



HAL
open science

Les couleurs structurales des cristaux liquides biologiques

Michel Mitov

► **To cite this version:**

Michel Mitov. Les couleurs structurales des cristaux liquides biologiques. Photoniques, 2024, Collocation structurelle, 124, pp.39 - 43. 10.1051/photon/202412439 . hal-04490564

HAL Id: hal-04490564

<https://hal.science/hal-04490564>

Submitted on 5 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Photoniques

LA LUMIÈRE ET SES APPLICATIONS

ENTRETIENS

Bruno Desruelle,
Frédérique de Fornel

FOCUS

De la deeptech à
la filière structurée

COMPRENDRE

La topologie
photonique

ACHERER

Une caméra
hyperspectrale FTIR

DOSSIER

COLORATION STRUCTURELLE

- De l'impact du désordre sur l'apparence visuelle de surfaces nanostructurées
- Les couleurs structurales des cristaux liquides biologiques
- Trois images en une : comment la nanophotonique révolutionne le concept d'image imprimée
- La couleur bleue : des pigments à l'auto-assemblage



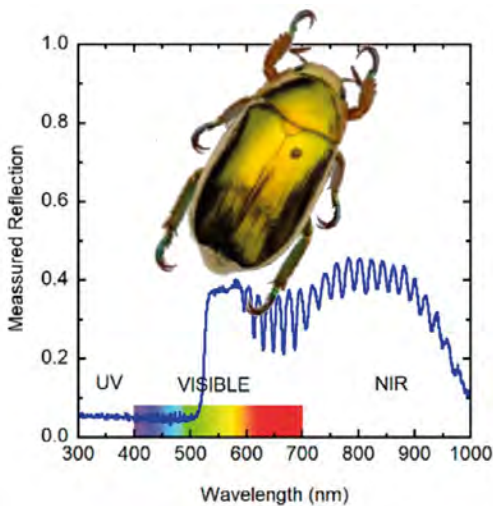
- Quand l'imagerie accompagne la restauration d'œuvres picturales : le cas Soulages
- Becquerel et la photographie couleur en 1848

LES COULEURS STRUCTURELLES DES CRISTAUX LIQUIDES BIOLOGIQUES

Michel MITOV*

Université Côte d'Azur, CNRS – INPHYNI, Institut de Physique de Nice, 17 rue Julien-Lauprêtre, 06200 Nice

*michel.mitov@univ-cotedazur.fr



Chitine, collagène et cellulose peuvent s'organiser en cristal liquide cholestérique. Sa structure torsadée confère aux carapaces des scarabées, écailles de poissons, plantes et fruits irisés des propriétés de réflexion sélective et de polarisation circulaire dépendantes des caractéristiques physiques de la torsion.

<https://doi.org/10.1051/photon/202412439>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

La couleur dans la nature a trois principales origines : les pigments, la structure et la bioluminescence. Les couleurs pigmentaires sont les plus répandues. Des pigments absorbent une partie de la lumière et les couleurs complémentaires sont observées, par réflexion diffuse généralement. Les couleurs structurelles sont des couleurs interférentielles provenant de la dispersion sélective de la lumière par une structure périodique. Parmi ces arrangements figurent les organisations torsadées de nanofibrilles de chitine, collagène et cellulose rencontrées dans des carapaces d'insecte, majoritairement des scarabées, des écailles de poisson, la surface de

plantes et fruits (Figure 1a-d) [1, 2]. Tous ces objets biologiques, appartenant à des phylums éloignés, possèdent une propriété commune : l'iridescence. L'iridescence, ou irisation, est propre à un matériau dont la teinte change avec l'angle de vue ou l'orientation de l'éclairage. C'est le cas d'une bulle de savon, de l'aile d'un papillon du genre Morpho, du plumage d'un oiseau et de ces organisations torsadées qui sont celles des cristaux liquides cholestériques, découverts en 1888 dans des dérivés du cholestérol extraits de la carotte. Dans un cholestérique synthétique, les molécules, généralement de forme allongée, s'organisent sans ordre de position et avec un ordre moyen d'orientation. Cette orientation tourne

continûment selon un axe perpendiculaire au grand axe des molécules en décrivant une hélice (Figure 1e). La structure présente deux sélectivités optiques. Elle réfléchit sélectivement la lumière (réflexions de Bragg). A incidence normale, la longueur d'onde de réflexion est le produit de l'indice optique moyen du milieu par le pas hélicoïdal. Régler le pas revient à régler la couleur. La seconde sélectivité est liée à la polarisation circulaire de la lumière réfléchie. Lorsqu'une lumière non polarisée éclaire à incidence normale un cholestérique, la moitié du flux est au maximum réfléchi et polarisé circulairement avec un sens identique à celui de l'hélice. L'autre moitié est transmise et polarisée avec un sens inverse. À la réflexion, ●●●

il n'y a donc pas de renversement du sens de l'onde circulaire, comme ce serait le cas avec un miroir ordinaire, ce qui est spécifique aux miroirs cholestériques. A incidence oblique, la longueur d'onde est décalée vers les basses longueurs d'onde (*blueshift*) et la lumière est polarisée elliptiquement. Un cholestérique est en même temps un filtre, un miroir semiréfléchissant, un polariseur circulaire par séparation de faisceau et, hors de la bande de Bragg, un rotateur optique. Ces propriétés sont présentes dans les cholestériques biologiques. Une différence réside dans la nature de l'objet élémentaire dont une assemblée s'organise en hélice : ce ne sont pas des molécules mais des nanofibrilles constituées, en faisceau, d'un grand nombre de macromolécules. La figure 2 illustre les six niveaux de l'organisation hiérarchique avec l'exemple du squelette externe, ou cuticule, du homard américain — du motif de N-acétylglucosamine à l'échelle macroscopique. La structure torsadée est au sixième niveau. Elle porte le nom de *contreplaqué torsadé*, selon le modèle dû en 1965 au biologiste Yves Bouligand (1935-2011) qui consacra sa vie scientifique aux cristaux liquides de la nature et à la morphogenèse. L'organisation cholestérique, dans les cristaux liquides biologiques comme synthétiques, est continue. La schématiser sous forme de couches distinctes, une couche subissant une rotation d'un angle constant par rapport à ses voisines, est un artéfact, une commodité de représentation. Les couches n'ont pas de réalité physique.

SCARABÉES

Les scarabées irisés du genre *Chrysina* présentent une organisation torsadée des fibrilles de chitine, avec un spectre de couleurs vives du vert brillant à des teintes métalliques or ou argent, ces dernières étant des miroirs spéculaires large bande résultant d'un gradient de pas hélicoïdal dans l'épaisseur de la cuticule (Figure 3). La réflexion peut couvrir tout le spectre visible, en provenance de la partie supérieure

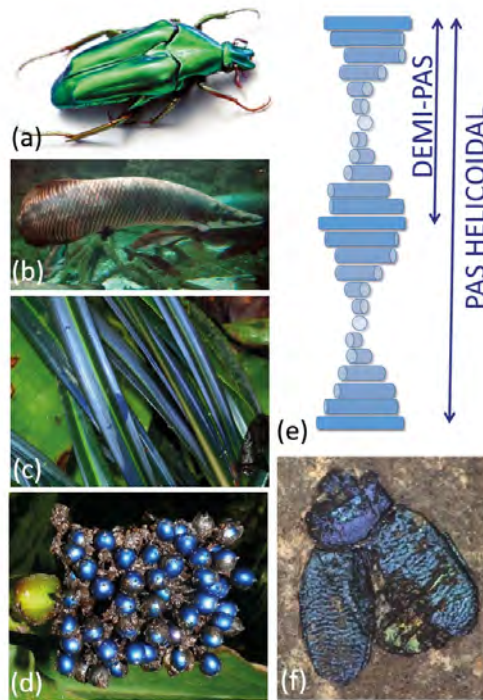


Figure 1. (a) *Chalcothea smaragdina* (© B. D. Wilts, Univ. of Salzburg, Austria). (b) *Arapaima gigas* (Shizao, CC BY-SA 3.0). (c) *Mapania caudata* (© P. Blanc, verticalgardenpatrickblanc.com). (d) *Pollia condensata* (J. Costa, CC BY-SA 3.0). (e) Structure hélicoïdale d'un cristal liquide cholestérique fait de molécules-bâtonnets. (f) Fossile de scarabée de la famille des *Chrysomelidae* (© 2011 The Royal Society. E. McNamara et al., Proc. R. Soc. B **279**, 1114, 2012).

de la cuticule (exocuticule), jusqu'à l'infrarouge pour la partie inférieure (endocuticule) [3]. Pour cette dernière, l'hypothèse d'une fonction de régulation thermique est avancée. Pour le camouflage, le scarabée ne serait pas vu en réfléchissant son environnement. Un réflecteur large bande présente une moindre dépendance de sa signature en fonction de la direction d'observation lorsque la réflexion s'opère sur un spectre entier de longueurs d'onde. L'éblouissement d'un réflecteur métallique pourrait également aveugler temporairement un prédateur et permettre au coléoptère de s'échapper. L'aposématisme, nom donné aux techniques adoptées par l'animal pour éviter son prélèvement par un prédateur, relève d'une coloration d'avertissement : le consommateur sera désagréable ou toxique — ce qui

est parfois un leurre. Lorsque la dépendance angulaire de la couleur réfléchie est présente, elle ralentit ou entrave le processus de reconnaissance par un prédateur. Le contraste élevé résultant des variations rapides de la couleur au moment où le scarabée s'envole lui permet de s'échapper. Formuler une hypothèse de fonction doit être accompagné de l'étude du système visuel de l'animal et de ses prédateurs, et des conditions d'éclairage et caractéristiques optiques de l'habitat (sol, feuillage). Les humains ont une vision trichromatique. Les insectes ont une vision tétrachromatique ou pentachromatique. Leur système visuel et leur cerveau sont capables de percevoir la lumière polarisée. La sensibilité à la polarisation circulaire pourrait permettre aux coléoptères de communiquer avec leurs congénères tout en se cachant de prédateurs dont la vision ne serait pas capable de détecter la lumière polarisée circulairement. Alors que la lumière polarisée linéairement est présente dans la nature, la production de lumière polarisée circulairement est limitée à seulement quelques groupes d'organismes comme les scarabées et les stomatopodes (ordre de crustacés nageurs). Sa perception pourrait jouer un rôle dans la signalisation animale, servir de canal de communication sélectif vers des cibles spécifiques qui y sont sensibles, tels des partenaires sexuels, et être utilisée pour la navigation et l'orientation. Qu'il n'existe pas d'angle préférentiel sous lequel la polarisation doit être détectée est un avantage. Les animaux peuvent envoyer et recevoir des signaux quelle que soit leur orientation respective, la directionnalité de la lumière polarisée linéairement représentant un défi : les orientations de l'émetteur et du récepteur doivent être coordonnées. La lumière réfléchie par les cholestériques biologiques est circulaire gauche, à une exception près, traitée ci-après, comportant simultanément la gauche et la droite.

Les insectes et les humains ont des préoccupations communes en termes de régulation énergétique, de communication optique et de camouflage.

Concernant les deux dernières fonctions, la fabrication d'échantillons biomimétiques est pertinente pour concevoir des tags dans le domaine de la cryptographie, du chiffrement et les technologies anti-contrefaçon (billets de banque, œuvres d'art, médicaments en ayant recours à des tags cellulose comestibles). De nombreux insectes irisés présentent une variété de couleurs et de motifs (stries, spots, pixels) résultant de la variation du pas hélicoïdal en amplitude et dans l'espace, à des échelles nanométrique et mésoscopique. Chercher à reproduire ces torsions complexes permettrait de fabriquer des composants optiques pour, à petite échelle, rediriger, réfracter, réfléchir, diffuser, polariser la lumière et contrôler la phase de l'onde réfléchie en fonction de la phase spatiale de l'hélice.

Puisque la couleur peut être modifiée en changeant le pas et l'orientation de l'axe hélicoïdal sans avoir à sécréter un nouveau matériau, la pression sélective est plus faible en retour, ce qui pourrait expliquer le succès de la structure cholestérique au fil de l'évolution. Des fossiles de scarabées irisés datant de 40 à 50 millions d'années ont été retrouvés (Figure 1f). Les premiers réflecteurs identifiés dans la matière vivante — des réseaux de

diffraction — ont 515 millions d'années. Les couleurs structurelles dans le monde vivant sont permanentes, elles ne se dégradent pas en blanchissant rapidement comme les couleurs pigmentaires. Les conditions de fossilisation et la conservation doivent être exceptionnelles. C'est le cas du site de Messel, en Allemagne, connu à ce titre. L'arrivée de la vision a provoqué l'explosion cambrienne, autour de 539 millions d'années, marquant l'apparition des premiers animaux possédant des pattes articulées et un squelette. La vision aurait constitué une pression de sélection. L'évolution de l'œil pourrait expliquer le changement d'apparence des animaux au Cambrien inférieur. Ils se seraient dotés de réflecteurs colorés pour être visuellement adaptés.

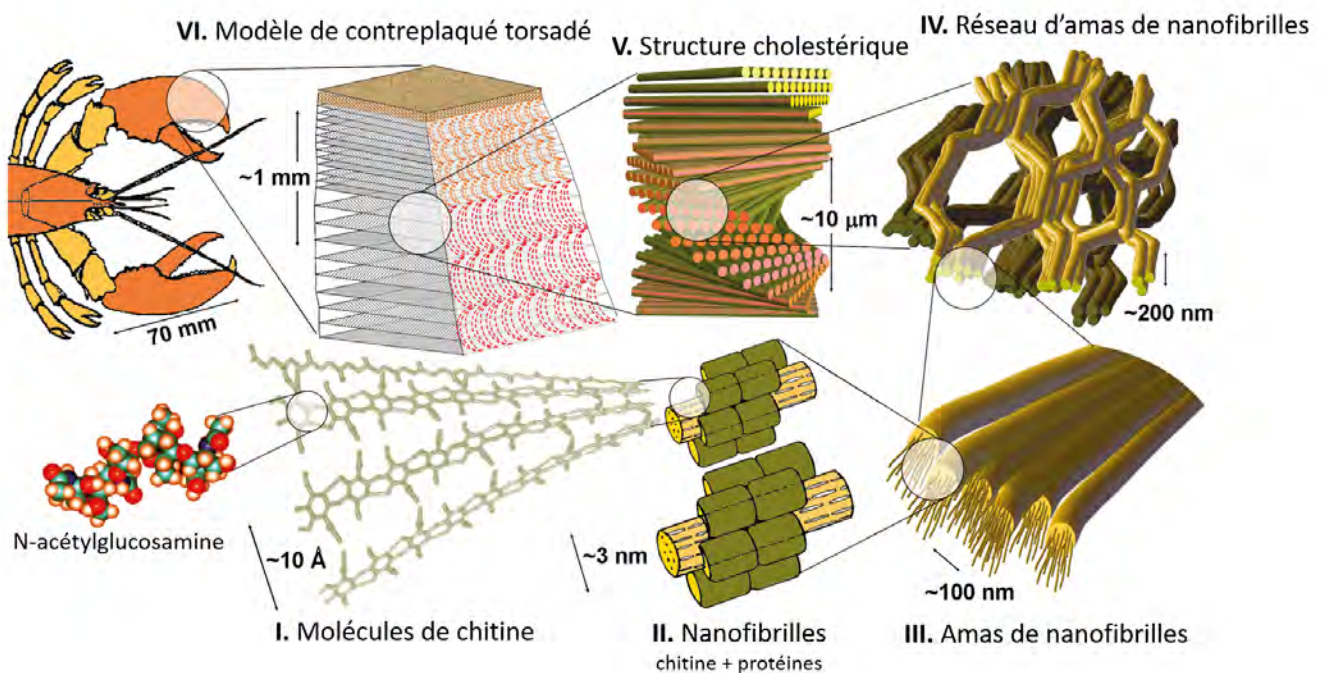
Au-delà de ces hypothèses de fonctions, ne manquons pas de rappeler qu'il est des auteurs considérant que la

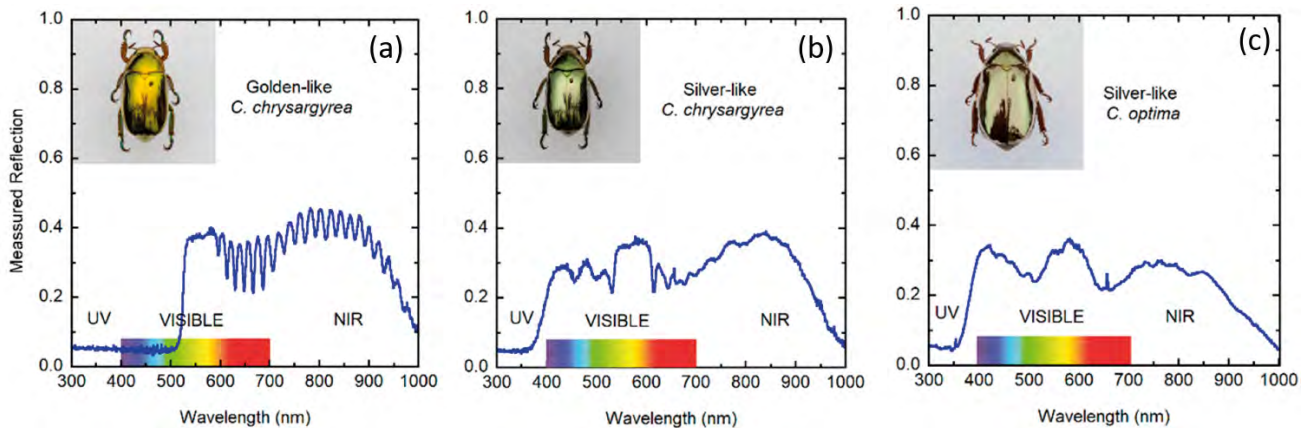
coloration structurelle dans la nature ne pourrait être qu'une conséquence fortuite de l'évolution d'une structure périodique.

POISSONS ET CRUSTACÉS

Les structures réfléchissantes des écailles en collagène cholestérique de certains poissons pourraient permettre de communiquer avec leurs congénères des informations sur les positions relatives, les orientations et les mouvements entre voisins au sein d'un banc. Les taches argentées sur la queue et les nageoires pectorales peuvent devenir claires ou foncées selon le mouvement, et les couleurs des flancs ventraux changer du rouge vif au bleu selon la direction de visualisation. L'armure argentée jouerait un rôle dans le camouflage en eau claire, la réflexion large bande l'assurant dans des conditions de lumière diffuse. Les études sur le rôle et les propriétés du ●●●

Figure 2. Organisation hiérarchique de la carapace de *Homarus americanus* révélant six principaux niveaux. (I) Ensemble de molécules de chitine ayant une orientation parallèle moyenne. (II) Arrangements de 18 à 25 molécules autour desquels s'enroulent des protéines, formant des nanofibrilles de 2 à 5 nm de diamètre et 300 nm de longueur. (III) Amas de nanofibrilles en fibres longues de 50 à 300 nm de diamètre. (IV) Réseau planaire en nid d'abeille de ces amas. L'espace entre les brins est rempli de protéines et de minéraux. Ce réseau est le motif de base formant la structure cholestérique. (V) Structure cholestérique. (VI) À l'échelle millimétrique : modèle de contreplaqué torsadé avec motifs d'arcs vus en coupe oblique. Adapté de : D. Raabe *et al.*, *Acta Mater.* **53**, 4281 (2005). © 2005 Elsevier Ltd.





collagène cholestérique dans le monde marin restent peu nombreuses comparativement à celui des insectes.

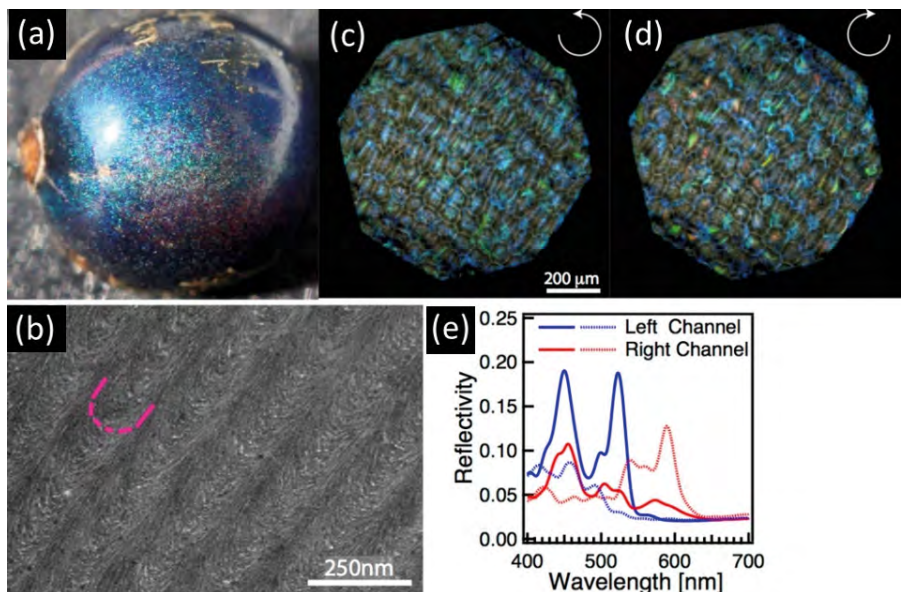
Les carapaces des crustacés ne sont généralement pas irisées car l'arrangement torsadé des fibrilles de chitine n'est pas suffisamment ordonné. Quelques couleurs légèrement irisées dans une exocuticule terne sont visibles chez le Crabe royal. L'endocuticule a une structure torsadée avec un degré d'ordre meilleur que l'exocuticule, mais l'organisation des fibres devient progressivement moins ordonnée de l'intérieur vers l'extérieur.

PLANTES ET FRUITS

La couleur structurelle a été principalement étudiée dans le règne animal et peu dans le règne végétal où les recherches se sont concentrées sur l'analyse des pigments produisant la coloration soustractive. Les plantes irisées se trouvent souvent dans les forêts sombres et sous les latitudes tropicales. L'irisation des feuilles, des fruits et des pétales se produit sur différentes gammes spectrales perceptibles par une variété d'animaux, UV inclus. La structure cholestérique rend les plantes attractives pour les pollinisateurs. Les bourdons pourraient utiliser l'irisation comme un signal de détection des fleurs. L'affichage coloré des fruits attire oiseaux et mammifères et leur fera disperser ailleurs les graines, en assurant la perpétuation de l'espèce. *A contrario*, des herbivores peuvent être dissuadés de consommer,

Figure 3. Spectres expérimentaux de la réflectance des miroirs de scarabées du genre *Chrysina* en lumière incidente non polarisée : (a) *C. chrysargyrea* or. (b) *C. chrysargyrea* argent. (c) *C. optima* argent. L'élytre dorée de *C. chrysargyrea* présente une large bande de réflexion de 525 à 1000 nm, incluant des oscillations périodiques à partir de 600 nm (reliées à la variation quasi-parabolique du pas dans l'épaisseur de la cuticule). La réflexion débute dans l'UV et s'étale de 350 à 1000 nm pour les scarabées argentés. Plusieurs pics sont présents au début du visible pour l'élytre argentée de *C. chrysargyrea*, avec un plateau entre 540 et 610 nm, signe d'un pas hélicoïdal variant peu dans une partie de l'épaisseur de la cuticule. Le spectre de *C. optima* présente deux pics élargis dans le domaine visible. La réflexion s'évanouit progressivement pour les trois scarabées à l'approche de 1000 nm. Adapté de : W. E. Vargas *et al.*, *Biomimetics* **3**, 30 (2018). © 2018 by the authors (CC BY 4.0).

Figure 4. (a) Fruit *Pollia condensata* (diamètre moyen = 5 mm). (b) Image de microscopie électronique à transmission d'une section transversale montrant la texture périodique en arcs emboîtés (un arc est rehaussé en rose), tels que ceux représentés au niveau VI de la figure 2, révélatrice de l'organisation cholestérique de la cellulose. (c, d) Images de microscopie à épi-illumination (l'épicarpe est éclairé à travers l'objectif servant à l'imager, lequel joue également le rôle de condenseur) en utilisant un polariseur circulaire gauche (c) ou (d) droit. La coloration pointilliste provient de motifs cellulaires ayant différentes couleurs. (e) Spectres de réflexion de deux cellules différentes (lignes continues et interrompues) collectés dans deux canaux correspondant à une lumière incidente polarisée circulairement gauche et droite. © 2014 The Royal Society [4].



la variation de couleur avec l'angle de vue pouvant corrompre l'identité de l'objet. La coloration pourrait également n'être visible que par certaines espèces d'insectes. Une aide à la gestion lumineuse serait offerte aux plantes pour la photo-protection ou, a contrario, en focalisant le flux sur les chloroplastes. Les feuilles de *Selaginella willdenowii* produisent une irisation entre spectres UV et visible. Elle pourrait faciliter la capture de longueurs d'onde actives pour la photosynthèse dans des conditions de faible luminosité, en agissant comme un revêtement antireflet. Celui-ci produirait des interférences constructives pour certaines longueurs d'onde en exaltant leur transmission, et d'autres seraient réfléchies lors d'interférences destructrices.

Mapania caudata est une plante d'une forêt tropicale humide de Malaisie qui fournit un cas inhabituel de cellulose cholestérique enrichie de nanoparticules de silice. Encapsulées dans une structure hélicoïdale à gradient de pas, elles produisent une irisation bleue, supprimée lors de leur élimination chimique en laboratoire.

La couleur brillante, métallique, des fruits de la plante africaine *Pollia condensata* (Figure 1d et Figure 4a) provient de la cellulose cholestérique (Figure 4b). L'épicarpe, la peau du fruit la plus externe, présente des motifs cellulaires au microscope (Figure 4c et d) [4]. L'irisation pixellisée du fruit, avec des taches bleues, vertes et rouges, est révélée par épi-illumination à l'aide de filtres à polarisation circulaire (Figure 4e). Chaque pixel est en fait doublé en deux pixels ayant l'un une structure gauche et l'autre une structure

droite, ce qui dépasse la limite de 50% de l'intensité réfléchie pour chaque coloration. Cette double hélicité ajoutée à l'existence de différentes couleurs fait de *Pollia condensata* l'organisme terrestre le plus brillant connu à ce jour. L'intense brillance se maintient des décennies après la chute du fruit, augmentant dans le temps la probabilité d'attirer un animal, en lui offrant néanmoins un gain nutritif faible par rapport à ses espérances visuelles si le fruit est anciennement détaché.

La lumière joue un rôle majeur dans la vie végétale. Les couleurs structurelles y sont probablement fréquentes, mais nous ne disposons que d'une connaissance limitée sur leur distribution, leur développement et leur fonction. La photonique des plantes [5] est certainement un domaine de recherche à approfondir.

CONCLUSION

L'organisation torsadée est une conception récurrente dans les règnes animal et végétal. Les scarabées utiliseraient les propriétés uniques des cholestériques pour la signalisation sociale intra- ou inter-espèces, se camoufler ou avertir les prédateurs, perturber leur système visuel lors de leur fuite. Une thermorégulation IR pour les coléoptères diurnes et les crabes séjournant sur la plage est évoquée. Un rôle de communication optique également est avancé pour les poissons et faciliter leur navigation en banc. La photo-protection serait accordée aux plantes adaptées aux faibles luminosités, et l'attractivité visuelle des plantes en général leur assure d'être pollinisées et consommées. ●

RÉFÉRENCES

- [1] R. R. da Rosa, S. N. Fernandes, M. Mitov, M. H. Godinho, Adv. Funct. Mat., 2304286 (2023).
- [2] M. Mitov, Soft Matter, 13, 4176 (2017).
- [3] A. C. Neville, "Biology of the Arthropod Cuticle", Springer-Verlag (1975).
- [4] B. D. Wilts, H. M. Whitney, B. J. Glover, U. Steiner, S. Vignolini, Mat. Today: Proc. 15, 177 (2014).
- [5] D. Lee, "Nature's Palette: The Science of Plant Color", The University of Chicago Press (2007).

SCIENTEC
La Solution à vos mesures

PHOTOMÉTRIE

Colorimétrie - Radiométrie

MESURE ET ÉVALUATION DE TOUTES
LES SOURCES LUMINEUSES

Éclairage, luminance, chromaticité,
indice de rendu des couleurs IRC,
température de couleur, valeurs
spectrales, longueurs
d'ondes crête et
dominante, pureté
d'excitation...

APPAREILS
PORTABLES
DE HAUTE
QUALITÉ
À PRIX
ABORDABLE

► Luxmètre
Chromamètre
CL-200A
Polyvalent & léger,
R&D et production...

► Luxmètre
spectroradiomètre
CL-70F
Économique &
performant. Tactile et
portable. Tête de mesure
rotative...

► Photomètre
Chromamètre
CS-150/160
Précision et convivialité,
luminance et couleur,
contrôle qualité...

► Photomètre
Chromamètre
à réseau CS-200
Luminance et
chromaticité
compact et précis



ScienTec c'est aussi,
du SAV, de la formation, de la
calibration et la distribution de :
Analyseur d'écran, Photogonio-
mètres, Vidéocolorimètres,
Sources de référence...

info@scientec.fr 01 64 53 27 00 www.scientec.fr