

# LA COULEUR BLEUE : DES PIGMENTS À L'AUTO-ASSEMBLAGE



**Vinodkumar SARANATHAN<sup>1,\*</sup>, Annu JALAI<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Division of Sciences, School of Interwoven Arts and Sciences, Krea University, Sricity, India

<sup>2</sup> Division of Social Sciences, School of Interwoven Arts and Sciences, Krea University, Sricity, India

\* [Vinodkumar.Saranathan@aya.yale.edu](mailto:Vinodkumar.Saranathan@aya.yale.edu)

**Le pigment bleu a une histoire riche et fascinante dans le monde artistique et artisanal. Mais, dans le règne animal, les pigments bleus sont très rares. Les bleus organiques sont en revanche omniprésents dans le vivant et sont surtout des couleurs « structurelles » produites par l'interaction de la lumière avec des structures submicroniques. Nous examinons ici comment les matériaux photoniques vitreux et les cristaux dans les plumes pourraient permettre de manière biomimétique la synthèse facile et durable de bleus.**

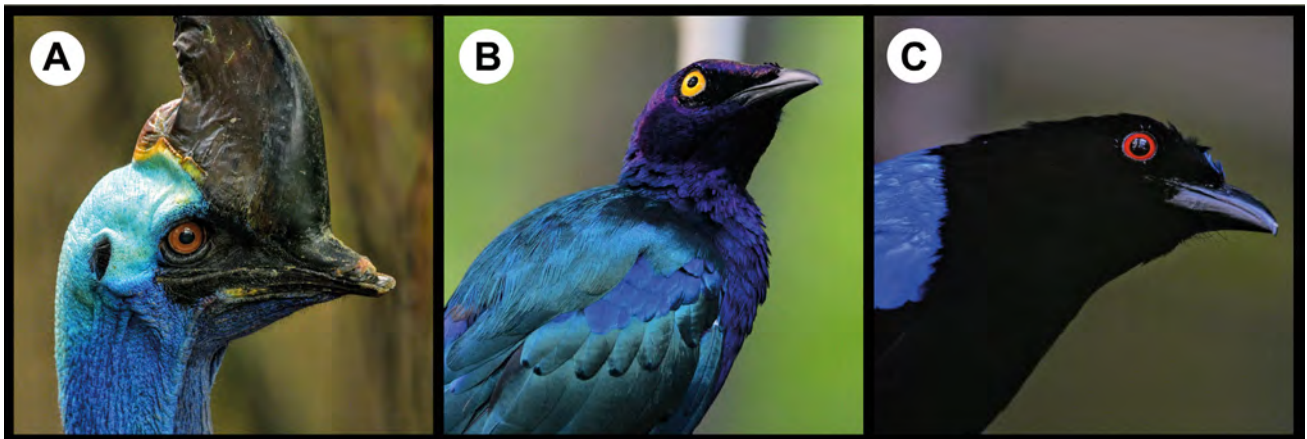
<https://doi.org/10.1051/photon/202412449>

**L**es humains ont une fascinante histoire avec les pigments, et en particulier avec le bleu [1] (voir §2 ci-dessous). Alors que les couleurs des organismes sont principalement basées sur des pigments, les pigments bleus sont rares dans le règne animal [2, 3]. Les tons vivants et saturés des bleus, des violets et même des ultraviolets (perceptibles par la plupart des animaux à l'exception des mammifères) sont des couleurs « structurelles » produites physiquement, tandis que les verts résultent généralement

d'une combinaison des deux modalités, pigments et structures [2, 3].

Les couleurs structurelles résultent de l'interférence de la lumière diffusée par des nanostructures photoniques avec une variation de composition (c'est-à-dire un contraste d'indice de réfraction) à une échelle de longueur d'environ 100-350 nm [2,3]. Elles peuvent être classées selon le type de diffusion : incohérente, c'est-à-dire que ces couleurs proviennent de diffuseurs spatialement indépendants (régimes de Rayleigh, Tyndall ou Mie en fonction de la taille des particules), ou cohérente, du fait

de l'interférence constructive d'une variation spatiale périodique (longue portée) ou quasi-périodique (courte portée) du matériau dans 1, 2 ou 3 dimensions [3]. Les couleurs structurelles des animaux (par exemple, Fig. 1) sont produites par une diversité stupéfiante de nanostructures photoniques tégmentaires [2-5]. Elles constituent un aspect très important de l'apparence des animaux car elles sont souvent utilisées dans la communication sociale et sexuelle, comme pour attirer les partenaires, avertir les rivaux et les prédateurs, ou se camoufler, etc. [2].



**Figure 1.** Diversité de la coloration structurelle du tégument aviaire. Peau non iridescente : (A) Casoar à casque (*Casuarus casuarius*) ; barbules de plumes iridescentes : (B) Choucador royal (*Lamprotornis regius*) ; barbes de plumes non iridescentes : (C) Irène vierge (*Irena puella*). Crédits photos : Vinodkumar Saranathan.

Ces couleurs organiques hautement saturées et stables, ainsi que les nanostructures photoniques sous-jacentes qui ont évolué au cours de millions d'années d'optimisation sélective, sont de plus en plus étudiées par les physiciens optiques, les spécialistes des matériaux et les ingénieurs, qui y voient un réservoir inexploité pour la conception et la synthèse bio-inspirées de matériaux fonctionnels avancés, compte tenu des défis actuels en matière d'ingénierie à des échelles de longueur visible (mésoscopiques) difficiles à atteindre. Malgré l'étendue de la biodiversité, ces études sont réalisées de manière incrémentale et fragmentaire, et se concentrent sur une ou deux espèces charismatiques (comme le papillon Morpho, le calamar, le caméléon, etc.) avec des réflecteurs plutôt simples (films minces et lamellaires) ou, si ce n'est pas le cas, dans l'infrarouge proche jusqu'aux fréquences des micro-ondes, mais pas dans le domaine visible. En outre, la conception ou la

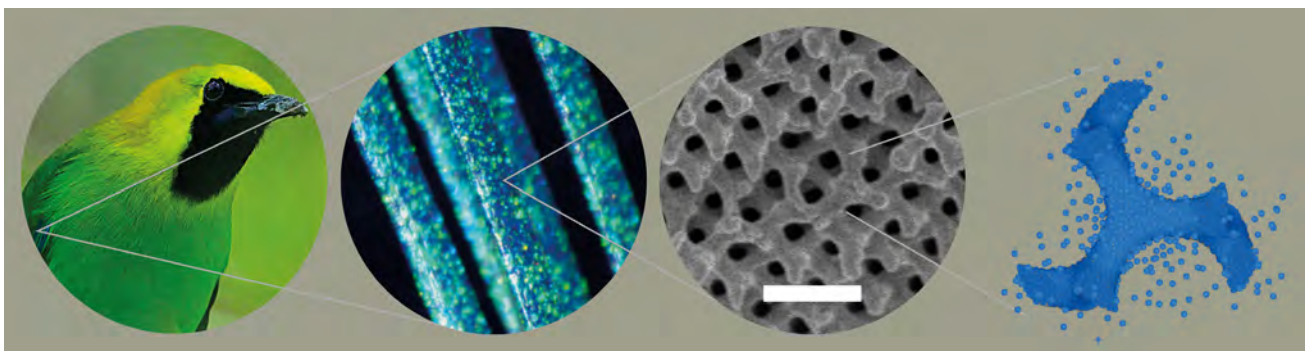
synthèse biomimétique de matériaux fonctionnels est très rare, ou bien seul un aspect restreint des nanostructures biophotoniques est reproduit. Le manque de diagnostics nanostructuraux précis des morphologies biophotoniques 3D complexes constitue un défi supplémentaire.

En effet, la coloration structurelle bleue biologique a été synonyme à

tort de diffusion de Rayleigh pendant plus d'un siècle [3]. Pire encore, on sait très peu de choses sur la manière dont les organismes produisent des nanostructures photoniques dans leur tégument (peau, plumes, écailles, etc.), car nombre de ces systèmes 3D complexes ne se trouvent que dans des organismes non modèles, ce qui les rend difficiles à étudier [4]. Ce n'est que récemment, grâce à l'application de techniques de pointe pour la caractérisation des matériaux, telles que la diffusion synchrotron des rayons X aux petits angles (SAXS) [5], que d'énormes progrès ont été réalisés pour sonder et révéler les topologies 3D particulièrement complexes des nanostructures biophotoniques, dissipant ainsi des décennies d'incertitudes structurelles.

Dans les sections suivantes, nous présentons d'abord une brève histoire humaine de la couleur bleue (§2). Ensuite, dans la section §3, nous examinons comment les matériaux photoniques vitreux à séparation de

**Figure 2.** Morphologie fonctionnelle des cristaux photoniques à mono gyroïde à séparation de phase dans les barbes des plumes du Verdin à ailes bleues (*Chloropsis cochinchinensis moluccensis*). Barre d'échelle pour microscopie électronique : 500 nm. Crédits photos et images : Vinodkumar Saranathan.



phase et les réseaux mono gyroïdes dans les plumes d'oiseaux pourraient inspirer la synthèse facile et durable de bleus et d'autres couleurs accordables.

### UNE BRÈVE HISTOIRE DE LA COULEUR BLEUE

Bleu, écrit Pastoureau dans son livre passionnant de [1] : « La couleur n'est pas tant un phénomène naturel qu'une construction culturelle complexe, rebelle à toute généralisation, sinon à toute analyse ». Pour lui, il n'y a pas de « prétendues vérités universelles ou archétypales » ce n'est pas l'artiste ou le savant dit-il, encore moins « l'appareil biologique de l'être humain ou le spectacle de la nature » (p. 9) des couleurs mais « l'histoire mouvante des savoirs ». Cela contraste avec la perception des couleurs dans la nature [2].

Le lexique des bleus est, du moins en Europe et dans les langues latines, imprécis et instable. Ce n'est pas que les Romains ne voyaient pas le bleu (la vision humaine n'a pas changé) mais que cette couleur est « silencieuse », c'est-à-dire non intégrée à un système de valeurs et plutôt associée aux barbares, Celtes et Germains [1, p. 27].

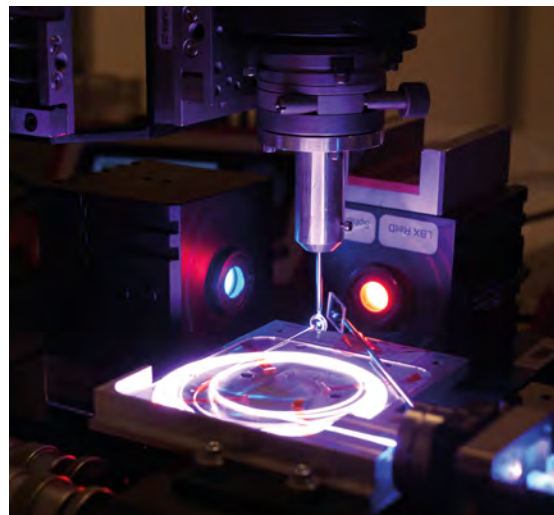
Ce n'est qu'au 11<sup>e</sup> siècle que le bleu est investi d'un certain statut. Il se fixe dans l'iconographie Chrétienne comme couleur du manteau de la Vierge. Cette couleur qui ainsi prend un sens religieux commence à apparaître dans les vitraux gothiques [1, p. 52]. Puis, le bleu devient politique : les armoiries familiales des Capet (fleurs de lys sur fond d'azur) deviennent l'emblème du roi de France vers le 12<sup>e</sup> siècle [1, p. 60]. Vers 1200, l'azur n'est présent que dans 5% des armoiries et deux cents ans plus tard, la proportion est de 30% [1, p. 57]. Entre les 15<sup>e</sup> et 17<sup>e</sup> siècles, le bleu devient une couleur « morale ». Les lois prolifèrent, qui régissent entre autres le vêtement, « premier support de signes dans une société alors en pleine transformation » [1, p. 88]. Contrairement aux autres couleurs, le bleu n'est pas stigmatisé : ni prescrit ni interdit, il est libre [1, p. 93]. Si la Réforme protestante assure la promotion du noir vestimentaire et rend tout « chromoclaste » [1, p. 100], le bleu, lui, en profite et devient une couleur « honnête ».

Avec l'époque coloniale, la guerre des différents bleus commence (pastel européen, indigo exotique, bleu de Prusse, etc.) puisque l'apparition de plus en plus présente de l'indigo en provenance du sous-continent indien, pose un problème pour les bleus européens qu'il remplace. Si l'indigo existait déjà en Europe, inspirant même Newton à donner son nom à une couleur spectrale, il commence au 17<sup>e</sup> siècle à être interdit futillement en France, sous peine de mort, par plusieurs édits royaux. Puis vers 1710, le bleu de Prusse apparaît et le commerce de l'indigo commence à disparaître tout doucement.

Avec la révolution française, le bleu passe des armoiries aux emblèmes, des emblèmes aux drapeaux et aux uniformes. En Europe, le bleu romantique est lancé, celui de la « petite fleur bleue » de Novalis, couleur de la mélancolie et du rêve qui aboutira vers 1870 au « blues » ●●●

## Oxxius: innovation et performance dans le monde des lasers visibles

PUBLI-RÉDACTIONNEL

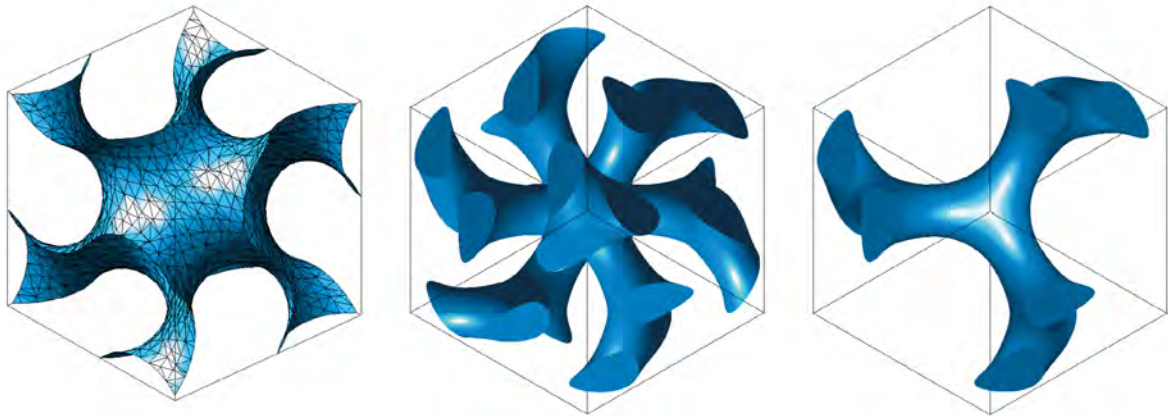


Oxxius, seul fabricant français de lasers visibles, excelle dans le secteur de la photonique depuis plus de 20 ans grâce à ses innovations en biotechnologies et sciences du vivant. Notre gamme produit composée de modules à diodes laser et de lasers DPSS, permet de couvrir l'intégralité du spectre visible de façon discrète entre 375nm et 1064nm. Nos modules lasers compacts intègrent une électronique leur permettant de fonctionner de façon autonome tout en ayant une des consommations les plus faibles du marché. Notre gamme variée répond aux besoins diversifiés de nombreux secteurs. En biophotonique, nos solutions lasers à faible bruit sont adaptées pour des applications telles que l'imagerie par fluorescence, le séquençage génétique, la microscopie confocale et 3D et l'optogénétique, entre autres. Nous développons également des combineurs de longueurs d'onde pour la microscopie, solutions customisables, pouvant être utilisées sur l'ensemble des microscopes existants. Dans le domaine de la mesure et de la spectroscopie, nos lasers monofréquences répondent aux spécifications spectrales étroites qu'imposent des applications dans l'interférométrie, l'holographie, la spectroscopie Raman ou Brillouin par exemple. Pour les utilisations industrielles, ils se prêtent au durcissement par laser, à la reprographie et au contrôle de qualité alimentaire. Oxxius s'engage à fournir des solutions de pointe, alliant innovation, performance et fiabilité. Notre objectif est de continuer à impacter le domaine de la photonique, en apportant des contributions significatives tant dans les milieux scientifiques qu'industriels. ●

### CONTACT

David Assous - 06 43 86 18 01 - [dassous@oxxius.com](mailto:dassous@oxxius.com)

Le gyroïde ou la surface « G » (à gauche) est une surface minimale cubique triplement périodique (courbure moyenne nulle) basée sur un réseau centré sur le corps, qui divise la cellule unitaire en deux moitiés égales. La surface gyroïde possède la double symétrie ( $Ia-3d$ ), ce qui est facilement visible si l'on rétrécit les régions de part et d'autre de la surface pour obtenir des réseaux double gyroïde (au centre). Si nous brisons la double symétrie en supprimant l'un des deux réseaux, nous obtenons un réseau mono gyroïde qui est chiral avec la symétrie  $I4_132$  (à droite).



anglo-américain. Du 18<sup>e</sup> siècle à nos jours, le bleu est devenu omniprésent : des bleues d'Oxford, de Yale, de l'ONU, de l'UE et jusqu'à la couleur identitaire des Dalits opprimés en Inde.

La recherche d'un bleu vibrant et sûr se poursuit aujourd'hui dans les peintures, les textiles, les cosmétiques ou les colorants alimentaires (par exemple, les M&Ms). De nouveaux colorants bleus sont rarement découverts, sauf par hasard (comme le bleu Oregon). Néanmoins, l'utilisation de couleurs structurales saturées et résistantes à la décoloration comme alternatives aux pigments toxiques et non durables reste pratiquement inexplorée.

### Morphologie fonctionnelle des nanostructures photoniques aviaires auto-assemblées

Chez les oiseaux, les organisations 2D quasi-périodiques de fibres de collagène parallèles dans la matrice mucopolysaccharidique du derme de la peau faciale nue (Fig. 1A), des becs et des pattes produit des couleurs structurales non iridescentes ou indépendantes de l'angle. Elles

se développent par auto-assemblage hiérarchique des molécules de collagène en milieu aqueux [4]. Les couleurs structurales iridescentes des barbules des plumes (branches secondaires) (Fig. 1B) sont produites par des analogues biologiques des cristaux photoniques 1D [3, 4] : des films minces ou lamellaires de mélanosomes (granules remplis de mélanine) solides ou creux, remplis d'air (pour augmenter le contraste), sont intégrés dans la kératine des plumes. On pense que ces réseaux de mélanosomes s'auto-assemblent par le biais du mécanisme de déplétion-attraction [4].

Contrairement aux barbules, les couleurs structurales des barbes à plumes (branches primaires) ne sont généralement pas iridescentes (Fig. 1C). Elles sont produites normalement par deux classes principales de nanostructures 3D quasi-périodiques dans les cellules médullaires des barbes spongieuses : les réseaux nanoporeux de kératine de plume avec des canaux d'air interconnectés, et les réseaux aléatoires et rapprochés de vides d'air sphériques dans une matrice de kératine. On

suppose que ces matériaux biophotoniques vitreux s'auto-assemblent dans les cellules des barbes par séparation de phase entre la kératine des plumes et le cytoplasme au cours du développement des plumes [4]. Les nanostructures des barbes d'espèces étroitement apparentées présentent une invariance d'échelle (même forme fondamentale) quelle que soit la taille de la nanostructure, ce qui constitue souvent une caractéristique révélatrice des systèmes de séparation de phases [5].

Récemment, Saranathan *et al.* [5] ont découvert des transitions entre le désordre et l'ordre : depuis des nanostructures quasi-périodiques chez les espèces sœurs jusqu'aux cristaux photoniques mono gyroïdes chez les verdins à ailes bleues (Fig. 2). Ces transitions semblent être motivées par la préférence des femelles pour les couleurs bleues très saturées (spectralement pures) plutôt que pour les signaux iridescents directionnels, car la présentation des domaines polycristallins réduit l'iridescence dans le champ lointain, comme un tableau de Seurat (Fig. 2) [2, 5].

Ce résultat est très surprenant, car la théorie actuelle ne prévoit pas de phases mono gyroïdes. Un tel état n'a jamais été synthétisé directement sans intermédiaire (double gyroïde) dans aucun système expérimental d'auto-assemblage (copolymères à blocs, système lipides-eau, phases tensioactifs), et encore moins à des échelles de longueur d'onde optique difficiles à atteindre, jusqu'à présent chez les verdins à ailes bleues (Fig. 2)!

### CONCLUSION

L'interaction de la lumière avec des milieux complexes est une question fondamentale en optique. En étudiant la transition du désordre à l'ordre chez les ailes bleues des verdins, nous disposons pour la première fois d'un modèle prêt à l'emploi pour mieux comprendre cette question du transport de la lumière en fonction de l'ordre dans le régime visible, *car il n'est pas facile de synthétiser à cette échelle de longueur.*

L'étude de la séparation de phase de colloïdes irrégulières comme les kératines et la reproduction de l'origine structurelle des transitions désordre-ordre dans les verdines pourraient offrir des voies véritablement biomimétiques, écologiques et faciles pour la synthèse de matériaux multifonctionnels tels que les gyroïdes à des échelles de longueur d'onde mésoscopiques ou visibles que l'auto-assemblage synthétique ne peut actuellement pas atteindre. Cela peut répondre aux besoins de nos concepteurs en termes de teinte, de dépendance angulaire, de saturation, etc.

Le mono gyroïde est une structure « merveilleuse » très recherchée en physique et en ingénierie [5], par exemple en photovoltaïque, car il présente une chiralité et certaines des plus grandes bandes interdites photoniques complètes à un contraste d'indice de réfraction élevé, avec des propriétés électroniques désirables déterminées par les matériaux constitutifs (par exemple Si/Au), et une résistance élevée à la compression. Percer les secrets de l'auto-assemblage direct de mono gyroïde à l'échelle visible dans les plumes bleues est donc très pertinent, car cela bouleversera notamment les industries de la photonique, du photovoltaïque, de la catalyse et de l'électronique flexible. ●

### RÉFÉRENCES

- [1] M. Pastoreau, *Bleu. Histoire d'une couleur.* (Média Diffusion, Paris, 2016)
- [2] I. C. Cuthill *et al.*, *Science* **357**, eaan0221 (2017)
- [3] R. O. Prum in *Bird Coloration, Vol. 1 : Mechanisms and Measurements*, G. E. Hill and K. J. McGraw Eds. (Harvard Univ. Press, Cambridge, 2005)
- [4] V. Saranathan, C. Finet, *Curr. Opin. Genet. Dev.* **69**, 56 (2021)
- [5] V. Saranathan, *et al.*, *PNAS* **118**, e2101357118 (2021)



## Discover our range of Optical Spectrum Analyzers

World-class optical performance for wellbeing, biomedical, and environmental sensing applications.

In cooperation with:



www.wavetel.fr  
about@wavetel.fr

Discover it here:

