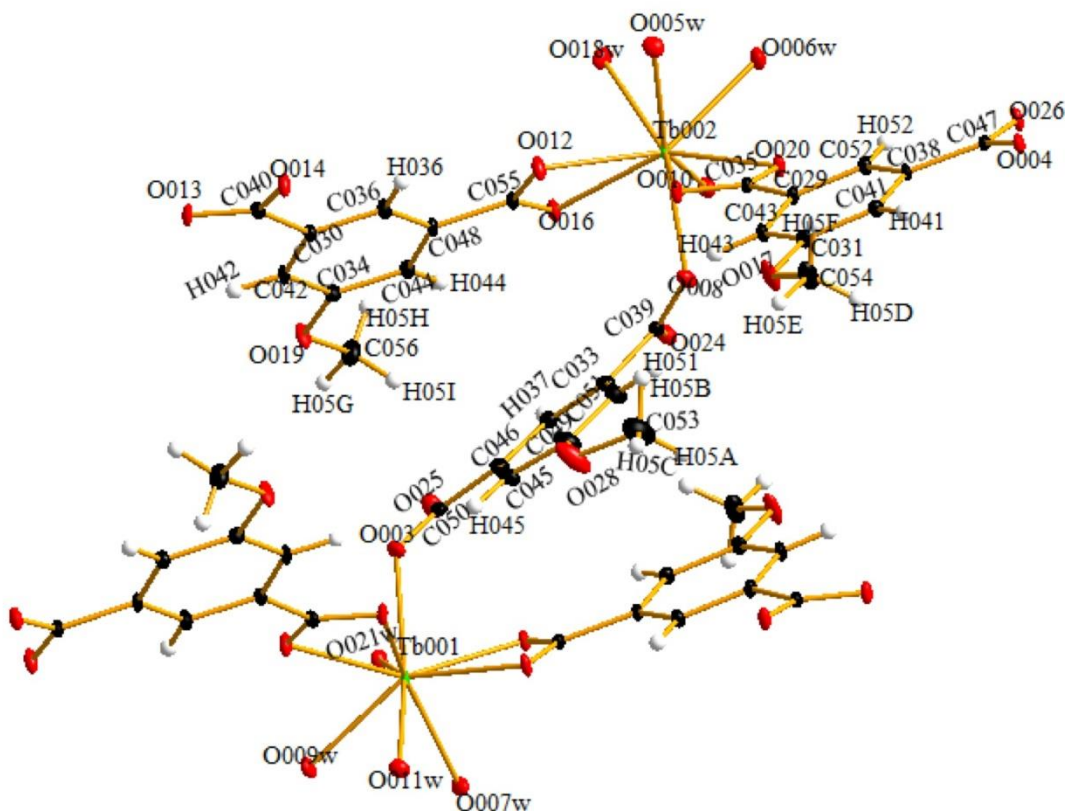


Figure III.5 : Unité asymétrique étendu du composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O$.

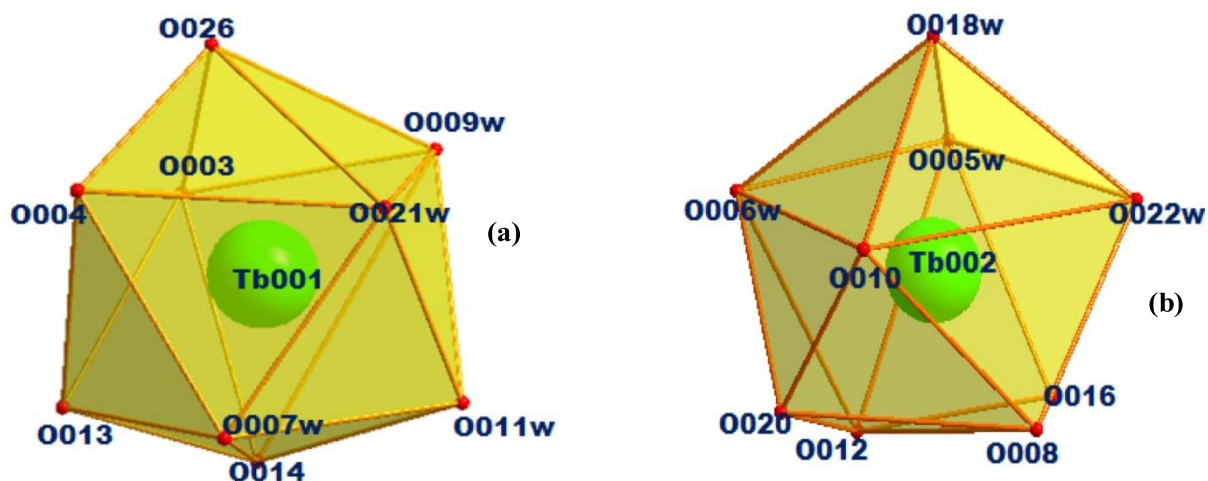


Figure III.6 : Polyèdres de coordination des centres métalliques Tb001 et Tb002.

Tableau III.5 : Longueurs des liaisons autour du Tb^{3+} dans $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Polyèdre de coordination de terbium			
Atome	Distance (Å)	Atome	Distance (Å)
Tb001-O013	2,5309(1)	Tb002-O008	2,2921(1)
Tb001-O014	2,4236(1)	Tb002-O020	2,5112(2)
Tb001-O003	2,3013(2)	Tb002-O010	2,4108(1)
Tb001-O004	2,4180(1)	Tb002-O016	2,5126(1)
Tb001-O026	2,4761(1)	Tb002-O012	2,4499(2)
Tb001-O007w	2,3848(1)	Tb002-O022w	2,3725(1)
Tb001-O011w	2,4278(1)	Tb002-O018w	2,4625(1)
Tb001-O021w	2,3843(1)	Tb002-O006w	2,3657(1)
Tb001-O009w	2,3797(2)	Tb002-O005w	2,3794(1)

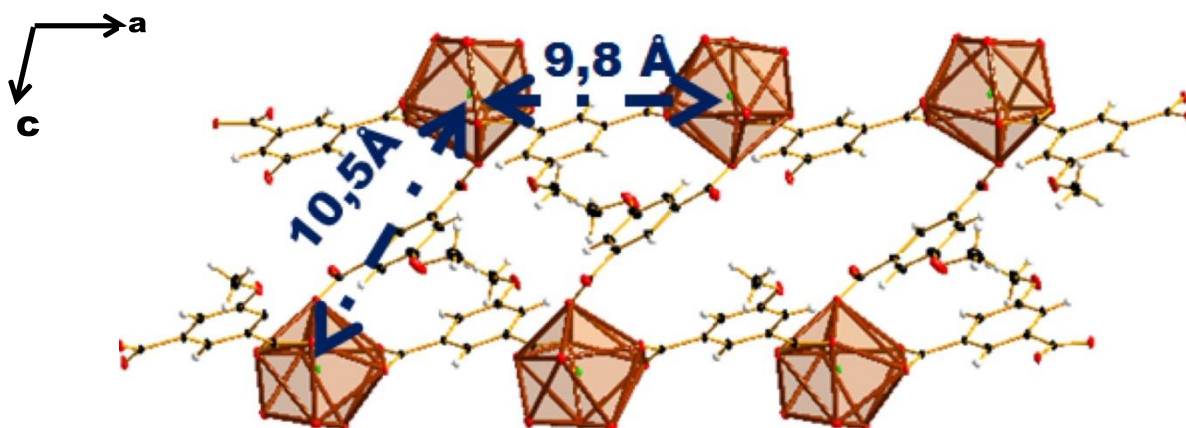


Figure III.7: Vue en projections selon \vec{b} des molécules du $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Les deux ligands L1 et L3 de l'unité asymétrique chélatent et pontent et L2 ponte les atomes de terbium. Les dimensions des ions mip^{2-} (Tableau III.6) sont en accord avec celles trouvées dans la littérature. Les différences en longueur entre les liaisons C-O, C-C et C-H et les angles C-C-C, H-C-C, C-C-O, H-C-O et O-C-O ne sont pas significatives.

Tableau III.6 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons(°) des ligands mip^{2-} dans la structure du $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Ligand 1

Distance en (Å)		Angle en (°)	
O012-C055	1,266(1)	O012-C055-O016	120,588
O016-C055	1,267(1)	C055-C048-C044	88,921
C055-C048	1,391(3)	C055-C048-C036	150,574
C044-C048	1,399(1)	C044-C048-C034	89,830
C036-C048	1,391(9)	C036-C048-C030	29,767
C036-C030	1,397(2)	C036-C030-C034	31,790
C030-C040	1,496(6)	C048-C044-C040	47,345
C030-C042	1,396(1)	C030-C042-C034	119,611
O014-C040	1,487(5)	O014-C040-O013	29,767
O013-C040	1,266(4)	O014-C040-O030	31,790
C042-C034	1,396(1)	O013-C040-O030	91,169
C034-C044	1,390(2)	C044-C034-O019	27,470
O019-C034	1,363(1)	C044-C034-C042	89,830
O019-C056	1,426(5)	C048-C055-O016	119,543
C036-H036	0,930	O012-C055-C048	119,867
C042-H042	0,930	H036-C036-C048	120,224
C044-H044	0,930	H036-C036-C030	36,277
C056-H03H	0,960	C034-C044-H044	36,276
C056-H05G	0,960	C048-C044-H044	36,363
C056-H05I	0,960	C030-C042- H042	36,367
		H05G-C056-H05H	35,265
		H05I-C056-H05G	35,264
		H05H-C056-H05I	35,267

Ligand 3

Distance en (Å)		Angle en (°)	
O020-C035	1,261(1)	O010-C055-O020	122,143
O010-C035	1,270(2)	C035-C029-C052	123,831
C035-C029	1,496(4)	C035-C029-C043	175,368
C029-C052	1,396(7)	C029-C043-C031	60,041
C029-C043	1,399(8)	C038-C052-C029	115,781
C043-C031	1,393(3)	C052-C038-C041	123,715
C052-C048	1,389(2)	C043-C029-C052	92,326
C048-C041	1,399(6)	C031-C041-C038	122,143

O004-C047	1,270(2)	O004-C047-O038	123,831
O026-C047	1,263(9)	O026-C047-O004	175,368
C047-C048	1,396(5)	O026-C047-C038	60,041
C031-C041	1,399(2)	C041-C031-O017	32,138
O017-C031	1,365(1)	C052-C038-C041	145,815
O017-C054	1,426(1)	C041-C031-O017	120,492
C043-H043	0,930	O017-C031-C043	39,124
C052-H052	0,930	H041-C041-C038	120,345
C041-H041	0,930	H043-C043-C029	36,278
C056-H03E	0,960	C031-C043-H043	36,275
C056-H05F	0,960	C029-C052-H052	36,363
C056-H05D	0,960	C038-C052-H052	36,367
		H05F-C056-H03E	35,266
		H03E-C056-H05F	35,263
		H03E-C056-H05D	35,268

Ligand 2

	Distance en (Å)		Angle en (°)
O024-C039	1,250(4)	O024-C039-O008	149.980
O008-C039	1,273(5)	C039-C033-C037	119.310
C039-C033	1,499(4)	C039-C033-C052	29.733
C033-C037	1,388(6)	C033-C037-C046	89.667
C033-C051	1,392(2)	C045-C049-C051	28.026
C037-C046	1,388(2)	C033-C051-C049	151.276
C051-C049	1,389(4)	C049-O028-C053	89.603
C049-C045	1,399(1)	C030-C042-C034	29.643
O003-C046	1,270(5)	C045-C049-O028	147.324
O025-C050	1,263(7)	O025-C050-O003	32.026
C046-C045	1,390(6)	O025-C050-O003	59.972
C050-C046	1,502(1)	C046-C050-O025	57.756
O028-C049	1,373(4)	C052-C033-C037	147.323
O028-C053	1,928(1)	C033-C039-O008	97.283
C045-H045	0,93	O024-C039-C033	72.655
C051-H051	0,93	H037-C037-C033	92.712
C037-H037	0,93	H051-C051-C049	120.588
C053-H05A	0,96	C049-C045-H045	36,275
C053-H05B	0,96	C046-C037-H037	36,363
C053-H05C	0,96	C033-C051- H051	36,367
		H05C-C053-H05A	35,266
		H05A-C053-H05B	35,263
		H05B-C053-H05C	35,268

Modes de coordination du ligand dans la structure $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Notons que les ions Ln^{3+} sont des acides durs et oxophiles donc ils ont une affinité avec les ligands contenant des atomes d'oxygène donneurs (eau (H_2O), carboxylates (COO^-), hydroxyle (OH^-)). Ces ligands sont qualifiés comme des bases dures au sens de Pearson [8]

Ces différents modes vont nous donner la nature de la structure (1D, 2D, 3D). Cependant nous avons rencontré dans cette structure 3 ligands indépendants L1, L2 et L3 (**figure III.8**). Les ligands L1 et L3 ont les modes de coordination de types μ_2 bis-bidentate pontant chélatant ($\eta^1 : \eta^1$)- μ_2 (**figure III.8 (b)**) et L2 est de types μ_2 bis-monodentate pontant ($\eta^1 : \eta^1$)- μ_2

(**figure III.8(a)**).

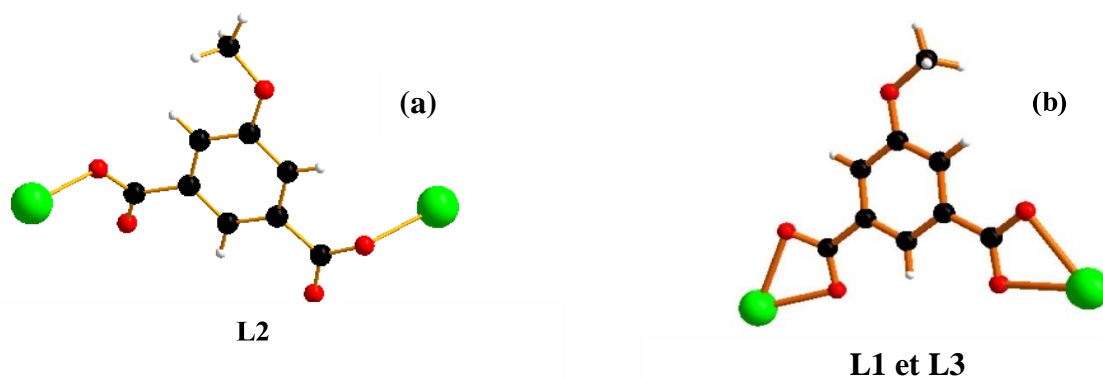


Figure III.8 : Modes de coordination des ligands mip dans la structure $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

La structure cristalline peut être décrite comme une juxtaposition de chaînes moléculaires se propageant selon l'axe cristallographique \vec{b} . Les distances les plus courtes entre deux ions Tb^{3+} appartenant à la même chaîne inorganique sont de 9.8Å et 10,5Å respectueusement (**Figure III.9**).

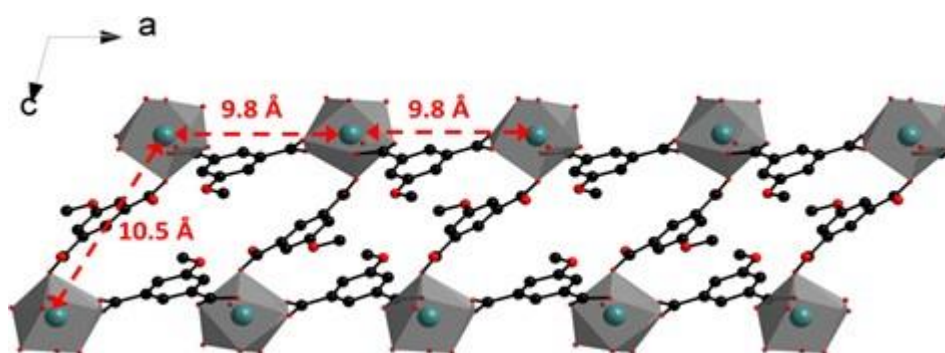


Figure III.9 Vue en projections selon l'axe \vec{b} des molécules du $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$.

Les vues selon les axes cristallographiques \vec{a} et \vec{c} sont similaires. Le polymère moléculaire peut être décrit comme une juxtaposition de ruban moléculaire avec des pores comme le montrent la **figure III. 10**. Ces pores sont remplis de molécules d'eau de cristallisation qui stabilisent davantage la structure cristalline en formant ainsi de liaisons hydrogènes et par conséquent nous avons une structure à trois (3) dimensions.

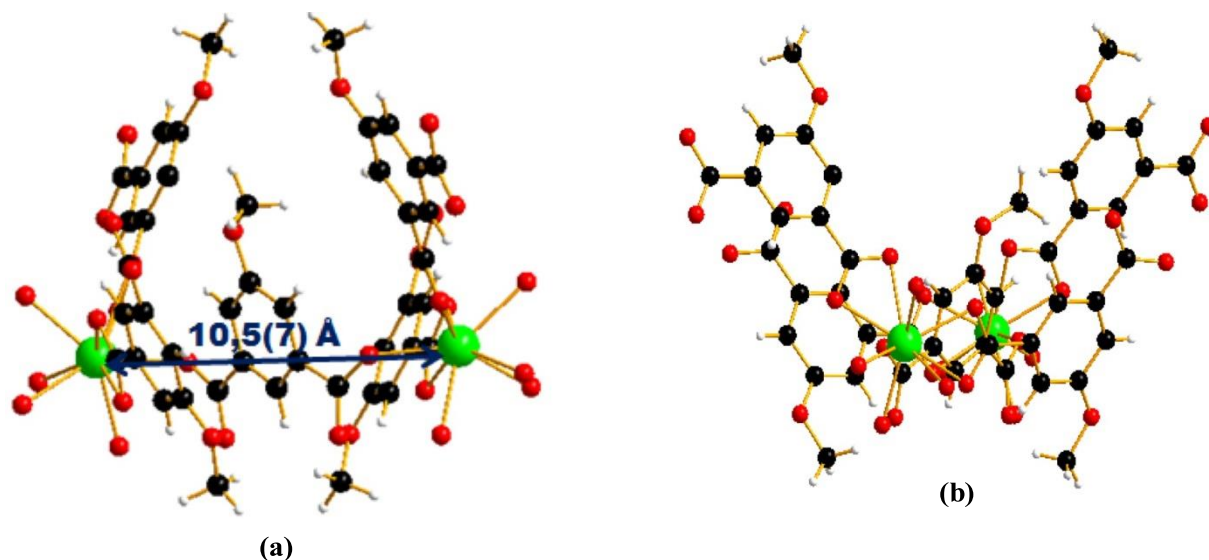


Figure III.10 : Projections de la structure du $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O]_\infty$ selon les axes cristallographiques \vec{a} (a) et \vec{c} (b).

III.2.3.Etude sur poudre

III.2.3.1.Poudres microcristallines homonucléaires

Des poudres microcristallines impliquant les terres rares (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y et Er.) ont été synthétisées. Une solution de $Na_2mip.nH_2O$ (1,5 mmol dans 20 mL d'eau) est ajoutée à une solution de chlorure de terres rares hydratées ($LnCl_3.nH_2O$; 1 mmol dans 20 mL d'eau). La solution est maintenue sous agitation magnétique pendant environ 30 mn puis filtrée et séchée sous vide. Le filtrat est mis dans un cristallisateur et laissé pour évaporation lente. Un diagramme de diffraction des rayons X de chaque poudre a été enregistré et la superposition de ces diagrammes avec le logiciel WinPLOTR[9], nous a permis de classer ces composés en une seule famille (**Tableau III.7 et Figure III.11**).

Tableau III.7: Famille iso-structurale des poudres microcristallines $[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O)_\infty$.
Avec $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$ et Er .

$L=mip^{2-}$	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er
RT								
	Structure de $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O)_\infty$							

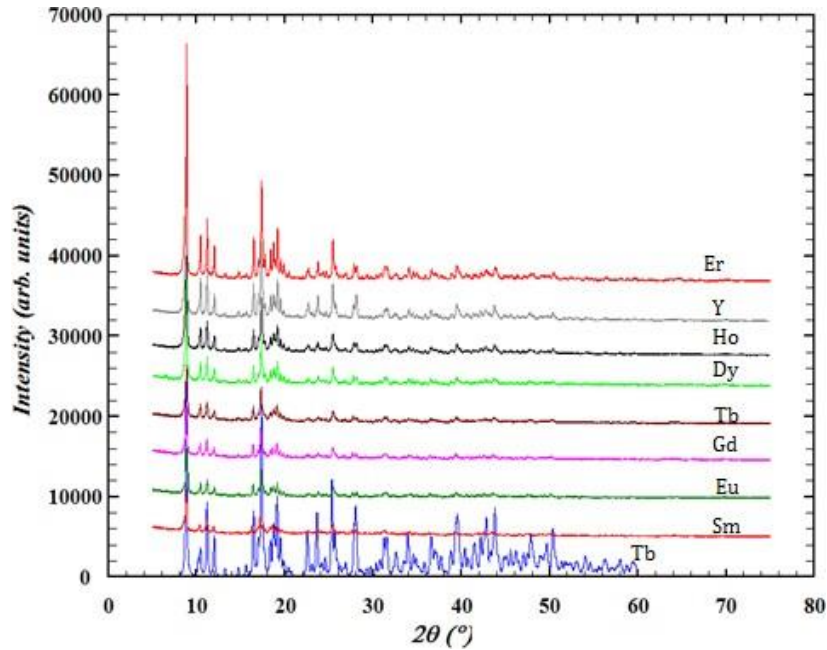


Figure III.11 : Diagramme de diffraction des rayons X des poudres microcristallines $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O)_\infty$ synthétisées à Température ambiante
Avec $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$ et Er .

Les paramètres de mailles (a , b , c et β) ont été affinés sur la base de leurs diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre grâce aux logiciels WinPLOTR.

L'analyse de ces figures montre que ces paramètres varient peu en fonction de la terre rare (tableau III.8 et figure III.12).

Tableau III.8 : Affinement des paramètres de maille de $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $Ln = Sm-Er$ plus Y.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Sm	17.406 (5)	10.784 (2)	20.371 (6)	104.146 (21)
Eu	17.416 (2)	10.789 (1)	20.383 (2)	104.138 (9)
Gd	17.406 (3)	10.803 (1)	20.362 (3)	104.124 (10)
Tb	17.392 (3)	10.788 (1)	20.402 (3)	104.128 (11)
Dy	17.422 (4)	10.783 (2)	20.413 (4)	104.142 (15)
Ho	17.422 (4)	10.786 (1)	20.381 (5)	104.128 (16)
Y	17.414 (4)	10.793 (2)	20.401 (5)	104.155 (15)
Er	17.407 (3)	10.786 (1)	20.405 (3)	104.143 (11)

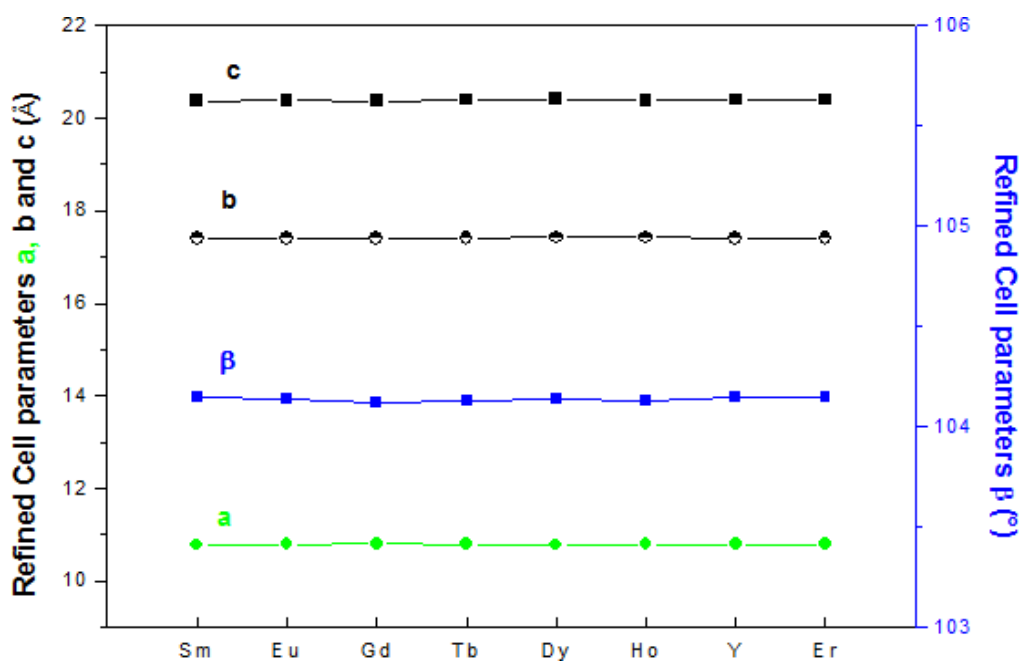


Figure III.12: Affinement des paramètres de maille a , b , c et β de $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$ et Er .

III.2.3.2. Poudres microcristallines hétéro-nucléaires

Des poudres microcristallines de composés binucléaires (Eu-Tb) et (Gd-Tb) ont été synthétisées. Une solution de $Na_2mip.nH_2O$ (1,5 mmol dans 20 mL d'eau) est ajoutée à une solution contenant un mélange des deux chlorures de terres rares. La solution est maintenue sous agitation puis filtrée et séchée sous vide.

La superposition des diagrammes de diffraction des rayons X (**figure III.13 et figure III.14**) montre que les composés bi-nucléaires synthétisés sont iso-structuraux aux composés mono-nucléaires $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8] \cdot 4H_2O\}_\infty$ (Ln= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er).

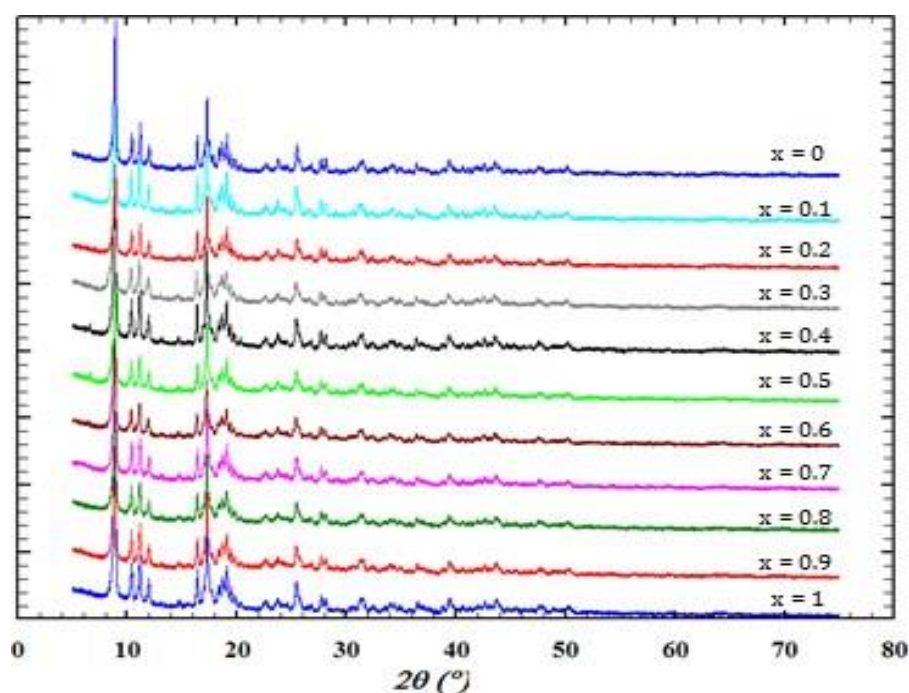


Figure III.13: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la série $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8] \cdot 4H_2O\}_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

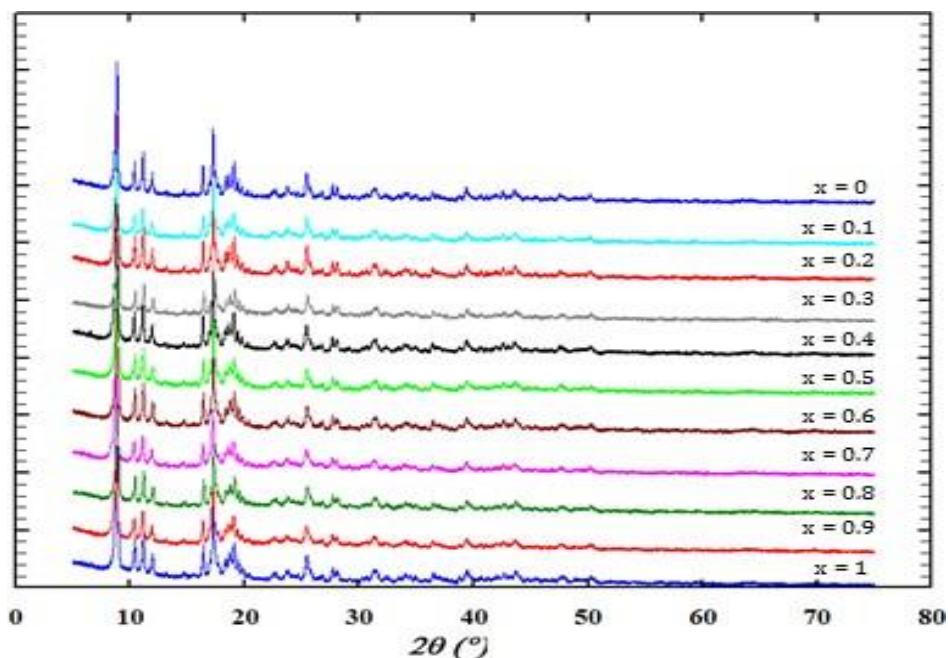


Figure III.14: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la série $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8] \cdot 4H_2O\}_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Les paramètres de maille des composés hétéro-nucléaires (Gd-Tb et Eu-Tb) de formules chimiques respectives $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8],4H_2O\}_\infty$ et $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8],4H_2O\}_\infty$ ont été également affinés respectivement dans les **tableaux III.9 et III.10** et aux **figures III.15 et III.16**.

Tableau III.9 : Affinement des paramètres de mailles a , b , c et β de $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8],4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Gd _{0,1} Tb _{0,9}	17.408 (2)	10.797 (2)	20.370 (3)	104.169 (2)
Gd _{0,2} Tb _{0,8}	17.438 (1)	10.782 (1)	20.376 (2)	104.158 (8)
Gd _{0,3} Tb _{0,7}	17.401 (2)	10.796 (1)	20.368 (3)	104.155 (3)
Gd _{0,4} Tb _{0,6}	17.428 (2)	10.791 (1)	20.363 (1)	104.146 (7)
Gd _{0,5} Tb _{0,5}	17.419 (1)	10.799 (1)	20.385 (2)	104.167 (8)
Gd _{0,6} Tb _{0,4}	17.413 (1)	10.788 (1)	20.379 (2)	104.172 (9)
Gd _{0,7} Tb _{0,3}	17.433 (1)	10.783 (1)	20.371 (1)	104.157 (6)
Gd _{0,8} Tb _{0,2}	17.415 (2)	10.797 (1)	20.383 (1)	104.163 (8)
Gd _{0,9} Tb _{0,1}	17.417 (2)	10.799 (1)	20.375 (2)	104.154 (1)

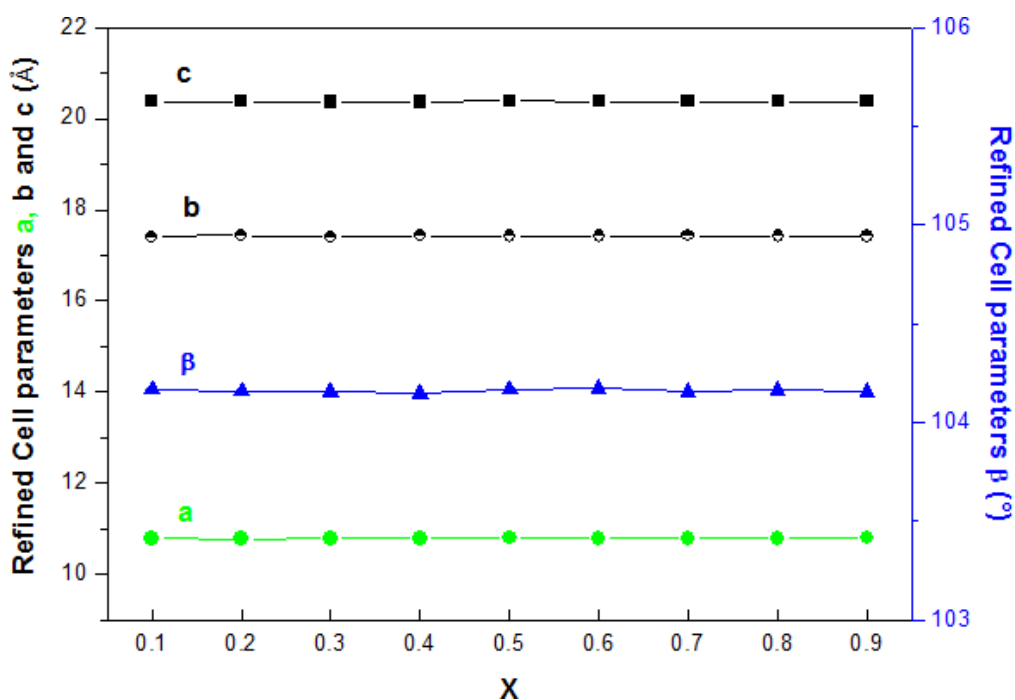


Figure III.15 : Affinement des paramètres de mailles a , b , c et β de $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8],4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$.

Tableau III.10 : Affinement des paramètres de maille de $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$Eu_{0.1}Tb_{0.9}$	17.404 (2)	10.797 (1)	20.375 (2)	104.105 (1)
$Eu_{0.2}Tb_{0.8}$	17.416 (2)	10.795 (1)	20.393 (2)	104.126 (10)
$Eu_{0.3}Tb_{0.7}$	17.408 (2)	10.787 (1)	20.381 (2)	104.120 (9)
$Eu_{0.4}Tb_{0.6}$	17.439 (2)	10.788 (1)	20.372 (3)	104.129 (1)
$Eu_{0.5}Tb_{0.5}$	17.422 (2)	10.793 (1)	20.384 (2)	104.110 (10)
$Eu_{0.6}Tb_{0.4}$	17.421 (2)	10.791 (1)	20.388 (2)	104.121 (10)
$Eu_{0.7}Tb_{0.3}$	17.408 (2)	10.793 (1)	20.394 (4)	104.109 (14)
$Eu_{0.8}Tb_{0.2}$	17.425 (2)	10.794 (1)	20.379 (2)	104.123 (9)
$Eu_{0.9}Tb_{0.1}$	17.413 (2)	10.798 (1)	20.393 (3)	104.129 (11)

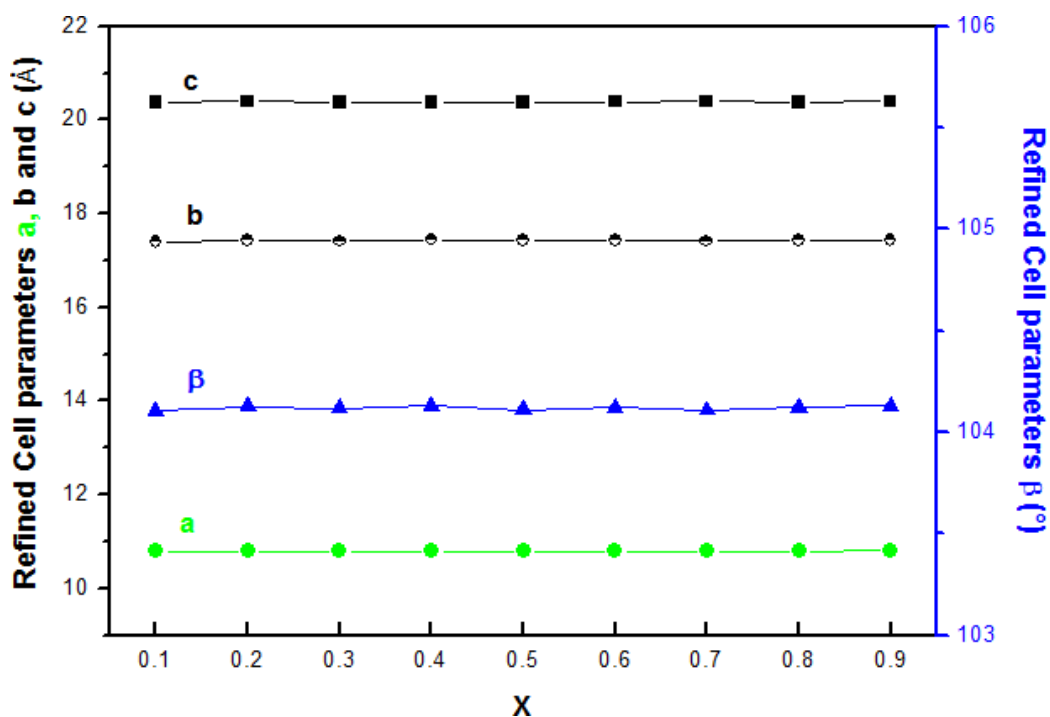


Figure III.16 : Affinement des paramètres de mailles a, b, c et β de $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $0 < x < 1$.

III.2.3. Etude des Propriétés Thermiques

III.2.3.1. Analyses thermiques du composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$

Nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique sous flux azote N_2 du composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$. Ces analyses montrent une perte de masse en deux étapes. La première correspond à un départ de douze (12) molécules d'eau dont 8 molécules d'eau de cristallisation, entre la température ambiante et 110°C , ce qui est normal alors que la seconde correspond à la décomposition du ligand mip pour donner l'oxyde de terre rare correspondant Ln_2O_3 . Cette décomposition se fait sur une large gamme de température ($400^\circ\text{C} \rightarrow 580^\circ\text{C}$).

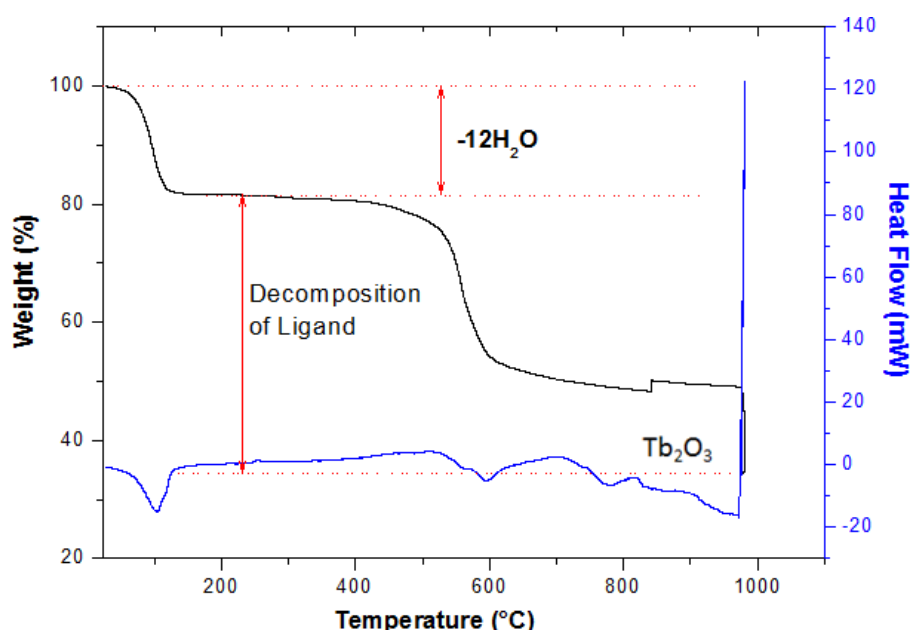


Figure III.17 : Analyses Thermogravimétriques (ATG) du composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ sous Flux d'azote N_2 .

Une analyse thermique du composé $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$, beaucoup plus poussée a été faite par diffraction des rayons X en fonction de la température (TDXD). Cette dernière confirme les études ATG. Ces analyses montrent que la structure cristalline devient de plus en plus amorphe si on fait varier la température de 100 à 850°C et celle-ci est différente de la structure observée à température ambiante (25°C). Au-delà de 500°C , la structure cristalline s'effond et le composé devient amorphe (**Figure III.18**).

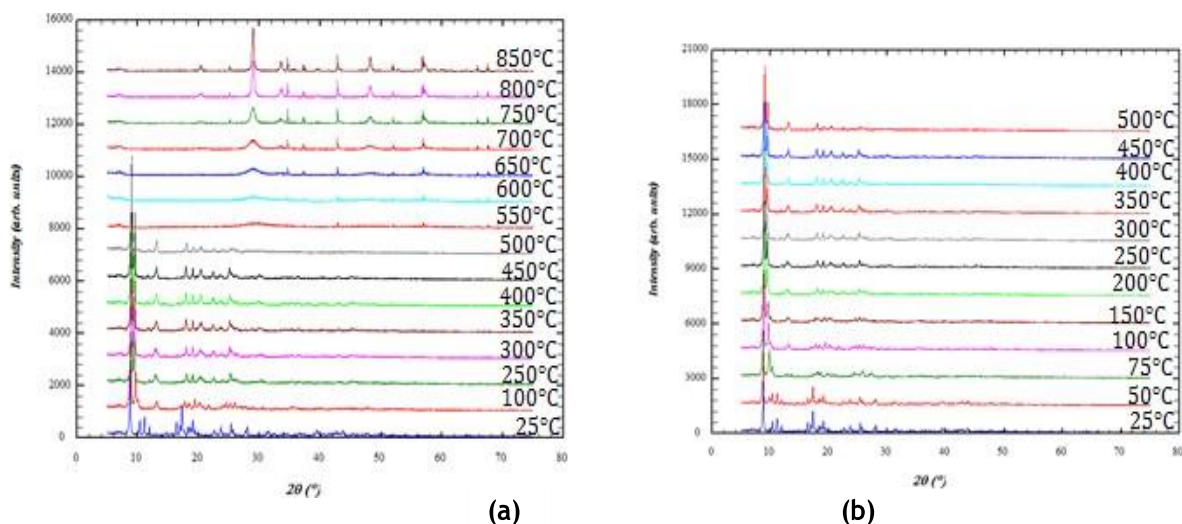


Figure III.18 : (a) Diagrammes diffraction des rayons X en fonction de la température (TDXD) enregistrés sous flux d'azote entre 25°C et 850°C du composé $\{[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8] \cdot 4H_2O\}_\infty$. (b)

Agrandissement de 25°C à 500°C.

III.2.3.1 .Analyses thermiques du sel de ligand

Notons d'abord que ce sel de ligand est heptahydraté, une analyse thermique montre une perte de masse au ligand en deux étapes avec des températures différentes :

- ✓ Entre 75 à 100°C on observe un décrochage des six molécules d'eau de façon abrupte,
- ✓ Entre 125 à 175°C on note le départ de la septième molécule d'eau donnant ainsi un sel complètement anhydre (**Figure III.17**).

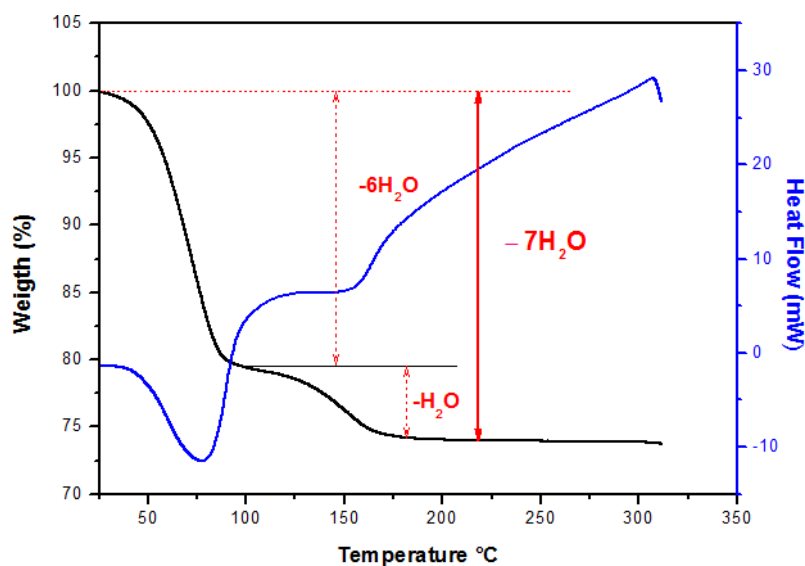


Figure III.19 : Courbes d'ATG du composé $Na_2mip \cdot 7H_2O$.

III.3. Propriétés de luminescence des composés homo-nucléaires

Les propriétés de luminescence des poudres à base de Sm, Eu, Gd, Tb et de Dy ont été étudiées.

La luminance et les coordonnées colorimétrie ont été mesurées sur les poudres avec une source lumineuse à 312 nm, seule longueur d'onde à disposition où le ligand absorbe. On observe ainsi une très forte luminance des composés à base de terbium alors que les autres terres rares émettent peu (*Tableau III.11, Figure III.20 et Figure III.21*).

Tableau III.11: Coordonnées colorimétriques des composés de formule chimique $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $Ln = Sm, Eu, Tb, Dy$ et Gd sous UV à 312 nm.

	X	Y
Sm	0,43042	0,26361
Eu	0,68117	0,31865
Gd	0,22081	0,13981
Tb	0,32075	0,61638
Dy	0,37142	0,38673
Ligand	0,20042	0,14364

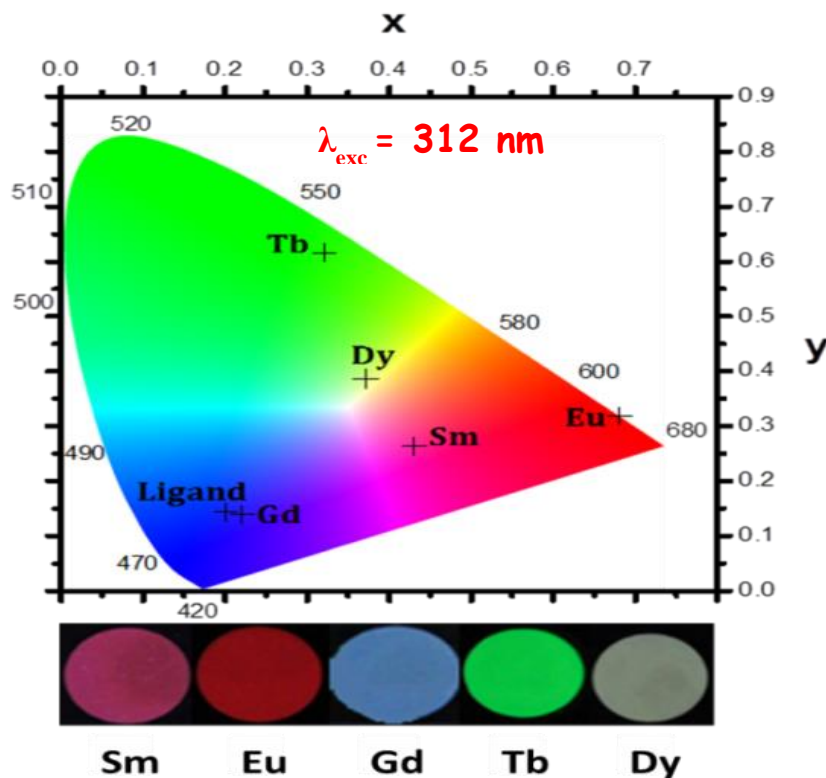


Figure III.20: Coordonnées colorimétriques et Photographie des pastilles des composés $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ avec $Ln = Sm, Eu, Tb, Dy$ et Gd sous excitation UV (312 nm).

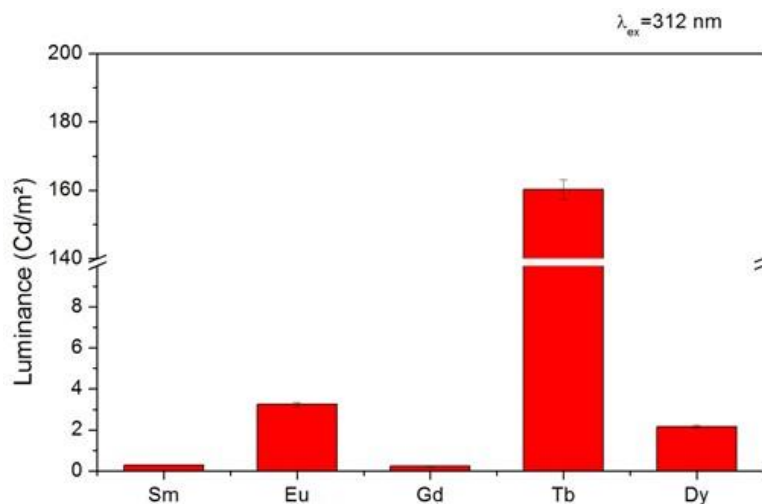


Figure III.21 : Luminance des composés $\{[Ln_2(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm
(Ln= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy).

III.3.1. Propriétés de luminescence des composés hétéro-nucléaires

III.3.1.1. Propriétés de luminescence des composés de types



La luminance et les coordonnées colorimétriques de toutes les poudres ont été mesurées sous irradiation à 312 nm. Nous avons caractérisé nos composés à 312 nm car il s'agit de la longueur d'onde la plus proche de l'absorption maximale de ce ligand à notre disposition (**Tableau III.12, Figure III.22**).

Tableau III.12 : Coordonnées colorimétriques des composés $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ ($0 \leq x \leq 1$) sous UV à 312 nm.

	X	Y
Tb ₂	0,32075	0,61638
Gd _{0,2} Tb _{1,8}	0,32176	0,61582
Gd _{0,4} Tb _{1,6}	0,31942	0,61631
Gd _{0,6} Tb _{1,4}	0,31929	0,61771
Gd _{0,8} Tb _{1,2}	0,31917	0,61768
Gd ₁ Tb ₁	0,31763	0,61871
Gd _{1,2} Tb _{0,8}	0,31669	0,61877
Gd _{1,4} Tb _{0,6}	0,31597	0,61974
Gd _{1,6} Tb _{0,4}	0,31233	0,6246
Gd _{1,8} Tb _{0,2}	0,31171	0,62413
Gd ₂	0,22081	0,13981

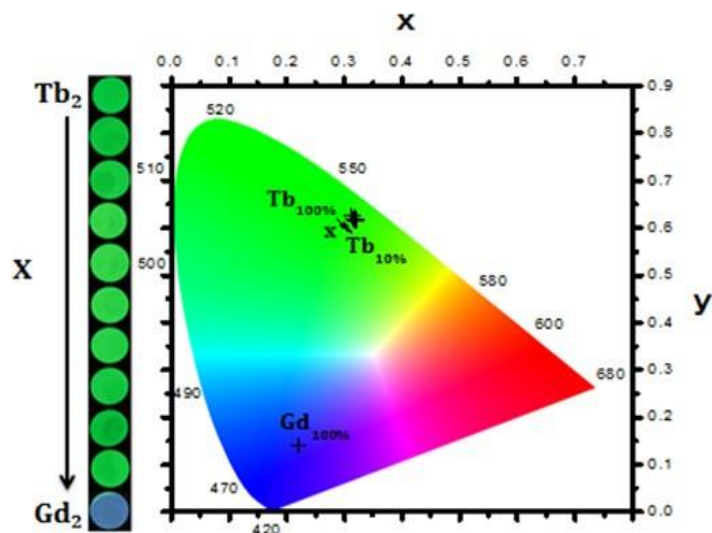
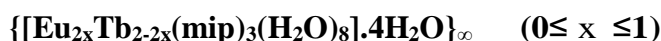


Figure III.22: Photographie des pastilles à gauche et coordonnées colorimétriques à droite des composés $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm avec ($0 \leq x \leq 1$).

III.3.1.2. Propriétés de luminescence des composés de types



Parallèlement à l'étude des propriétés luminescences des composés hétéro-nucléaires faite précédemment, la luminance et les coordonnées colorimétriques de toutes les poudres ont été mesurées sous irradiation à 312 nm car l'absorption maximale du ligand est centrée à 300 nm. Lorsqu'on joue sur les proportions en terbium et europium, la luminance atteint son maximum pour un composé sans europium et décroît avec la quantité d'europium ajoutée. La diminution de luminance avec la quantité d'Eu ajoutée s'explique par le fait que les états excités de l'europium étant plus bas énergiquement que ceux du terbium, le terbium transfère son énergie à l'europium, qui a une luminance beaucoup plus faible que le terbium, et ce phénomène est de plus en plus important avec la quantité en Eu.

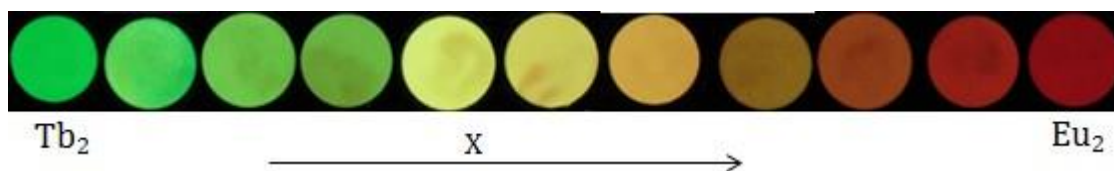


Figure III.23 : Photos des composés pastilles $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8].4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm avec ($0 \leq x \leq 1$).

Tableau III.13: Coordonnées colorimétriques des composés $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8] \cdot 4H_2O\}_\infty$ ($0 \leq x \leq 1$) sous UV à 312 nm.

	X	Y
Tb ₂	0,32075	0,61638
Eu _{0,2} Tb _{1,8}	0,33112	0,61932
Eu _{0,4} Tb _{1,6}	0,37041	0,59393
Eu _{0,6} Tb _{1,4}	0,38392	0,58562
Eu _{0,8} Tb _{1,2}	0,43889	0,54776
Eu ₁ Tb ₁	0,47489	0,51981
Eu _{1,2} Tb _{0,8}	0,5525	0,44446
Eu _{1,4} Tb _{0,6}	0,63773	0,36113
Eu _{1,6} Tb _{0,4}	0,68122	0,31861
Eu _{1,8} Tb _{0,2}	0,68108	0,31874
Eu ₂	0,68117	0,31865

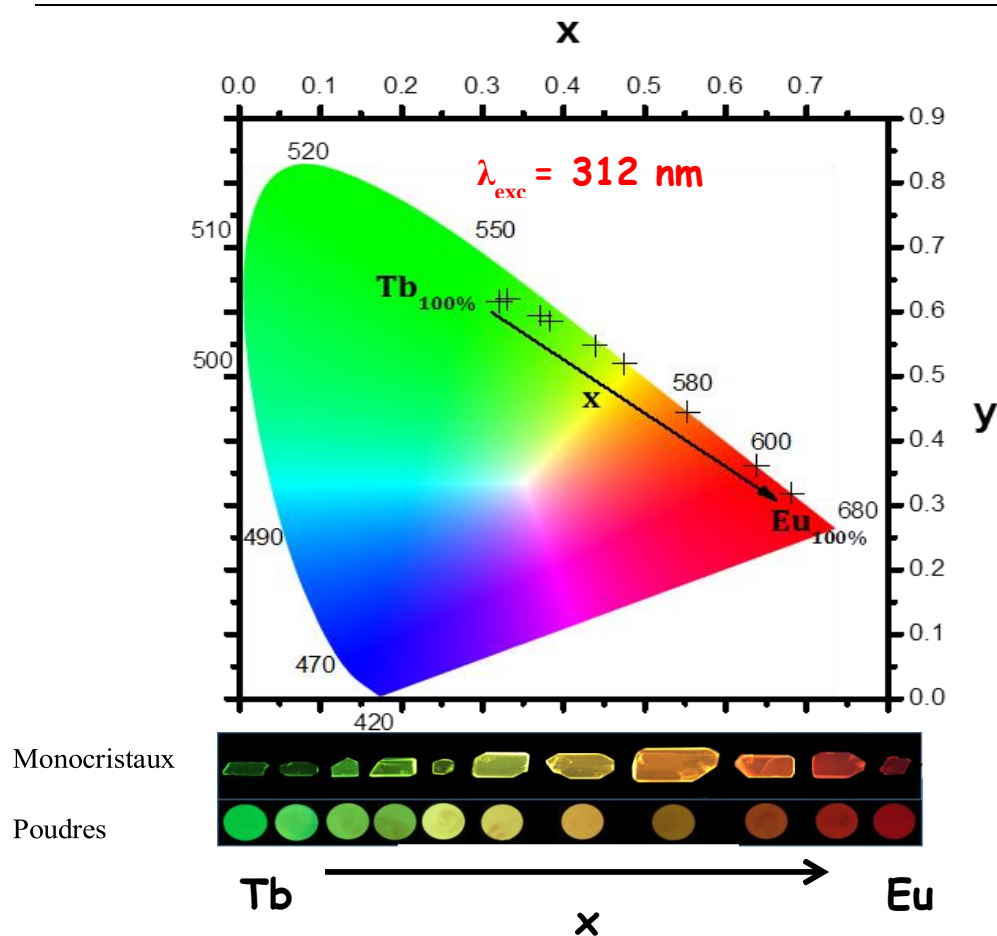


Figure III.24 : Photographie des pastilles à gauche et coordonnées colorimétriques à droite des composés $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8] \cdot 4H_2O\}_\infty$ sous excitation UV à 312 nm avec ($0 \leq x \leq 1$)

Références Bibliographiques

- [1] Xiao Fan, thèse de doctorat à l'INSA de Rennes, **2014**.
- [2]. Magatte Camara, thèse de doctorat à l'INSA de Rennes, **2004**.
- [3] K. Jiang, L. F. Ma, X.-Y. Sun and L.-Y. Wang, *Crystengcomm*, 2011, **13**, 330-338.
- [4] Otwinowski, Z. et Minor, W. (**1997**). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter Jr et R. M. Sweet, pp. 307-326. New York Academic Press.
- [5] Burla, M. C., Camalli, M., Carrozini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G & Spagna, R. (**2003**). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [6] Sheldrick, G. M. (**2015**). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [7] Brandeng, K. [or Brandenburg, K. & Purtz, H., or Brandenburg, K. & Berndt, M.] (**1999**). DIAMOND. Cryst Impact GbR, Bonn, Germany. [avoid using the reference W. T. Pennington (**1999**). *J. Appl. Cryst.* 32, 1028-1029 as this is just a software review].
- [8] Chapman, Hall, *Physics of Rare Earth Solids*, Taylor and Darby. **1972**.
- [9] Farrugia, L. J. (**2012**). *J. Appl. Cryst.* 45, 849-854.

Conclusion et Perspectives

L'objectif de ce présent travail était de synthétiser, de caractériser et d'étudier les propriétés de luminescence de matériaux hybrides à base des terres rares.

Dans ce mémoire, nous avons synthétisé et caractérisé des polymères de coordination homo-nucléaires et hétéro-nucléaires à base de terres rares et du ligand 5-methoxy- isophtalique (mip^{2-}). L'étude des composés tels que $[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8], 4H_2O$ et

$[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8], 4H_2O$ nous a permis d'obtenir une large gamme de couleur plus étendue que les composés homo-nucléaires avec lesquels ils sont iso-structuraux.

Ces binucléaires présentent un effet d'antenne très efficace, et des propriétés de luminescence particulièrement intéressantes, celles-ci peuvent être améliorées en jouant sur la variable x.

En perspectives, il serait intéressant dans le cadre d'une thèse de synthétiser de nouveaux composés trinucléaires et des complexes mixtes terres rares-métaux de transitions afin d'étudier leurs structures cristallines et leurs propriétés de luminescence.

Annexe

Les matériels utilisés :

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide de diffractomètre à quatre cercles équipé d'un détecteur bidimensionnel incluant un microprocesseur CCD (charge-coupled device), NONIUS Kappa CCD. Il opère avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite et Checkcell pour affiner les paramètres de maille des poudres microcristallines. Les mesures de diffraction aux rayons X à différentes températures (TDXD) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'pert Pro équipé d'un détecteur X'celerator utilisant la radiation Cu- $K\alpha$ dans l'intervalle 5° - 75° (2θ). Le chauffage de l'échantillon (de la température ambiante à 1000°C) a été réalisé à l'aide d'un four Anton Paar HTK 1200 sous Azote.

Les spectres d'absorption ont été faits sur un Lambda 650 (Perkin Elmer) et en utilisant le logiciel UVWINLAB

L'étude des poudres microcristallines a été réalisée par comparaison du diagramme de diffraction des rayons X expérimental avec le diagramme théorique calculé à partir des structures cristallines sur monocristal, et ce grâce au logiciel PowderCell 2.3

L'unité asymétrique et les molécules de cristallisation ont été déterminées par le logiciel MERCURY 3.8

Environnement et les polyèdres de coordination de l'ion Tb^{3+} dans $\{[\text{Tb}_2(\text{mip})_3(\text{H}_2\text{O})_8], 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ont été sorti à l'aide du logiciel DIAMOND 3.0 et MERCURY 3.8

Tableau An-1 : Proportions atomiques théoriques et expérimentales des différentes terres rares dans les composés $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(mip)_3(H_2O)_8],4H_2O\}_\infty$

	% atomique théorique		% atomique expérimental	
	Gd	Tb	Gd	Tb
Gd _{0,1} Tb _{0,9}	10	90	12.5 (4)	87.5 (4)
Gd _{0,2} Tb _{0,8}	20	80	23.1 (14)	76.9 (14)
Gd _{0,3} Tb _{0,7}	30	70	34.6 (6)	65.4 (6)
Gd _{0,4} Tb _{0,6}	40	60	43.1 (3)	56.9 (3)
Gd _{0,5} Tb _{0,5}	50	50	54.8 (3)	45.2 (3)
Gd _{0,6} Tb _{0,4}	60	40	64.5 (11)	35.5 (11)
Gd _{0,7} Tb _{0,3}	70	30	72.9 (8)	27.1 (8)
Gd _{0,8} Tb _{0,2}	80	20	82.4 (11)	17.6 (11)
Gd _{0,9} Tb _{0,1}	90	10	93.3 (4)	6.7 (4)

Les Spectres d'émissions

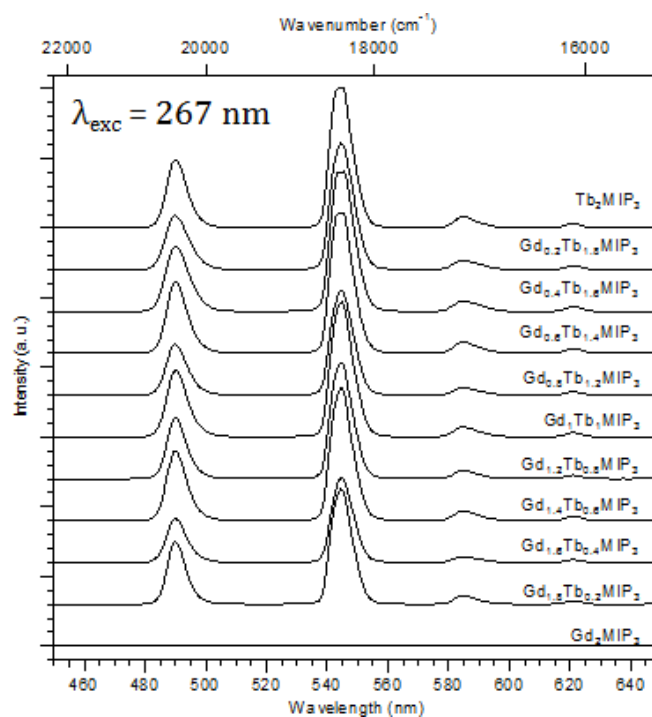


Figure An-1 : Spectres d'émission (traits pleins) enregistrés sur le LS55 pour les mixtes $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(C_9O_5H_6)_3(H_2O)_8],4H_2O\}$ ($0 \leq x \leq 1$) (Excitation = 267nm, slits = 5/5 nm).

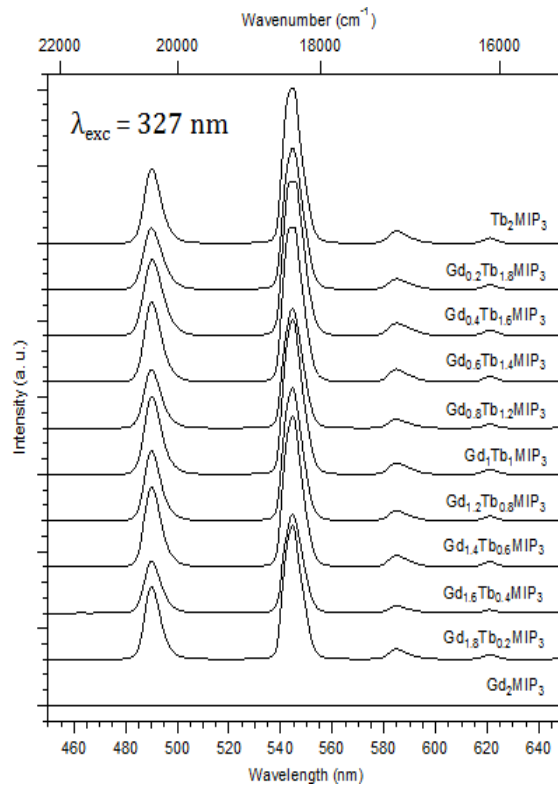


Figure An-2 : Spectres d'émission (traits pleins) enregistrés sur le LS55 pour les mixtes $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(C_9O_5H_6)_3(H_2O)_8],4H_2O\}$ ($0 \leq x \leq 1$) (Excitation = 327nm, slits = 5/5 nm).

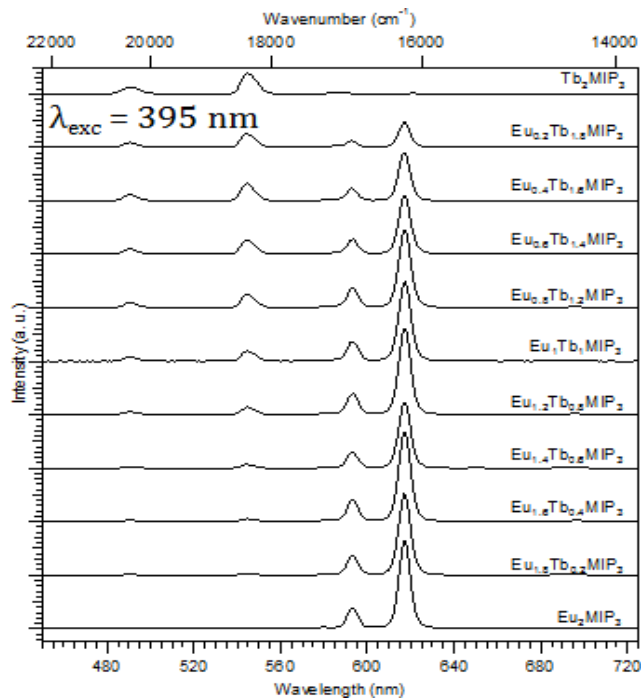


Figure An-3 : Spectres d'émission (traits pleins) enregistrés sur le LS55 pour les mixtes $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(C_9O_5H_6)_3(H_2O)_8],4H_2O\}$ ($0 \leq x \leq 1$) (Excitation = 395nm, slits = 5/5 nm).

Autres courbes

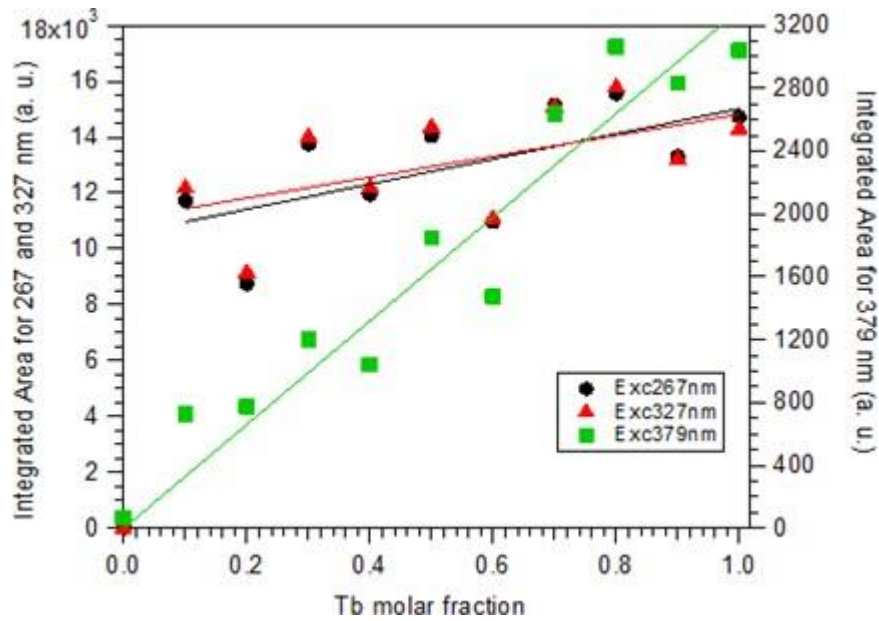


Figure An-4 : Variation de l'intensité des bandes du Terbium(III) en fonction du pourcentage en terbium calculé avec les spectres enregistrés sur le LS55 pour les mixtes $\{[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(C_9O_5H_6)_3(H_2O)_8],4H_2O\}$ ($0 \leq x \leq 1$) (Excitation = 267, 327 et 379 nm, slits = 5/5 nm).

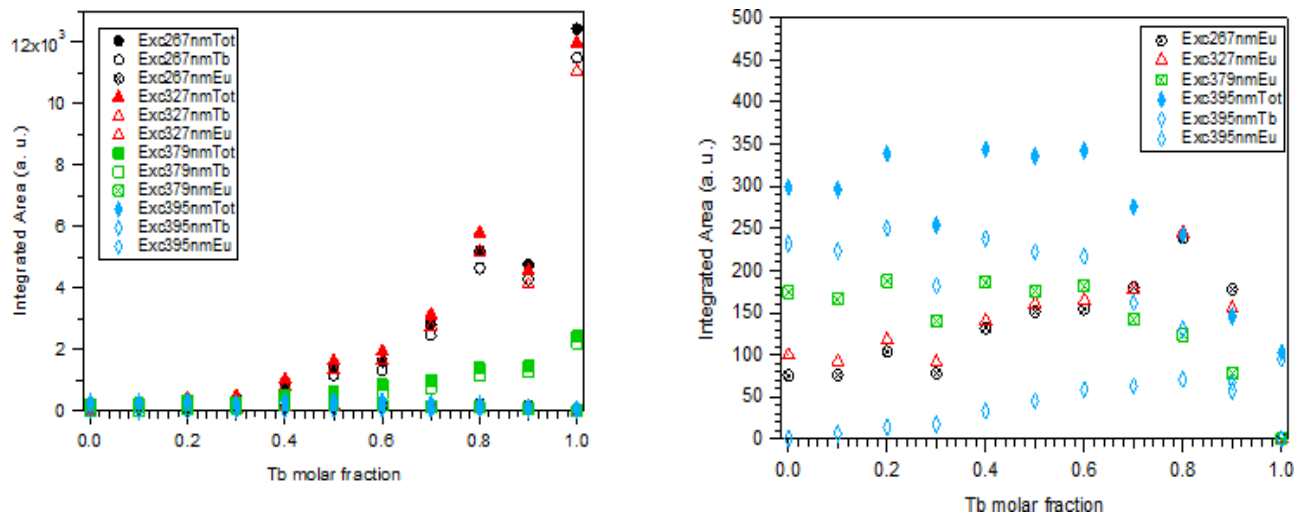


Figure An-5 : Variation de l'intensité des bandes du Terbium(III) en fonction du pourcentage en terbium calculé avec les spectres enregistrés sur le LS55 pour les mixtes $\{[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(C_9O_5H_6)_3(H_2O)_8],4H_2O\}$ ($0 \leq x \leq 1$) (Excitation = 267, 327, 379 et 395 nm, slits = 5/5 nm).

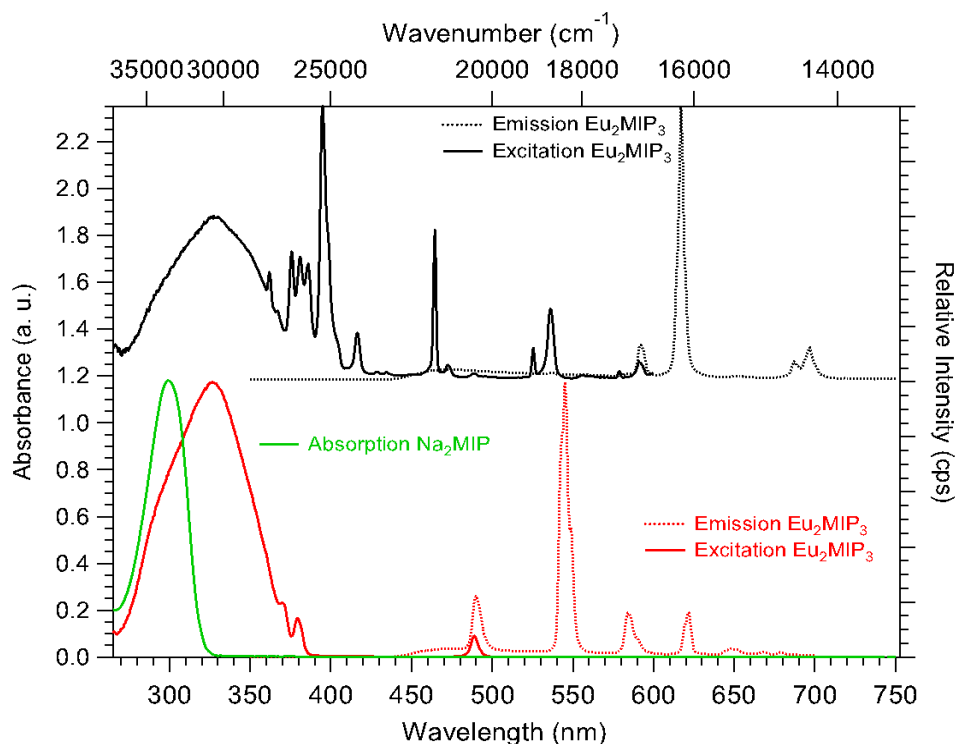


Figure An-6 : Spectres d'émission (traits pointillés) et d'excitation (traits pleins) enregistrés sur le Fluorolog pour $\{[Tb_2(C_9O_5H_6)_3(H_2O)_x],yH_2O\}$ (courbes rouges) et $\{[Eu_2(C_9O_5H_6)_3(H_2O)_x],yH_2O\}$ (courbes noire) vs Spectre d'absorption de $Na_2(C_9O_5H_6)$ en solution (courbe verte).

Tableau An-2 : Coordonnées des atomes numérotés, leurs multiplicités de Wirckoff et les coordonnées fractionnaires

Atomes	x/a	y/b	z/c
Tb001	1.17046	0.26629	0.26629
Tb002	1.32804	0.13326	0.26654
O003	1.13334	0.20843	0.20843
O004	0.79764	0.45459	0.45459
O005	1.23818	0.42184	0.42184
O006	1.30031	0.28306	0.28306
O007	1.19168	0.06956	0.06956
O008	1.37689	-0.09087	-0.09087
O009	1.13033	0.21979	0.21979
O010	1.04591	0.39696	0.39696
O011	1.08740	0.50394	0.50394
O012	1.20499	0.61365	0.61365
O013	0.85586	0.36689	0.36689
O014	0.95502	0.20089	0.20089
O015	1.19786	0.40966	0.40966
O016	1.22052	0.24064	0.24064
O017	1.00711	0.09748	0.09748
O018	1.40079	0.01765	0.01765
O019	0.98237	0.16650	0.16650
O020	1.14116	0.09562	0.09562
O021	1.24625	0.38109	0.38109
O022	1.36875	0.09461	0.09461

O023	1.26999	0.08861	0.08861
O024	1.35825	0.32637	0.32637
O025	1.15314	0.37670	0.37670
O026	0.78175	0.57395	0.57395
O027	0.99876	0.11631	0.11631
O028	1.31176	0.40153	0.40153
C029	1.01502	0.31792	0.31792
C030	0.98163	0.68620	0.68620
C031	0.98404	0.27083	0.27083
O032	1.14900	0.19423	0.19423
C033	1.31503	0.00869	0.00869
C034	1.00911	0.40361	0.40361
C035	1.07029	0.47365	0.47365
C036	1.05393	0.20686	0.20686
H036	1.06909	0.12375	0.12375
C037	1.26090	0.22302	0.22302
H037	1.25028	0.21056	0.21056
C038	0.89748	0.51177	0.51177
C039	1.35267	0.32277	0.32277
C040	0.92818	0.39177	0.39177
C041	0.91600	0.29695	0.29695
H041	0.88306	0.29568	0.29568
C042	0.95889	0.21498	0.21498
H042	0.91058	0.21172	0.21172
C043	1.03353	0.19524	0.19524
H043	1.07873	0.12645	0.12645
C044	1.08092	0.39168	0.39168
H044	1.11405	0.43315	0.43315
C045	1.23971	0.26808	0.26808
H045	1.21318	0.22815	0.22815
C046	1.22251	0.30019	0.30019
C047	0.82248	0.45308	0.45308
C048	1.10306	0.20104	0.20104
C049	1.29654	0.39408	0.39408
C050	1.16598	0.43647	0.43647
C051	1.33335	0.11963	0.11963
H051	1.36983	0.05338	0.05338
C052	0.94632	0.63388	0.63388
H052	0.93345	0.71697	0.71697
C053	1.37729	0.58884	0.58884
H05A	1.38205	0.63607	0.63607
H05B	1.42498	0.52170	0.52170
H05C	1.36885	0.57916	0.57916
C054	0.96231	0.50413	0.50413
H05D	0.98369	0.55721	0.55721
H05E	0.90816	0.29951	0.29951
H05F	0.96495	-0.01266	-0.01266
C055	1.17991	-0.07406	-0.07406
C056	1.03064	-0.04448	-0.04448
H05G	1.00606	0.00719	0.00719
H05H	1.03599	0.26629	0.27753
H05I	1.08201	0.13326	0.26629

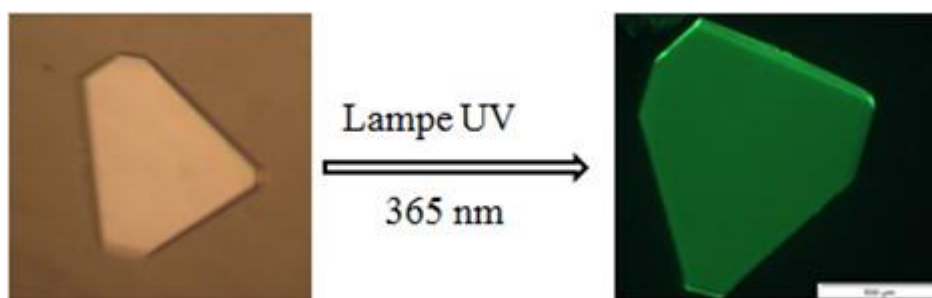


Photo : Irradiation d'un cristal de structure $[Tb_2(mip)_3(H_2O)_8] \cdot 4H_2O$