

IDÉES DE PHYSIQUE

Des électrons en boîte pour donner des couleurs

On peut moduler la couleur de certaines substances en jouant sur la taille des structures qui confinent les électrons.

Jean-Michel COURTY et Édouard KIERLIK

Les sensibilisateurs pour les sels d'argent que l'on utilisait dans les pellicules pour la photographie en couleurs appartiennent à la vaste famille de colorants de synthèse nommés cyanines. Qu'est-ce qui détermine la couleur de ces molécules organiques linéaires ? Leur simple longueur ! Comment cela se fait-il ? Comme on le verra, la réponse se trouve dans la physique quantique...

Si un objet nous apparaît coloré lorsqu'il est éclairé par de la lumière blanche, c'est qu'il absorbe une partie de cette lumière. La couleur résultante est alors la complémentaire de celle absorbée. Ainsi, les carottes sont orange parce que la molécule de carotène absorbe la lumière bleue, les feuilles vertes parce que la chlorophylle absorbe le rouge.

La couleur absorbée par ces molécules dépend de leurs niveaux d'énergie : l'absorption d'un grain de lumière, un photon, qui fait passer la molécule d'un état d'énergie à un autre, n'est possible que si la fréquence ν de la lumière (qui détermine sa couleur) est égale à la différence d'énergie ΔE entre les niveaux divisée par la constante de Planck (on a $h\nu = \Delta E$, où $h = 6,63 \times 10^{-34}$ joule-seconde).

En général, il n'est pas aisé de déterminer l'échelle des énergies moléculaires, qui fait intervenir le détail des structures atomiques et des liaisons chimiques. Le plus souvent, on ne sait donc pas prévoir sous quelles couleurs les molécules apparaîtront. Mais certaines ont une structure suffisamment simple pour que l'on puisse estimer les valeurs des niveaux d'énergie.

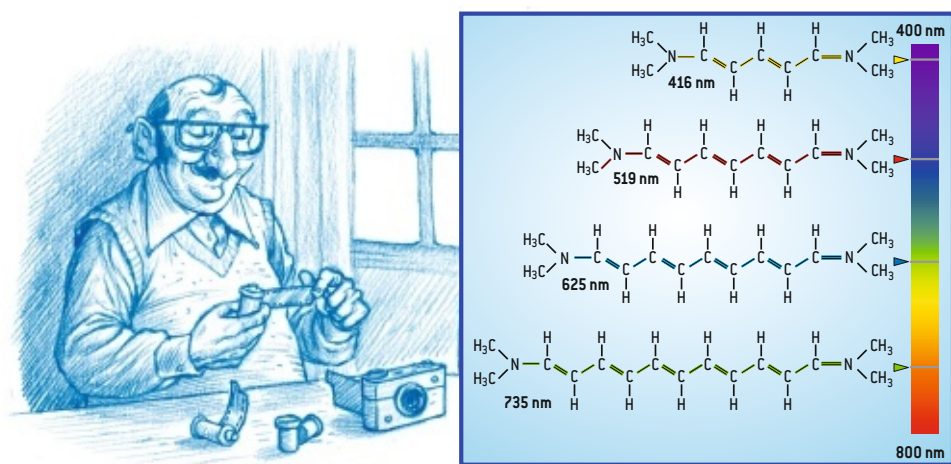
C'est le cas des cyanines, molécules organiques qui ont pour colonne vertébrale une chaîne linéaire d'atomes de carbone liés à des atomes d'hydrogène. Dans ces molécules, chaque électron qui participe à une liaison carbone-carbone n'est pas localisé entre les deux atomes de carbone, mais se répartit, en moyenne, tout le long de la chaîne.

Des ondes le long de la molécule

Autrement dit, la molécule se comporte vis-à-vis de ces électrons comme un segment de fil conducteur. La longueur d'une liaison carbone-carbone étant de l'ordre de 0,139 nanomètre dans ces molécules, une cyanine constituée de neuf atomes de carbone (soit dix liaisons, compte tenu des deux atomes d'azote terminaux) mesure 1,4 nanomètre de long.

Quelle est l'échelle des énergies de ces électrons qui sont délocalisés ? Elle dépend de la longueur L de la molécule et l'explication fait appel à la mécanique quantique. Depuis le début du XX^e siècle, on sait que tout corpuscule se comporte aussi comme une onde, dont la longueur d'onde est égale au quotient de la constante de Planck par la quantité de mouvement. On en déduit que l'énergie d'un électron, en l'occurrence son énergie cinétique, est inversement proportionnelle au carré de sa longueur d'onde.

Quelles sont les longueurs d'onde possibles dans un fil conducteur ? Pour répondre à la question, utilisons l'analogie avec une corde vibrante de longueur L , fixée à ses deux extrémités. Ces dernières devant être des nœuds de l'onde, les seuls



1. LES CYANINES sont des colorants organiques répandus. Par exemple, on les utilise dans les pellicules pour la photographie argentique en couleurs. La longueur d'une telle molécule détermine la longueur d'onde lumineuse qu'elle absorbe, c'est-à-dire la couleur absorbée (*bande grisee sur le spectre*). La couleur de la substance vue en lumière blanche sera donc complémentaire. Ainsi, celle qui absorbe dans le violet, à 416 nanomètres de longueur d'onde, apparaîtra jaune.

Dessins de Bruno Vacaro

modes de vibration possibles correspondent à des longueurs d'onde égales à $2L/n$, où n est un entier.

Un fil quantique moléculaire

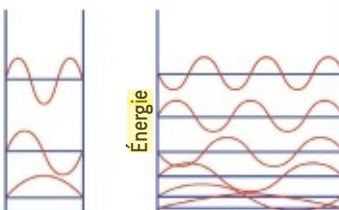
Ainsi, pour un fil conducteur, plus il est court, plus la longueur d'onde de l'électron est petite et plus son énergie est élevée : elle croît comme $1/L^2$. L'échelle est telle que le n -ième niveau électronique a une énergie proportionnelle à n^2 . Ainsi, dans la cyanine à neuf atomes de carbone, tous facteurs pris en compte, l'énergie du niveau électronique fondamental est de l'ordre de 0,195 électronvolt (soit $3,1 \times 10^{-20}$ joule), celle du deuxième niveau est égale à 0,78 électronvolt, celle du cinquième à 4,9 électronvolts, etc.

Une complication supplémentaire est due au principe d'exclusion de Pauli, qui interdit qu'un niveau soit occupé par plus de deux électrons. Il s'ensuit qu'avec N électrons, l'énergie la plus basse s'obtient quand les $N/2$ niveaux les plus bas sont remplis. Les niveaux supérieurs étant vides, l'absorption la moins exigeante en énergie correspond au saut d'un électron du niveau occupé le plus haut jusqu'au niveau libre le plus bas.

Pour la cyanine à neuf atomes de carbone et dix électrons mobiles, cela représente une transition du niveau $n = 5$ au niveau $n = 6$, séparés de 2,15 électronvolts, écart d'énergie qui correspond à une longueur d'onde de 575 nanomètres. Cette molécule absorbe ainsi dans le rouge, d'où une coloration bleue. Avec 11 atomes de carbone, l'absorption a lieu vers 700 nanomètres de longueur d'onde, dans le rouge profond, et la couleur est alors verte.

Jusqu'à il y a une dizaine d'années, seule la chimie nous donnait de tels exemples d'une couleur modulée par une dimension. Mais grâce à l'essor des nanotechnologies, on conçoit aujourd'hui des matériaux où les électrons sont confinés dans des structures tridimensionnelles. Les plus simples sont les nanosphères.

Dans ces édifices de taille nanométrique, les électrons mobiles sont confinés dans de petites billes de matériau conducteur.



2. DES NANOSPHERES de sélénure de cadmium de quelques nanomètres de diamètre sont utilisées comme marqueurs fluorescents, par exemple par les biologistes. Dans une telle sphère, l'onde (en rouge sur le schéma) associée à un électron mobile est contrainte, ce qui produit des niveaux d'énergie discrets. L'écart entre niveaux, qui détermine la couleur de fluorescence, dépend notamment de la taille de la nanosphère. Le choix de cette taille permet alors d'obtenir la couleur de fluorescence désirée.

Selon les mêmes principes que ceux à l'œuvre dans les molécules de cyanines, seule la taille des sphères détermine la couleur de ces objets : plus le rayon est petit, plus l'onde associée à l'électron a une longueur d'onde petite et plus l'énergie cinétique correspondante est élevée. Les différences d'énergie augmentent aussi ; dans le domaine visible, les couleurs passent ainsi du rouge au bleu.

Boîtes quantiques pour électrons

C'est notamment le cas des nanosphères de sélénure de cadmium (Cd Se). Ces particules sont utilisées comme marqueurs fluorescents : après absorption d'un photon, elles réémettent de la lumière d'une couleur bien définie. Des nanosphères de cinq nanomètres de diamètre ont ainsi une fluorescence de couleur bleue, tandis que celles mesurant 20 nanomètres sont rouges. En pratique, les nanosphères sont enrobées d'une coque isolante qui les protège de leur environnement. On peut donc les utiliser dans des liquides ainsi que comme marqueurs au sein de cellules vivantes.



LES AUTEURS



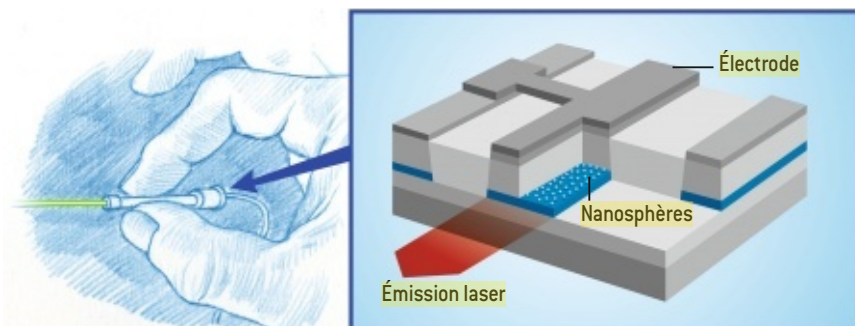
Jean-Michel COURTUY et Édouard KIERLIK sont professeurs de physique à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris. Leur blog : <http://blog.idphys.fr>

BIBLIOGRAPHIE

L. Zuppiroli et M.-N. Bussac, *Traité des couleurs*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.

R. Rossetti *et al.*, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution, *J. Chem. Phys.*, vol. 79, pp. 1086-1088, 1983.

H. Kuhn, A quantum-mechanical theory of light absorption of organic dyes and similar compounds, *J. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 1198-1212, 1949.



3. DES LASERS peuvent être réalisés avec des « boîtes quantiques » telles que les nanosphères de sélénure de cadmium. Intégrées en nombre dans un dispositif électrique adéquat (à droite) qui excite leurs électrons, elles donnent lieu à une émission laser dans l'infrarouge. Par un procédé d'optique non linéaire qui double la fréquence, on obtient un laser vert.

Ces atomes artificiels géants permettent aussi de réaliser des lasers. Dans les lasers habituels à semi-conducteurs, la couleur de la lumière émise est déterminée par la différence d'énergie entre le haut de la bande d'énergies « de valence » du semi-conducteur (qui est entièrement remplie par les électrons) et le bas de la bande d'énergies « de conduction » (qui est vide). Pour obtenir des

lasers de longueurs d'onde différentes, il faut jouer sur cette différence d'énergie, c'est-à-dire rechercher le matériau adéquat.

Désormais, on met plutôt les électrons en boîte en réalisant des « hétérostructures ». Ce sont des structures de taille nanométrique qui prennent la forme d'un fil, d'un plan ou d'un volume de forme appropriée, réalisées dans un matériau différent de celui du substrat environnant. Les électrons mobiles qui y sont présents ne peuvent pas aller dans le substrat si ce dernier est isolant. Ils sont donc confinés, de sorte que l'échelle de leurs énergies dépend non seulement du matériau constitutif, mais aussi de la taille de ces « boîtes quantiques ». Excitées par un courant électrique, ces dernières peuvent jouer le rôle de milieu actif dans un laser ou dans un amplificateur de lumière. De tels dispositifs arrivent sur le marché.

CONFÉRENCES

Cycle de conférences « Des forêts et des Hommes »
Lundi 2 mai - 18h : Est-il bon pour la santé de vivre en forêt équatoriale ? A. Froment
Lundi 16 mai - 18h : Nouveaux regards sur les Pygmées aujourd'hui en Afrique centrale. B. Soengaz et M. Robillard
Lundi 23 mai - 18h : Forêts du Brésil : cueillette, extractivisme, biodiversité. L. Empereire

FILMS

Cycle de films « Les chemins de l'eau »
Lundi 9 mai - 18h
Le fleuve aux grandes eaux - Anim., 1993, 24', F. Back
Guarani, main basse sur l'eau - Docu., 2008, 52', R. Lugones
Samedi 14 mai - 15h30
Centipède - Expérим., 2010, 10', M. Grecu
Strade d'Acqua - Docu., 2009, 115', A. Contento

Auditorium de la Grande Galerie de l'Évolution
 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, Paris 5°
 Métro : Gare d'Austerlitz - Jussieu

BAR DES SCIENCES

Mercredi 25 mai - 19h30
 Le lien entre la forêt et les hommes
Café/Restaurant de La Baleine
 47 rue Cuvier, Paris 5° - Métro : Jussieu