

---

# Proposition de corrigé du problème de chimie 2020

---

Corrigé préparé par Manon Leconte, agrégée préparatrice à l'ENS-PSL.

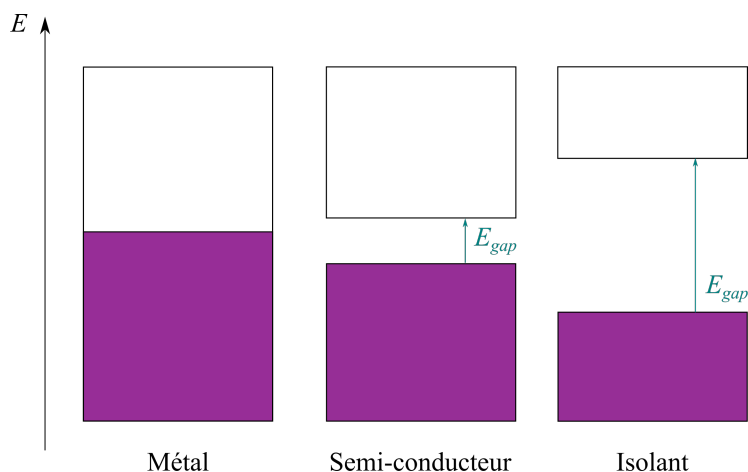
Si vous repérez une erreur, vous pouvez me la signaler à l'adresse [manon.leconte@ens.psl.eu](mailto:manon.leconte@ens.psl.eu).

## A. Couche émissive - Polymères semi-conducteurs

### A.1. Généralités

1. (f) Un **conducteur** est un solide dont la bande de conduction est partiellement remplie à 0 K. Il ne possède donc pas de bande interdite et l'énergie du gap est nulle. Cela fait que sa conductivité est très élevée (de l'ordre de  $10^7$  S/m) et elle **diminue lorsque la température augmente**. Le principal exemple de matériaux conducteurs sont les **métaux**, notamment l'argent et le cuivre qui sont les meilleurs conducteurs.

La différence entre **semi-conducteur** et **isolant** est plus ténue. Les deux types de solide présentent une bande interdite mais dans le cas du semi-conducteur, l'énergie du gap est suffisamment faible pour que les électrons de la bande de valence puissent être excités vers la bande de conduction. Ainsi, la conductivité d'un semi-conducteur **augmente avec la température** et varie entre  $10^{-5}$  et  $10^5$ . Le **silicium** ou le **graphite** sont des exemples de semi-conducteurs. On considère que la conductivité d'un isolant **reste nulle** quelle que soit la température. C'est le cas du **bois**.



2. A. McDiarmid et H. Shirakawa ont travaillé sur des **dérivés halogénés du polyacétylène**. Le polyacétylène est tout d'abord synthétisé **stéréosélectivement** à l'aide du **catalyseur de Ziegler**. Les polymères *cis* et *trans* ainsi obtenus sont semi-conducteurs. Puis, des films de polyacétylène sont exposés à la **vapeur d'un dihalogène** ( $I_2$ ,  $Br_2$  ou  $Cl_2$ ), ce qui donne un polymère de plus grande conductivité. Les complexes de transfert de charge issus de la coordination des alcènes par les ions halogénure sont responsables de la couleur du polymère.

 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580

A. Heeger a travaillé sur les polythiophènes, synthétisés par électropolymérisation. Les films polymères peuvent être dopés en les traitant par une vapeur de dibrome. Cela permet d'élever la conductivité électrique de  $10^{-2}$  S/cm à 10 S/cm.

☰ *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6, 1858–1859

## A.2. Propriétés photophysiques du polyfluorène

3. Lorsque l'on augmente le nombre d'unités monomères, on **augmente l'étendue de la  $\pi$ -conjugaison**. Cela permet de réduire l'écart énergétique entre les orbitales haute occupée et basse vacante. C'est bien ce que l'on observe sur les spectres d'absorption et d'émission au passage de **3F8**, **5F8** puis **PF8** : les maxima d'absorption et d'émission voient leurs **énergies diminuer**.

Le toluène est un solvant plutôt apolaire et présentant une **aromaticité**. Il interagit donc fortement avec le fluorène qui est lui-même apolaire et **aromatique**, ce qui stabilise les niveaux d'énergie de ce dernier. En revanche, à l'état excité, le fluorène perd son aromaticité et n'est plus stabilisé par le solvant. On observe donc une augmentation de l'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état excité en solution par rapport à l'état solide. Cela induit un **effet hypsochrome** et le décalage des bandes d'absorption et d'émission vers de plus hautes énergies.

4. On peut considérer que pour le polymère **PF8**,  $n = +\infty$ . On lit donc sur la Figure 6 A l'énergie du premier état excité en  $1/n = 0$ , à savoir :  $E(S_1) = 3,1$  eV. L'énergie de l'état fondamental étant fixée à  $E(S_0) = 0$  eV, on voit bien que le maximum d'émission expérimental à l'état solide sur la Figure 6 B, entre 3,1 eV et 3,2 eV, **correspond** à l'écart énergétique calculé entre ces deux états.
5. La structure fine de PF8 est due au **couplage vibronique** : il y a interaction entre les états électroniques et les états vibrationnels.
6. On lit sur la Figure 6 B les énergies des deux maxima du spectre d'émission de PF8 :  $E_1 = 3,0$  eV (2,95 eV à l'état solide) et  $E_2 = 2,85$  eV (2,8 eV à l'état solide). L'énergie est liée au nombre d'onde  $\nu$  par la relation suivante :

$$E = hc\nu \quad (1)$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière. La différence en nombre d'onde entre ces deux maxima vaut donc :  $\Delta\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = 1,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

☛ Pensez à convertir la célérité en cm/s pour avoir un résultat en  $\text{cm}^{-1}$ .

7. (f) Les transitions électroniques correspondent à un rayonnement dans le proche UV et le visible. L'ordre de grandeur associé est de 1 à 10 eV soit de  $10^4$  à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Les transitions vibrationnelles correspondent à un rayonnement dans le proche infrarouge :  $\nu = 10^2$  à  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les transitions rotationnelles correspondent aux micro-ondes :  $E = 10^{-4}$ - $10^{-2}$  eV, soit  $\nu = 1$  à  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Ici,  $\Delta\bar{\nu}$  est du même ordre de grandeur énergétique qu'une **transition vibrationnelle**. Elle correspond à une **désexcitation non radiative**, par exemple une relaxation vibrationnelle.

8. En régime stationnaire,

$$\frac{d[M^*]}{dt} = 0 = I_{abs} - (k_f + k_{nr})[M^*] = \frac{k_f[M^*]}{\Phi_f} - \frac{1}{\tau_S}[M^*] \quad (2)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{k_f}{\Phi_f} = \frac{1}{\tau_S}} \quad (3)$$

9. On fait l'application numérique :

$$k_f = \frac{\Phi_f}{\tau_S} = 5,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

10. Nécessairement,

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau_S} - k_f = 2,9 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

11. La relaxation de l'état excité peut se faire par conversion interne. Il s'agit d'un processus non radiatif qui se traduit par une isomérisation, une dissociation (rupture de liaison), ... Ici, puisque  $k_{nr} > k_f$ , les processus non radiatifs sont **prédominants** par rapport à l'émission. On peut aussi le voir à partir du rendement quantique de fluorescence qui est inférieur à 50 %.

### A.3. Couverture de l'ensemble du spectre du visible

12. (f) Un déplacement spectral vers les basses énergies est un déplacement **batochrome**.

13. (f) Lorsque l'on passe de **PF8** à **PFPV** à **PFBT** à **PF-DBT5**, on constate une **plus grande étendue du système  $\pi$**  du monomère et donc de la macromolécule. Cela implique une **diminution du gap optique** et une **augmentation de la longueur d'onde du maximum d'émission**. C'est cohérent avec la Figure 7D.

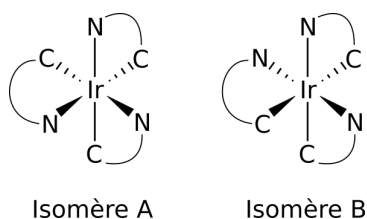
## B. Synthèses et propriétés de complexes cyanométallés

14. L'iridium est un métal très peu abondant (0,001 ppm dans la croûte terrestre). Il est généralement retrouvé associé à l'**osmium** ou au **platine**.

15. (f) Le ligand *ppy* est de type **LX** selon le formalisme de Green. Le degré d'oxydation de l'iridium est donc **+III** dans le complexe  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ . La configuration électronique de l'atome d'iridium à l'état fondamental est, par lecture dans la classification périodique,  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^7$ . Par conséquent, la configuration électronique de l'ion  $\text{Ir}^{3+}$  est :  $[\text{Xe}] 6s^0 4f^{14} 5d^6$ .

### B.1. Synthèse du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

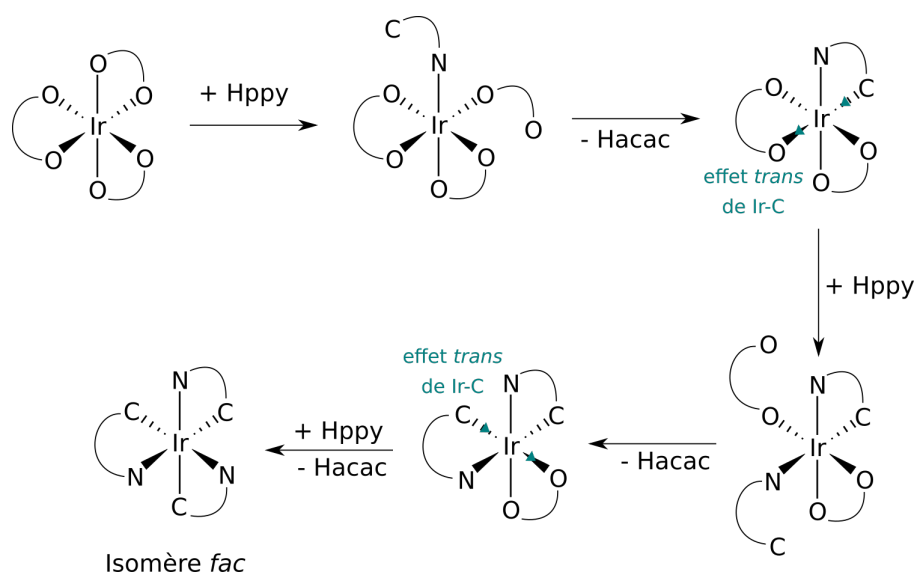
16. Les deux isomères obtenus sont :



17. Dans l'isomère A, en supposant l'octaèdre parfait, les trois angles entre les atomes d'azote font  $90^\circ$ . Dans l'isomère B, il y a deux angles égaux à  $90^\circ$  et un angle égal à  $180^\circ$ . Pour correspondre aux données cristallographiques, l'isomère B est l'**isomère mer** tandis que l'isomère A est l'**isomère fac**.

18. *Mer* et *fac* désignent respectivement **méridional** et **facial**. L'isomère A est bien *fac* car les atomes d'azote se trouvent sur la **même face** de l'octaèdre (et de même pour les atomes de carbone). L'isomère B est bien *mer* car les trois atomes d'azote sont selon le **même méridien** de l'octaèdre.

19. La coordination du ligand *ppy* se fait en deux étapes : tout d'abord l'atome d'azote coordine l'ion iridium. Puis, la liaison C–H est activée et le carbone coordine le métal. Chaque fois qu'un ligand *ppy* se fixe sur l'ion iridium, la position du prochain site de coordination de l'atome d'azote est indiquée par l'effet trans de la liaison Ir–C. On obtient stéréosélectivement l'isomère *fac* par cette méthode :



## B.2. Etudes quantiques et spectroscopiques des stéréoisomères de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

20. La notation  $C_3$  correspond à l'**opération de rotation** de  $\frac{2\pi}{3}$ ,  $C_3^2$  correspond à l'**opération de rotation** de  $\frac{4\pi}{3}$ . La colonne sans titre indique la correspondance entre les étiquettes de symétrie  $A$  et  $E$ , et les mouvements de **translation** ( $x, y, z$ ) et de **rotation** ( $R_x, R_y, R_z$ ) dans le groupe de symétrie.
21. (f) Pour pouvoir interagir, des orbitales doivent **se recouvrir**, ce qui équivaut à avoir les **mêmes propriétés de symétrie**.

On peut envisager les interactions suivantes :

- **interaction à trois orbitales** entre les orbitales de représentation  $E_b$  du métal et l'orbitale de symétrie  $E$  du ligand de recouvrement  $\sigma$ . Il en résulte une orbitale liante et deux orbitales antiliantes ;

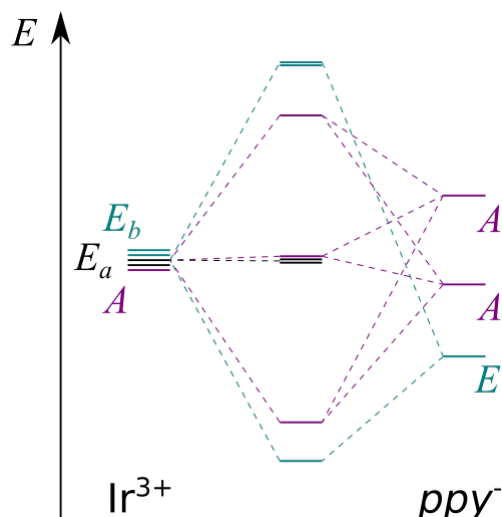
**Remarque** – Il est difficile de prévoir la dégénérescence sans la géométrie des orbitales, c'est pourquoi plusieurs réponses ont été acceptées.

- **interaction à trois orbitales** entre l'orbitale de représentation  $A$  du métal et les orbitales de symétrie  $A$  du ligand, de recouvrement  $\pi$ . Il en résulte une orbitale liante, une orbitale non-liante et une orbitale antiliante.

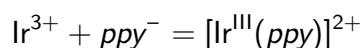
Les orbitales de symétrie  $E_a$  restent **non-liantes**.

Pour classer énergétiquement les orbitales moléculaires, on utilise plusieurs critères. Premièrement, les orbitales liantes sont plus stables que les non-liantes, elles-mêmes plus stables que les antiliantes. Deuxièmement, les orbitales liantes (antiliantes) de type  $\sigma$  sont plus (dé)stabilisées que celles de type  $\pi$  :

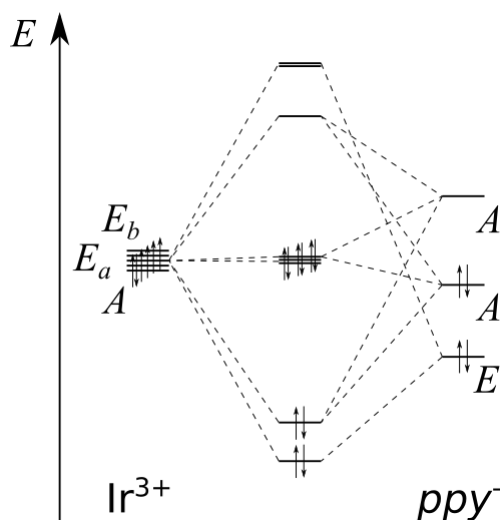
 *New J. Phys.* **2015**, *17*, 013004



22. On considère l'équation de formation suivante :



L'ion  $\text{Ir}^{3+}$  possède **6 électrons de valence** (électrons de la sous-couche  $5d$ ). Le ligand  $\text{ppy}^-$  apporte **4 électrons de valence** :



23. Le calcul par DFT des orbitales moléculaires ne correspond pas tout à fait au diagramme d'orbitales moléculaires construit précédemment. En effet, on constate des **niveaux triplement dégénérés** pour les orbitales frontalières calculées. Néanmoins, les trois orbitales de plus hautes énergie du diagramme d'OM sont **non-liantes**, deux de symétrie  $E$  et une de symétrie  $A$  dans les deux cas. Les orbitales BV calculées sont toutes anti-liantes, tout comme les orbitales vacantes construites dans le diagramme. Si l'on considère le groupe de symétrie de la molécule, **on ne s'attend pas à des niveaux triplement dégénérés**. En effet, la représentation  $A$  est de dimension 1 et la représentation  $E$  est de dimension 2.

24. Les transitions sur le spectre d'absorption ont un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de  $10^4$  L/mol/cm. **Il ne peut donc s'agir de transitions métal-métal** car elles sont

interdites de symétrie et donc l'ordre de grandeur du coefficient d'extinction molaire est entre 1 et 100 L/mol/cm.

Le calcul des orbitales frontalières du complexe nous indique que les orbitales HO sont essentiellement développées sur le métal, tandis que les orbitales BV sont développées sur les ligands. La transition de plus basse énergie est nécessairement la transition HO-BV et donc de type **métal-ligand** (MLCT). Les transitions vers 240-280 nm plus énergétiques sont quant à elles de type **ligand-ligand**.

25. L'énergie théorique de la transition HO-BV vaut :  $E_g = -1,21 - (-4,85) \text{ eV} = 3,64 \text{ eV}$ .

Expérimentalement, l'énergie associée à la transition de plus basse énergie ( $\lambda_{max} = 488 \text{ nm}$  sur le spectre d'absorption) vaut :  $E_{g,exp} = \frac{hc}{\lambda} = 4,06 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,54 \text{ eV}$ .

La valeur expérimentale est **assez différente** de la valeur théorique. Cela peut-être dû au fait que les calculs théoriques ont été effectués en **phase gaz**, tandis que l'expérience a été menée en solution. Cela peut aussi être dû à une différence entre la **géométrie** du complexe en solution et celle qui a été optimisée par DFT.

26. On définit le déplacement de Stokes comme l'**écart énergétique entre le maximum d'émission et le maximum d'absorption d'une même transition électronique**. Le tableau 3 précise que l'excitation se fait à 350 nm. La transition correspondante est donc l'absorption à 377 nm, soit une énergie  $E_{abs} = 3,28 \text{ eV}$  (cela ne peut correspondre aux longueurs d'onde plus basses car l'excitation n'est pas assez énergétique). L'énergie du maximum d'émission vaut :  $E_{em} = 2,43 \text{ eV}$  ( $\lambda_{em} = 510 \text{ nm}$ ). Le déplacement de Stokes vaut donc :  $\Delta E_{Stokes} = 0,85 \text{ eV}$ .

☛ On calcule les énergies puis on les soustrait. Ne soustrayez pas les longueurs d'onde avant de déterminer l'énergie.

27. Lorsqu'une molécule absorbe un photon, elle passe d'un niveau fondamental à un niveau excité, eux-mêmes composés de niveaux vibrationnels. Avant de se désexciter en émettant un autre photon par transition électronique, elle peut se désexciter de manière non radiative, par exemple en vibrant. Le déplacement de Stokes correspond au **surplus d'énergie** entre l'absorption et l'émission et son ordre de grandeur doit être **inférieur à celui des transitions électroniques**. Ici, le déplacement de Stokes est **particulièrement élevé** et il est du même ordre de grandeur mais inférieur à l'énergie des transitions électroniques.

28. (f) Le couplage spin-orbite est dû à l'**interaction entre le moment magnétique de spin  $S$  de l'électron et son moment cinétique angulaire (ou orbitaire)  $L$** .

29. L'iridium possède un **numéro atomique élevé** ( $Z = 77$ ). Le couplage spin-orbite est donc prépondérant devant la corrélation électronique.

30. D'après la **règle de Hund**, pour une même configuration électronique, l'état le plus stable est celui de spin maximal et donc de multiplicité de spin maximale. Ainsi, un état triplet  $T_1$  ( $S = 1, 2S + 1 = 3$ ) est systématiquement plus stable qu'un état singulet  $S_1$  ( $S = 0, 2S + 1 = 1$ ).

31. Les coefficients associés aux états singulets valent :

Etat $S_k$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
Coefficient $c_k$	$9,2 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-2}$

On détermine la valeur du coefficient associé à l'état triplet en normalisant la fonction d'onde  $\Psi_1$  :

$$|\Psi_1|^2 = 1 = c_T^2 + c_0^2 + c_1^2 + c_2^2 \Leftrightarrow c_T = \sqrt{1 - (c_0^2 + c_1^2 + c_2^2)} = 0,995 \quad (6)$$

32. Le premier état excité est **fortement triplet**.
33. (f) L'état fondamental étant singulet ( $S_0$ ), il y a **changement du spin** lors de la transition  $\Psi_1 \rightarrow \Psi_0$ . L'émission correspondante est donc un phénomène de **phosphorescence**.
34. On utilise la règle d'or de Fermi pour déterminer si la transition  $\Psi_1 \rightarrow \Psi_0$  est permise de symétrie :

$$P_{10} \propto |\langle \Psi_1 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle|^2 = |\langle c_T T_1 + c_0 S_0 + c_1 S_1 + c_2 S_2 | \hat{H}' | S_0 \rangle|^2 \quad (7)$$

$$= |c_T \langle T_1 | \hat{H}' | S_0 \rangle + c_0 \langle S_0 | \hat{H}' | S_0 \rangle + c_1 \langle S_1 | \hat{H}' | S_0 \rangle + c_2 \langle S_2 | \hat{H}' | S_0 \rangle|^2 \quad (8)$$

Puisque les fonctions d'ondes électroniques  $S_i$  et  $T_1$  sont le produit d'une fonction d'onde spatiale  $\Phi_i$  et d'une fonction de spin, on peut de suite **supprimer le premier terme**  $\langle T_1 | \hat{H}' | S_0 \rangle = \langle \Phi_T | \hat{H}' | \Phi_S \rangle \langle \chi_T | \chi_S \rangle$  car les fonctions de spin  $\chi_S$  et  $\chi_T$  sont orthogonales. On ne considère donc que les couplages entre fonctions d'onde électroniques **singulets**. La transition est ainsi **permise de spin**.

Pour déterminer le produit  $\langle \Phi_i | \hat{H}' | \Phi_{S_0} \rangle$ , on calcule le produit direct  $\Phi_i \otimes \Gamma_{x,y,z} \otimes A$ , où  $\Gamma_{x,y,z} = A \oplus E$  est la représentation des translations. Pour  $S_0$  et  $S_1$ ,

$$A \otimes (A \oplus E) \otimes A = (A \otimes A \otimes A) \oplus (A \otimes E \otimes A) = A \oplus E \quad (9)$$

Pour  $S_2$ ,

$$E \otimes (A \oplus E) \otimes A = (E \otimes A \otimes A) \oplus (E \otimes E \otimes A) = E \oplus (E \otimes E) = E \oplus (2A \oplus E) = 2A \oplus 2E \quad (10)$$

Ces différents produits contiennent la représentation toute symétrique  $A$ . La transition  $\Psi_1 \rightarrow \Psi_0$  est bien **permise de symétrie**.

35. Expérimentalement, l'émission de plus basse énergie se fait à une longueur d'onde  $\lambda_{em} = 540$  nm. Cela correspond à un nombre d'onde  $\nu_{em} = \frac{1}{\lambda} = 1,9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

La valeur calculée par DFT correspondait à  $\nu_{DFT} = \frac{E_g}{hc} = 2,9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Les calculs théoriques prenant en compte le couplage spin-orbite permettent de **mieux rendre compte de l'expérience**.

### B.3. Comportement photochimique de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

36. (f) Un point isobestique est une longueur d'onde sur le spectre où toutes les espèces ont le **même coefficient d'extinction molaire**. Ainsi, l'absorbance de la solution reste **constante** tout au long de la réaction chimique. Considérons le suivi temporel d'un mélange de A et B. Cela indique que A se convertit en B et inversement sans que d'autres espèces chimiques soient produites.

37. Il y a  $N = \frac{m}{M} \times \mathcal{N}_A = 9,2 \times 10^{18}$  molécules de complexe  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  dans l'échantillon.

Les molécules peuvent absorber puis émettre des photons sur un temps proche du temps de relaxation. Ne connaissant pas la température d'irradiation, on prend le temps de relaxation à 77 K de l'isomère **B**  $\tau = 4,2 \mu\text{s}$  (plus long que celui à 298 K). L'énergie apportée à l'échantillon au cours de ce temps vaut :

$$E = P_0 \times S \times \tau \quad (11)$$

où  $S = h \times D$  est la section efficace du tube.

On fait l'application numérique :  $E = 3,9 \times 10^{-9}$  J.

Cela correspond à  $N_{ph} = \frac{E\lambda}{hc} = 7,1 \times 10^9$  photons.

Il y a bien beaucoup plus de molécules que de photons incidents. On peut donc considérer que **tous les photons sont absorbés**.

**Autre méthode :** D'après la loi de Beer-Lambert,

$$A = \epsilon Dc \quad (12)$$

Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  est de l'ordre de  $10 \times 10^3$  L/mol/cm d'après le tableau 3. La concentration en complexe (quelle que soit la proportion des isomères) est :  $c = \frac{m}{MV} = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On peut considérer qu'à cette concentration, la loi de Beer-Lambert est **valable**.

Ainsi,  $A = 150$ , ce qui signifie que l'intensité transmise vaut  $I = I_0 e^{-A} \simeq 0$ .

On peut raisonnablement considérer que **tous les photons sont absorbés**.

38. La quantité de matière de **A** formé s'exprime :

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} = 0,95 \quad (13)$$

Par conservation de la matière (existence d'un point isobestique) :

$$n_A + n_B = n_{B,i} = \frac{m}{M} \quad (14)$$

Ainsi,

$$n_A = 0,95 \frac{m}{M} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad (15)$$

La quantité de photons absorbés vaut :

$$n_{ph} = \frac{N'_{ph}}{\mathcal{N}_A} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad (16)$$

où  $N'_{ph} = 1,2 \times 10^{19}$  désigne le nombre de photons émis pendant la durée de l'expérience. Le rendement quantique de conversion vaut donc :  $\Phi_{con} = \frac{n_A}{n_{ph}} = 0,72$ . Le processus est assez efficace.

39. Si tous les photons sont absorbés, on peut directement mesurer le rendement quantique de conversion. Si ça n'avait pas été le cas, il aurait été **difficile d'évaluer la perte** de photons et donc de remonter à  $\Phi_{con}$ .

40. Dans le protocole de la partie B1, on nous indique que chauffer le milieu réactionnel à 140-145 °C conduit exclusivement au composé *mer*, tandis que chauffer à 200 °C conduit au composé *fac*. En chauffant davantage, on **atteint plus rapidement l'état d'équilibre** car on augmente la probabilité de chocs entre les molécules. Puisque l'isomère *fac* (**A**) est plus stable

que l'isomère *mer*, on le forme donc majoritairement en élevant la température (**contrôle thermodynamique**). Pour ne pas avoir à chauffer à 200 °C, on peut réaliser la synthèse de l'isomère *mer* à 140-145 °C et **attendre un certain temps** pour que l'équilibre soit atteint, ou **irradier** l'isomère *mer* (**B**) par une source lumineuse de longueur d'onde  $\lambda_{irr}$  et de puissance  $P_0$  pendant 2 heures.

41. A température ambiante (298 K), on peut calculer les constantes de vitesse des processus radiatifs et non radiatifs pour l'isomère **A** :

$$k_{f,A} = \frac{\Phi_{em,A}}{\tau_A} = 0,21 \mu s^{-1} \quad (17)$$

donc :

$$k_{nr,A} = \frac{1}{\tau_A} - k_{f,A} = 0,32 \mu s^{-1} \quad (18)$$

De même pour l'isomère **B** :  $k_{f,B} = 0,24 \mu s^{-1}$  et  $k_{nr,B} = 6,4 \mu s^{-1}$ .

Pour l'isomère **A**, les processus radiatifs et non radiatifs ont le même poids. En revanche, pour l'isomère **B**, les **processus non radiatifs sont plus importants** car  $k_{nr,B} > k_{f,B}$ . Durant ces processus non radiatifs, **B** peut vibrer ou **s'isomériser** en **A**. On comprend ainsi pourquoi il est relativement rapide de former **A** à partir de **B** en l'irradiant.

#### B.4. Comportement électrochimique de $Ir(ppp)_3$

42. La notation  $Fc^+/Fc$  correspond au couple d'oxydoréduction **ferrocénium/ferrocène**. Cette référence interne est très utilisée en électrochimie car ces complexes sont **solubles dans un grand nombre de solvants organiques et dans l'eau** et ils forment un **couple rapide** donc leur potentiel mixte est très bien défini. A partir de la valeur de potentiel de demi-vague mesurée pour ce couple dans un solvant quelconque, on peut mesurer les potentiels de demi-vague des espèces en solution **par rapport à l'électrode standard à hydrogène**.
43. Le potentiel de demi-vague correspond au potentiel pour lequel les courants anodique et cathodique valent la **moitié de leur valeur limite**. On peut montrer que son expression est :

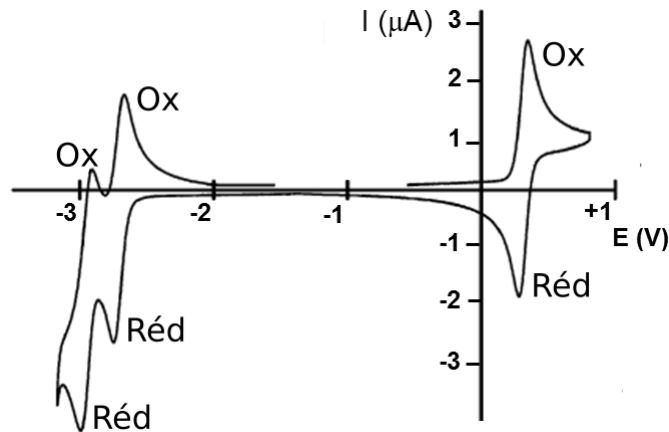
$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} \simeq E^\circ \quad (19)$$

La mesure du potentiel de demi-vague est donc intéressante pour obtenir une **valeur approchée du potentiel standard du couple**.

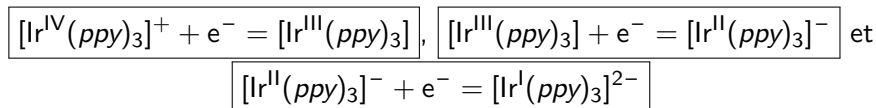
44. (f) En conventions européennes, le courant d'oxydation (Ox) est positif tandis que le courant de réduction (Réd) est négatif.
45. (f) Une réaction d'oxydoréduction est réversible si la différence entre les potentiels de pics anodique et cathodique est égale à  $\frac{0,059}{n}$  V, où  $n$  est le nombre d'électrons échangés.

Ici, il y a une coquille dans l'énoncé (ça se voit sur le voltampérogramme). Les différences de potentiel des trois vagues sont respectivement 0,059 V, 0,061 V et 0,062 V. Ils correspondent au critère si  $n = 1$ . On considère donc que toutes les réactions sont **réversibles**.

**Remarque** – En toute rigueur, il faut aussi que les courants de pics anodique et cathodique soient égaux en valeurs absolues. Ici, la figure est beaucoup modifiée par rapport à l'originale (réf 11), ce qui fait qu'on ne peut rien en dire.



46. Les réactions d'oxydoréduction que l'on peut envisager pour le complexe d'iridium font intervenir les couples  $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3]^+ / [\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3]$ ,  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3] / [\text{Ir}^{\text{II}}(\text{ppy})_3]^-$  et  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{ppy})_3]^- / [\text{Ir}^{\text{I}}(\text{ppy})_3]^{2-}$ . Les demi-équations associées sont :



47. (f) L'oxydation est la réaction de libération d'un ou plusieurs électron(s). Elle fait donc intervenir l'**orbitale haute occupée OF1**. A l'inverse, la réduction fait intervenir l'**orbitale basse vacante OF2**.

Pour le complexe  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , la première vague est la vague d'oxydation. Elle se fait à un potentiel de demi-vague  $E_{1/2,ox} = 0,31 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ . L'orbitale haute occupée de ce complexe a une énergie  $E_{OF1} = -5,4 \text{ eV}$ .

La deuxième vague est la vague de réduction du complexe.  $E_{1/2,red} = -2,70 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$  donc l'énergie de l'orbitale basse vacante est :  $E_{OF2} = -2,4 \text{ eV}$ .

48. Les calculs par DFT avaient donné  $E_{HO} = -4,85 \text{ eV}$  et  $E_{BV} = -1,21 \text{ eV}$ . Les valeurs obtenues par l'étude électrochimique sont **différentes mais pas incohérentes**. L'écart peut être de nouveau dû au fait que les calculs ont été menés en **phase gaz** tandis que l'expérience se fait dans un solvant. Ce peut aussi être dû aux différentes références utilisées (niveau du vide).

## C. Structure et fonctionnement d'une OLED

### C.1. Transport de charges

49. L'oxyde mixte d'indium et de titane peuvent se réduire, tandis que l'aluminium ou le calcium peuvent s'oxyder. On en déduit que le premier constitue l'**anode** et les seconds la **cathode**.
50. La mobilité requise pour un tel matériau s'exprime :

$$\mu_0 = \frac{8jd^3}{9\epsilon_0\epsilon_r V_0^2} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V/s} \quad (20)$$

51. L'ordre de grandeur de la mobilité correspond à ce qui est tabulé pour les **matériaux polymères organiques**. Le cahier des charges proposé est donc compatible avec un tel matériau.
52. La Figure 15B présente l'évolution de la densité de courant après un pulse de lumière. La densité de courant peut être assimilée à la vitesse des porteurs de charge générés car  $i = \frac{dq}{dt}$ . On peut

considérer que la répartition de vitesse des électrons est une gaussienne. Ainsi, la majorité des électrons auront tous la même vitesse, ce qui explique le plateau observé : le nombre d'électrons arrivant à l'électrode par unité de temps est alors constant. La décroissance du photocourant correspond aux électrons les moins rapides. Lorsque tous les électrons générés par l'illumination ont traversé le matériau conducteur, le courant s'annule.

53. (f) Si l'on considère que le temps  $\tau_T$  est court, on peut faire l'approximation que la vitesse moyenne du porteur de charge vaut  $\langle v \rangle = \frac{d}{\tau_T}$ .

En outre, puisque le champ électrique dérive du potentiel électrique, on peut écrire  $E_0 \simeq \frac{V_0}{d}$  pour une petite distance  $d$ .

Alors, la mobilité s'exprime :

$$\mu_0 \simeq \frac{d}{\tau_T} \times \frac{d}{V_0} = \frac{d^2}{\tau_T V_0} \quad (21)$$

54. Pour la couche mince de **m-MTDATA**,  $d = 400$  nm et  $V_0 = 4$  V. On mesure sur la Figure 15B  $\tau_T = 15$   $\mu$ s. On en déduit la valeur de la mobilité :  $\mu_0 = 3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/V/s.

Cet ordre de grandeur correspond à ce qui est tabulé pour les molécules organiques amorphes.

55. Le potentiel de demi-vague du **m-MTDATA** vaut :  $E_{1/2} = 0,06$  V vs AgNO<sub>3</sub>/Ag = 0,42 V vs ENH.

La couche mince est soumise à une tension  $V_0 = 4$  V, ce qui indique que la **forme oxydante est majoritaire** avant l'irradiation. Elle est susceptible de se **réduire**, et donc de **transporter des trous**.

56. (f) La figure 16 B représente la mobilité en fonction de l'inverse de la température en échelle logarithmique. Sachant que  $\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$ , on a :

$$\mu_0 = \mu_\infty \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) \Leftrightarrow \log(\mu_0) = \log(\mu_\infty) + \frac{1}{\ln(10)} \times \left(-\frac{\Delta}{k_B}\right) \times \frac{1}{T} \quad (22)$$

Le coefficient directeur des courbes de la figure 16 B vaut donc  $-\frac{\Delta}{k_B \ln(10)}$ . On peut ainsi déterminer les énergies d'activation des différents matériaux :

P3HT-1 :  $-\ln(10) \frac{\Delta_1}{k_B} = -1645$  K donc  $\Delta_1 = 5,227 \times 10^{-20}$  J = 0,3262 eV.

P3HT-2 :  $-\ln(10) \frac{\Delta_2}{k_B} = -1500$  K donc  $\Delta_2 = 4,766 \times 10^{-20}$  J = 0,2975 eV.

P3HT-3 :  $-\ln(10) \frac{\Delta_3}{k_B} = -1197$  K donc  $\Delta_3 = 3,804 \times 10^{-21}$  J = 0,2374 eV.

L'ordre de grandeur de ces énergies d'activation correspond aux **transitions vibrationnelles et rotationnelles**, ce qui est cohérent avec l'activation thermique.

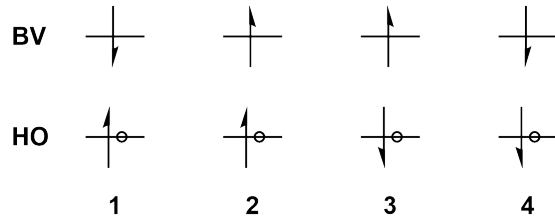
Le saut d'une molécule à l'autre, permettant le transport de charges, est facilité si les molécules sont **longues** car elles sont statistiquement plus en contact. Ainsi, puisque de 1 à 3 la masse molaire en nombre augmente, la longueur des chaînes augmente également. On comprend ainsi pourquoi **l'énergie d'activation diminue de P3HT-1 à P3HT-3**.

57. On peut considérer que pour les trois polymères, l'indice de polydispersité est **constant**. Ce paramètre ne peut donc être étudié pour comparer les valeurs de  $\Delta$ . Comme dit précédemment, lorsque la **masse molaire moyenne en nombre** du polymère augmente, l'énergie d'activation diminue. En outre, on remarque que la **mobilité**  $\mu_0$  augmente de 1 à 3, ce qui signifie que les mouvements d'électrons sont **facilités**, d'où une valeur plus basse de  $\Delta$ .

## C.2. Efficacité de recombinaison

58. Il y a quatre états excitoniques possibles :

Dans les quatre cas, la HO possède un électron et un trou, tandis que la BV possède un électron non apparié.



59. Le terme singulet correspond à la multiplicité de spin :  $2S + 1 = 1$ , où  $S = 0$ . Le terme triplet correspond à la multiplicité de spin :  $2S + 1 = 3$ , où  $S = 1$ . La fonction d'onde associée à l'état singulet est **antisymétrique** par rapport à l'inversion tandis que la fonction d'onde associée à l'état triplée est **symétrique**.

De manière évidente, les excitons 2 et 4 sont des états triplets et la fonction d'onde de spin associée est :

$$\chi_T^{(2)} = \alpha(1)\alpha(2) ; \chi_T^{(4)} = \beta(1)\beta(2) \quad (23)$$

Les états 1 et 3 ne sont ni symétrique, ni antisymétriques par l'échange. Les fonctions d'onde de spin associées sont donc une **combinaison linéaire** des deux :

$$\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (24)$$

$$\chi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) \quad (25)$$

### Cours sur la cohésion de la matière de Guillaume Ferlat, UPMC

60. (f) La phosphorescence est le processus d'émission lié à la **transition électronique d'un état triplet vers un état singulet**. Cette transition est interdite de spin. Une couche émettrice constituée de molécules phosphorescentes va donc favoriser ce phénomène et donc la recombinaison de l'exciton à l'état triplet. A l'inverse, la fluorescence est le processus d'émission lié à la **transition électronique d'un état singulet vers un état singulet**, autorisée de spin. Les couches de molécules fluorescentes favorisent donc les excitons singulets.
61. Dans le cas d'un système fluorescent, l'efficacité quantique externe s'exprime :

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_{opt} = \gamma \times \eta_r \times \Phi_{em} \times \frac{1}{2n^2} \quad (26)$$

La valeur maximale de l'EQE est telle que l'efficacité quantique interne est égale à 100 % ( $\gamma = 1$ ,  $\eta_r = 1$  et  $\Phi_{em} = 1$ ) :  $\eta_{ext,max} = 0,20$ .

### C.3. Niveau de Fermi et niveaux des orbitales frontières

62. Pour un métal, le niveau de Fermi correspond au **niveau de plus haute énergie peuplé à 0 K** dans un conducteur. Dans un semi-conducteur, il s'agit du niveau d'énergie à équidistance de la bande de valence et de la bande de conduction à **0 K**, soit au **milieu de la bande interdite**.

63. Ce niveau peut être assimilé au **potentiel chimique** pour un électron ou un trou à 0 K.
64. La spectroscopie UPS consiste à arracher les **électrons de valence** d'un matériau en l'éclairant par un **rayonnement ultra-violet**. On détecte l'**énergie cinétique des électrons arrachés**.
65. (f) Le théorème de Koopmans suppose que les orbitales du matériau sont "gelées", c'est-à-dire que leurs **niveaux d'énergie ne changent pas**, et qu'il n'y a **pas de réorganisation électronique** avant et après ionisation.
66. L'énergie de première ionisation, donnée par la spectroscopie UPS, est supérieure à l'affinité électronique, donnée par la spectroscopie IPES. D'après le théorème de Koopmans, le potentiel d'ionisation est l'opposé de l'énergie de l'orbitale haute occupée. On peut également considérer que l'affinité électronique est l'opposé de l'énergie de l'orbitale basse vacante. Ainsi,

$$\frac{PI = -E_{HO} = -(E_{UPS} + E_F) = 5,15 - (-0,65) \text{ eV} = 5,80 \text{ eV}}{AE = -E_{BV} = -(E_{IPES} + E_F) = 5,15 - 2,65 \text{ eV} = 2,50 \text{ eV}}$$

67. L'écart entre ces deux niveaux vaut, d'après le spectre UPS/IPES,  $\Delta\epsilon = 3,30 \text{ eV}$ .  
Sur la figure 7, on mesure une absorbance maximale à  $\lambda_{max} = 375 \text{ nm}$ . Cela correspond à une énergie  $\Delta E = 3,31 \text{ eV}$ .  
Les deux valeurs sont tout à fait **cohérentes**.
68. D'après la figure 18 B, le potentiel à l'anode s'exprime :

$$\Phi_a = -E_{HO} - \Phi_h \quad (27)$$

Le potentiel de la cathode s'exprime :

$$\Phi_c = -E_{BV} + \Phi_e \quad (28)$$

**Remarque** – L'utilisation des doubles flèches dans la Figure 16 B ne permet pas de rendre transparente la convention de signes du jury. Pour être cohérent avec la suite, il faut considérer que les potentiels sont positifs et que les énergies de la HO et de la BV sont définies par rapport au vide.

69. On sait que :

$$\Phi_{int} = \Phi_a - \Phi_c = -E_{HO} - \Phi_h - (-E_{BV} + \Phi_e) = \underline{E_g - \Phi_e - \Phi_h} \quad (29)$$

La tension minimale à appliquer correspond à la valeur maximale du potentiel interne, soit à  $\frac{E_g}{e}$ .

## D. Construction et performance d'une OLED à base de polyfluorène

70. (f) Les modes de vibration cités **ne font pas varier le moment dipolaire** de la molécule car ils sont symétriques par rapport à son centre d'inversion. Ils ne sont donc pas actifs en spectroscopie infrarouge. En revanche, ils **font varier la polarisabilité** car le volume de la molécule varie lors de la vibration d'élongation C-C. La spectroscopie Raman est bien pertinente pour étudier ce mode de vibration.

71. (f) L'oxydation des polymères entraîne l'augmentation du nombre d'onde de vibration de la liaison  $C_\alpha-C_\beta$ . D'après la loi de Hooke, la liaison est plus forte après l'oxydation et donc **plus courte**.

En revanche, pour le polymère **P3HT**, le nombre d'onde et donc la longueur de la liaison  $C_\alpha-C_\alpha'$  **varie peu** après oxydation. Dans le polymère **PEDOT**, le nombre d'onde diminue après oxydation. La liaison est donc **plus longue**.

72. Le nombre d'onde associé à la vibration d'élongation de la liaison  $C_\alpha-C_\beta$  est **supérieur** à celui de la liaison  $C_\alpha-C_\alpha'$ . La liaison  $C_\alpha-C_\beta$  est donc plus forte et probablement double vu l'ordre de grandeur du nombre d'onde. La structure **benzénique** est ainsi plus adaptée pour le polymère à l'état neutre.

73.  $V_{int}$  correspond à la valeur de  $V_{dc}$  qui annule  $\Delta\mathcal{T}/\mathcal{T}$ . Pour  $d = 0,9$  nm, on mesure  $V_{int} = 1,8$  V.

74. Par définition,

$$\Phi_{int} = \Phi_a - \Phi_c = eV_{int} \quad (30)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Phi_a = eV_{int} + \Phi_c = 1,8 + 4,1 \text{ eV} = 5,9 \text{ eV}} \quad (31)$$

| **Remarque** – En toute logique, on devrait avoir  $\Phi_a > \Phi_c$  donc  $\Phi_c = +4,1$  eV.

75. D'après la question 69,

$$\boxed{\Phi_h = E_g - \Phi_e - \Phi_{int} = E_{BV,c} - E_{HO,a} - \Phi_e - \Phi_{int} = 0 \text{ eV}} \quad (32)$$

| **Remarque** – De même, d'après ce qui précède,  $\Phi_e > 0$  donc  $\Phi_e = +0,9$  eV.

76. En l'absence de PEDOT : PSS, le potentiel d'injection des électrons vaut :

$$\Phi'_h = E_g - \Phi_e - \Phi_{int} = \underline{0,9 \text{ eV}} > \Phi_h \quad (33)$$

La présence du polymère PEDOT : PSS augmente le potentiel interne. La barrière d'injection des trous  $\Phi_h$  est alors **supprimée**, ce qui facilite leur production et **augmente l'efficacité** de l'OLED.

77. La figure 22 indique que pour une même tension appliquée la tension interne  $V_{int}$  **augmente avec l'épaisseur** de la couche de LiF. De plus, les couches d'épaisseur 7,2 nm et 11 nm ont des comportements **quasi identiques**. Une valeur élevée de  $V_{int}$  permet d'observer une luminance **sans appliquer une tension trop grande**.

Sur la figure 23, on voit qu'en-dessous de 7,2 nm la **tension seuil de luminance diminue** lorsque l'épaisseur de la couche augmente, ce qui est cohérent. En revanche, au delà de cette épaisseur, le comportement **n'est plus prévisible**.

La tension à appliquer pour observer une luminance significative est minimale pour une couche de LiF d'épaisseur 7,2 nm. Il s'agit donc de l'épaisseur optimale.

78. (f) D'après la figure 24, on s'attend à observer une couleur **vert citron** pour le couple  $x = 0,32$  et  $y = 0,60$ .

La figure 7 indique un maximum d'émission du PFBT, polymère utilisé dans le matériau OLED considéré, à 550 nm. Cela correspond à une transmission dans le **jaune**. On observe un **léger écart** avec le diagramme de chromaticité, certainement dû au fait qu'on compare les propriétés d'émission d'un matériau solide et d'une espèce en solution.