

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).

