

## **Chimie de la matière condensée**

M. Jacques LIVAGE, professeur

### **La couleur des peintures pariétales aux lasers**

L'utilisation de la couleur remonte aux origines de l'humanité. Les peintures pariétales qui ornent certaines grottes en sont une preuve tangible. Au siècle de l'image, c'est aussi un sujet d'actualité avec des développements rapides dans le domaine de l'affichage, des marqueurs luminescents et des lasers.

Ce cours avait pour objet d'analyser les différents processus responsables de la couleur, de décrire les matériaux produisant ces effets colorés et de montrer les nouveaux défis que pose la couleur. Il s'étendra sur deux années.

Nous avons commencé ce cours par une brève histoire de la couleur en montrant l'évolution des idées au cours des siècles, depuis les théories d'Aristote jusqu'à la mécanique ondulatoire sans oublier bien sûr l'apport de Newton.

La représentation de la couleur pose aussi un problème délicat. Comment définir une couleur sachant que l'œil humain est capable d'en discerner plusieurs milliers ! Heureusement, la découverte de la trichromie permet de rationaliser ce problème et de limiter considérablement le nombre de paramètres.

La sensation de couleur fait en fait intervenir 3 partenaires : la lumière, l'objet coloré et l'œil dont nous avons analysé la nature et le rôle. Elle est liée à la modification de la lumière blanche, qui contient toutes les couleurs, lors de son interaction avec l'objet. Le phénomène élémentaire est donc l'interaction rayonnement-matière qui se produit lorsque la lumière entre en contact avec l'objet. C'est donc une collision « rayonnement-matière ».

Selon les cas, on peut distinguer deux types de collisions :

- les chocs élastiques au cours desquels il n'y a pas d'échange d'énergie entre le rayonnement et la matière ;
- les chocs inélastiques au cours desquels il y a échange d'énergie entre les deux partenaires.

Les chocs élastiques entraînent toujours une diminution de la vitesse de propagation de la lumière ce qui permet de définir l'indice optique comme le rapport de ces vitesses dans le vide et dans la matière. Une partie du rayonnement est aussi déviée de sa direction initiale. C'est la diffusion dont l'importance dépend des dimensions respectives de la lumière et de l'objet diffusant. Lorsque celui-ci est petit, la diffusion Rayleigh, est responsable de la couleur bleue du ciel. Par contre, lorsque la taille de l'objet augmente, on observe des phénomènes plus complexes (diffusion de Mie) qui peuvent conduire à l'opalescence puis à l'opacité complète. Des processus d'interférences se produisent lorsqu'on a une relation particulière entre la longueur d'onde du rayonnement et la périodicité du matériau. Ces interférences conduisent aux diagrammes de diffraction lorsque la lumière est monochromatique (diffraction de Bragg,  $n\lambda = 2d\sin\Theta$ ). Elles conduisent à des phénomènes d'iridescence avec de la lumière blanche. Ce processus conduit aux couleurs physiques que l'on trouve dans de nombreux systèmes naturels : opales, nacres, plumes d'oiseaux, ...

Les chocs inélastiques sont responsables de la plupart des processus de coloration que nous connaissons. Ils ne se produisent que lorsque l'on a une relation rigoureuse entre l'énergie que transporte le rayonnement et celle que la matière est capable d'échanger. Ce processus, lié à la nature quantique de la matière, conduit aux 3 phénomènes élémentaires : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée qui ont été introduits dans le cadre de la théorie des perturbations dépendant du temps.

La couleur de la plupart des matériaux est due à des processus d'absorption. Nous les avons illustrés à l'aide des colorants ioniques couramment utilisés pour la fabrication des pigments utilisés dans les verres et les céramiques. Ces colorants sont essentiellement des ions de métaux de transition qui présentent des couches électroniques incomplètes. L'analyse de leurs niveaux d'énergie électronique a été faite dans le cadre de la théorie de champs de ligands qui conduit à l'établissement des diagrammes de Tanabe-Sugano. Ces diagrammes, nous ont permis de montrer comment la couleur due à un élément donné (Cu, Fe, Co, Ti, Cr, ...) pouvait dépendre de son état d'oxydation ou de sa coordinence. De nombreux exemples ont été pris illustrant l'importance des pigments minéraux dans les différents domaines d'activité : peintures, verres, céramiques, minéralogie, ...

## 1. Séminaires présentés au Collège de France

Chacun de ces cours a été suivi d'un séminaire permettant d'illustrer les concepts introduits auparavant.

- Les deux premiers séminaires, « les pigments dans l'art pictural » ont été présentés par Ariel Fenster, professeur à l'Université McGill de Montréal. Il a décrit l'évolution des pigments, naturels et synthétiques, depuis l'antiquité

jusqu'aux temps moderne en montrant comment ils avaient été utilisés par les artistes peintres.

- Le séminaire suivant, présenté de Serge Berthier, du laboratoire d'optique physique de Paris VI, a illustré les processus d'iridescence en montrant comment la structure des ailes de papillons jouait avec la lumière pour donner ces couleurs remarquables.
- Les deux séminaires suivants, la couleur des céramiques présenté par Philippe Boch, et la couleur des minéraux présenté par Georges Callas, ont montré comment l'utilisation des différents processus, diffusion, réflexion, absorption, ... peut conduire à des effets colorés très variés. Le dernier séminaire, présenté par Michel Menu, du laboratoire des musées de France, revenait aux origines en faisant le point sur les dernières études concernant l'utilisation des pigments minéraux dans les peintures pariétales.

## **2. Cours présenté à l'Université de Buenos-Aires**

Ce cours s'inscrivait dans le cadre d'un séminaire d'une semaine qui regroupait des chercheurs venant des différentes universités argentines. Il a eu lieu du 22 septembre au 2 octobre 2003. L'idée de base consistait à montrer comment l'étude des processus de biominéralisation pouvait conduire à développer de nouvelles voies de synthèse. Ces matériaux, dits « bio-inspirés » présentent des architectures originales dans lesquelles l'ordre s'établit à différentes échelles, du nanomètre au micron. Le cours portait essentiellement sur les verres et les céramiques. Ils ont été complétés par nos collègues argentins sous forme d'exposés magistraux, de travaux dirigés et d'expériences de laboratoire.

### **Activité de recherche**

L'objectif de nos recherches consiste à analyser la nature des interactions existant entre la matière biologique (protéine, polysaccharide ou membrane cellulaire) et un matériau minéral ou minéralisable. Selon le cas, on étudie la formation d'un réseau solide en présence de biomolécules (peptides), la formation de phases condensées de chitine ou de collagène pouvant copolymériser en présence de silice, ou l'activité de bactéries au sein d'une matrice minérale ou bio-organique (bio-encapsulation). Ces travaux font appel à des compétences multiples qui sont rassemblées aujourd'hui au sein du laboratoire, ce qui permet des échanges fructueux. Nos études portent essentiellement sur deux types de matériaux :

- la silice, matériau de structure, abondamment utilisé dans le règne biologique (animaux et plantes) ;
- l'oxyde de vanadium qui n'est évidemment pas un bio-matériau, mais dont les propriétés électroniques et ioniques pourraient conduire à des applications originales.

Dans tous les cas, l'objectif est de mettre à profit les interactions « espèce biologique-surface d'oxyde » pour synthétiser des matériaux « nano-structurés ». Parmi les principaux résultats obtenus au cours de cette année, soulignons les points suivants.

## 1. La silice

### *Morphogenèse chimique et biominéralisation*

L'étude de la formation d'un solide en présence de molécules biologiques nous a permis de mettre en évidence le rôle de l'auto-organisation des biomolécules lors des processus de biominéralisation. Nous avons en particulier montré l'importance de la structure et de la fonctionnalité des chaînes peptidiques lors des processus de condensation de l'acide silicique. À une échelle supérieure, nous avons reproduit et analysé *in vitro* la nature des mésophases formées à partir de suspensions colloïdales de chitine ou de collagène. On sait que le minéral s'organise ensuite au sein de cette trame organique donnant des matériaux composites particulièrement résistants aux sollicitations mécaniques au niveau du squelette osseux ou des carapaces de crustacés. Enfin, la possibilité d'utiliser ces matrices pour structurer des réseaux de silice a été explorée.

### *Interactions cellule-solide minéral*

L'étude des interactions entre une cellule vivante et un matériau a un double but :

- Maintenir la viabilité de cellules procaryotes (bactéries) au sein de gels de silice de façon à réaliser des bio-réacteurs. Des résultats particulièrement encourageants ont été obtenus grâce à l'utilisation de molécules de « quorum sensing », puisque 100 % des bactéries encapsulées demeurent cultivables au-delà d'un mois.
- Caractériser les matrices organiques stabilisées, parfois associées à une phase silice, et confrontées à des cellules eucaryotes (fibroblastes, cellules d'insectes). L'analyse de la cytocompatibilité des matériaux et du phénotype des cellules dans un contexte biomimétique offrent des perspectives en tant que substituts tissulaires et comme modèle de culture cellulaire tridimensionnelle.

## 2. Les oxydes de vanadium

Dans ce travail, nous souhaitons synthétiser des matériaux nano-composites à base d'oxyde de vanadium, construits sur une interface organique ou biologique structurante (assemblées micellaires, cristaux liquides lyotropes, polymères biologiques). Nous souhaitons donc nous inspirer de l'approche biomimétique largement utilisée dans le cas de la silice où la nucléation et la croissance du réseau

minéral sont contrôlées par des macromolécules biologiques ou des agrégats supramoléculaires. Les propriétés chimiques et structurales de la matrice organique déterminent en grande partie l'état de cristallisation de la phase inorganique, la nature chimique de sa surface, ainsi que sa morphologie (taille, texture...). En conséquence, la nature de l'interface organique-inorganique est déterminante dans les propriétés chimiques et physiques des matériaux.

#### *Nanotubes d'oxyde de vanadium*

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanotubes d'oxyde de vanadium. Ces oxydes sont les analogues structuraux des nanotubes de carbone découverts par Iijima en 1991. Ce sont des oxydes lamellaires mésostructurés constitués de plusieurs feuillets concentriques qui ménagent une cavité centrale. La longueur des tubes est comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  et leur diamètre entre 50 et 100 nm (voir image TEM). Ils sont obtenus par synthèse hydrothermale en présence d'amines à longue chaîne qui jouent le rôle de template organique. Nous nous intéressons à comprendre les mécanismes de formation de ces oxydes. Cette étude suppose une bonne connaissance des différentes étapes du processus réactionnel et une caractérisation précise des intermédiaires réactionnels. En particulier, nous avons étudié l'influence de la nature du précurseur inorganique dans la formation des nanotubes. C'est pourquoi, nous avons utilisé comme précurseurs des gels d'oxydes de vanadium qui sont constitués de particules anisotropes chargées négativement de largeur 10 nm et de longueur 1  $\mu\text{m}$ . La présence de protons au sein des gels en fait des oxydes intéressants pour l'intercalation des amines, étape cruciale dans la synthèse des nanotubes. Nous avons cherché à optimiser les paramètres de synthèse (température, durée du traitement hydrothermal, quantité des réactifs) de façon à obtenir un rendement élevé et des échantillons monodisperses en composition. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques notamment par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission et à balayage. Cette étude est actuellement en cours et s'étend à d'autres précurseurs de vanadium notamment au degré d'oxydation (IV).

#### *Interactions peptides-oxyde de vanadium*

Conjointement à cette étude, nous nous sommes intéressés à la nature chimique de l'interface entre un oxyde de vanadium et des molécules biologiques. Dans ce cadre, nous avons synthétisé en solution aqueuse des complexes de vanadium (V) et de dipeptides à pH 7. Nous avons travaillé avec une série de cinq dipeptides : Valine-Glutamine (Val-Gln), Alanine-Glutamine (Ala-Gln), Glycine-Glutamine (Gly-Gln), Glycine-Acide Glutamique (Gly-Glu) et Alanine-Glycine (Ala-Gly). Ces dipeptides ont été choisis pour estimer le rôle de la séquence en acides aminés sur la nature et la force des interactions avec le vanadium. Les complexes ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques en solution : UV-

visible, RMN (51V, 1H, 13C, 14N). Nous avons pu montré que tous les complexes sont de stoechiométrie 1 : 1 avec un centre métallique complexé par les fonctions amine terminale et carboxylate terminale et par l'azote du groupe peptidique. Le calcul des constantes de formation nous a d'autre part montré que la nature de la chaîne latérale notamment son encombrement stérique modifie fortement la stabilité des complexes vanadium-dipeptides.

Ce travail se poursuit dans le cadre d'un travail de thèse (Olivier Durupthy), avec pour objectif de synthétiser des oxydes de vanadium (V) et (IV) en présence de polymères biologiques (essentiellement polypeptides, protéines). Plusieurs approches sont proposées. Le travail a débuté par des études à pH acide (pH 2) et à faible force ionique, conditions expérimentales où le vanadium est susceptible de condenser pour former des gels d'oxyde de vanadium. Nous étudions l'addition de différentes molécules biologiques au sein de l'oxyde de vanadium en cours de polymérisation et de formation et cherchons à déterminer l'influence de ces molécules sur la forme, la taille et l'organisation des particules au sein du gel. Ce travail nécessite au préalable une parfaite caractérisation des gels ainsi que l'étude de l'influence du pH et de la force ionique dans la formation des gels.

#### PUBLICATIONS 2002-2003

- G.T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, P.K. Biswas, J. Livage, J. Vanadium oxide : From Gels to Nanotubes. *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003) 593-596.
- T. Coradin, J. Livage, Synthesis and characterization of alginate/silicate biocomposites. *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003) 1168-2003.
- T. Coradin, A. Coupé, J. Livage, Intercalation of biomolecules in the MnPS3 layered phase. *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 705-707.
- A. Gendron-Badou, T. Coradin, J. Maquet, F. Frohlich, J. Livage, Spectroscopic characterization of biogenic silica. *J. of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003) 331-337.
- N. Nassif, A. Coiffier, T. Coradin, C. Roux, J. Livage, J. Viability of bacteria in hybrid aqueous silica gels. *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003) 1141-1144.
- G.T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, J. Livage, Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes from V2O5 gels, *Catalysis Today*, 78 (2003) 85-89.
- T. Coradin, A. Coupé, J. Livage, Interactions of BSA and Lysozyme with sodium silicate solutions, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 29 (2003) 189-96.
- J. Livage, Towards smart artificial muscle, *Nature Materials*, 2 (2003) 297-9.

- T. Coradin, J. Livage, Mesoporous alginate/silica biocomposites for enzyme immobilization, *CR Chimie*, 6 (2003) 147-52.
- T. Coradin, N. Nassif, J. Livage, Silica-alginate composites for microencapsulation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 61 (2003) 429-34.
- F. Sediri, N. Etteyeb, N. Gharbi, N. QSteunou, J. Livage, Hydrothermal synthesis of  $[H_3N(CH_2)_3NH_3][V_4O_{10}]$ , *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 (2003) 129-34.
- P.K. Biswas, N.C. Pramanik, M.K. Mahapatra, D. Ganguli, J. Livage, Optical and electrochromic properties of sol-gel  $WO_3$  films on conducting glass, *Materials Letters*, 57 (2003) 4429-32.
- N. Nassif, C. Roux, T. Coradin, M.-N. Rager, O. Bouvet, J. Livage, A sol-gel matrix to preserve the viability of encapsulated bacteria, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 203-8.
- I. El-Nahhal, N. El-Ashgar, M. Chehimi, P. Bargiela, J. Maquet, F. Babonneau, J. Livage, Metal uptake by potous-modified polysiloxane ligand system, *Microporous and mesoporous materials*, 65 (2003) 299-310.
- A. Patra, K. Auddy, D. Ganguli, J. Livage, P.K. Biswas, Sol-gel electrochromic  $WO_3$  coatings on glass, *Materials Letters*, 58 (2004) 1059-63.
- T. Coradin, S. Bah, J. Livage, Celatine-silicate interactions : from nanoparticles to composite gels, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 35 (2004) 53-58.
- J. Livage, T. Coradin, C. Roux, Bioactive sol-gel hybrids, in *Functional hybrid Materials*, Éd. P. Gomez-Romero, C. Sanchez, Pub. Wiley (2004) 387-404.

## CONFÉRENCES INVITÉES SEPTEMBRE 2003-JUILLET 2004

- Bioencapsulation in silica colloids, 10th Int. Conf. on Colloids and Interface Science, Iguazu, Brésil (15-20.09.03).
- Viability of bacteria in silica, AFIRST, Rennes (13-14.10.03).
- Les procédés sol-gel, théorie et applications, centre de recherches Kodak, Châlons-sur-Marne (16.10.03).
- Life in confined space, MRS, 2003 fall meeting, Boston, USA (01-05.12.03).
- Biogels, Les journées sol-gel du CEA, Tours (14-15.01.04).
- Sol-gel, theory and applications, Université de Brescia, Italie (27.02.04).
- Bioencapsulation in silica gels, Forum 2004, World Academy of Ceramics, Rimini, Italie (10-14.05.04).
- Les technologies sol-gel, Séminaire Protavic, Paris (10.06.04).
- Nano encapsulation in silica, 7th Int. Conf. on Nanostructured Materials, Wiesbaden, Allemagne (21-24.06.04).
- Life in glass, Physics and biology, a materials science approach, Paris (28-30.06.04).