

aux symbioses endonucléaires d'amibes et d'algues unicellulaires avec des bactéries.

Au-delà des eucaryotes unicellulaires, on vient d'observer des bactéries endonucléaires dans des cellules animales, telles que des cellules d'insectes et de mollusques. Par exemple, l'équipe de Nicole Dubilier, de l'Institut Max Planck de biologie marine à Brême, en Allemagne, a découvert des bactéries dans le noyau de cellules de moules pêchées dans les grands fonds sous-marins de l'Atlantique (voir la figure 2b).

Deux bactéries ont même été observées dans le noyau de cellules humaines : *Rickettsia bellii* et une espèce voisine, *Rickettsia rickettsii*, l'agent de la fièvre des montagnes rocheuses, une maladie grave surtout diagnostiquée en Amérique. Transmise par une tique, cette dernière entraîne fièvre, maux de tête et douleurs musculaires suivis d'une éruption cutanée.

À ce jour, seules quelques espèces bactériennes sont connues pour envahir le noyau, mais il est probable que leur nombre ira croissant. Que font ces bactéries dans le noyau de cellules ? Le noyau étant riche en acides nucléiques, les constituants de l'ADN, qui sont aussi des nutriments essentiels à la vie bactérienne, il pourrait servir de garde-manger aux bactéries endonucléaires. Les bactéries pourraient aussi y être à l'abri des systèmes de surveillance et de dégradation de la cellule. Localisés dans le cytoplasme (le milieu intracellulaire), ces systèmes sont mis en jeu pour détruire tout corps étranger envahissant la cellule. Ces hypothèses restent à vérifier. Les biologistes y travaillent en étudiant les mécanismes d'invasion du noyau par ces microbes et les conséquences de ces intrusions sur le génome et le fonctionnement des gènes.

Une empreinte à long terme ?

L'ensemble des travaux présentés ici permet de mieux comprendre le pouvoir pathogène des bactéries virulentes et d'envisager de nouvelles approches thérapeutiques et biotechnologiques. Comme nous l'avons mentionné, les protéines TAL sont des outils de recherche en plein développement, qui ont déjà été utilisés pour modifier des génomes variés dans le cadre de la recherche biomédicale. Des TAL couplées à une nucléase, une enzyme agissant comme des ciseaux sur l'ADN, ouvrent la pers-

pective de corriger des gènes défectueux dans des cellules souches ou des cellules immunitaires, en ciblant précisément un gène et en l'excisant. Les TAL sont par ailleurs utilisées en agronomie pour insérer des gènes d'intérêt biotechnologique dans des plantes.

Les nucléomodulines sont aussi des outils intéressants pour comprendre le fonctionnement des gènes. Par exemple, c'est en étudiant la nucléomoduline LntA de *Listeria* que nous avons découvert BAHDI. Cette protéine nucléaire régule des gènes de l'immunité impliqués dans les infections bactériennes et nous étudions actuellement son rôle sur l'expression d'autres gènes. L'étude des gènes cibles des enzymes nucléaires sécrétées par *Chlamydia*, *Legionella* et *Shigella* pourrait aussi mettre au jour de nouveaux facteurs impliqués dans les maladies infectieuses.

En même temps, ces recherches soulèvent de nombreuses questions. En reprogrammant l'ordinateur cellulaire qu'est le noyau et en altérant par divers mécanismes les informations génétiques et épigénétiques des cellules de l'organisme, les attaques nucléaires bactériennes ont-elles des effets collatéraux à long terme sur l'organisme infecté ? Induisent-elles une mémoire permanente de l'infection, même après une guérison apparente, tel le système immunitaire ? Et si oui, quel en est l'impact ? Est-ce bénéfique, en stimulant des défenses de l'organisme ? Ou bien est-ce néfaste, en contribuant au développement de maladies complexes, telles que les cancers, les maladies auto-immunes, métaboliques ou neurodégénératives ?

Des observations très récentes vont encore plus loin dans le questionnement sur cet effet potentiel à long terme des bactéries. Des biologistes viennent de montrer que le bacille de la lèpre est capable de reprogrammer des cellules du système nerveux périphérique, les cellules de Schwann, en cellules souches. D'autres ont identifié la présence d'ADN bactérien dans le génome de cellules humaines cancéreuses, suggérant que le transfert d'ADN observé chez les plantes entre *Agrobacterium* et les cellules végétales serait aussi possible chez l'homme entre des bactéries de la flore intestinale et le génome humain. Les nucléomodulines laisseraient-elles chez l'homme une empreinte à long terme à la fois sur le génome et sur l'épigénome ? ■

■ LES AUTEURS



Hélène BIERNE est directrice de recherche à l'Institut national de la recherche agronomique (INRA, Micalis-AgroParisTech), à Jouy-en-Josas.

Pascale COSSART est professeur à l'Institut Pasteur, à Paris. Elle y dirige l'Unité des interactions bactéries-cellules.

■ BIBLIOGRAPHIE

T. Masaki *et al.*, Reprogramming adult Schwann cells to stem cell-like cells by leprosy bacilli promotes dissemination of infection, *Cell*, vol. 152, pp. 51-67, 2013.

H. BIERNE et P. COSSART, When bacteria target the nucleus: the emerging family of nucleomodulins, *Cell Microbiol.*, vol. 14, pp. 622-633, 2012.

A. Lebreton *et al.*, Les multiples stratégies de *Listeria*, *Pour la Science*, n° 412, pp. 42-49, 2012.

J. Boch *et al.*, Breaking the code of DNA binding specificity of TAL-type III effectors, *Science*, vol. 326, 1509-1512, 2009.

F. U. Zielinski *et al.*, Widespread occurrence of an intranuclear bacterial parasite in vent and seep bathymodiolin mussels, *Environ Microbiol.*, vol. 11, pp. 1150-1167, 2009.

Roger Mortimer

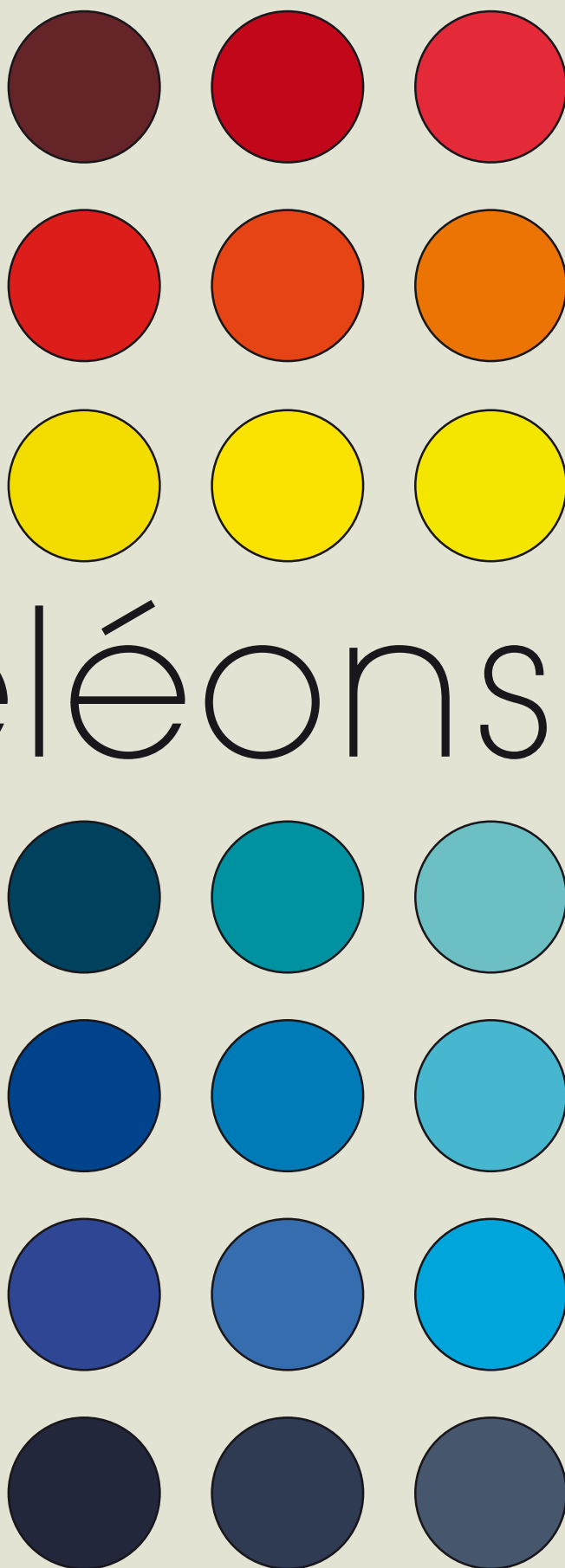
Les matériaux dits électrochromes peuvent changer de couleur sous l'effet d'un courant électrique. On les utilise notamment pour réaliser des vitrages qui s'opacifient à volonté.

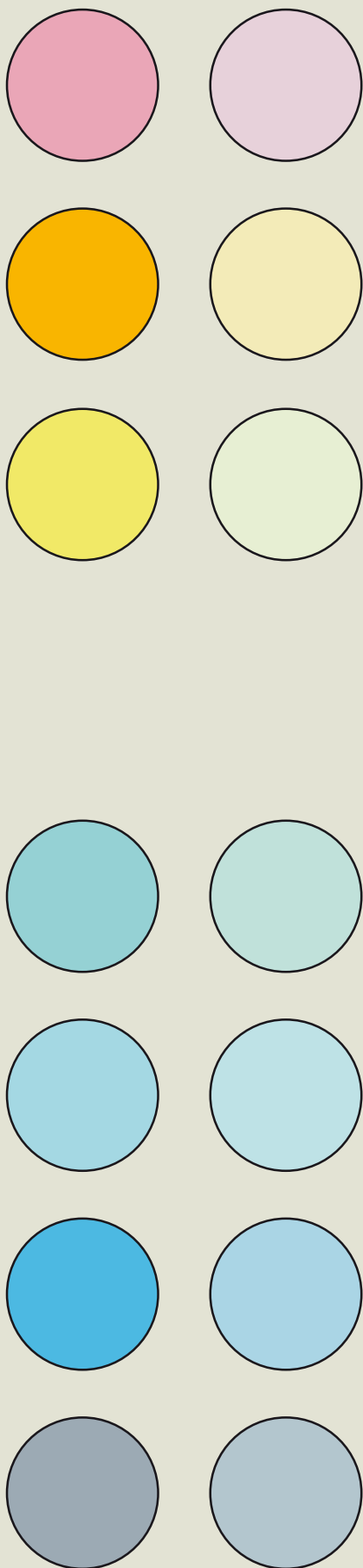
Des matériaux caméléons

En plein été, lorsque le Soleil brille à travers une baie vitrée, la lumière peut éblouir et la température de la pièce augmente rapidement. Une solution est de fermer les volets ou de tirer les rideaux. Mais il existe des solutions plus commodes. En effet, de nouvelles générations de fenêtres « intelligentes » peuvent se teinter sur demande et bloquer le passage de la lumière. Autre situation : ce matin, vous étiez d'humeur à porter une chemise blanche, mais au cours de la journée l'envie vous vient de porter plutôt du vert, du rouge, du bleu ou du jaune. Pourquoi ne pas simplement changer la couleur de la chemise que vous portez ? Cela sera bientôt possible !

Ces deux exemples illustrent les diverses possibilités offertes par des matériaux dits électrochromes, qui changent de couleur lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique. Ce phénomène est connu depuis le début du XIX^e siècle. Au cours du XX^e siècle, les chimistes ont étendu la gamme des matériaux électrochromes (*voir les*

1. CETTE PALETTE DE COULEURS est un échantillon des teintes que prennent certains dispositifs électrochromes. En appliquant un courant électrique, un tel matériau peut changer de couleur ou devenir transparent. La concentration des molécules actives permet de moduler l'intensité de la couleur.





encadrés pages 56 et 57) et ils proposent maintenant des palettes étendues de couleurs (voir la figure 1). De nombreux prototypes d'appareils électrochromes ont été conçus et les idées d'applications des matériaux électrochromes se sont multipliées.

Le principe de fonctionnement des matériaux électrochromes, terme introduit en 1961 dans un contexte un peu différent par John Platt, de l'Université de Chicago, repose sur des réactions chimiques simples d'échange d'électrons (voir la figure 2). Lorsqu'on leur applique une faible tension électrique (en général de l'ordre de un volt), les matériaux électrochromes voient leur couleur changer, s'estomper ou s'intensifier. La circulation des charges électriques déclenche dans ces matériaux une réaction de réduction (gain d'électrons) ou d'oxydation (perte d'électrons). Les propriétés optiques des molécules ayant réagi sont modifiées. Les longueurs d'onde lumineuses qu'elles sont susceptibles d'absorber diffèrent alors. Si ces longueurs d'onde appartiennent au spectre visible, la couleur du matériau change.

Certains dispositifs électrochromes existent déjà dans le commerce. On peut citer des rétroviseurs qui équipent des millions de voitures et qui s'assombrissent automatiquement pour éliminer l'éblouissement. Dans certains avions, des hublots « intelligents » s'obscurcissent à volonté pour réduire la luminosité dans la cabine. Et l'on propose par ailleurs des écrans d'affichage multicolore, des lunettes de protection, des matériaux de camouflage et des tissus que l'on pourrait qualifier de caméléons.

Ces matériaux sont aussi potentiellement intéressants pour les économies d'énergie. La consommation énergétique d'un bâtiment diminuerait grâce à un revêtement de toit électrochrome, sombre en hiver (pour mieux absorber l'énergie solaire) et clair en été, ou grâce à des vitrages électrochromes qui s'opacifieraient pour bloquer la lumière du soleil aux heures les plus chaudes de la journée.

Et toujours en matière d'économies d'énergie, l'un des avantages des dispositifs électrochromes est leur faible consommation électrique. En effet, un courant électrique est nécessaire pour créer la transition d'un état d'oxydation du matériau à un autre, mais le nouvel état se maintient avec peu ou pas d'énergie, par « effet de mémoire ». La couleur reste même quand on coupe le courant.

Le phénomène de changement de couleur de ces matériaux est connu depuis le début du XIX^e siècle. En 1815, le Suédois Jöns Jacob Berzelius rapportait que l'oxyde de tungstène (WO₃) pur, de couleur jaune pâle, devient bleu profond s'il subit une réaction de réduction. Aujourd'hui encore,

l'oxyde de tungstène reste l'un des matériaux électrochromes les plus étudiés.

Au XX^e siècle, de nombreux dispositifs et applications électrochromes ont été développés. Citons quelques exemples. En 1929, un brevet a été déposé pour un appareil qui procède à l'oxydation d'ions iodure (I⁻) pour produire de l'iode moléculaire (I₂). Ce dernier réagit ensuite avec un précurseur de colorant par oxydation chimique pour produire une couleur intense.

En 1942, un système d'impression électrochrome (du « papier à écrire électrolytique ») a été breveté. Le papier est imprégné de particules d'oxyde de tungstène ou d'oxyde de molybdène (MoO₃). Une électrode joue le rôle d'un

stylet, qui réduit l'oxyde de tungstène au contact du papier et laisse une image bleu-gris. En 1953, Thaddeus Kraus de la Société Balzers AG, au Liechtenstein, a proposé d'utiliser la décoloration réversible de l'oxyde de tungstène pour réaliser des écrans d'affichage.

La première entreprise à vouloir exploiter commercialement un produit électrochrome a été la Société Philips ; elle s'y est intéressée au début des années 1960, et le premier brevet a été déposé en 1973. Le prototype d'un dispositif d'affichage

L'ESSENTIEL

■ Les matériaux dits électrochromes changent de couleur lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique.

■ Leurs molécules subissent des réactions d'oxydoréduction qui modifient les longueurs d'onde lumineuses absorbées par le matériau.

■ Les matériaux électrochromes étant très variés, les possibilités d'utilisation sont multiples.

■ Des fenêtres d'opacité réglable, des miroirs anti-éblouissement, des textiles aux couleurs changeantes en sont des exemples.

BLEU DE PRUSSE ET CYANOMÉTALLATES

Le bleu de Prusse est un pigment synthétique découvert au début du XVIII^e siècle. Il colore de nombreux produits : peintures (telle l'estampe japonaise *La Grande Vague de Kanagawa* du peintre Hokusai (1760-1849), ci-dessous), laques, encres d'impression, matières plastiques, etc. Le bleu de Prusse est aussi un matériau électrochrome. Cette propriété est liée à sa structure. Sa formule moléculaire brute est $C_{18}Fe_7N_{18}$. Ce pigment est un composé à valence mixte, car les atomes métalliques de fer ont deux états d'oxydation possibles, notés Fe^{III} et Fe^{II} (le chiffre romain indique le degré d'oxydation). Le fer Fe^{II} est entouré de six ligands, des radicaux CN. L'échange d'électrons entre atomes Fe^{III} et Fe^{II} au sein d'une même molécule est responsable de la couleur bleue intense. L'oxydation du pigment produit une couleur vert-jaune tandis que sa réduction le rend transparent. En remplaçant le fer par un autre métal, on obtient d'autres cyanométallates, qui peuvent aussi être électrochromes.



Bibliothèque nationale de France

COMPLEXES MÉTALLIQUES

Les complexes métalliques sont des composés électrochromes possédant un ion métallique associé à des molécules organiques, par exemple une variante de bipyridine (une molécule organique composée de deux cycles carbonés ; sur chaque cycle, un atome de carbone est remplacé par un atome d'azote). Le métal a un état d'oxydation II ; ce peut être le fer, le ruthénium ou l'osmium, et les complexes métalliques résultants sont respectivement de couleur rouge, orange et verte.

Une grande classe de pigments industriels, les phtalocyanines (un exemple vert foncé ci-dessous), a aussi été étudiée pour son potentiel électrochrome. Ces pigments ont une structure qui ressemble à un trèfle à quatre feuilles, chacune constituée de cycles de carbone. Les « feuilles » sont reliées par des composés azotés. Le centre de la molécule est occupé par un métal de transition ; on parle de complexe métallophtalocyanine. Un de ces métaux, le lutécium, forme le complexe bisphtalocyanine de lutécium (lutécium bis), et l'on a découvert que les couches minces de ce matériau sont polyélectrochromes : les couches sont vert vif quand

elles sont déposées, puis elles s'oxydent en passant par une forme jaune-terre de Sienne, puis rouge. Par réduction, l'état vert peut se muer dans un premier temps en bleu, puis en bleu-violet.

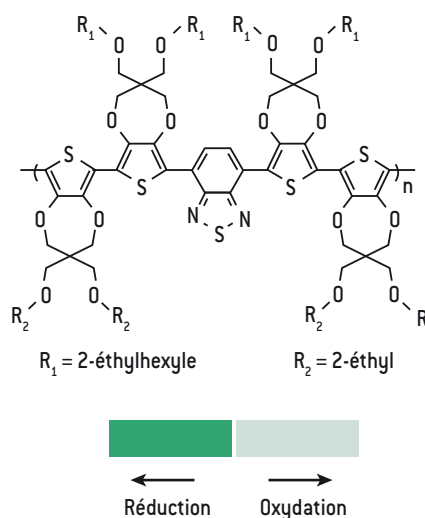


POLYMÈRES CONJUGUÉS CONDUCTEURS

On dit de molécules qu'elles sont conjuguées lorsque des liaisons simples alternent avec des liaisons doubles, et que les orbitales – les zones de l'espace où sont présents les électrons – de leurs atomes se recouvrent de sorte que les électrons délocalisés se déplacent librement dans toute la molécule. Ces polymères peuvent être des conducteurs électriques. Certaines de ces molécules contiennent des cycles de carbone où les électrons sont aussi délocalisés. On trouve par exemple des polymères contenant des thiophènes, des pyrroles, des furanes (contenant des cycles de cinq atomes de carbone avec, respectivement, un atome de soufre, d'azote ou d'oxygène remplaçant un atome de carbone) ou des cycles à six carbones avec diverses substitutions.

Beaucoup de ces matériaux sont électrochromes en couches minces. Dans l'état oxydé conducteur, les polymères conjugués ont une charge électrique positive grâce à la présence de dopants (des ions négatifs). La charge électrique est délocalisée le long de la molécule. Une réaction de réduction (processus électrochimique par addition de cations ou élimination d'anions) neutralise le polymère. On obtient la forme isolante, électriquement neutre et non dopée de la molécule.

La largeur de la bande interdite définit les propriétés électrochromes du polymère. Elle correspond à la différence d'énergie entre la plus haute bande d'énergie occupée par des électrons (la bande de valence) et la bande la plus basse non occupée (la bande de conduction). En effet, un électron passe de la couche de valence à la couche de conduction par absorption de l'énergie d'un photon. Pour un polymère non dopé, si la largeur de la bande interdite correspond à une énergie de l'ordre de trois électronvolts (correspondant à une longueur d'onde de 400 nanomètres), le matériau est incolore et transparent, lorsqu'il est disposé en couches minces. Si le matériau est dopé, il apparaît des niveaux autorisés dans la bande interdite et la transition de la couche de valence à ces niveaux intermédiaires correspond à des longueurs d'onde visibles. Le matériau devient coloré. Pour une bande interdite correspondant à 650-730 nanomètres de longueurs d'onde, le matériau est absorbant dans sa forme non dopée. Après dopage, l'absorption est relativement faible dans le domaine visible et importante dans l'infrarouge proche. Selon la largeur de bande interdite des matériaux choisis et leur dopage, les couleurs obtenues sont différentes (ci-dessous un polymère conjugué créé par l'équipe de John Reynolds et qui est vert dans son état réduit).



OXYDES MÉTALLIQUES

L'oxyde de tungstène appartient à la famille des oxydes de métaux dits de transition (des métaux situés au centre du tableau périodique des éléments). Quand ces oxydes métalliques sont préparés en couches minces, ils peuvent être électrochimiquement commutés (de façon réversible) entre des états pratiquement incolores et des états très colorés. Dans la plupart des cas, la présence de l'oxyde de métal réduit (après un gain d'électrons) produit un état coloré; cet état résulte d'une absorption optique intense dans la région visible du spectre, due au transfert d'électrons entre atomes métalliques ayant des niveaux d'oxydation différents. Ce mécanisme est le même que celui qui confère aux saphirs leur bleu profond.

Dans le cas de l'oxyde de tungstène (WO_3), l'état d'oxydation maximale est six, ce qui signifie que six électrons ont été enlevés, et est noté W^{VI} . Dans cet état, WO_3 est jaune pâle (voir ci-contre), sa bande d'absorption électronique se situant dans l'ultraviolet. La réduction électrochimique crée des sites W^{V} . En absorbant l'énergie des photons, les électrons peuvent migrer entre deux atomes de tungstène ayant des états d'oxydation différents. L'énergie nécessaire correspond à des longueurs d'onde appartenant au domaine visible, ce qui confère une couleur à l'oxyde de tungstène.

Si la fraction de tungstène W^{V} est faible, les couches de WO_3 sont d'un bleu profond. Si la fraction de tungstène réduit est grande, il se forme une couleur métallique rouge ou dorée irréversible.

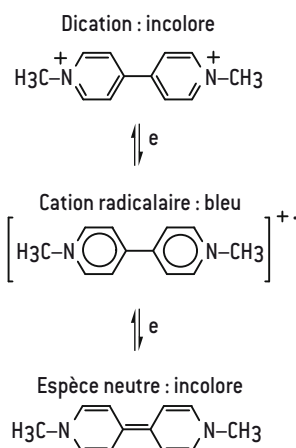


VIOLÉGÈNES

Les violégènes sont des sels d'un composé nommé 4,4'-bipyridine, formé de deux cycles d'atomes de carbone où, dans chaque cycle, l'un d'eux est remplacé par un atome d'azote, situé en quatrième position (en comptant à partir de la liaison entre les cycles). Ils sont faciles à synthétiser et leur manipulation est relativement aisée. Cela a permis de bien étudier leurs propriétés électrochromes. Le dérivé le plus simple est le méthylviolégène, et sa formule est $\text{N,N}'$ -diméthyl-4,4'-bipyridylium (les groupes méthyles CH_3 sont fixés sur les atomes d'azote, voir ci-dessous). Il a trois états d'oxydoréduction : celui où les deux atomes d'azote sont chargés positivement (dication), celui où un électron est ajouté, celui où deux électrons sont ajoutés. Le dication est incolore. Sa réduction forme un cation radicalaire, la molécule n'ayant plus qu'une seule charge positive et un électron non lié – ou radical. En principe, une molécule possédant un radical est très réactive. Or dans ce composé organique, le radical est délocalisé sur toute la molécule et les atomes d'azote portent en commun une partie de la charge. Ces phénomènes stabilisent la molécule.

Les cations radicalaires des violégènes ont des couleurs très vives; ils absorbent fortement la lumière pour une longueur d'onde donnée en raison du transfert de charge entre les atomes d'azote. Par un choix judicieux des substituants azotés dans les violégènes, afin d'obtenir les bons niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, on peut en principe choisir la couleur du cation radicalaire. Par exemple, les groupes alkyles – méthyle (CH_3), éthyle (C_2H_5), propyle (C_3H_7), etc. – donnent une couleur bleu-violet, mais l'utilisation d'un groupe cyanophényle (un carbone lié à un azote par une liaison triple, et lié à un anneau carboné) donne un vert intense.

En revanche, une seconde réduction des violégènes donne une molécule de charge neutre. La couleur a une intensité faible, parce qu'il n'y aura pas de transfert de charge ou de transition interne d'énergie accessible pour des électrons correspondant à des longueurs d'onde visibles.



utilisait un violégène, l'heptyl-violégène, un composé organique aqueux et électrochrome.

Mais personne n'avait prêté attention à ces projets.

Vers des dispositifs modernes

La plupart des spécialistes du domaine attribuent à Satyen Deb, alors à l'*American Cyanamid Company* de Stamford, dans le Connecticut, les premières propositions concrètes de dispositif électrochrome. En 1969, en appliquant un champ électrique de 1000 volts par centimètre, S. Deb a modifié la couleur d'une couche mince d'oxyde de tungstène déposée, sous vide, sur du quartz.

Quatre ans plus tard, S. Deb concevait un dispositif électrochrome dont la couche d'oxyde de tungstène était plongée dans un électrolyte contenant des ions. Il esquissait ainsi le principe de fabrication des dispositifs électrochromes modernes.

Dans les années 1970, l'intérêt pour les systèmes électrochromes ne s'est plus limité à ceux constitués d'oxyde de tungstène. À partir de 1978, à la suite d'un rapport de l'Américain Vernon Neff sur la préparation en couches minces du bleu de Prusse – un pigment artificiel – et sur ses changements de couleur par commutation électrochimique, ce pigment et la classe des cyanométallates à laquelle il appartient ont été activement étudiés.

Depuis la fin des années 1970, les matériaux organiques électrochromes ont attiré l'attention des chercheurs. Il s'agissait en particulier des polymères conducteurs conjugués, longues chaînes carbonées qui alternent des liaisons simples et des liaisons doubles. En 1979, l'équipe de Bryan Street travaillant à IBM, à San José, a ainsi découvert les propriétés électrochromes du polypyrrole synthétisé en couches minces. À partir des années 1980, John Reynolds, qui est aujourd'hui à l'Institut de technologie de Géorgie, et ses collègues ont étudié de façon systématique la structure et les propriétés de polymères conjugués contenant des cycles de thiophène ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). Ils ont créé un ensemble de molécules solubles offrant une gamme étendue de couleurs possibles. Ces travaux ont ouvert la voie à la conception d'afficheurs électroniques organiques de faible coût et d'autres applications, par exemple dans le domaine des fenêtres teintées.

Ainsi, depuis une trentaine d'années, la gamme des matériaux électrochromes s'est considérablement élargie. Les industriels peuvent aujourd'hui sélectionner les composés les plus adaptés pour leurs dispositifs en fonction de l'utilisation envisagée et de différents critères : le choix de couleurs, le type de support (vitre, écran d'affichage, textile), etc.

Comment les dispositifs électrochromes sont-ils mis en œuvre ? Leurs composants sont des couches successives qu'il faut assembler de façon à obtenir des cellules électrochimiques réversibles et réutilisables. Un tel dispositif, dans sa version la plus simple, se compose de deux électrodes séparées par un électrolyte sous forme de liquide, de gel ou de solide contenant des ions mobiles ; la substance électrochrome est mise en solution dans l'électrolyte ou placée sous forme de film solide entre l'une des électrodes et l'électrolyte (voir la figure 2). Le changement de couleur se produit en inversant la polarité et en modulant la tension appliquée aux électrodes. Suivant le sens du courant, le film électrochrome s'enrichit ou s'appauvrit en électrons, et les réactions d'oxydoréduction qui s'ensuivent

modifient ses propriétés optiques (sur l'une des deux électrodes, des réactions d'oxydation ont lieu, tandis que l'autre subit des réactions de réduction).

Absorber et transmettre ou réfléchir la lumière

Les dispositifs électrochromes se répartissent en deux familles. Les uns fonctionnent en transmettant la lumière, les autres en la réfléchissant.

Dans le premier mode, la lumière traverse le dispositif (par exemple des lunettes ou des fenêtres intelligentes), dont les deux électrodes sont transparentes. Sur l'électrode dite primaire, une partie de la lumière est absorbée par le matériau électrochrome, ce qui modifie la couleur ou atténue l'intensité lumineuse. La réaction d'oxydoréduction sur l'autre électrode (secondaire) est choisie de façon à ce qu'il n'y ait pas de changement perceptible de couleur. Une autre possibilité est d'utiliser un matériau électrochrome dont le changement de couleur va s'ajouter à celui de l'électrode électrochrome primaire, renforçant ainsi la coloration. Par exemple, une couche mince de bleu de Prusse (qui passe de l'incolore au bleu par oxydation) peut être complétée, à l'autre électrode, par une couche d'oxyde de tungstène (qui change de l'incolore au bleu par réduction).

Dans les dispositifs fonctionnant par réflexion, tels les écrans d'affichage et les miroirs anti-éblouissement, on place un métal poli (ou un revêtement réfléchissant) derrière ou à la place de la seconde électrode. Comme dans les dispositifs à transmission, une partie de la lumière est absorbée, soit pour en réduire l'intensité, soit pour supprimer certaines longueurs d'onde et ainsi obtenir la couleur désirée.

Dans les deux types de dispositifs, à transmission ou à réflexion, les électrodes doivent être transparentes et, bien entendu, conductrices. Le matériau utilisé est souvent un oxyde conducteur transparent tel que l'oxyde d'indium, dopé avec de l'étain, du fluor ou de l'antimoine. Les couches correspondant aux électrodes sont déposées sur du verre ou sur du PET (polytéréphtalate d'éthylène), un polymère flexible.

Enfin, la couche d'électrolyte séparant les deux électrodes doit permettre la circulation d'ions, mais pas celle d'électrons.

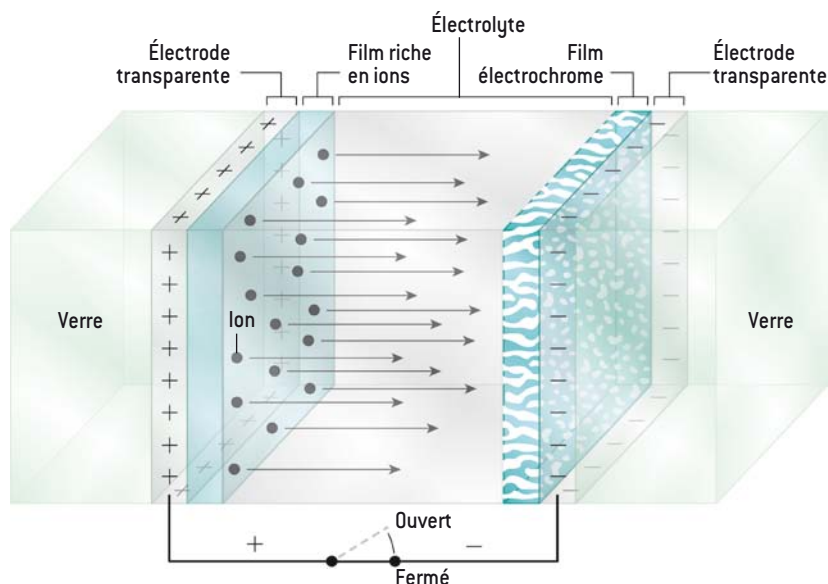
L'AUTEUR



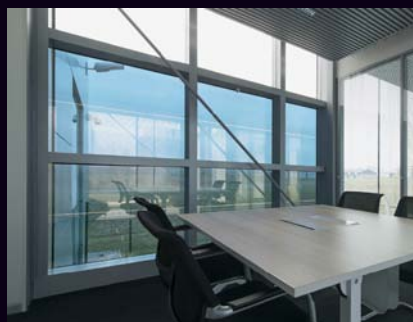
Roger MORTIMER est professeur de physico-chimie à l'Université de Loughborough, au Royaume-Uni.

Il est spécialiste de nouveaux matériaux pour électrodes, présentant en particulier des propriétés électrochromes.

Article publié avec l'aimable autorisation de la revue *American Scientist*.



2. UN DISPOSITIF ÉLECTROCHROME est constitué d'une superposition de couches. Dans le cas présent, le dispositif fonctionne en mode absorbant avec transmission de la lumière et utilise un matériau électrochrome solide. Deux couches de verre sont recouvertes de conducteurs transparents qui constituent les électrodes. Le film électrochrome est déposé sur une électrode et un substrat riche en ions est accolé à l'autre électrode. Un électrolyte, matériau permettant la circulation des ions, sépare les électrodes. Quand une tension est appliquée, le matériau électrochrome subit une réaction d'oxydation ou de réduction selon le sens du courant. Le transfert d'ions (points noirs) assure l'équilibre des charges électriques.



3. CETTE FENÊTRE CONTIENT DES MATÉRIAUX ÉLECTROCHROMES (ici des composés inorganiques). Elle peut être commutée d'un état incolore à un état bleu foncé. Le choix de la tension appliquée permet de moduler le degré d'assombrissement ou de revenir à l'état clair, le système étant réversible.

Cela permet de conserver les électrons sur l'une des deux électrodes et de maintenir la coloration même quand le champ électrique est éteint. Sinon, les électrons quitteraient l'électrode (on aurait un « courant de fuite ») et le système reviendrait à l'état non coloré.

Il faut en outre que l'électrolyte soit transparent dans la plage de longueurs d'onde utilisée, qu'il ne subisse pas lui-même des réactions d'oxydoréduction, et qu'il ait une faible volatilité.

Des fenêtres qui s'opacifient

Les Sociétés *Gesimat* en Allemagne ou *Saint-Gobain* en France et sa filiale *SAGE Electrochromics* utilisent cette structure pour fabriquer des fenêtres intelligentes (voir la figure 3). Les matériaux électrochromes utilisés par *Sage Electrochromics* sont inorganiques (voir l'encadré page 61). Dans les fenêtres de *Gesimat*, les couches électrochromes sont à l'état solide et faites d'oxyde de tungstène et de bleu de Prusse. L'électrolyte est du polyvinyle de butyral, une résine conductrice d'ions et couramment utilisée pour l'assemblage de couches de verre, dans la fabrication de verre feuilleté. Comme nous l'avons vu, avec l'oxyde de tungstène et le bleu de Prusse, on a un mécanisme de colorations complémentaires. Quand l'électrode recouverte de bleu de Prusse est l'anode (par où le courant arrive dans la cellule), et que l'électrode recouverte d'oxyde de tungstène est la cathode (par où le courant sort), les deux matériaux sont dans leur état bleu. En inversant la polarité, les deux électrodes se décolorent.

Gesimat a récemment lancé une chaîne de fabrication pilote pour produire du verre feuilleté électrochrome dans des dimensions allant jusqu'à 2,4 mètres de haut par 1 mètre de large. La difficulté est d'alimenter toute la surface avec un courant uniforme.

Une autre application est représentée par les rétroviseurs à atténuation automatique NVS (*Night Vision Safety*) de la Société *Gentex*, qui ont été un succès commercial. Ils s'obscurissent pour supprimer les effets d'éblouissement (voir la figure 4). Dans ces dispositifs, une surface de verre recouverte d'oxyde d'indium dopé à l'étain (le côté conducteur étant tourné vers l'intérieur) et une surface métallique réfléchissante, séparées d'une fraction de millimètre, forment les deux électrodes de la cellule. Le mince espace entre les électrodes est rempli d'un gel contenant deux matériaux électrochromes, sans électrolyte supplémentaire. La composition exacte du miroir est protégée par des brevets, mais on peut supposer que les deux espèces chimiques électroactives sont un colorant de viologène à la cathode, et, à l'anode, un colorant thiazinique à charge négative ou une espèce de phénylènediamine (ingrédient courant des colorants capillaires).

Une fois le miroir allumé, les espèces ioniques migrent vers leurs électrodes respectives, et une couleur bleu-vert intense (combinaison des deux états colorés des matériaux électrochromes) est produite. L'éblouissement est ainsi réduit à la fois par une diminution de l'intensité lumineuse et par l'absorption de certaines longueurs d'onde.

La migration des ions a lieu parce qu'il n'y a pas d'électrolyte support inerte supplémentaire. Les réactions d'oxydoréduction aux deux électrodes produisent des composés électriquement neutres. Ces molécules ne sont plus soumises au champ électrique et diffusent depuis les électrodes pour se retrouver dans la solution intermédiaire. Une réaction entre les deux espèces régénère les composés initiaux, incolores et chargés. Ce type de dispositif électrochrome cyclique nécessite donc un faible courant continu pour reconstituer les espèces colorées électroactives perdues. Ce système assure



LA GÉNÉRALISATION DES FENÊTRES intelligentes permettrait de faire des économies d'énergie notables.



que le miroir est décoloré quand il est hors tension : il n'y a pas besoin d'inverser la polarité électrique pour décolorer le miroir. Pour cette raison, on parle de miroir auto-effaçant. Ce choix technique obéit à la réglementation américaine, qui exige que le « mode de défaillance », correspondant à une coupure du courant, soit l'état clair.

En association avec la Société *PPG Aerospace*, *Gentex* a désormais étendu sa gamme de produits à des hublots interactifs destinés à l'aéronautique. Conçus pour remplacer les stores classiques à tirette, ces hublots à luminosité modulable offrent aux équipages et passagers des compagnies aériennes un meilleur contrôle de leur confort. Commercialisés

par PPG Aerospace, les premiers hublots électrochromes passent d'un état clair à un état extrêmement sombre, ou à un état intermédiaire, simplement en effleurant un bouton. Ces hublots intelligents ont fait leur apparition en 2011 sur des avions de ligne (Boeing 787, ou Dreamliner) ainsi que sur des avions d'affaires (Hawker Beechcraft King Air 350i).

De nombreuses études portent sur le développement de fenêtres électrochromes. L'objectif des industriels est de proposer à une vaste clientèle des fenêtres intelligentes permettant de régler la luminosité (et la température) dans les bâtiments pour un coût modéré. Ces dispositifs autoriseraient des économies d'énergie notables en limitant le recours aux systèmes d'air conditionné, tout en améliorant le confort des bureaux.

L'une des difficultés est d'obtenir une bonne transparence des fenêtres dans leur état non coloré. Ainsi, Kuan-Jiuh Lin et ses collègues, de l'Université Chung Hsing à Taïwan, ont développé un moyen de faire croître des nanofils d'oxyde de titane sur du verre de façon à obtenir un indice de réfraction plus faible, ce qui limite les réflexions.

Comme nous l'avons évoqué, les premiers systèmes électrochromes visaient surtout les dispositifs d'affichage, mais ces travaux ont perdu de leur intérêt avec l'arrivée sur le marché (et la rapide domination) des écrans à cristaux liquides. Il est peu probable que les systèmes électrochromes aient un avenir dans la fabrication des téléviseurs à grand écran, mais ils pourraient être intéressants pour réaliser des écrans en couleurs à faible coût, dans



4. DE NOMBREUSES AUTOMOBILES sont équipées des rétroviseurs anti-éblouissement NVS (Night Vision Safety) de Gentex. Quand ils sont activés (*en bas*), les colorants électrochromes produisent une couleur bleu-vert. L'éblouissement est réduit via l'élimination d'une partie de l'intensité lumineuse et l'absorption de certaines longueurs d'onde.

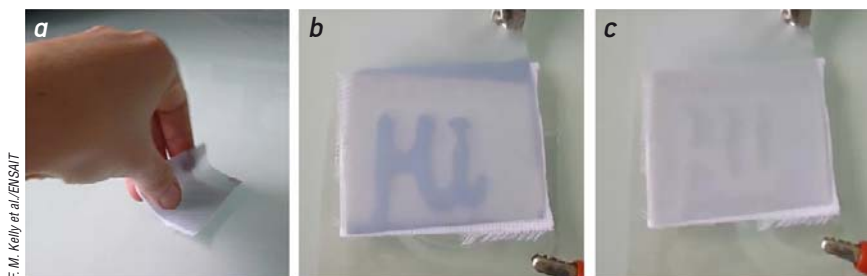
des applications telles que le papier électronique, les panneaux signalétiques et les étiquettes de prix réutilisables.

En mettant à contribution toute sa gamme de couleurs des polymères électrochromes solubles, l'équipe de J. Reynolds a montré comment créer rapidement des prototypes de dispositifs électrochromes en utilisant des aéroglyphes et des imprimantes à jet d'encre. En pulvérisant les solutions à travers des caches, les chercheurs ont déposé un motif sur un substrat, les couches superposées offrant toute une palette de coloris. En 2012, ils ont utilisé des techniques d'impression sur rouleau pour recouvrir des substrats flexibles, en PET, avec des composés électrochromes, et ils ont aussi incorporé un dispositif photovoltaïque imprimé pour conférer au système une autonomie en énergie.

Changer de couleur rapidement

Une limitation récurrente des dispositifs électrochromes est leur temps de commutation relativement long, de l'ordre du dixième de seconde et plus. Il est contraint par le taux de diffusion des ions durant le processus d'oxydoréduction. Si l'on diminuait l'épaisseur des couches électrochromes, la distance de diffusion des ions serait réduite, mais alors les couches plus minces n'offriraient plus un contraste satisfaisant, nécessaire à une bonne coloration.

Sang Bok Lee et ses collègues, de l'Université du Maryland, ont proposé d'utiliser des nanotubes comme moyen d'augmenter les vitesses de commutation. Ils ont choisi de faire croître des tubes creux de polymères électrochromes dont les parois ont une épaisseur de 10 à 20 nanomètres seulement, mais dont la longueur est de plusieurs centaines de nanomètres. Les ions diffusent uniquement à travers l'épaisseur de la paroi pour produire les réactions d'oxydoréduction. Les temps de commutation résultants sont de l'ordre de 10 millisecondes. La longueur des nanotubes assure un bon contraste des couleurs et l'équipe de S. B. Lee a mis au point en 2012 des méthodes pour faire croître des nanotubes hybrides de plusieurs polymères afin d'améliorer encore les couleurs. Ils ont pu faire la démonstration de couches de nanotubes fonctionnant à la fois par réflexion et par transmission, ce



5. LES TISSUS peuvent servir de support pour des matériaux électrochromes. Une équipe de l'École nationale supérieure des arts et industries textiles, à Roubaix, développe des supports souples composés de textiles (*a*). Un textile sert de réservoir pour le composé électrochrome qui prend une teinte bleue lorsqu'il est réduit (*b*) et qui devient transparent lorsqu'il est oxydé (*c*). Ce matériau est placé entre deux électrodes textiles conductrices. La transition entre les deux états est rapide (inférieure à deux secondes) et la durée de vie dépasse aujourd'hui trois semaines (un progrès d'un facteur 10 par rapport à des dispositifs précédents).

qui les rendrait potentiellement utilisables pour les écrans comme pour les fenêtres.

Les tissus à couleur modifiable sont une autre application de l'électrochromisme. Ces tissus caméléons serviraient à des tenues de camouflage qui s'adaptent à l'environnement, à des écrans portables sur soi, ou tout simplement à des vêtements de mode. Fern Kelly et ses collègues, de l'École nationale supérieure des arts et industries textiles, à Roubaix, étudient de tels tissus (voir la figure 5). Puisque les polymères électrochromes peuvent être mis en solution, on peut les déposer au pochoir sur des substrats flexibles de tissu, et leurs faibles besoins en énergie signifient que des électrodes flexibles pourraient servir à commuter les couleurs.

Des tissus caméléons

Gregory Sotzing et son équipe, à l'Université du Connecticut, travaillent sur un élasthane électrochrome dont l'intensité des couleurs est modulée par l'étirement du tissu. L'élasthane lui-même fait office

d'électrode quand il est trempé dans une solution de polymère conducteur ; dans le dispositif, deux couches d'élasthane prennent en sandwich une couche de gel électrolyte. Un revêtement de polymères électrochromes sur les deux faces du tissu crée un tissu réversible, qui peut présenter une couleur différente de chaque côté. L'équipe de G. Sotzing travaille également sur des fils et des fibres électrochromes qui seraient tissés directement dans le textile.

Malgré la longue histoire des recherches sur les matériaux électrochromes, il semble que l'intérêt pour ces dispositifs ait fortement augmenté au cours des dernières années. L'élargissement de la palette de couleurs, l'augmentation de la vitesse de commutation et la plus grande facilité de fabrication sont autant d'avantages qui s'ajoutent à la disponibilité de ces matériaux, leur faible consommation électrique et leur coût modeste. Les matériaux électrochromes semblent promis à un avenir non seulement brillant, mais aussi très coloré. ■

■ BIBLIOGRAPHIE

F. M. Kelly *et al.*, **Polyaniline : application as solid state electrochromic in a flexible textile display**, *Displays*, vol. 34[1], pp. 1-7, 2013.

R. J. Mortimer, **Electrochromic materials**, *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 241-268, 2011.

C. G. Granqvist, **Oxide electrochromics : An introduction to devices and materials**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 99, pp. 1-13, 2011.

P. M. S. Monk *et al.*, **Electrochromism and electrochromic devices**, Cambridge University Press, 2007.

R. J. Mortimer *et al.*, **Electrochromic organic and polymeric materials for display applications**, *Displays*, vol. 27[1], pp. 2-18, 2006.



france culture

LA MARCHE DES SCIENCES

Découvertes, inventions, aventures savantes au fil de l'Histoire

Aurélie Luneau
14h-15h / chaque jeudi

franceculture.fr

SCIENCE

Le handicap des enfants abandonnés

Charles Nelson III, Nathan Fox et Charles Zeanah Jr.

Le suivi d'orphelins roumains révèle les traces psychiques et physiques que laisse une petite enfance vécue au sein d'une institution impersonnelle et inadaptée.

En 1966, le président roumain Nicolae Ceausescu se lança dans une tentative malvenue d'accroître la productivité économique de son pays. Il décréta que la Roumanie allait développer son « capital humain » via une directive gouvernementale visant à accroître la population nationale.

Président de 1965 à 1989, Ceausescu fit interdire la contraception et l'avortement et imposa une taxe aux familles comptant moins de cinq enfants. Des médecins d'État – la « police menstruelle », les surnommait-on – pratiquaient des examens gynécologiques sur le lieu de travail des femmes en âge de procréer afin de vérifier qu'elles mettaient au monde suffisamment d'enfants. Le taux de natalité commença par grimper en flèche. Cependant, comme les familles étaient trop pauvres pour garder leurs enfants, elles en abandonnèrent un grand nombre dans de grands orphelinats contrôlés par l'État. En 1989, cette expérience sociale avait conduit plus de 170 000 enfants à vivre dans ces établissements.

La révolution roumaine de 1989 renversa Ceausescu (il fut exécuté avec sa femme Éléna) et, durant les dix années

L'ESSENTIEL

- La Roumanie a interdit la contraception et l'avortement en 1966. Il s'en est suivi des abandons massifs d'enfants, recueillis dans des orphelinats d'État.
- Depuis 2000, une étude compare le développement d'enfants roumains placés en institution avec celui d'enfants placés en famille d'accueil.
- Les enfants ayant vécu leurs deux premières années dans un orphelinat ont un QI inférieur et une activité cérébrale réduite, comparés aux enfants accueillis plus tôt dans une famille ou à ceux n'ayant pas connu l'orphelinat.

suivantes, ses successeurs prirent une série de mesures pour tenter de réparer les dégâts. Le « problème des orphelins » que Ceausescu avait laissé derrière lui était énorme et devait perdurer pendant de nombreuses années. Le pays restait très pauvre et le taux d'abandon d'enfants n'a pas notablement varié, au moins jusqu'en 2005.

Une décennie après la chute de Ceausescu, on pouvait encore entendre certains responsables gouvernementaux déclarer que l'État faisait un meilleur travail que les familles pour élever les enfants abandonnés et que ceux qui étaient maintenant en institution étaient, par définition, « déficients » – un point de vue trouvant ses origines dans le système soviétique d'éducation des handicapés ou des retardés. Même après la révolution de 1989, les familles roumaines se sentaient encore libres d'abandonner un enfant non désiré dans une institution d'État.

Les spécialistes en sciences sociales suspectaient depuis longtemps que les premières années de la vie passées dans un orphelinat pouvaient avoir des conséquences néfastes. Plusieurs études, pour