Les nanostructures pour créer de la couleur, un art inspiré par la nature

D'après les travaux de Philip Ball, auteur de l'article *Nature's color tricks* (Sci. Am. 306, 74-79, 2012)

p.ball@btinternet.com

Les reflets changeants des plumes de la queue du paon ont captivé plus d'un esprit curieux. Le scientifique anglais Robert Hooke les qualifiait en 1665 de « surnaturelles » en constatant que, mouillées, elles perdaient leurs couleurs. À l'aide du microscope inventé depuis peu, il observa ces plumes, et découvrit qu'elles étaient couvertes de stries – qu'il suspecta d'être à l'origine des couleurs. Aujourd'hui, la recherche tente de s'inspirer de ces phénomènes : des applications « bio-inspirées » sont en voie de concrétisation.

La piste suivie par Hooke était la bonne. Les couleurs vives et souvent iridescentes du plumage des oiseaux (*figure 1*), de la carapace des insectes et des ailes des papillons sont « structurales » : elles sont dues non pas à l'absorption de la lumière par des pigments, mais à sa dispersion par des arrangements réguliers d'objets mesurant quelques centaines de nanomètres (Vukusic & Sambles, 2003 ; Vukusic, 2004 ; Wolpert, 2009). Cette dispersion se produit pour des longueurs d'ondes spécifiques, qui sont fonction de la taille et de l'espacement des structures, et correspondant à des couleurs précises du spectre. Les différentes nuances peuvent ensuite dépendre de l'angle d'observation : les couleurs structurales sont souvent iridescentes, fluctuant du bleu au vert, ou du jaune à l'orange. Impliquant un phénomène de réflexion et non d'absorption, elles se singularisent par leur éclat. Ainsi les papillons Morpho bleus d'Amérique du sud et d'Amérique centrale sont visibles à plusieurs centaines de mètres, et semblent presque briller dès que les rayons du soleil traversent la canopée pour se réfléchir sur leurs ailes.

Les couleurs structurales illustrent la capacité des organismes vivants à manipuler la lumière à l'aide de micro et nanostructures dédiées. Ces mécanismes biologiques inspirent les ingénieurs utilisant la lumière dans des technologies optiques : ils pourraient servir à la mise au point de dispositifs d'affichage plus lumineux, de nouveaux capteurs chimiques, ou encore de solutions de transport et traitement de l'information. Pour faire un usage optimal

Figure 1. Les couleurs changeantes de la queue du paon ont fait l'objet, depuis des siècles, de nombre d'interprétations métaphoriques.

de ces phénomènes, il nous faut en premier lieu comprendre comment la nature crée et met en œuvre ces minuscules structures optiques.

Si le mystère persiste autour de la diversité de mécanismes existant dans la nature, et de la façon dont ils ont évolué, il est clair néanmoins que la nature ne dispose pas des technologies de fabrication sophistiquées, telle la gravure par faisceaux d'électrons employée pour sculpter des structures optiques à partir de blocs de matière. Les structures vivantes, produisent leurs dispositifs à partir de briques élémentaires.

En maîtrisant ce domaine, nous pourrions développer des technologies bon marché pour fabriquer par exemple, des matériaux qui changent de couleur ou d'apparence à la manière de certains poissons ou calmars, des fibres qui transportent la lumière sans pertes, ou encore des obturateurs contrôlés chimiquement. Voici une présentation de certains des

stratagèmes utilisés par la nature pour créer la couleur à partir de structures nanométriques, et de dispositifs et matériaux artificiels qui s'en sont inspirés.

Des empilements de nanostructures organisées

Bien que les sillons observés par Hooke dispersent bien la lumière, les teintes vives prises par la lumière réfléchie proviennent généralement de structures invisibles situées sous la surface. Dans la nature, cette solution constitue une méthode fiable pour générer des couleurs, qui ne dépend pas de pigments organiques, fragiles et photosensibles.

Les écailles et plumes des oiseaux, poissons et papillons comportent habituellement des surfaces ou des aiguilles microscopiques, faites d'un matériau dense offrant des propriétés de dispersion de la lumière, lui-même contenu dans une matrice d'un autre matériau. La distance entre les structures étant proche des longueurs d'onde de la lumière visible, leur empilement crée un phénomène ondulatoire de diffraction, dans lequel les ondes réfléchies interfèrent les unes avec les autres. Suivant l'angle de réflexion, les rayons lumineux d'une certaine longueur d'onde interfèrent au contact des couches successives de l'empilement, amplifiant la couleur correspondante dans la lumière réfléchie (Vukusic & Sambles, 2003 ; Vukusic, 2004 ; Wolpert, 2009). Le phénomène est similaire à celui qui fait apparaître le spectre chromatique sur un CD lorsqu'on l'incline.

Sur les ailes des papillons, les empilements réfléchissants séparés par des couches d'air sont constitués d'un polymère naturel, la chitine. Dans les plumes d'oiseaux, ces empilements pigmentés par de la mélanine, ont la forme d'aiguilles ou de plaquettes ; parfois de cavités recouvertes de kératine, comme chez le colibri *Coeligena prunellei*. En optique, des réseaux de diffraction analogues, formés d'une alternance de deux matériaux en couches ultra-minces sont employés dans les dispositifs permettant de sélectionner et réfléchir les rayons lumineux d'une couleur donnée. Par exemple, les miroirs de Bragg constitués de couches de semi-conducteurs jouent le rôle de réflecteurs et filtres de couleurs, dans des appareils allant des télescopes astronomiques aux spectromètres et lasers solides.

Le bleu spectaculaire des papillons *Morpho didius* et *Morpho rhetenor* provient non pas d'un simple empilement de couches, mais de nanostructures plus complexes contenues dans leurs écailles : un arrangement de structures composées de chitine, dressées en surface comme des arbres de Noël (Vukusic & Sambles, 2003). Chaque 'arbre', formé d'une pile de strates circulaires, agit comme un réseau de diffraction. Ses surfaces peuvent réfléchir jusqu'à 80 % de la lumière bleue incidente. Et, comme elles ne sont pas plates, elles peuvent renvoyer la même couleur suivant différents angles de vue, limitant ainsi le phénomène d'iridescence ; en effet, les animaux ne souhaitent pas toujours changer de couleur suivant qu'ils sont vus depuis différentes directions.

La couleur réfléchie dépend en fait de la différence d'indice de réfraction entre les nanostructures et le milieu environnant. Celui-ci est habituellement l'air, mais, comme l'a observé Robert Hooke, mouiller de telles surfaces impacte la différence d'indices, et modifie la couleur de diverses façons, suivant l'indice de réfraction du liquide mouillant. Exploitant cette propriété, des structures de synthèse obtenues par technique de gravure microlithographique sont élaborées par des chercheurs de GE Global Research (New York) en collaboration notamment avec le spécialiste des ailes de papillons Pete Vukusic (université d'Exeter, Royaume-Uni). Utilisées

comme capteurs chimiques de changement de couleur, elles doivent permettre d'identifier différents liquides ; des applications sont possibles en détection des émissions polluantes de centrales de production d'électricité, en sécurité alimentaire et en analyse de la qualité de l'eau.

Des cristaux photoniques « nanoéponges »

La dispersion par des arrangements ordonnés d'objets microscopiques peut, pour certaines configurations, faire disparaître la lumière dans une plage de longueurs d'ondes donnée, appelée bande interdite (Vukusic, 2004). De tels objets baptisés « cristaux photoniques » se rencontrent à l'état naturel, dans l'opale par exemple, une forme de silice dans laquelle la dispersion est opérée par de minuscules sphères minérales. Des cristaux photoniques artificiels ont été mis au point pour canaliser la lumière, dans des guides d'ondes associés à des puces silicone, employés dans les télécom optiques.

Une technique déjà maîtrisée par des êtres vivants. Observées au microscope électronique, les écailles des ailes du papillon *Parides sesostris* laissent apparaître des arrangements formant des chevrons : ces carreaux de chitine, dont la surface présente un aspect évoquant une éponge, sont perforés de façon régulière, avec des cavités d'un diamètre de l'ordre de 100 nanomètres. Chaque carreau est un cristal photonique. Michielsen et Stavenga ont remarqué que ces cristaux, présents sur les ailes de *P. sesostris* et d'autres papillons, ont une structure décrite comme « gyroïde » par les mathématiciens (Michielsen & Stavenga, 2008). Les structures observables à la surface des ailes de *P. sesostris* ont une bande interdite qui leur permet de réfléchir la lumière dans la partie verte du spectre, sur une large plage d'angles d'incidence (figure 2). Certains charaçons, comme d'autres scarabées, tirent leur couleur irisée de ce type de cristaux photoniques tri-dimensionnels.

Pour synthétiser des structures similaires, il est possible de recourir à des composés surfactants – dotés de propriétés tensio-actives similaires à celles des lipides – ou à des copolymères. Ulrich Wiesner et

Spécialiste en Photométrie-Colorimétrie

**Propose une gamme complète
d'appareils de mesure en
Photométrie - Colorimétrie**

**Spectroradiomètres
Vidéo-Colorimètres
Photomètres
Luxmètres
Chromamètres
Sources de Référence**

info@scientec.fr / www.scientec.fr
01.64.53.27.00

Figure 2. Les écailles des ailes de *P. sesostris* contiennent des cristaux photoniques de chitine.

ses collaborateurs (Stefik *et al.*, 2012) ont associé des copolymères liquides avec des nanoparticules de niobium et d'oxyde de titane ; les polymères ont formé des gyroïdes ainsi que d'autres structures de type 'nano-éponge', arrangeant les nanoparticules suivant les mêmes schémas. Le matériau polymère ayant servi de matrice est ensuite éliminé par combustion, avec pour résultat un arrangement continu de nanoparticules.

Ces objets poreux peuvent se prêter à de nombreuses utilisations. Des films minces poreux de dioxyde de titane sont

employés dans le domaine du photovoltaïque, comme revêtement peu coûteux pour les cellules solaires. Leurs réseaux giroïdes ordonnés présentent l'avantage, par rapport à un contact électrique entre nanoparticules aléatoires, de constituer un matériau conducteur continu pour le transport des électrons. Des calculs ont montré (Hur *et al.*, 2011), que des nano-éponges à structure double-giroïde constituées de métaux tels que l'argent ou l'aluminium, fabriquées à partir de nanoparticules organisées dans une matrice de copolymères, peuvent présenter un indice

de réfraction négatif. Ces matériaux pourraient faire office de « superlentilles » pour microscopes optiques, qui permettraient alors d'imager des objets de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière.

S'inspirant des structures mises en œuvre par les papillons, Turner *et al.* (2011) ont utilisé un laser pour graver ces cristaux photoniques dans une résine photosensible. Présentant des bandes interdites dans l'infrarouge, ce matériau trouve des applications dans les télécoms ; la variante dotée d'un maillage en tire-bouchons répond différemment à une lumière polarisée circulairement gauche, ou droite.

Davantage de flexion pour les fibres optiques

Les soies de certains vers marins polychètes, telle l'espèce *Aphrodita aculeata*, sont composées de chitine : elles agissent comme des cristaux photoniques bidimensionnels réfléchissant fortement la lumière d'une partie du spectre, conférant

[illegible]

à la créature une couleur rouge profonde et iridescente.

Si la fonction biologique de ces fibres n'a pas été mise en évidence, elles peuvent en revanche présenter un intérêt pour les technologies optiques. Par exemple, Russell (2003) a synthétisé des fibres similaires, en organisant en bouquets hexagonaux des tubes capillaires en verre. Si des « défauts » sont introduits dans cet arrangement, soit en plaçant un tube plus large, soit en plaçant un tube opaque, alors la lumière peut être transmise via ce défaut et exclue du cristal photonique : le dispositif agit comme une fibre optique dont la gaine est imperméable aux longueurs d'onde de la bande interdite. Ces fibres de cristaux photoniques peuvent rester fonctionnelles tout en subissant une flexion très supérieure à celle admise par les fibres conventionnelles, moins performantes pour ce qui concerne la réflexion par la surface interne de la fibre. Elles sont donc adaptées à une utilisation dans les espaces les plus réduits, micro-puces optiques par exemple. Les fibres à cristaux photoniques présentant aussi moins de « fuites », elles pourraient remplacer les fibres conventionnelles dans les réseaux de télécoms optiques, où elles nécessiteraient moins de puissance et limiteraient le besoin d'amplificateurs pour les signaux transportés sur de longues distances.

Des nanostructures désordonnées pour créer de nouveaux matériaux opaques

La plupart des oiseaux ont un plumage bleu ou vert dû à des nanostructures optiques, non iridescentes à l'inverse de celui

du paon ou du colibri : ils affichent la même couleur, quel que soit l'angle sous lequel on les observe. Leurs nanostructures de type nano-éponge, faites de kératine, sont désordonnées : elles ne réfléchissent pas la lumière, mais la dispersent de façon diffuse (Dufresne *et al.*, 2009).

Les nanostructures mises en jeu apparaîtraient lors de la séparation de la kératine et du cytoplasme cellulaire à l'origine de la formation des plumes, similaire à une séparation de phases eau/huile. Dans des mélanges tels que les alliages de métal ou les polymères en cours de solidification, une séparation de phases crée, en fonction des conditions, des structures différentes. Dans le cas d'un mélange instable, les composés se séparent pour donner des structures désordonnées et interconnectées, suivant un phénomène appelé décomposition spinodale. En revanche si le mélange est métastable, comme peut l'être de l'eau sursaturée en gaz dissous, alors la séparation de phase va donner naissance à des structures disjointes. L'un ou l'autre de ces processus serait à l'œuvre dans la formation des plumes des oiseaux, auxquels l'évolution aurait conféré la faculté de contrôler la croissance des nanostructures ainsi fabriquées, pour la stopper au stade correspondant à une longueur d'onde de lumière dispersée – donnant au plumage la couleur souhaitée.

Un mécanisme similaire peut être observé dans la couleur et l'opacité du lait (gouttelettes de matière grasse de tailles diverses en suspension). Les verriers ont pendant des siècles, utilisé la précipitation de nanoparticules d'or dans la silice, pour fabriquer des vitraux de couleur rubis.

Aujourd'hui, les ingénieurs s'intéressent à la façon d'utiliser ces structures pour

Figure 3. Les disques de réflectine (à gauche) à l'origine des couleurs du calmar.

QUE POUVONS-NOUS FAIRE POUR VOUS ?

► Nous rendons vos **Applications des Sciences de la Vie** possibles

“ Spécialiste de pièces optiques au détail, qualité du conseil par téléphone, devis quasi instantanés, choix très vaste couvrant tous les besoins ”

—Emmanuel V., France

Système de Cage Optique TECHSPEC®

Composants Optiques

Objectifs

Filtres

27 200
produits en stock
+ modifications

www.edmundoptics.fr/life-sciences

Contactez-nous !

ed Edmund
optics | worldwide

DE: +49 (0) 721 6273730
FR: +33 (0) 8 20 20 75 55
EN: +44 (0) 1904 788600
ES: +34 900 998955

Deformable Mirrors

- MONO Mirrors for powerful lasers and space applications
- SAM Mirrors for astronomy

Complex Optical Coatings

- Filters, dichroics, beamsplitters, absorbers...
- From 300 nm to 2.5 μm

Large Thin Film Coatings

- Metallic and dielectric coatings for components measuring up to 2 m x 2 m

CILAS

CS 16319 - 8 avenue Buffon
45063 Orléans Cedex 2 - France
Phone: +33 (0)2 38 64 15 55
Mail: optics@cilas.com
www.cilas.com

Figure 4. La couleur verte caractéristique des perroquets est due à la combinaison de la couche réfléchive bleue de leurs plumes, avec un pigment jaune.

créer des matériaux colorés fortement opaques. Vukusic et ses collègues se sont inspirés de la carapace du coléoptère *Cyphochilus*, d'un blanc brillant particulier, dû à un réseau désordonné de canaux de type 'nano-éponge' (Hallam *et al.*, 2009). Ils ont fabriqué des réseaux poreux aléatoires de filaments interconnectés de carbonate de calcium et de dioxyde de titane, mélangés à une huile et à un polymère jouant le rôle de liants, éliminés après séchage : en s'approchant de la taille et de la densité des filaments observés chez le coléoptère, il leur a été possible de parvenir à des revêtements fins, d'une blancheur et d'une brillance similaires. Des chercheurs de l'université de Yale (Forster *et al.*, 2010) ont quant à eux imité les nanoéponges désordonnées des plumes d'oiseaux, pour créer des films formés de microscopiques chaînes de polymères disposées aléatoirement, présentant une couleur bleu-vert.

Exploiter la protéine impliquée dans les changements de couleur

Un stratagème parmi les plus ingénieux employé par certains êtres vivants, est de pouvoir, de façon réversible, changer de couleur. Les couleurs réfléchissantes et changeantes de certains calmars sont

produites par une protéine appelée réflectine, arrangée en empilements de disques au sein de cellules appelées iridophores (figure 3).

Les changements de couleur sont déclenchés par des molécules neurotransmettrices, qui activent un phénomène biochimique de fixation de groupes phosphate électriquement chargés sur les protéines de réflectine. La charge propre de la réflectine est alors diminuée, provoquant un rapprochement des disques que forme la protéine, et une augmentation de la réflectivité de leur empilement.

Morse et ses collègues (Holt *et al.*, 2010) croient possible de reproduire une telle propriété dans des dispositifs optiques, peut-être en utilisant la réflectine elle-même. Les chercheurs ont implanté le gène du calmar *Loligo pealeii* exprimant la réflectine, dans une bactérie *Escherichia coli*. Une fois apparue, la protéine se divise en nanoparticules (Tao *et al.*, 2010), dont la taille peut être modulée en contrôlant les interactions dues aux charges électriques portées par les protéines, à l'aide de sel. Maintenues entre des membranes perméables, ces nanoparticules peuvent gonfler ou se contracter, avec un impact sur leurs propriétés en réflexion.

Morse et son équipe ont aussi développé un interrupteur électrique s'appuyant sur un polymère synthétique photosensible. Un champ électrique permet de modifier l'indice de réfraction du polymère, qui par ailleurs, gonfle au contact du sel. Comme pour les iridophores, ces deux phénomènes combinés modifient fortement le comportement optique du film polymère, qui passe de la transparence à l'opacité. Une collaboration est en cours avec la société californienne Raytheon Vision Systems, pour intégrer le dispositif aux obturateurs rapides de caméras infrarouge.

Une combinaison de mécanismes encore mystérieuse

La plupart des effets rencontrés dans la nature ne sont pas dus uniquement à des couleurs « structurales », mais à leur combinaison avec des pigments (Shawkey

et al., 2009). Une fine couche de pigments au-dessus de la couche réfléchive du calmar peut par exemple, faire apparaître des taches. Dans les plumes des oiseaux, les couleurs résultant des nanostructures de mélanine contenues dans leur matrice de kératine, peuvent être modulées par des pigments tels les caroténoïdes, qui absorbent la lumière rouge et la lumière jaune (figure 4).

Le caméléon, enfin, s'impose comme le maître incontesté de l'utilisation de ces phénomènes. Ses changements de couleur sont dus à la superposition de trois systèmes distincts, modifiant chacun la lumière réfléchi. Le premier, situé en surface, est constitué de cellules comportant des pigments rouges et jaunes, qui modulent l'intensité de la couleur. Le second consiste en des iridophores semblables à ceux du calmar, et capables de réfléchir sélectivement la lumière bleue ou blanche. Une couche de mélanine enfin, lui permet de modifier la réflexion de la lumière transmise par les deux dispositifs précédents. Le caméléon peut ainsi communiquer

avec ses congénères, via une large gamme de teintes (Forbes, 2009).

La façon dont les pigments modifient et modulent les couleurs dans ces agencements, dont plusieurs variantes peuvent être dénombrées, est encore mal comprise. L'exploitation de ces phénomènes

est aujourd'hui circonscrite à des applications basiques dans les industries automobile et cosmétique (Schenk & Parker, 2011). Leur maîtrise complète reste un objectif à atteindre, et procurerait aux artistes par exemple, de nouvelles façons de créer des couleurs.

Références

- Ball P (2012), "Nature's color tricks", *Sci. Am.* 306, 74-79.
- Dufresne E R, Noh H, Saranathan V, Mochrie S G J, Cao H & Prum R O (2009), *Soft Matter* 5, 1792-1795.
- Forbes P (2009), *Dazzled and Deceived: Mimicry and Camouflage*. Yale University Press, New Haven.
- Forster J D, Noh H, Liew S F, Saranathan V, Schrenk C F, Yang L, Park J-G, Prum R O, Mochrie S G J, O'Hern C S, Cao H & Dufresne E R (2010), *Adv. Mater.* 22, 2939-2944.
- Hallam B T, Hiorns A G & Vukusic P (2009), *Appl. Opt.* 48, 3243-3249.
- Holt A L, Wehner J G A, Hampp A & Morse D E (2010), *Macromol. Chem. Phys.* 211, 1701-1707.
- Hur K, Francescato Y, Giannini V, Maier S A, Hennig R G & Wiesner U (2011), *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 11985-11989.
- Michielsen K and Stavenga D G (2008), *J. R. Soc. Interface* 5, 85-94.
- Russell P (2003), *Science* 299, 358-362.
- Schenk F & Parker A (2011), *Leonardo* 4.
- Shawkey M D, Morehouse N I & Vukusic, P (2009), *J. R. Soc. Interface* 6, S221-S231.
- Stefik M, Wang S, Hovden R, Sai H, Tate M W, Muller D A, Steiner U, Gruner S M & Wiesner U (2012), *J. Mater. Chem.* 22, 1078-1087.
- Tao A R, DeMartini D G, Izumi M, Sweeney A M, Holt A L & Morse D E (2010), *Biomaterials* 31, 793-801.
- Turner M D, Schröder-Turk G E & Gu M (2011), *Opt. Express* 19(10), 10001-10008.
- Vukusic P and Sambles J R (2003), *Nature* 424, 852-855.
- Wolpert H D (2009), *Optics and Photonics News* 20, 22-27.

**Obtenez instantanément
une offre pour les
optiques Semi-Custom
...dont vous avez besoin.**

Sélectionnez et commandez en trois étapes simples et rapides votre optique semi-custom : lentille, fenêtre, miroir, séparatrice, lame retard ou filtre. Disponibles parmi une large gamme de substrats et de traitements à des prix compétitifs, tous ces produits vous sont expédiés sous 4 semaines. Précisément les optiques semi-custom dont vous avez besoin.

marketplace.idexop.com
+33 (0) 1 30 12 06 80

IDEX
OPTICS & PHOTONICS
MARKETPLACE

ADVANCED THIN FILMS

CVI Laser Optics

MELLES GRIOT

Semrock