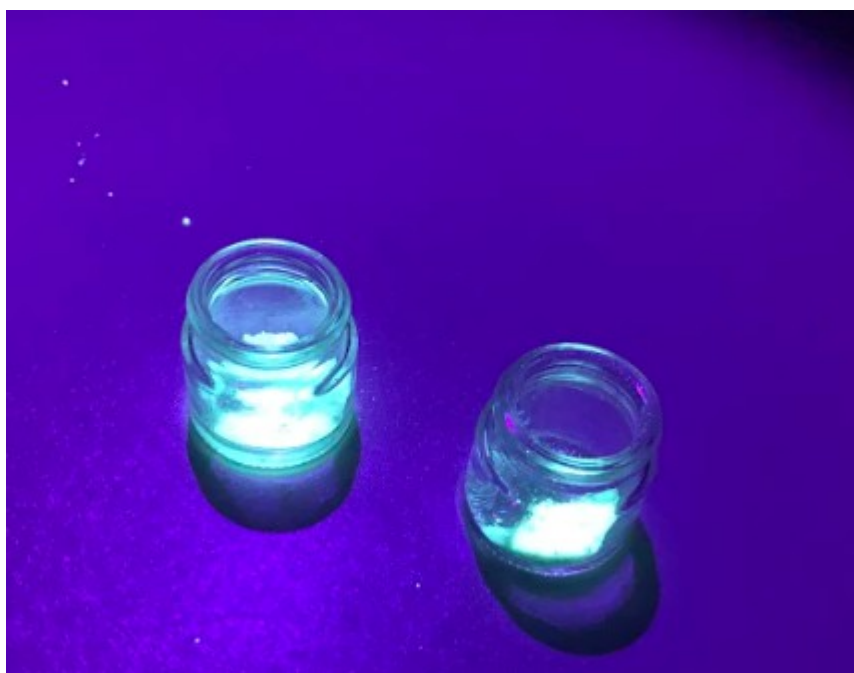




La triboluminescence : prenons la lumière en photons !



Lucas Bilan, Margaux Szmytko, Léo Poitout

*Élèves de Terminale Scientifique et de Première au lycée Bertran de Born.
24000 – Périgueux*

2019 ~ 2020

Encadrés par : Monsieur Ducassou et Monsieur Torrens



Résumé

La lumière est un phénomène qui a toujours suscité de l'intérêt pour l'Homme, et en l'étudiant, il a réussi à comprendre et à reproduire les mécanismes responsables de celui-ci. Ayant déjà étudié la luminescence l'an passé en classe de première avec la photoluminescence et la bioluminescence dans le cadre de notre projet de TPE, nous nous intéressons désormais à la triboluminescence. Si les deux premiers phénomènes sont maintenant bien connus et compris par les scientifiques, la compréhension de la triboluminescence n'est pas encore totalement maîtrisée. Nous avons donc décidé de travailler sur le phénomène afin d'essayer de le comprendre et de découvrir ses utilisations. Dans un premier temps, nous avons synthétisé un solide connu pour ses propriétés triboluminescentes. Il s'agit d'un complexe de cuivre appelé bipyridinetriphénylphosphinethiocyanatecuivre(I) (que nous nommerons par sa formule **[Cu(NCS)(py)₂(PPh₃)]** pour des raisons pratiques évidentes). Ensuite, grâce à l'étude de ce produit, nous avons réalisé plusieurs analyses des propriétés triboluminescentes et fluorescentes des cristaux avec l'aide de nos encadrants en laboratoire au lycée. Enfin, nous avons effectué des recherches sur les différentes utilisations en développement de la triboluminescence. Ces utilisations peuvent aller d'un domaine pratique, industrielle et domestique à un domaine médical et scientifique.

Table des matières

Introduction.....	3
I – Utilisations et définitions de la triboluminescence.....	4
A - Les mécanismes de la triboluminescence.....	4
B - La triboluminescence, un phénomène de luminescence.....	5
C – Des applications potentielles de la triboluminescence.....	6
1 - La triboluminescence au service de la production pharmaceutique ?.....	6
2 - L'utilisation de la triboluminescence pour réaliser des radiographies ?.....	6
II – Recherches et réalisations d'expériences.....	8
A – Synthèse de cristaux.....	8
B – Le rendement de la synthèse.....	9
C – Caractérisation du produit de synthèse.....	10
III - Propriétés triboluminescentes des cristaux synthétisés.....	11
A – Élaborations de systèmes de caractérisation de la triboluminescence.....	11
B – Étude de l'émission de lumière.....	15
C – Détecter des dégâts structuraux grâce à la triboluminescence ?.....	16
Conclusion.....	17
Bibliographie.....	18
Remerciements.....	19

Introduction

La lumière, qu'elle soit d'origine incandescente ou luminescente, a toujours été un phénomène accompagnant quotidiennement la vie des êtres vivants. Depuis l'antiquité, l'Homme s'intéresse à la lumière, essaie de comprendre l'origine de ce phénomène, et en développe les usages. L'Homme a ainsi « apprivoisé » la lumière.

Ayant déjà étudié la photoluminescence, comprenant la fluorescence et la phosphorescence, et la bioluminescence qui est la capacité d'un être vivant à produire de la lumière lors de nos TPE en classe de première, nous avons décidé de continuer nos recherches autour de la luminescence. Nous avons ainsi choisi d'étudier la triboluminescence, un phénomène dont la compréhension n'est pas encore totale mais pour lequel on arrive à mettre en évidence certains mécanismes. En effet, la triboluminescence se produit lorsqu'un cristal (ou parfois un autre composé) est frotté, gratté ou cassé. Cette contrainte mécanique exercée sur le cristal provoque une émission lumineuse associée à un phénomène de fluorescence.

Ainsi, pour approfondir nos connaissances sur les utilisations que peut avoir la luminescence, et les mécanismes qui la produisent, nous nous sommes intéressés au fonctionnement de la triboluminescence et à l'usage que nous pourrions en faire dans certains domaines tels que le domaine médical. Nous nous sommes donc posés ces questions :

- Quels sont les mécanismes et les caractéristiques de la triboluminescence ?
- Comment pourrions-nous utiliser la triboluminescence dans les années à venir ?

Nous avons par conséquent mis en œuvre plusieurs expériences utilisant la triboluminescence. Il a été nécessaire que nous effectuions une synthèse d'un matériau aux propriétés triboluminescentes qui sera notre objet d'études. Nous avons également pu mettre en évidence l'émission de lumière produite par ces cristaux et ainsi nous nous sommes penchés sur les caractéristiques de cette émission. Nous avons effectué des recherches en parallèle sur les utilisations futures et envisageables de la triboluminescence.

I – Utilisations et définitions de la triboluminescence

A- Les mécanismes de la triboluminescence

Le mot triboluminescence vient du grec *tribein* (« frotter ») et du latin *lumen* (« lumière »). Il s'agit d'un type de luminescence provoqué par un frottement, un choc ou une cassure. L'exemple le plus courant de triboluminescence est celui du cristal de saccharose qui, lorsqu'il est frotté ou écrasé, émet une faible lumière bleue sombre visible uniquement dans le noir. Ces émissions de lumières sont de faible intensité, de courte durée et ne s'accompagnent pas d'une augmentation de la température. On peut observer différentes couleurs d'émission suivant le matériau. Ici les cristaux émettent du bleu, un cristal de quartz émet une lumière proche du jaune-orangé.



Figure 1 : émission triboluminescente des cristaux $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$

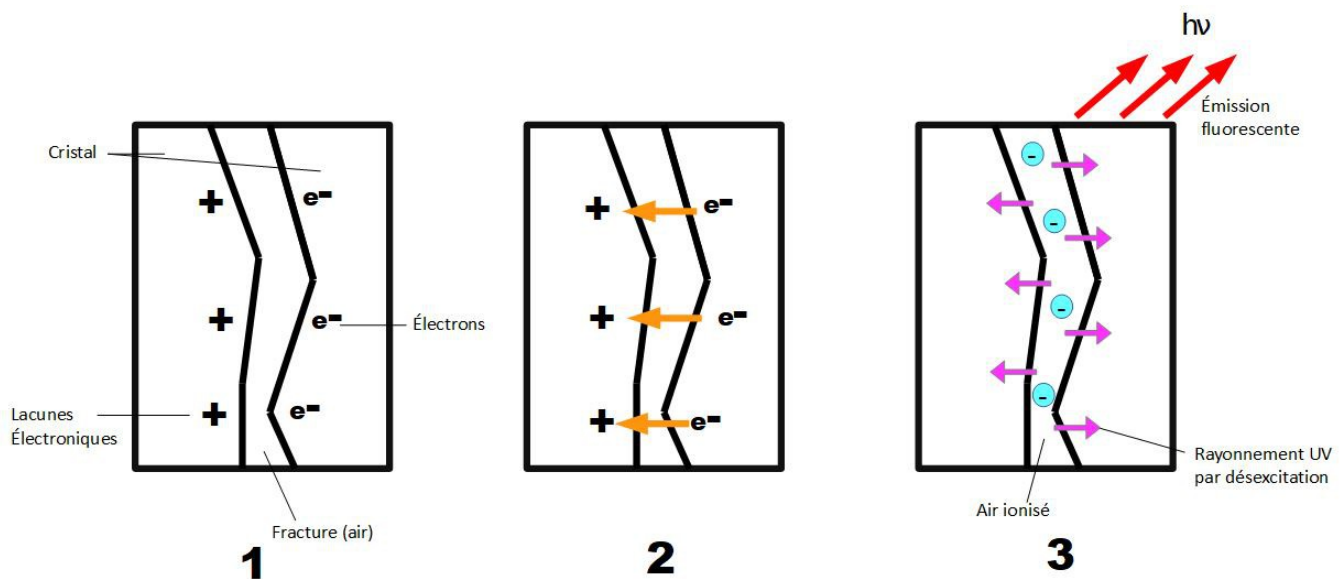


Figure 2: mécanisme de la triboluminescence

Le mode d'action de la triboluminescence est souvent expliqué comme ayant pour origine une cassure asymétrique dans des cristaux ou certains composés. Cette rupture provoque une séparation des charges électriques positives (des lacunes électroniques) et négatives (des électrons) (1). Les charges négatives vont alors traverser la fracture pour se neutraliser (2). Ce déplacement de charge provoque l'ionisation du diazote de l'air présent dans la fracture, et par conséquent son excitation. En se désexcitant, le diazote émet des radiations dans l'ultraviolet. Les radiations UV sont ensuite absorbées par les molécules fluorescentes présentes au voisinage de la rupture et ces molécules sont excitées à leur tour. C'est en se désexcitant pour revenir à un niveau stable en énergie qu'elles émettent un rayonnement dans le visible (3). Un matériau réalisant ce type de triboluminescence peut être qualifié d'« autosuffisant », car il est directement de molécules fluorescentes permettant de réaliser la triboluminescence.

Dans le cas du cristal de saccharose, la décharge électrique créée par la rupture de sa structure permet la ionisation du diazote qui émet une partie de ces radiations dans l'ultraviolet, comme vu précédemment, et une autre dans le visible. L'émission dans le visible est peu observable car elle est de faible longueur d'onde. Ce système-ci, contrairement à celui expliqué précédemment, est directement lié à la faible fluorescence du diazote lors de sa désexcitation et ne fait pas intervenir des molécules présentes dans la structure du saccharose puisqu'il n'en a pas. La triboluminescence du saccharose est donc dépendante du diazote présent dans l'air.

Aussi, la triboluminescence pourrait être liée à d'autres facteurs. On peut retrouver des propriétés triboluminescentes dans des matériaux non cristallins comme le ruban adhésif, où des molécules fluorescentes recevant de l'énergie par la séparation des charges électriques font certainement partie de la composition du ruban adhésif.

B - La triboluminescence, un phénomène de luminescence

La luminescence est un phénomène qui produit une émission de lumière dite « froide », qu'il ne faut pas confondre avec l'incandescence, qui est une émission de lumière liée à la chaleur. De plus, il existe différents types de luminescence qui se définissent selon le mode d'excitation initial de la molécule ou de l'atome en question. Il existe par exemple des excitations électriques, radiatives, chimiques ou mécaniques.

La triboluminescence est ainsi un phénomène se caractérisant par une émission de lumière suite à une excitation mécanique puis radiative des molécules présentes dans un composé, ou à proximité de ce dernier, qui est frotté ou cassé comme vu précédemment. Les cristaux que nous avons synthétisés sont également fluorescents lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements ultraviolets (cf : photo de la page de présentation). En effet, pour obtenir un matériau triboluminescent intéressant pour notre étude, il a fallu que nous trouvions un matériau autosuffisant, c'est-à-dire possédant une structure cristalline et présentant également une fluorescence.

Il est possible d'illustrer le mécanisme de la fluorescence d'un atome ou d'une molécule à partir du diagramme de Perrin-Jablonski. Ce diagramme permet de visualiser les changements d'états électroniques d'une molécule ou d'un atome après absorption/émission d'un photon. Lors de l'absorption d'un photon, les électrons d'une particule passent à une orbitale électronique supérieure et donc possèdent une énergie supérieure à celle de leur état fondamental. La particule est donc dans un état excité. Cette dernière va alors changer d'état pour se rendre plus stable et subit d'abord des relaxations vibrationnelles se traduisant par une perte d'énergie : son état est excité (relaxé) et les électrons passent sur une orbitale électronique inférieure. On parle alors de désexcitation non radiative car aucune radiation n'est émise. Enfin, la molécule ou l'atome revient à son état initial en perdant le reste d'énergie possédée en quantité excessive. Cette étape s'accompagne de l'émission d'un photon (désexcitation radiative). On peut noter que l'énergie des radiations absorbées sont supérieures à celles émises.

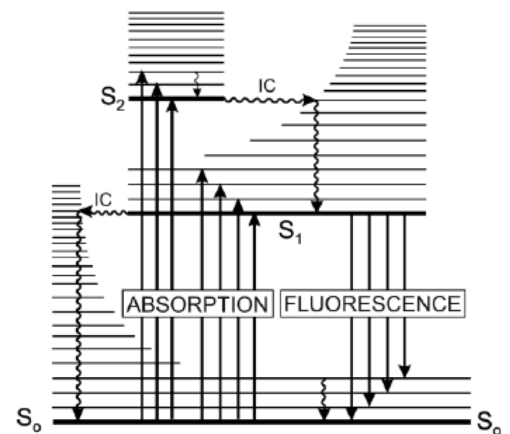


Figure 3: diagramme de Perrin-Jablonski

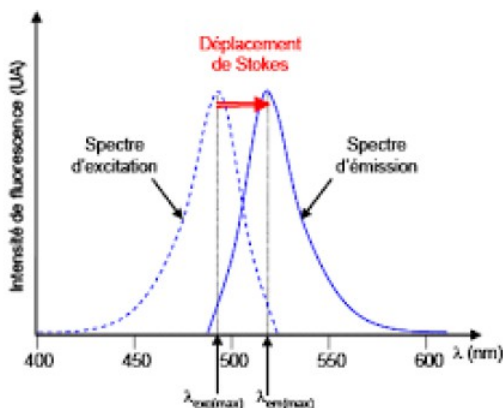


Figure 4: diagramme du déplacement de Stokes

Cette différence d'énergie s'explique par le déplacement de Stokes. Cette grandeur est la différence d'énergie entre l'énergie absorbée du photon exciteur d'un système et l'énergie de la lumière émise par ce système. La longueur d'onde de la lumière émise est supérieure à la longueur d'onde du photon absorbé et est donc d'énergie inférieure.

C – Des applications potentielles de la triboluminescence

1- La triboluminescence au service de la production pharmaceutique ?

La médecine est en quête permanente d'amélioration de ses performances afin de proposer des services de santé toujours plus performants pour ses patients et la triboluminescence pourrait participer à cette amélioration à l'avenir.

Une équipe de recherche de l'université Purdue (Indiana, U.S.A) a développé un instrument nommé *TL instrument* (TL pour triboluminescence) basé sur l'utilisation de la triboluminescence dans le but de détecter certaines traces de cristallinité dans les principes actifs utilisés pour les préparations de formulations pharmaceutiques. En effet, certains cristaux peuvent avoir des impacts négatifs sur la biodisponibilité (mesure de la quantité de médicament absorbée et de la vitesse d'absorption de ce dernier) d'un médicament et sur sa stabilité.

L'instrument est constitué d'une lame de microscope où l'on y dépose une poudre pharmaceutique que l'on souhaite analyser. Ensuite, un solénoïde vient frapper la lame dans le but de provoquer une éventuelle triboluminescence du médicament. Un tube photomultiplicateur se situe en-dessous de la lame et mesure alors l'émission triboluminescente du composé. Les traces de cristallinité sont donc mesurées et on peut ainsi déterminer si l'échantillon peut être destiné à d'autres tests plus rigoureux quant à sa composition. Ce moyen-ci d'analyse serait plus simple que ceux déjà connus selon les chercheurs travaillant sur cet instrument.

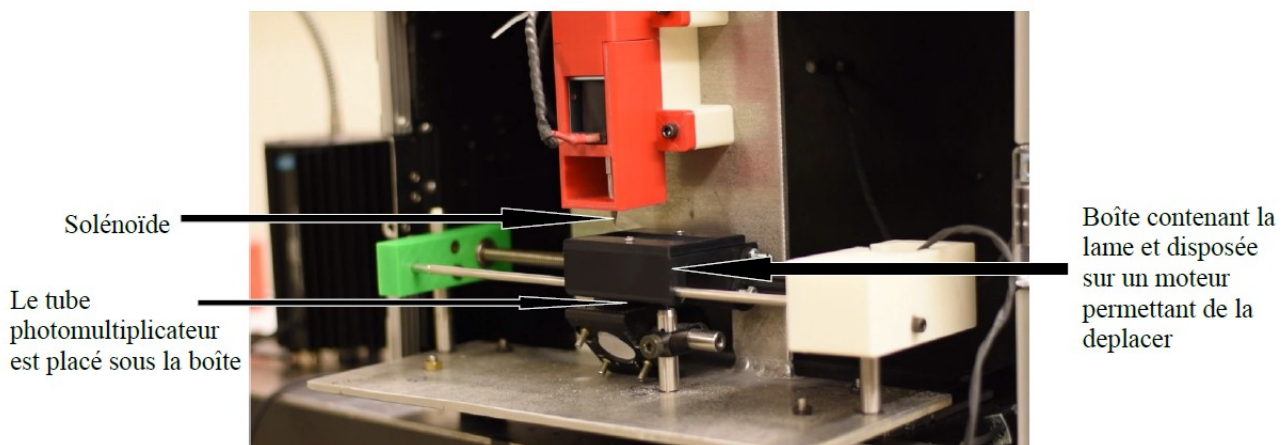


Figure 5: photo de face avant du TL Instrument

De plus, cette machine pourrait être utilisée dans le but de connaître les changements éventuels des médicaments au cours de leur formulation qui pourraient provoquer l'apparition de structures cristallines.

2 - L'utilisation de la triboluminescence pour réaliser des radiographies ?

Les rayons X sont des émissions de l'ordre de 10^{-12} m à 10^{-8} m . Ainsi, comme l'ont démontré les chercheurs de l'université de Californie et des chercheurs soviétiques, il est possible d'effectuer une radiographie à partir de cette émission. Un des chercheurs a même réussi à faire la radiographie de son doigt en l'exposant aux rayons X sortant du dispositif.

L'avantage du développement de cette technique trouvée dans un document soviétique¹ est qu'elle permettrait à moindres coûts de réaliser des radios par rapport aux appareils de radiographie déjà existants. Ainsi, il y aurait plus d'accès à cette méthode médicale et une efficacité dans ce domaine qui pourrait croître.

Cependant, le phénomène n'étant pas encore totalement compris, il est nécessaire de faire plus de recherches sur ce dernier afin de déterminer son fonctionnement et si il est possible de réaliser d'autres applications à partir de ce dernier. En effet, pour les appareils de radiologie classiques, les faisceaux d'électrons « bombardant » les atomes doivent être très énergétiques pour produire un spectre continu de rayons X, alors qu'il serait plus intuitif que de dérouler un ruban adhésif ne provoquerait que des phénomènes à l'échelle des molécules et des couches électroniques externes des atomes. On s'attendrait alors à n'observer que des rayonnements visibles s'il y en a d'émis.

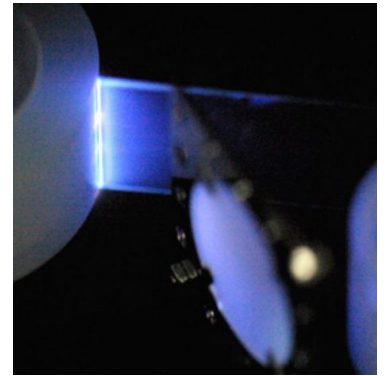


Figure 6: triboluminescence produite dans le vide avec du ruban adhésif



Figure 7: image aux rayons X d'un doigt humain

Il existe alors une expérience réalisable à partir de la triboluminescence du ruban adhésif qui permet l'émission de rayons X dans le vide. Nous voulions réaliser cette expérience, mais malheureusement il est très compliqué d'atteindre les conditions de l'expérience avec le matériel disponible au lycée.

La production de rayons X à partir de la triboluminescence a d'abord été évoquée en 1953 par une équipe de scientifiques basée en Russie, mais cette observation ayant provoqué le scepticisme des scientifiques fut quelque peu mise de côté. C'est en 2008 qu'une équipe de chercheurs de l'université de Californie, bien que sceptique également, a réalisé une expérience en utilisant la triboluminescence lorsque le ruban adhésif est déroulé dans le vide. À leur grande surprise, ils firent la même observation que l'équipe Russe de 1953.

À l'aide d'un mécanisme permettant de dérouler un ruban adhésif à une vitesse de $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ sous basse pression (de l'ordre de 10^{-3} torr soit 0,133 Pa environ), il est possible de créer une accumulation de séparation de charges électriques positives (sur la surface interne du ruban) et négatives (sur la surface externe). Cette accumulation de charges dans le vide et à cette vitesse de déroulement du ruban adhésif serait beaucoup plus importante que dans les observations normales de la triboluminescence. Les chercheurs ont donc mesuré des séries d'émissions lumineuses allant d'environ 300 000 à un million de photons X par nanoseconde. Le dispositif mis en place par les chercheurs pour mettre en évidence l'émission de rayon X grâce à la triboluminescence dans le vide, est un mécanisme se composant : d'un moteur permettant la rotation et le déroulement du ruban à la vitesse souhaitée, d'un détecteur de rayon X afin de mesurer l'émission de ces derniers, et d'un inducteur permettant la production d'énergie électrique.

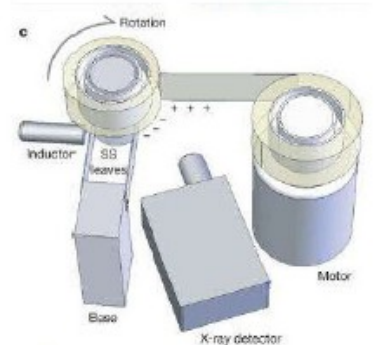


Figure 8: Schéma du dispositif permettant l'émission de rayons X à partir de la triboluminescence d'un ruban adhésif

¹« Study of electronic emission during the stripping of a layer of high polymer from glass in a vacuum" de Karasev, V. V.; Krotova, N. A.; Deryagin, B. W. (1953).. Doklady Akademii Nauk SSSR (Proceedings of the USSR Academy of Sciences). 88: 777–780 »

II – Recherches et réalisations d'expériences

A – Synthèse de cristaux

Afin de pouvoir observer les propriétés de la triboluminescence, il a fallu que nous mettions en œuvre une expérience permettant la synthèse de cristaux triboluminescent. Après nos recherches, nous avons trouvé dans un document² le protocole d'une synthèse accessible pouvant être réalisée avec le matériel du lycée nous donnant des cristaux présentant des propriétés triboluminescentes.

Cette synthèse consiste à faire réagir en maintenant la température précisément à 70°C pendant trois heures sous agitation :

- 5 mL de solution de Pyridine (C_5H_5N ou (py)) concentrée à 12,4 mol.L⁻¹
- 0,121 g (soit 1,00 mmol) de Thiocyanate de cuivre I ($Cu(NCS)$)
- 0,262g (soit 1,00 mmol) de Triphénylphosphine ($C_{18}H_{15}P$, notée PPh_3).
- La molécule que nous souhaitons obtenir est un complexe solide cristallin est désignée par la formule : **[Cu(NCS)(py)₂(PPh₃)]** ou également **C₂₉H₂₅CuN₃PS** (formule brute).

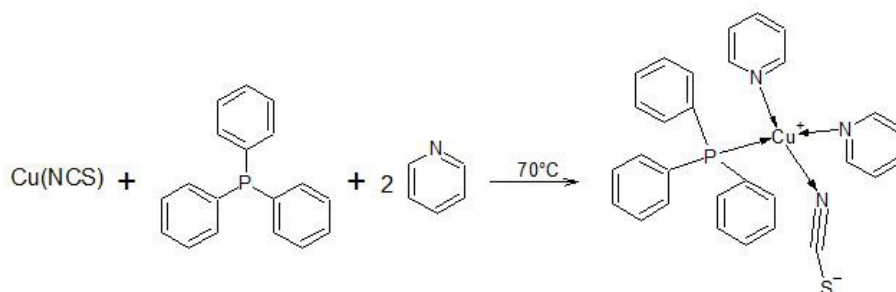


Figure 9: équation bilan de la synthèse des cristaux

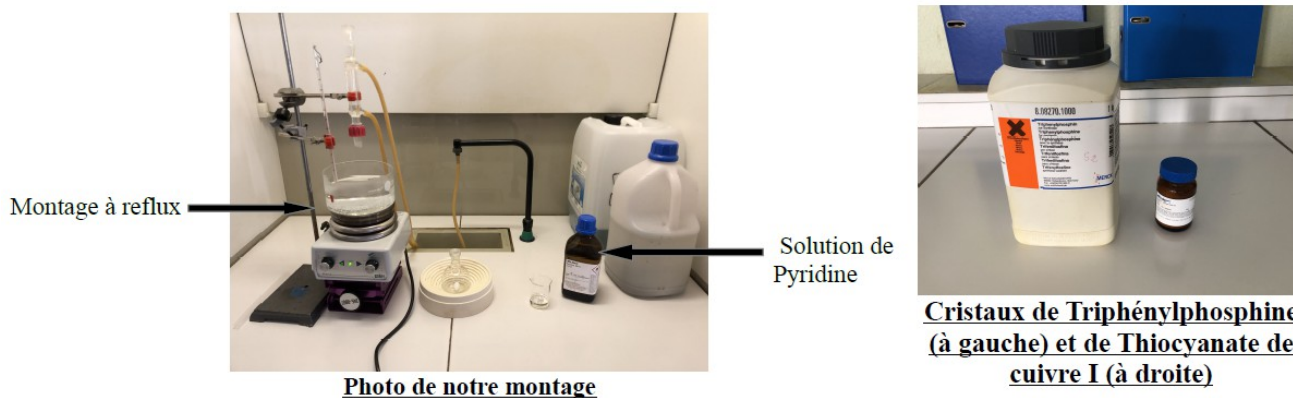


Figure 10: photographies de notre synthèse

Le protocole de cette synthèse est simple dans les premières étapes. Il s'agit d'introduire les réactifs dans un ballon avec une solution de pyridine en excès et de le placer dans un montage à reflux avec un bain-marie. On place un thermomètre trempant dans l'eau du bain-marie afin de contrôler la température de chauffe. Cependant, le point sensible de celui-ci est le maintien d'une température constante (70°C) pendant trois heures, ce qui nécessite de surveiller en permanence le montage.

² « J. Chem. Educ. 2012, 89, 5, 652-655 »

Voici notre tableau d'avancement suivant les quantités de réactifs que nous avons mises dans notre système :

- Pyridine : $V = 5,0 \text{ mL} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$; $C = 12,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n = C \cdot V = 12,4 * 0,0050 = 0,062 \text{ mol}$
- Triphénylphosphine : $m = 0,2629 \text{ g}$; $n \approx 1,00 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$
- Thiocyanate de Cuivre I : $m = 0,121 \text{ g}$; $n = 1,00 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$

Équation de réaction :	$\text{PPh}_3 + \text{Cu}(\text{NCS}) + 2 \text{ py} = [\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$				
État du système :	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
État initial :	0	10^{-3}	10^{-3}	$62 \cdot 10^{-3}$	0
État final :	10^{-3}	0	0	$60 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}

À la fin de l'expérience, il est nécessaire de laisser les produits obtenus dans le ballon ou alors de les mettre dans un autre récipient et de laisser les cristaux se former pendant quelques temps. Une fois formés, on peut les extraire de la pyridine à l'aide d'une filtration à vide, puis sécher les cristaux avec du papier buvard.



Figure 11: photographie de l'extraction des cristaux

B – Le rendement de la synthèse

Après avoir totalement séché les cristaux, nous les avons pesés avec la balance de précision afin de pouvoir calculer le rendement de notre synthèse. Comme nous avons fait quatre synthèses de cristaux, nous avons calculé quatre rendements :

	Masse obtenue (g)	Rendement (%)
Première synthèse	0,2995	55,3
Deuxième synthèse	0,3122	57,7
Troisième synthèse	0,3501	64,7
Quatrième synthèse	0,3179	58,7

Les rendements que nous avons obtenus sont inférieures à ceux donnés dans la publication³ (entre 80 et 90%). Cependant, ils restent convaincants quant à la difficulté de la manipulation au lycée, notamment lorsqu'il a fallu maintenir la température à 70°C pendant trois heures. En effet, il nous a fallu changer en permanence la température de la plaque chauffante et de l'eau du bain-marie en y ajoutant de l'eau distillée et en le vidant petit à petit. La quantité de cristaux obtenue nous a largement suffi pour les analyses suivantes. On a également pu remarquer une augmentation du rendement de notre troisième

³ « *J. Chem. Educ.* 2012, 89, 5, 652-655 »

synthèse par rapport aux autres en augmentant de 10°C la température de chauffe. Une température supérieure à celle donnée dans le protocole de la publication pourrait alors permettre une amélioration des rendements.

C – Caractérisation du produit de synthèse



Figure 12: dispositif de laboratoire pour réaliser une spectroscopie infrarouge

Une des manières de caractériser un produit est d'analyser son spectre IR. Nous avons également l'analyse d'un spectre infrarouge qui nous était donné dans le *Journal of Chemical Education*. Ce spectre permet de mettre en évidence les groupes caractéristiques présents dans la molécule **[Cu(NCS)(py)₂(PPh₃)]**. Nous avons alors utilisé le spectromètre infrarouge dont nous disposons au laboratoire afin de faire une comparaison entre le spectre IR de nos cristaux et le spectre IR de la publication.

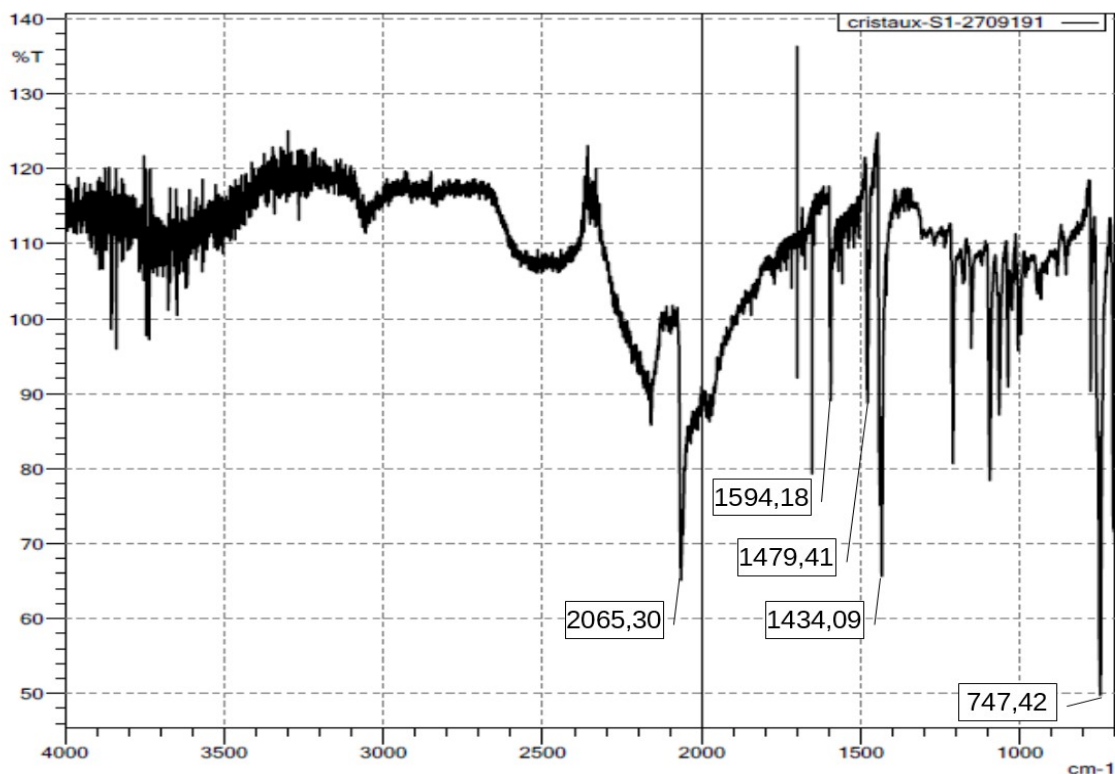


Figure 13: Spectre IR fait au lycée avec le spectrophotomètre infrarouge

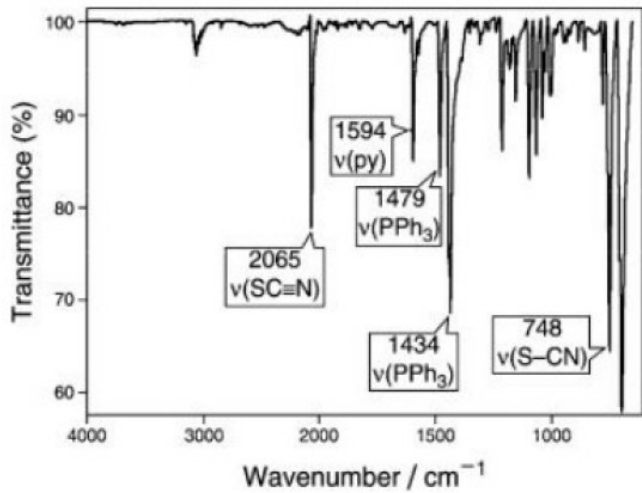


Figure 14: spectre IR des cristaux du *Journal of Chemical Education*

En comparant ces deux spectres, nous trouvons les mêmes pics de signaux caractéristiques aux types de liaisons chimiques des molécules composant les cristaux :

- un premier pic à $\sigma = 2065,30 \text{ cm}^{-1} \approx 2065$, correspondant à la liaison $\text{SC}\equiv\text{N}$.
- un deuxième pic à $\sigma = 1594,18 \text{ cm}^{-1} \approx 1594$, correspondant à la structure de la pyridine se retrouvant dans la molécule des cristaux.
- deux pics à $\sigma = 1479,41 \text{ cm}^{-1} \approx 1479$ et $\sigma = 1434,09 \text{ cm}^{-1} \approx 1434$. Ces pics sont caractéristiques des cycles benzéniques liés à l'atome de phosphore (structure du triphénylphosphine retrouvée dans la molécule des cristaux).
- Un autre pic à $\sigma = 747,42 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la liaison S-CN présente dans la molécule.

Les cristaux que nous avons synthétisés sont donc bien les cristaux attendus de $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$.

III - Propriétés triboluminescentes des cristaux synthétisés

A – Élaborations de systèmes de caractérisation de la triboluminescence.

Afin d'étudier la triboluminescence de nos cristaux et leur fluorescence, il a fallu que nous réfléchissions à la manière dont nous allions procéder pour mettre ces caractéristiques en évidence et leur donner des valeurs.

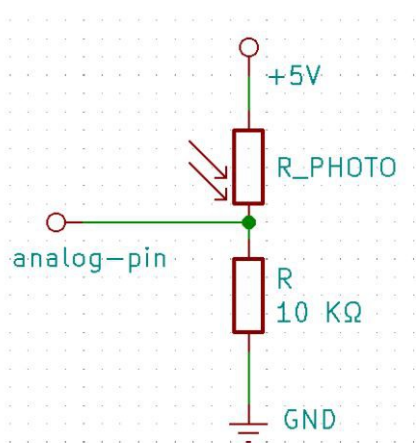


Figure 15: schéma du montage électrique Aduino avec le logiciel KiCad

Nous avons voulu mesurer l'intensité lumineuse de l'émission de lumière lors de la triboluminescence. Pour cela, nous avons imaginé un système commandé par un micro contrôleur *Arduino* utilisant un montage composé d'une photorésistance (LDR). En plaçant le montage dans l'obscurité, nous espérons trouver l'intensité lumineuse en mesurant la tension du circuit grâce à la photorésistance. Nous avons donc fabriqué un dispositif avec une boîte permettant de capter l'émission de lumière avec une pression mécanique en l'isolant de la lumière environnante. Malheureusement, l'ordre de grandeur de l'intensité lumineuse émise lors du phénomène de triboluminescence et celui de sa durée sont trop faibles par rapport à la capacité de capture de ces phénomènes de nos photorésistances. Cette manipulation n'était pas concluante et nous nous sommes donc penchés sur une autre démarche de recherche.

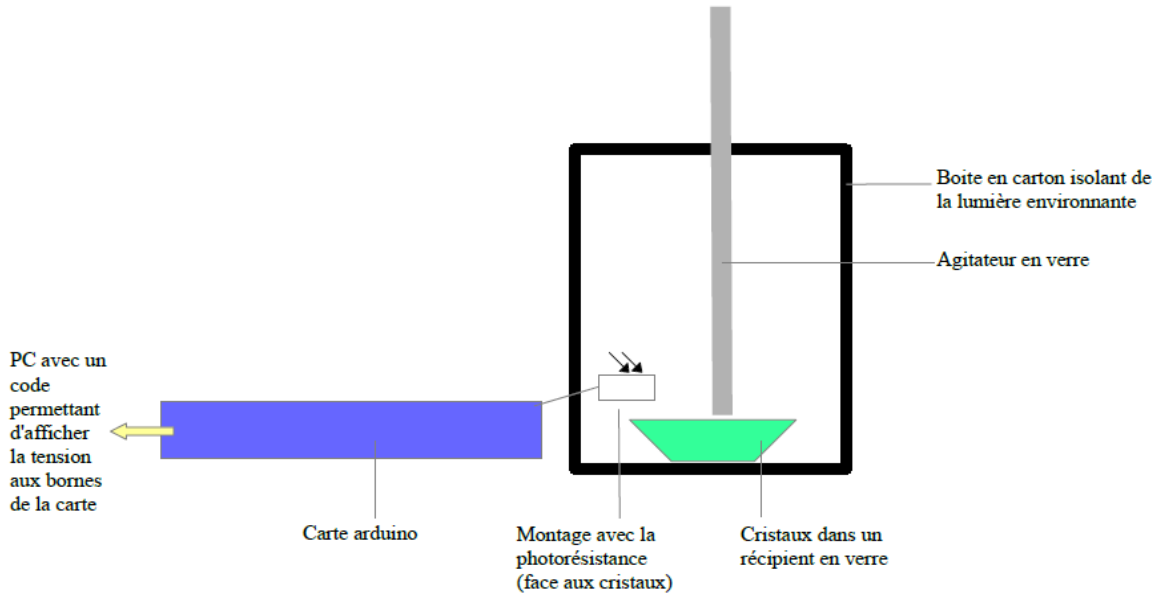


Figure 16: schéma du dispositif expérimental de capture de la triboluminescence

Notre deuxième moyen d'étude des cristaux s'est alors recentré sur leur propriété fluorescente.

Pour cela, nous sommes allés en salle d'optique afin de se situer dans le noir complet. Nous avons alors utilisé un spectrophotomètre à fibre optique pour réaliser nos analyses de l'émission triboluminescentes des cristaux. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à obtenir un spectre analysable à cause de la faible émission du phénomène. Nous nous sommes donc concentrés sur la fluorescence des cristaux. Nous avons utilisé cette propriété car le temps d'émission par triboluminescence est également trop rapide. Or, comme nous pouvions maintenir la fluorescence des cristaux pendant le temps souhaité grâce à une lampe UV, cette pratique était plus intéressante et utile. Nous nous sommes ainsi muni du spectrophotomètre, de nos cristaux et d'une lampe à UV émettant une lumière de longueur d'onde autour de 395 nm.

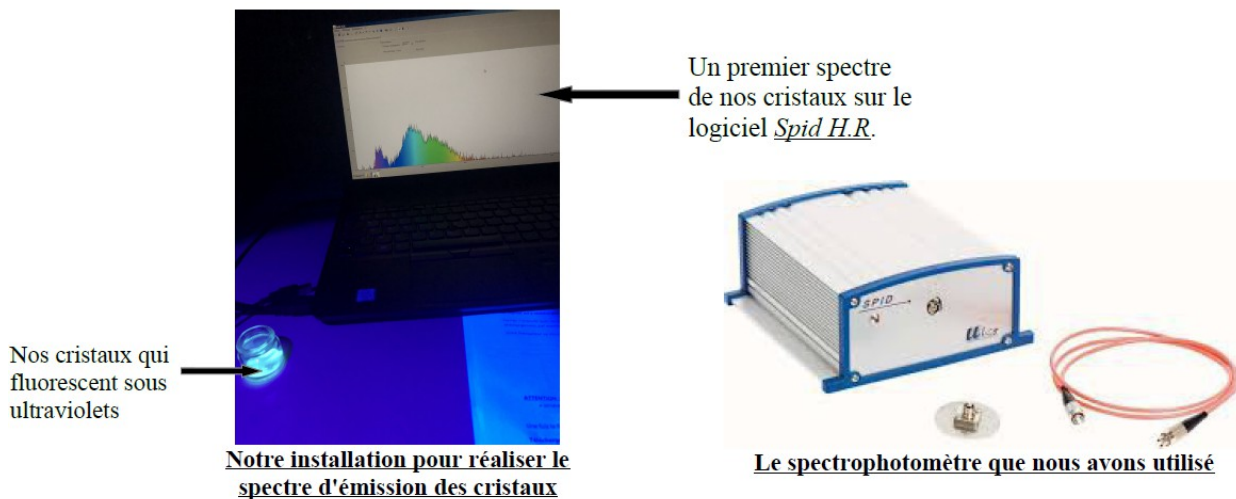


Figure 17: photographies de la réalisation du spectre d'émission

Nous avons d'abord fait le spectre de la lampe UV avant de faire celui de la fluorescence des cristaux afin de les comparer par la suite. Pour faire le spectre des cristaux, nous avons placé la lampe sous notre récipient et mis la fibre optique à l'intérieur de ce dernier en direction des cristaux pour avoir une capture optimale de l'émission.

Grâce à ces spectres, nous avons pu calculer le déplacement de Stokes entre la lumière absorbée et la lumière émise par nos cristaux afin de calculer les différents niveaux d'énergie entre l'état électronique fondamental et l'état électronique intermédiaire de notre molécule. La relation qui nous a permis d'effectuer ces calculs est la suivante : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$.

des raisons pratiques, nous convertirons plus tard les joules (J) en électronvolts (eV).

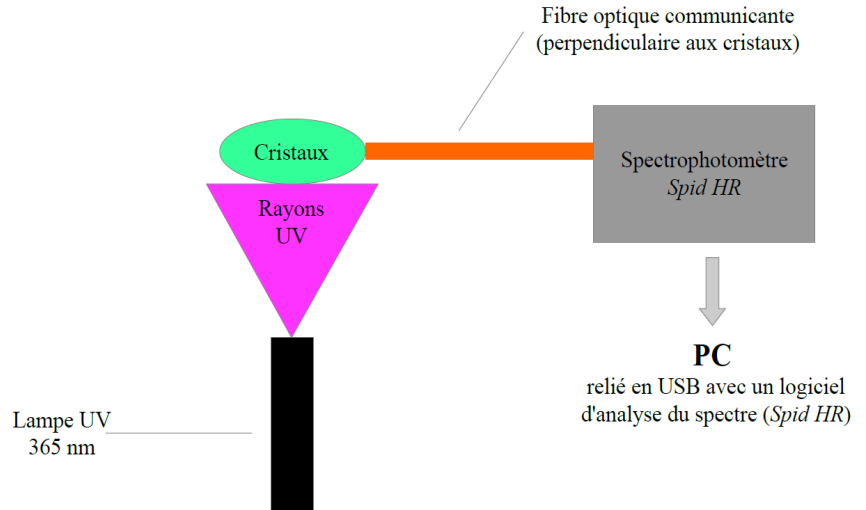


Figure 18: schéma du dispositif de capture du spectre d'émission

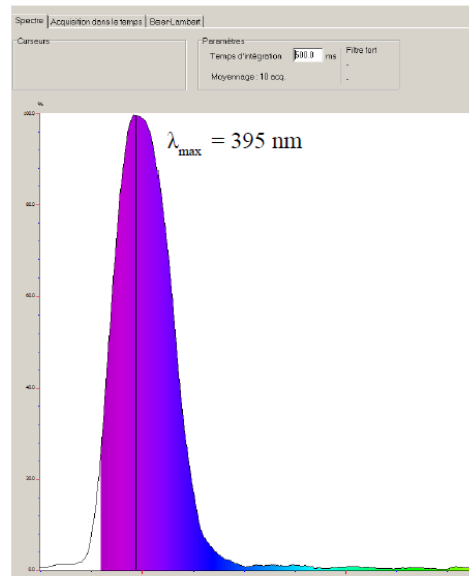


Figure 19: spectre d'émission de la lampe UV

Le premier spectre que nous avons pris avec le logiciel est le spectre de la lampe ultraviolette. En capturant cette émission de photons, on a alors pris un spectre témoin, caractéristique des longueurs d'ondes absorbées par nos cristaux. Selon l'information qui nous est fournie sur la lampe, cette émission de rayons UV devait se situer vers 395 nm. Une fois le spectre de la lampe UV réalisé, on observe bien un pic dont le maxima d'émission est de 395 nm. La transmission lumineuse est optimale car aucun milieu n'a dévié la lumière de notre lampe. En effet, nous avons pris le spectre à partir de la lampe-même.

Maintenant, nous pouvons calculer l'énergie dégagée par l'émission d'un photon de la lampe UV :

Selon la formule de calcul de l'énergie d'un photon énoncée dans la partie I.B, on a :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{3,95 \cdot 10^{-7}} \approx 5,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Soit $1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, on a alors :

$$E = \frac{5,03 \cdot 10^{-19}}{1,60 \cdot 10^{-19}} \approx 3,14 \text{ eV}$$

Le spectre suivant correspond à la fluorescence de nos cristaux. Lors de la capture, la lampe se situait en-dessous du récipient contenant les cristaux.

En observant le spectre de la fluorescence des cristaux, on observe deux bandes d'émission, une à 480 nm et une autre à 525 nm. Pour la suite de l'analyse, nous ignorerons le pic situé à 525 nm et nous nous concentrerons sur le signal d'émission principal. Il existe donc sûrement une autre émission radiative d'énergie plus faible correspondant au pic situé à 525 nm intervenant dans la fluorescence des cristaux. Cette émission peut correspondre à des changements d'états électroniques de la molécule en plus de ceux que l'on calculera ensuite selon le pic d'émission à 480 nm. Ainsi, nous nous concentrerons seulement sur la couleur de l'émission visible à l'œil nu de la fluorescence des cristaux, émission similaire à celle de la triboluminescence.

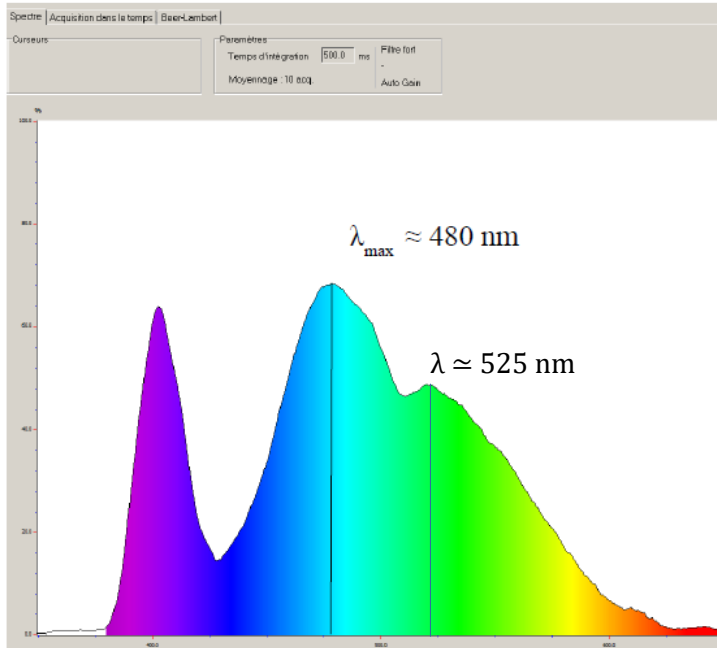


Figure 20: spectre d'émission des cristaux

De la même manière que pour le spectre précédent, calculons l'énergie émise par la fluorescence des cristaux :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{4,80 \cdot 10^{-7}} \approx 4,14 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{soit : } E = \frac{4,14 \cdot 10^{-19}}{1,60 \cdot 10^{-19}} \approx 2,59 \text{ eV}$$

Selon nos calculs précédents il y a bien un déplacement de Stokes entre les différents états électroniques de la molécule de nos cristaux. On a bien :

$$\lambda_Y(i) < \lambda_Y(\text{émis}) \text{ et } E_Y(i) > E_Y(\text{émis}) \text{ avec}$$

$$395 \text{ nm} < 480 \text{ nm} \text{ et } 3,14 \text{ eV} > 2,59 \text{ eV}$$

La différence d'énergie entre les rayonnements UV absorbés par la molécule et l'émission lumineuse de cette dernière est donc de : $3,14 - 2,59 = 0,55 \text{ eV}$.

À partir de ces données, nous pouvons construire alors le diagramme des changements d'états électroniques de la molécule sur le modèle du diagramme de Perrin-Jablonski et donner quelques informations.

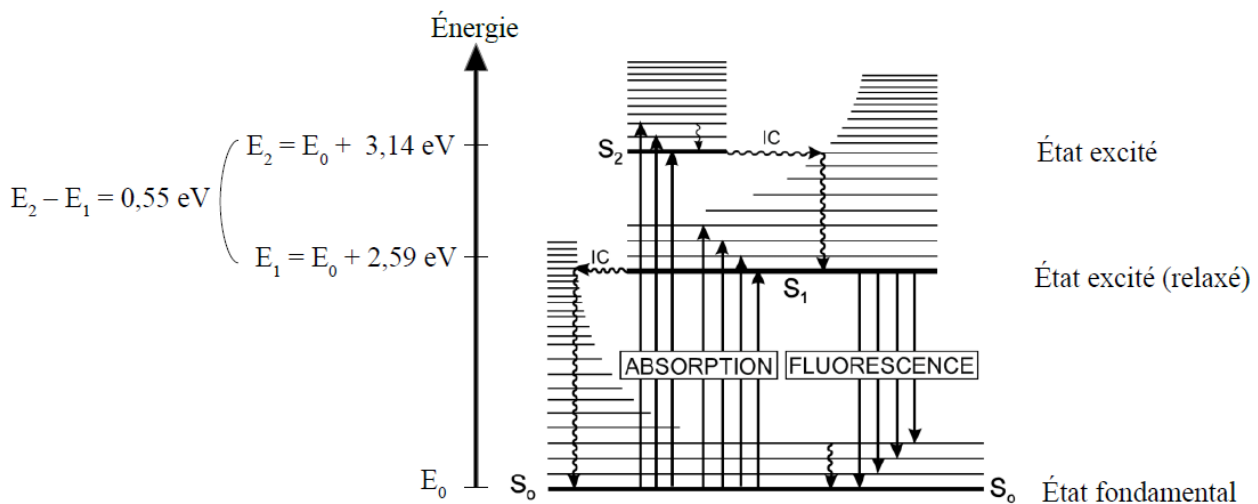


Figure 21: Diagramme des changements d'états électroniques de la molécule constituant les cristaux

Le complexe **[Cu(NCS)(py)₂(PPh₃)₂]**, lorsqu'il est soumis à un rayonnement ultraviolet, passe d'un état fondamental (que nous avons fixé) à un état excité ($E_0 \rightarrow E_2$). La différence d'énergie entre ces deux états est donc égale à l'énergie du photon absorbée (3,14 eV). La molécule subit ensuite une relaxation vibrationnelle en perdant de l'énergie et atteint un état excité relaxé (correspondant à la différence d'énergie entre les états E_2 et E_1). Elle retourne enfin à son état fondamental en émettant un photon dont l'énergie est égale à la différence entre l'état E_1 et l'état E_0 (2,59 eV).

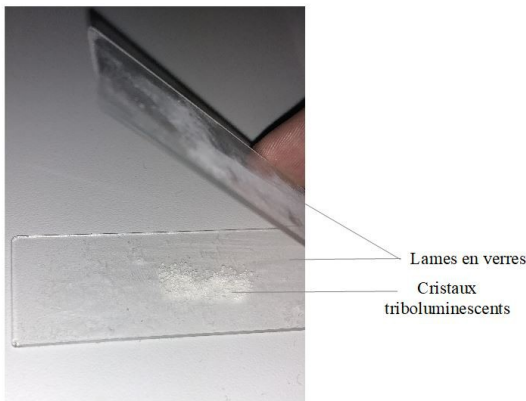
B – Etude de l'émission de lumière

1 - Méthode générale :

Notre objectif était de savoir quel était le temps d'émission du phénomène. La troisième étude des cristaux s'est alors faite à partir du logiciel *LATIS-Pro*. Toujours dans la salle d'optique, nous avons filmé l'émission de lumière par triboluminescence de nos cristaux avec un appareil photo du lycée. Nous n'avons donc pas utilisé de lampe UV. Nous avons configuré l'appareil de sorte à recueillir le maximum d'images d'une émission de lumière. Lorsque la vidéo était lancée, nous frappions les cristaux avec un agitateur en verre. Une fois la vidéo ouverte sur le logiciel, il a été possible de la décomposer et de l'analyser image par image. L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps d'émission moyen de la triboluminescence.



Figure 22: Image avec triboluminescence après décomposition sur le logiciel Latis-Pro



Dans un autre temps, pour obtenir une vision parfaite des émissions de lumières triboluminescentes, nous avons placé les cristaux entre deux lames en verre de microscope et nous exerçons une pression sur celles-ci. Cette méthode permet de découvrir des petits flashes lumineux dus aux ruptures mécaniques des cristaux entre les deux lames.

Ce dispositif peut servir de modélisation pour les dégâts structuraux que nous verrons par la suite.

Figure 23: photographie du dispositif expérimental de vision de la triboluminescence

2 - Évolution du dispositif :

Après avoir analysé la fluorescence des cristaux, nous avons voulu déterminer un ordre de grandeur de la durée d'émission du « flash » triboluminescent de ces derniers sous une pression mécanique. Nous nous sommes donc placés dans le noir en nous munissant de nos téléphones portables pour filmer le phénomène, or il apparaissait uniquement sur une seule image ce qui était assez imprécis. On a donc emprunté au lycée un appareil photo numérique plus performant. Nous avons réglé l'appareil photo numérique sur une prise de 1000 images par seconde avec une qualité de 480p. Cette résolution est plus intéressante pour notre expérience que la qualité basique de la plupart des smartphones d'aujourd'hui qui filment à 20 ou 30 images par seconde en Full HD (1080p). En effet, avec cette résolution, nous pouvions capturer plus d'images du phénomène à la fois et cela nous a permis d'obtenir des valeurs plus précises et de quantifier le temps d'émission.

3 - Résultats :

La vidéo que nous avons prise dure 14,5 secondes. Nous avons alors analysé le flux vidéo à l'aide de la fonction « image par image » de *LATIS-Pro* (au total le flux contenait 14549 images, ce qui est logique par rapport à la durée de la vidéo). En parcourant les images, on trouve qu'une lueur bleue due à un même impact peut apparaître sur 2 ou 3 images à la suite en fonction de la pression exercée. On peut alors

déterminer approximativement la durée des émissions lumineuse en faisant la moyenne du nombre d'images où une unique émission lumineuse apparaît.

4 - Discussion :

L'émission de lumière des cristaux due à la triboluminescence est donc égale à $\Delta(t)=1,7(\pm 1,0)$ millisecondes, cela comprend le temps associé à l'impact avec le temps associé à la recombinaison des charges. L'émission de la fluorescence est beaucoup plus rapide, étant de l'ordre du nanomètre, ce n'est donc pas lié à la fluorescence. Cette émission de lumière ne semble pas être dû à la vitesse ou à la force à laquelle sont frappées les cristaux. On peut alors supposer que le temps d'émission est lié au temps de recombinaison des charges, mécanisme de la triboluminescence vu dans notre première partie. Cela peut expliquer pourquoi lors de nos premières expériences de capture du phénomène (avec Arduino et Spid H.R.) nous n'avons obtenu aucun résultat... En effet, le spectrophotomètre Spid HR nécessite aux alentours de 500 ms de durée d'émission afin de la traiter, ce qui ne permettait donc pas d'analyser l'émission triboluminescente.

C – Détecter des dégâts structuraux grâce à la triboluminescence ?

Pour aller un peu plus loin dans notre projet , nous nous sommes intéressés à un projet mené en 1999, où un groupe de chercheurs, Sage et Geddes, imaginent une utilisation de la triboluminescence dans l'analyse et la prévention des dégâts structuraux qu'un objet peut subir. Par exemple, on pourrait intégrer des composés triboluminescents dans une plaque de verre, dont on veut suivre l'intégrité au cours du temps, lors de sa construction. De plus, il faudrait ajouter un capteur assez photosensible afin de capter une émission lumineuse provoquée par la triboluminescence des composés présents dans la plaque qui aurait subi une contrainte mécanique, amenant une déformation ou une rupture dans sa structure. Il faudrait également que les composés triboluminescents soient assez lumineux pour être captés par le dispositif de capture d'émissions lumineuses. Le système que nous avons mis en place précédemment avec les lames de microscope peut servir à modéliser l'utilisation de la triboluminescence dans la détection des dégâts structuraux subit par une plaque de verre.

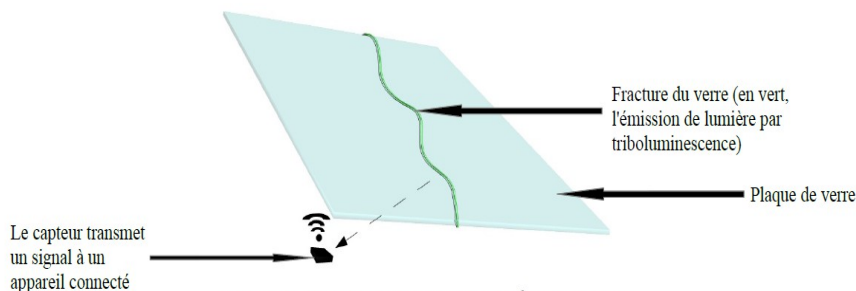


Figure 24: schéma du dispositif de détection des dégâts structuraux d'une plaque de verre

Ainsi, la triboluminescence pourrait se rendre utile dans ce type de détection que ce soit pour surveiller par exemple des matériaux tenus sous haute vigilance ou alors pour des matériaux utilisés plus couramment et par tout le monde (pourquoi pas la mesure d'un éventuel impact sur un pare-brise de voiture ?)

Conclusion

La triboluminescence, bien qu'elle soit assez peu comprise, possède des propriétés que l'on peut étudier. En effet, ce phénomène possède un lien étroit avec un autre, qui est la fluorescence des molécules ou des atomes environnant le composé triboluminescent. Cette fluorescence pouvant être étudiée facilement permet d'analyser et d'essayer d'expliquer la triboluminescence.

En partant d'une synthèse de cristaux triboluminescents, nous avons pu voir qu'il était possible de définir des grandeurs physiques à la triboluminescence. Nous avons réalisé des mesures de spectres UV-visible grâce à leurs propriétés fluorescentes, des mesures de spectre IR afin d'étudier leur structure moléculaire et des mesures de temps caractéristiques d'émissions de lumière. On peut ainsi essayer d'interpréter ces résultats et donner notre propre interprétation du phénomène même si il reste encore des observations étonnantes comme la production de rayons X en déroulant du ruban adhésif.

La triboluminescence serait donc due à une séparation de charges électriques positives et négatives de part et d'autre d'une fracture dans la structure d'un composé lorsque celui-ci a subi une contrainte mécanique. Par conséquent une ionisation de diazote dans l'air a lieu, ce qui permet l'émission de rayons ultraviolets et de radiations visibles (faible fluorescence) lors de la désexcitation du diazote. Enfin, si le composé est « autosuffisant » et donc qu'il est pourvu de molécules fluorescentes, il peut émettre de la lumière en conséquence de l'absorption des rayons UV émis par le diazote.

Pour finir, il est déjà possible de réfléchir à des utilisations de ce phénomène. On pourrait alors se servir des propriétés de la triboluminescence pour créer des dispositifs, des mécanismes permettant de contribuer à la recherche médicale (comme la création de médicaments ou la prise de radiographies). Il pourrait être possible également de mettre en œuvre des dispositifs utilisables par tout le monde dans un but pratique comme la capture et prévention des dégâts structuraux que pourrait subir un matériau.

La triboluminescence pourrait-elle devenir un phénomène au service de la vie quotidienne de l'Homme dans les années futures ?

Bibliographie

Sur Youtube :

- Quand la lumière naît des contraintes mécaniques - La Triboluminescence, Florent Saudrais, Valentin Thirion et My-An Tran : <https://www.youtube.com/watch?v=o0V7guVAgpQ>
- Make Blue Smash-Glow Crystals (triboluminescence Demonstration, NurdRage___: <https://www.youtube.com/watch?v=hPtCvReouCM>

Documents :

- Les phénomènes de luminescence en minéralogie, M. Déribéré
- Triboluminescence Used to Test for Drug Efficacy, Photonics MEDIA
- Sticky tape generates X-rays / Des radiographies avec du ruban adhésif, Camara, C. G., Escobar, J. V., Hird, J. R. & Putterman, S. J. *Nature* 455, 1089–1092 (2008) et Futura Sciences
- La synthèse d'un composé triboluminescent sur le Journal of Chemical Education : *J. Chem. Educ.* 2012, 89, 5, 652-655 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed2001494>
- Study of electronic emission during the stripping of a layer of high polymer from glass in a vacuum de Karasev, V. V.; Krotova, N. A.; Deryagin, B. W. (1953).. Doklady Akademii Nauk SSSR (Proceedings of the USSR Academy of Sciences). 88: 777–780
- Arduino – Capteur de luminosité, Yaug's Corner (Manuel-Esteban) <http://www.manuel-esteban.com/arduino-capteur-de-luminosite/>

Remerciements

Nous remercions toutes les personnes ayant contribué à la recherche et au bon développement de notre projet.

Ainsi, nous remercions nos professeurs encadrants pour leurs conseils, leur aide, et leur accompagnement dans nos recherches, la compréhension et l'analyse des phénomènes autour de la triboluminescence.

Nous remercions également le personnel du laboratoire de notre lycée qui nous a aidé lors de nos expériences et qui s'est toujours montré disponible quelque soit la situation.

Enfin, nous remercions nos camarades de l'an passé qui ont également participé aux Olympiades de Physique et qui se sont intéressés à notre projet et qui nous ont encouragés, ainsi que nos professeurs et nos camarades de classe qui ont fait de même.