

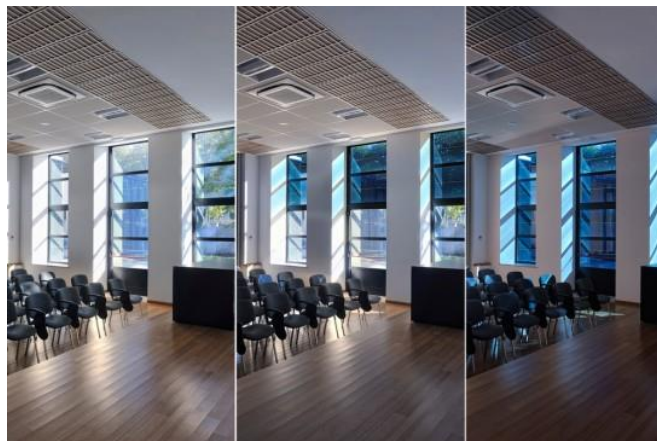
## Clusters moléculaires d'iodure de cuivre : mécanochromisme et thermochromisme de luminescence

Les matériaux peuvent être divisés en deux grandes classes :

- Les matériaux de structure, c'est-à-dire les matériaux principalement utilisés pour leurs propriétés mécaniques. Ceux-ci peuvent être naturels (bois, pierre, métaux, ...) ou artificiels (alliages, composites, ...)
- Les matériaux actifs, parfois appelés matériaux intelligents dans le cadre de leurs applications. Ils se définissent comme ayant des propriétés physiques qui changent en fonction de leur environnement. Ces propriétés peuvent être électroniques, optiques, magnétiques, etc ...



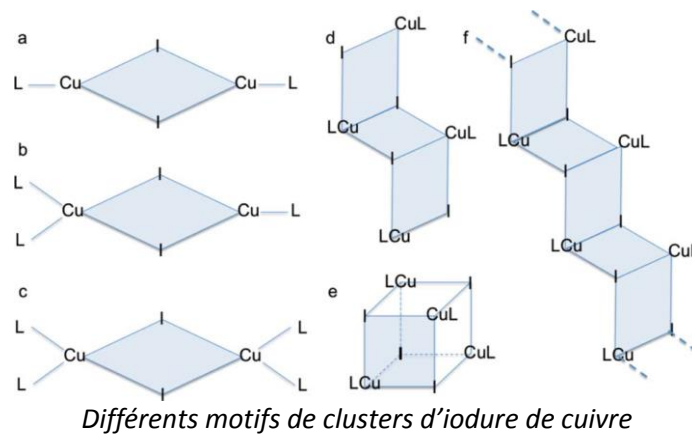
*Moteur Leap de SNECMA (groupe Safran) : de nombreuses pièces sont réalisées en matériaux composites*



*Vitrage électrochrome Sageglass de Saint-Gobain : l'opacité des vitres est contrôlée par l'application d'une tension électrique au matériau*

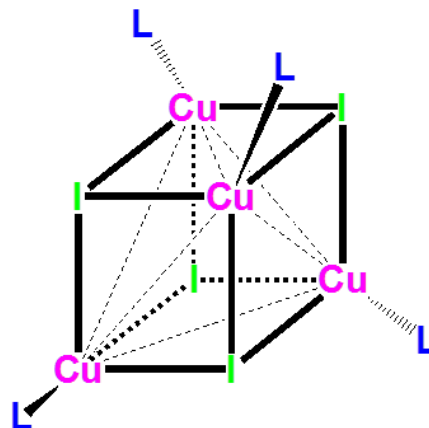
Dans le groupe de chimie du solide, nous nous intéressons à différents types de matériaux actifs et plus particulièrement photo-actifs, c'est-à-dire dont les propriétés vont changer avec la lumière ou dont les propriétés optiques vont être modifiées après l'application d'un stimulus externe. Dans mon travail de thèse, il s'agit de complexes de coordination d'iodure de cuivre aussi appelés « clusters ». Ces structures moléculaires sont formées d'un cœur inorganique composé d'iode et de

cuivre, lui-même lié à des molécules appelées ligands. Les motifs de ces clusters sont nombreux et variés.

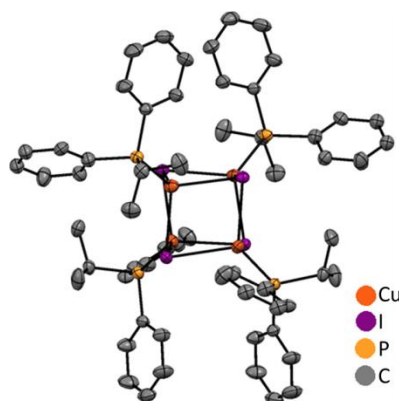


Nous nous intéressons plus particulièrement à la structure dite « cubane » de ces clusters car ceux-ci présentent des propriétés de luminescence originales comme du :

- **thermochromisme** (changement de la couleur de luminescence avec la température)
- **mécanochromisme** (changement de la couleur de luminescence après sollicitation mécanique du cluster)
- **solvatochromisme** (changement de la couleur de luminescence en présence de solvant)
- **vapochromisme** (changement de la couleur de luminescence en présence de vapeurs de solvant)



*Structure dite « cubane » du cluster d'iodure de cuivre. Dans notre cas, les ligands (notés L) sont des phosphines.*



*Structure d'un cluster d'iodure de cuivre obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.*

A température ambiante lorsqu'on les illumine avec de l'UV, nos clusters cubanes émettent de la lumière d'une couleur allant du jaune au vert en fonction de leur nature. Cette luminescence est due à des transitions d'électrons entre les orbitales moléculaires de ces composés. Il en existe deux :

- La première s'effectue à l'intérieur du cœur inorganique. Celle-ci émet un photon de basse énergie correspondant à la luminescence jaune ou verte observée.
- La deuxième est une transition entre les ligands et le cœur inorganique. Un électron passe d'un ligand vers le cœur en émettant un photon de plus haute énergie responsable d'une luminescence bleue ou violette mais n'est pas visible à température ambiante.

Lorsqu'on refroidit un cluster cubane en le plongeant dans l'azote liquide (-196°C), on bloque la première transition et on autorise la deuxième ce qui entraîne un changement de couleur. Ceci explique la première grande propriété de notre matériau : le **thermochromisme de luminescence**.

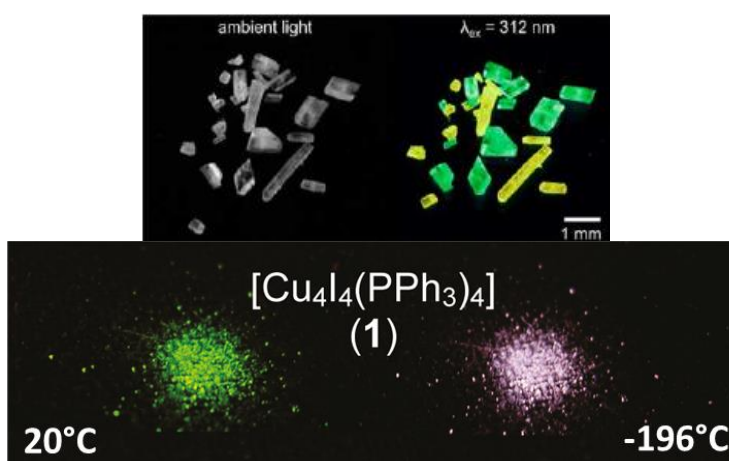


Image de gauche : cristaux de clusters éclairés par de la lumière ambiante puis les mêmes cristaux sous UV

Image de droite : clusters sous UV à 20°C et à -196°C

Une autre propriété extrêmement intéressante de ces composés est le changement de couleur de luminescence observé lorsqu'on le broie. On appelle ce phénomène le **mécanochromisme de luminescence**.



*Cristaux de clusters illuminés sous UV avant et après broyage. La couleur observée correspond à la lumière émise et non à la lumière absorbée. La différence de luminosité observée entre les deux états sur la photo est due au fait que la luminescence du composé jaune est moins intense.*

Notre explication de ce phénomène consiste à dire que l'on crée des défauts dans les cristaux lors du broyage ce qui entraîne une modification de la structure du cluster. L'énergie de la première transition électronique est alors diminuée ce qui décale la luminescence du vert au jaune. Il n'est pas évident d'avoir une preuve expérimentale directe de ce mécanisme ce qui laisse notre explication sujette à discussion.

Mon travail de thèse consiste donc à mettre en évidence les mécanismes fondamentaux de la luminescence de cette famille de composé. De plus, ces mécanismes ne sont pas universels mais

varient selon les motifs des clusters ne permettant pas de généralisations trop vastes. Un autre objectif est de se diriger vers l'élaboration de matériaux massifs pour envisager des applications potentielles.

*Brendan Huitorel*