

Le nanomonde

Primaire et collège

Résumé

Les nanotechnologies nous promettent monts et merveilles. Quelle que soit la manière de construire un nano-objet ou un assemblage de nano-objets, deux questions se posent : quelles sont les propriétés physiques, chimiques ou mécaniques nouvelles que l'on peut en attendre et quelles sont les lois physiques qui régissent le milieu dans lequel ces nano-objets sont immergés ? Les réponses à ces questions constituent ce que l'on peut appeler les nanosciences, dont ce chapitre donne quelques illustrations.

le nanomonde

Henri Van Damme

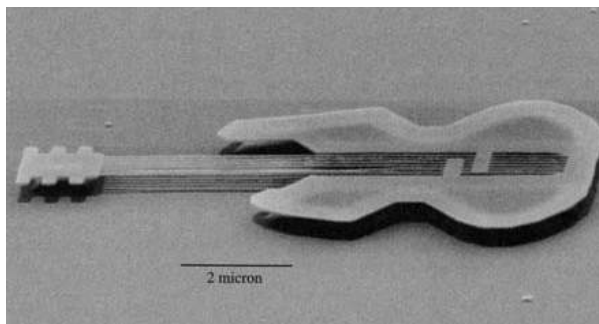
Les nanotechnologies nous promettent monts et merveilles. Parmi les choses promises, certaines nous semblent être déjà là, tant leur réalisation paraît inéluctable : des « communicateurs » – mi-téléphones, mi-ordinateurs – capables de se connecter à n'importe qui (s'il le souhaite) ou n'importe quoi (votre voiture ou votre réfrigérateur, la Bibliothèque nationale...) ; des écrans plats et tactiles ou des cellules photovoltaïques solaires aussi minces et enroulables qu'une feuille de papier ; des batteries toujours plus petites à l'autonomie toujours plus longue pour notre vie de nomades ; des textiles autonettoyants et désinfectants ; des vitres transparentes ou opaques sur commande... D'autres promesses paraissent à peine plus lointaines : des minilaboratoires biologiques implantables, capables de suivre en continu la composition sanguine des malades ; des micropompes, elles aussi implantables, bien plus petites que celles nous connaissons actuellement, couplées à ces laboratoires et capables de délivrer le dosage requis de médicament ; des médicaments enveloppés dans des nanocapsules susceptibles de reconnaître les cellules malades et de les traquer, évitant ainsi d'inonder inutilement l'organisme de principe actif et limitant les effets secondaires... D'autres promesses enfin sont réellement futuristes : des moteurs de la taille d'une grosse molécule ;

des ordinateurs atomiques ou moléculaires effectuant des calculs grâce à la physique quantique ; des mémoires implantables neuroconnectées, augmentant nos capacités ou redonnant espoir aux malades atteints de maladies neurodégénératives ; des muscles artificiels...

Ces quelques exemples et les nombreux autres que l'on peut voir évoqués dans les magazines ou les livres ont tous un point commun : leur réalisation implique la maîtrise de la matière à des échelles de longueur extrêmement petite, l'échelle ultime dans cette démarche étant celle de l'atome, soit un dixième de nanomètre environ (le nanomètre – nm – est au mètre ce qu'une noisette est à la distance Paris-Pékin). Autrement dit, il s'agit de construire des objets avec des « briques » ou des « pièces détachées » de plus en plus petites et de plus en plus diverses. Comment peut-on s'y prendre ? Deux grandes stratégies sont possibles. La première est celle suivie jusqu'à présent par le monde de la microélectronique. L'industrie électronique est passée maître dans l'art de sculpter la matière par des techniques de lithogravure. Cet art sert en priorité à réduire la taille des composants électroniques – le plus petit transistor du monde à l'heure actuelle ne doit guère dépasser les 20 nm – et à mettre toujours plus de transistors sur une puce, mais il peut servir aussi à autre chose :

en utilisant le même substrat – le silicium –, ces techniques permettent de réaliser des dispositifs étonnants, comme, par exemple, de vrais micromoteurs électriques de quelques dizaines de micromètres, des microchromatographes, sortes de labyrinthes utilisés en analyse chimique pour séparer et identifier les molécules contenues dans un mélange complexe ou des microleviers destinés à des capteurs de force ultraprécis. Les puces à ADN font aussi partie de cette famille. Constituées de damiers de dizaines de milliers de microcupules au fond desquelles sont fixés des brins simples d'ADN test, elles permettent de détecter la présence éventuelle du brin complémentaire à l'un des brins tests dans l'échantillon à analyser.

La démarche évoquée ci-dessus est une démarche qui part du « haut », le monde macroscopique, pour le sculpter et aboutir, « en bas », au monde microscopique. Les Anglo-Saxons la qualifie de *TOP-DOWN*. Il en est une autre, qualifiée cette fois de *BOTTOM-UP* car elle part du « bas » pour, par assemblage, aboutir « en haut ». Dans sa version la plus futuriste, elle consiste à assembler des atomes un par un en utilisant les microscopes à pointe inventés par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, invention qui leur valut le prix Nobel en 1986. Ces microscopes permettent de coller un atome sur leur pointe et de l'emmener où on le souhaite. Une telle entreprise permet en principe les



constructions les plus complexes, mais au prix d'un travail titanesque.

La synthèse chimique est classique de la démarche *bottom-up*. Nous savons déjà synthétiser des molécules très compliquées, généralement en solution dans de l'eau ou un autre solvant, grâce à notre connaissance des réactions chimiques, mais nous sommes encore des débutants par rapport à la nature. Le monde vivant est peuplé de molécules très complexes dont certaines – les protéines en particulier – sont de véritables machines (moteurs, pompes, courroies transporteuses) ou usines chimiques. Cette machinerie moléculaire naturelle constitue une source d'inspiration extraordinairement riche pour les nanotechnologies.

La technique *bottom-up* la plus courante est intermédiaire entre les deux précédentes. Elle consiste à synthétiser de très petits morceaux de matière généralement solides – on les appelle « agrégats » ou NANOPARTICULES – puis à les assembler ou, mieux, à les laisser s'organiser spontanément pour obtenir un assemblage plus gros et plus riche de fonctions. Il peut s'agir par exemple de nanocristaux d'or ou de platine de quelques nanomètres, de grains de pigment ou de céramiques de la même taille, de nanobilles de caoutchouc (des latex), de fibres de carbone mille fois plus fines qu'un cheveu, ou encore de mélanges de tout cela.

Quelle que soit la manière de construire un nano-objet ou un assemblage de nano-

Vous n'entendrez jamais le son de cette guitare, la plus petite du monde, car ses cordes de 50 nanomètres de diamètre vibrent à des fréquences bien trop élevées pour nos oreilles. L'intérêt de cette prouesse technologique est de montrer la précision et la finesse des dispositifs que les techniques de gravure issues de la microélectronique permettent de fabriquer. Un résonateur de ce type (pas forcément en forme de guitare) permet de mesurer facilement de très petites masses, comme celle d'une seule cellule par exemple.

© D. Carr et H. Craighead, Cornell University

objets, deux questions se posent : quelles sont les propriétés physiques, chimiques ou mécaniques nouvelles que l'on peut en attendre et quelles sont les lois physiques qui régissent le milieu dans lequel ces nano-objets sont immergés ? Les réponses à ces questions constituent ce qu'on peut appeler les NANOSCIENCES, dont ce chapitre donne quelques illustrations.

Un monde agité

S'aventurer dans le monde des nano-objets n'est pas sans risques. Le risque le plus fréquent est de perdre ses repères. Nous avons l'habitude d'être entourés d'un certain nombre d'objets immobiles – ne serait-ce que le sol – et nous-mêmes ne bougeons que si nous actionnons nos muscles. À l'échelle du nanomètre, il n'en va plus de même. Le monde des molécules est un monde en perpétuelle agitation. C'est cette agitation que mesure la température : celle-ci est d'autant plus élevée que la vitesse d'agitation est rapide. Cette agitation dépend aussi de l'état – solide, liquide ou gazeux – de la matière. C'est dans les gaz que les mouvements sont les plus amples. Dans de la vapeur d'eau à température ambiante, par exemple, les molécules n'ont pas de positions définies. Elles filent à plusieurs centaines de mètres par seconde dans toutes les directions et parcourent des distances de plusieurs nanomètres en moyenne avant d'entrer en collision avec une autre molécule ou avec la paroi du récipient. Dans la glace, au contraire, les molécules d'eau se contentent de vibrer autour de positions moyennes bien définies. L'ampleur des mouvements est incomparablement plus faible que dans la vapeur mais, même au zéro absolu, cette agitation subsiste. Dans

l'eau liquide, la situation est intermédiaire. Les molécules filent comme dans la vapeur, mais le milieu est beaucoup plus encombré. Chaque molécule est donc emprisonnée dans une sorte de cage formée par ses voisines, de sorte que, la plupart du temps, les molécules font des allers-retours entre les parois opposées de cette cage. Cela ressemble à une vibration, mais n'en est pas vraiment une.

Imaginons-nous en train de plonger dans ce monde agité. Nous sommes frappés en permanence par des molécules allant dans toutes les directions. Si le nombre et l'intensité des chocs (la température) étaient exactement les mêmes dans toutes les directions, nous serions certes « caillassés », mais nous n'aurions pas tendance à bouger. Mais cette situation est très peu probable. La situation la plus fréquente est celle d'un certain déséquilibre, par exemple tantôt en faveur des molécules venant de gauche, puis en faveur des molécules venant du bas. Il y a donc à chaque instant une force résultante qui nous pousse dans une certaine direction, éminemment fluctuante au cours du temps. En serons-nous affectés ? Tout va dépendre de notre masse et de la violence des chocs. Si nous sommes très gros et entourés de molécules d'eau pas trop agitées, nous resterons quasi insensibles, comme un éléphant entouré de moustiques. Mais que la virulence des moustiques (la température) augmente et que nous soyons un peu plus petits, et nous nous retrouverions alors ballottés dans toutes les directions. En pratique, dans un liquide comme l'eau par exemple, c'est aux alentours du micromètre (μm) que l'on devient sensible à l'agitation thermique. C'est le botaniste anglais Robert Brown qui, le premier, a détecté ce mouvement erratique en observant au

microscope des grains de pollen dans de l'eau, et ce sont Albert Einstein puis Jean Perrin qui en ont écrit la théorie mathématique et effectué l'étude expérimentale détaillée. Une bonne encre et une bonne peinture sont constituées de particules de pigment suffisamment petites pour que, malgré une densité généralement plus forte que celle de l'eau, elles ne sédimentent jamais, étant sans cesse renvoyées dans toutes les directions.

L'agitation thermique est un sérieux handicap pour fabriquer ou étudier un nano-objet – atome, molécule ou machine moléculaire – car, à cause de cette agitation, il ne tient pas en place. Les physiciens qui ont construit de tels objets en déplaçant des atomes sur la surface d'un solide (donc constituée d'atomes en vibration) ont dû prendre la précaution de refroidir fortement ladite surface, sous peine de voir leur édifice se désagréger à mesure qu'ils le construisaient. Mais l'agitation thermique n'a pas que des inconvénients : c'est aussi une manière maligne de se déplacer, pas très efficace si on se laisse balloter dans toutes les directions au gré des chocs (c'est ce qu'on appelle plus savamment une « marche au hasard »), mais bien plus si on y met un peu d'astuce. Certaines protéines, véritables machines moléculaires du monde vivant, sont très fortes à ce « jeu ». Ainsi de la protéine nommée « kinésine », qui transporte de nombreux composés synthétisés au sein de la cellule d'un endroit à un autre en se déplaçant sur un « rail » qui n'est lui-même qu'un assemblage filamentaire d'une autre protéine. Pour comprendre comment ces molécules arrivent à dompter l'agitation thermique pour aller dans une direction bien précise, considérons le cas simple du mouvement d'un petit objet sur un seul axe (un rail) selon deux directions possibles,

gauche et droite. Imaginons que ce rail ne soit pas plat mais possède un profil en dents de scie avec, comme les vraies scies à bois, des dents asymétriques, en pente raide d'un côté et douce de l'autre. Même si le nombre et la violence des chocs sont en moyenne les mêmes selon les deux directions, notre petit objet aura bien plus de chances de franchir les dents dans la direction où les pentes sont douces. C'est le principe de tous les mécanismes à cliquet, en horlogerie comme dans le monde vivant ! Un système artificiel de « mouvement sans force » de ce type a été imaginé et réalisé en laboratoire par Laurence Gorre-Talini et Jacques Prost. Leur mobile n'était pas une protéine mais une petite bille de latex de quelques centaines de nanomètres de diamètre.

Un monde exposé

Tous ceux qui ont participé à une manifestation un peu agitée le savent : ce sont ceux qui sont en première ligne qui prennent les coups ! Transposée dans le nanomonde, cette constatation signifie que, de tous les atomes qui constituent un nano-objet, ce sont ceux qui font partie de la première couche atomique de l'objet – de sa « peau » en quelque sorte – qui ressentent les premiers et le plus fortement les chocs des molécules environnantes. Ceux qui sont calfeutrés au cœur de l'objet sont dans une situation incomparablement plus confortable. Certes, ils sont ballottés comme les autres, car c'est tout l'objet qui reçoit le choc, mais ils ne sont pas au contact direct du projectile. Être en deuxième ligne – dans la deuxième couche atomique, « sous » la surface – constitue déjà un progrès notable en matière de confort.

Les atomes de la première couche sont non seulement les plus exposés, mais

ce sont aussi les plus vulnérables. Non seulement ce sont eux qui reçoivent les coups, mais ce sont eux également qui les encaissent le moins bien. Pourquoi ? Tout simplement parce que ce sont eux qui sont le moins bien entourés par leurs voisins. Un atome du cœur de l'objet a un voisin à gauche et un autre à droite, un voisin devant et un autre derrière, un voisin en dessous et un autre au-dessus. Chacun de ces voisins établit une liaison chimique avec l'atome considéré. Celui-ci est donc fermement retenu dans sa position d'équilibre. Même si l'énergie thermique le fait vibrer, grâce à l'allongement momentané d'une liaison et au raccourcissement de celle qui lui fait face, sa position moyenne est bien définie et bien centrée.

Un atome de surface, lui, est dans une situation moins équilibrée. Il lui manque au moins un voisin, donc une liaison. Ceci affecte ses vibrations, qui sont plus amples, en particulier dans la direction du voisin manquant, perpendiculairement à la surface. Cela affecte aussi son comportement chimique. Son « état de manque », en termes de liaisons chimiques, le rend plus réactif. Il tentera d'établir une liaison avec tout ce qui passe à portée de main, en particulier avec les molécules de l'environnement qui viennent frapper la surface du nano-objet. Dans un certain nombre de cas, la molécule qui frappe la surface aura assez d'énergie pour ne pas rester liée. Elle rebondira simplement. Dans d'autres cas, elle se fera piéger, au moins temporairement, par un atome de surface avide de rétablir la liaison qui lui manque. Cette liaison temporaire entre un atome ou une molécule de l'environnement et un atome de surface du nano-objet est ce qu'on appelle l'*adsorption*. Selon l'intensité de la liaison qui s'établit,

on parle d'adsorption physique (faible) ou d'adsorption chimique (forte). Dans certains cas, l'interaction est tellement forte qu'elle aboutit à la rupture de la molécule qui s'adsorbe, en deux ou plusieurs fragments. C'est par exemple le cas lorsqu'une molécule gazeuse d'hydrogène (plus exactement, de dihydrogène, H₂) vient frapper la surface d'un morceau de nickel. L'interaction des deux atomes d'hydrogène de cette molécule avec deux atomes de nickel voisins de la surface du solide aboutit à sa dissociation. La liaison H-H se rompt et chacun des deux atomes d'hydrogène se lie à un atome de nickel. Il se forme ainsi deux liaisons Ni-H. Ces liaisons sont temporaires car, une fois adsorbés, les atomes d'hydrogène peuvent « sauter » sur un autre atome de nickel voisin, encore en état de manque. Les espèces chimiques adsorbées sont donc mobiles et lorsque deux atomes d'hydrogène se rencontrent au cours de leur marche au hasard sur la surface, ils peuvent se recombinaison pour former une molécule d'hydrogène qui retournera dans l'environnement gazeux.

Ces phénomènes d'adsorption constituent la base de la catalyse hétérogène, sans laquelle des pans essentiels de l'industrie chimique ne pourraient fonctionner. Une molécule adsorbée n'est pas tout à fait dans le même état énergétique qu'une molécule libre. C'est en particulier vrai pour les molécules ou les associations de molécules qui sont dans ce que l'on appelle « l'état de transition ». Lorsqu'une molécule A se transforme en une molécule B, elle passe en général par un état intermédiaire A* d'énergie très élevée. Pour se transformer, A doit donc franchir en quelque sorte un « col » énergétique et c'est la difficulté à atteindre ce col qui limite la vitesse de la réaction chimique. Lorsque la réaction se

produit sur la surface d'un solide à laquelle A, A* et, éventuellement, B peuvent se lier temporairement, l'énergie nécessaire pour atteindre l'état A* (l'altitude du col) est fortement diminuée, ce qui accélère d'autant la réaction. Ce qui est vrai pour une réaction simple du type $A \rightarrow B$ est vrai également pour des réactions plus complexes comme $A + B \rightarrow C + D$.

Les catalyseurs les plus fréquents sont des métaux, des oxydes ou des sulfures. Un exemple très répandu et très utile est celui des pots d'échappement catalytiques. Ceux-ci contiennent une petite quantité d'un métal précieux, le platine, capable de transformer certains poisons issus de la combustion du carburant, comme le monoxyde de carbone, CO, ou l'oxyde d'azote, NO, en composés inoffensifs, comme le dioxyde de carbone, CO₂, et l'azote, N₂ (certes, le dioxyde de carbone est l'agent principal de l'effet de serre mais, au moins, il n'empoisonne pas le sang comme le monoxyde). Ce platine n'est pas présent sous forme de bague ou de pendentif, mais sous forme de nano-particules tapissant les parois d'un bloc de céramique très poreux. Pourquoi ? Pour le comprendre, il suffit de se rappeler que ce sont les atomes de platine de surface qui font le travail et de se livrer à un petit calcul. Prenons un cube de platine d'un centimètre de côté. Le diamètre d'un atome de platine est d'environ 0,2 nanomètre, soit 2×10^{-10} mètre. Un côté du cube (1 cm = 10^{-2} mètre) correspond donc à environ 5×10^7 , soit cinquante millions d'atomes. Le cube contient au total $(5 \times 10^7)^3$ soit 125×10^{21} atomes. Combien d'entre eux se situent-ils « en première ligne », c'est-à-dire à la surface du cube, prêts à aider la réaction chimique ? Pour le calculer, il suffit de compter le nombre d'atomes sur une face du cube –

soit $(5 \times 10^7)^2 = 25 \times 10^{14}$ – et de multiplier ce nombre par 6. On aboutit à 150×10^{14} , un nombre faramineux, mais encore bien plus petit que le nombre total d'atomes dans le cube. En comparant les deux nombres, on s'aperçoit que seul environ un atome de platine sur dix millions est en surface et utile à la réaction chimique.

Comment améliorer cette situation ? Il ne faut pas réfléchir longtemps pour se rendre compte qu'il suffit de couper le cube en petits morceaux. Chaque fois que nous le coupons, nous exposons de nouveaux atomes en surface de chaque côté de la coupure. Si l'on pouvait couper le cube en petits cubes ne contenant chacun qu'un seul atome, tous les atomes de platine seraient des atomes « de surface » ! Un tel état de division n'est pas très réaliste, mais les chimistes de la catalyse sont passés maîtres dans l'art de préparer les métaux et d'autres catalyseurs sous forme de nano-particules dont la taille est voisine du nanomètre. Un calcul analogue à celui que nous avons fait, pour un cube d'un nanomètre de côté, montre que dans cet état de division, ce sont quatre atomes de platine sur cinq qui sont en surface ! (Notons que pour faire correctement ce calcul avec de si petits cubes, il faut tenir compte du fait que, dans la méthode utilisée pour le cube d'un centimètre, nous avons compté deux fois les atomes des arêtes et trois fois ceux des sommets. Avec de gros cubes, ceci n'introduit qu'une erreur négligeable, mais avec des cubes d'un nanomètre, il faut en tenir compte.)

Quelle aire cela représente-t-il ? Un morceau de matière sous forme d'un seul cube d'un centimètre de côté offre 6 cm² de contact avec son environnement. Divisée en cubes d'un nanomètre de côté, cette même quantité de matière exposerait 6000 m² : pas loin d'un hectare ! C'est une aire de platine

de cet ordre de grandeur que lèchent les gaz dans votre pot d'échappement. C'est la raison pour laquelle cela marche ! La matière divisée sous forme de nano-objets n'est donc plus vraiment une matière volumique. C'est de la poussière d'atomes...

Un monde collant

L'exploration du nanomonde recèle un autre piège, qui est dans une certaine mesure la conséquence du précédent. Dispersés au sein d'un liquide ou d'un gaz et étant ballottés en permanence dans toutes les directions, les nano-objets finissent tôt ou tard par entrer en collision avec un congénère ou avec la paroi du récipient dans lequel ils se trouvent. Lorsque cela arrive, le risque n'est pas tellement qu'ils se cassent, mais plutôt qu'ils restent collés ! La force responsable de ce collage est une force universelle de nature électrostatique qu'on appelle FORCE DE VAN DER WAALS, du nom du physicien hollandais qui le premier a mis son effet en évidence dans les gaz grâce à une prévision très simple : si les molécules de gaz ont tendance à rester collées les unes aux autres, la pression sur les parois du récipient sera moins forte que prévu. Et c'est bien ce qu'il a observé.

L'origine de cette force attractive est liée au champ électrique perpétuellement fluctuant que génèrent tous les atomes par le mouvement très rapide de leurs électrons, négatifs, autour du NOYAU, positif. Imaginons un atome, que nous qualifierons de « central », entouré de quelques atomes voisins. Soumis au champ à très haute fréquence que celui-ci produit, ses voisins se déforment car, les CHARGES de même signe se repoussant, leurs électrons tendent à s'écarter des électrons de l'atome central. Les électrons des atomes voisins tendent

donc à « copier » le mouvement des électrons dans l'atome central. La force électrostatique attractive qui naît de cette configuration est d'autant plus grande que les atomes en jeu sont capables de se déformer à la même vitesse et en phase. Ce phénomène dépend toutefois de la taille des atomes : plus ils sont grands, plus leur nuage électronique est facilement déformable dans un champ électrique.

Entre deux atomes ou deux petites molécules, la force de Van der Waals n'est pas très intense et elle n'est appréciable que lorsque les atomes ou les molécules sont très proches les uns des autres. Et même s'il y a contact, à température ambiante, une paire résultant du « collage » d'atomes ou de petites molécules par des forces de Van der Waals est généralement détruite au premier choc thermique. C'est ce qui explique que la plupart des substances formées d'atomes individualisés (l'hélium et le néon par exemple) ou de petites molécules (l'oxygène, O_2 ; l'azote, N_2 ; le méthane, CH_4) restent gazeuses à température ambiante, malgré les forces de Van der Waals qui tendent à les condenser. Certes, il existe des substances formées de très petites molécules qui sont liquides à température ambiante – l'eau en est le plus bel exemple – mais c'est parce que d'autres forces plus intenses interviennent.

Les choses changent si l'on considère des objets plus gros, comme deux molécules de protéines par exemple. La raison de ce changement tient au fait que l'interaction entre ces deux très grosses molécules est la somme des interactions entre tous les atomes de la première et tous ceux de la seconde et que le nombre de paires à considérer est énorme. Malgré tout, il y a généralement une limite à l'augmentation de la force totale avec

la taille des objets car, à mesure que celle-ci augmente, les distances entre atomes qui interagissent augmentent également. La contribution principale à la force de collage provient donc des atomes au voisinage immédiat du contact. Ceci conduit à la conclusion un peu inhabituelle en physique que la force d'attraction entre deux objets peut dépendre de leur forme, les formes les plus favorables au collage étant celles qui présentent de grandes surfaces de contact. Les objets fortement déformables n'ont aucun problème de forme. Alors qu'ils se déforment et s'écrasent, la surface de contact et la force attractive augmentent. Les protéines sont des objets relativement déformables et elles ont une fâcheuse tendance à coller sur à peu près n'importe quoi, que ce soit sur le fond de nos casseroles ou sur les prothèses que les chirurgiens nous implantent.

Précisément, les forces de Van der Waals qui s'exercent entre deux objets possèdent cette autre caractéristique étonnante : elles sont quasiment indépendantes de la nature chimique des objets. Cette situation unique résulte de la compensation presque parfaite de deux facteurs qui agissent en sens opposé. Nous avons vu plus haut que la force de Van der Waals entre deux atomes est d'autant plus forte que les atomes sont gros, car leur nuage électronique est alors plus déformable. La taille des atomes étant intimement liée au nombre d'électrons, on s'attend à une forte influence de la nature chimique. C'est sans compter sur le fait que, entre deux objets comportant chacun un grand nombre d'atomes, il faut également considérer le nombre d'atomes qui peuvent interagir. Or, dans un objet d'une taille donnée, on met d'autant plus d'atomes que ces derniers sont petits. Le bilan est une compensation quasi parfaite.

Les forces attractives de Van der Waals n'agissent pas seulement dans le monde vivant. Tout ce qui, autour de nous, est formé d'objets gros par rapport à la taille de l'atome mais suffisamment petits pour être soumis à l'agitation brownienne – et donc, susceptibles de se rencontrer un jour ou l'autre – est sensible à cette tendance au collage. Les gouttelettes de graisse dans le lait, les petits grains de suie dans l'encre de Chine ou encore les poussières atmosphériques ont tous tendance à s'agréger. Les « minous » qui s'accumulent sous nos lits en sont la preuve ! Même les objets de notre macromonde se collent par les forces de Van der Waals lorsqu'on arrive à les mettre en contact très étroit. Le ruban adhésif colle bien, malgré qu'il soit relativement peu déformable, grâce à la couche molle dont il est recouvert et qui épouse toutes les rugosités de la surface sur laquelle on l'applique. Les films plastiques souples ultraminces dont nous nous servons pour emballer nos restes d'aliments avant de les mettre au réfrigérateur collent raisonnablement bien sur n'importe quoi, sans colle, précisément parce qu'ils sont capables de réaliser un contact très étroit.

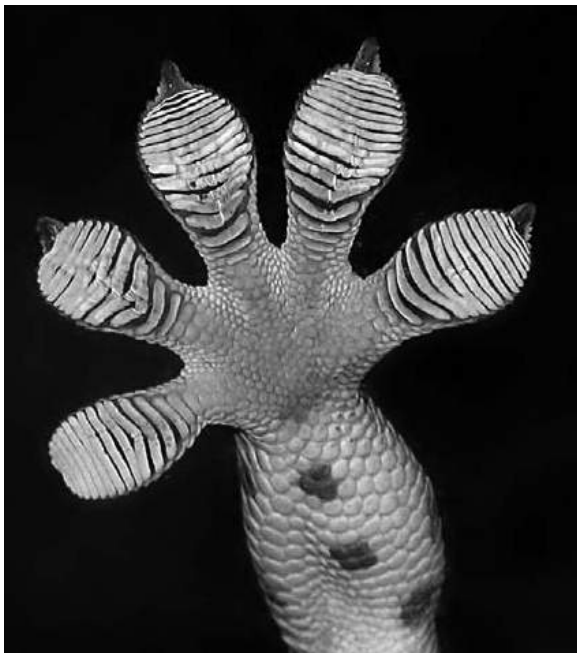
Comment échapper à cette tendance universelle au collage ? Plusieurs stratégies sont possibles. Une première consiste à rendre poilue la surface des objets. Les toisons dont on les recouvre agissent alors comme des « matelas répulsifs » dès qu'elles entrent en contact, empêchant ces objets de s'approcher davantage. Cette explication peut paraître évidente, mais elle est moins triviale qu'il n'y paraît. Par exemple, on pourrait très bien renverser l'argument en annonçant au contraire un « effet Velcro » par enchevêtrement. On pourrait aussi se demander pourquoi

la force de Van der Waals ne colle pas les poils sur la surface des objets, comme des cheveux gras sur un crâne. En réalité, la stratégie des poils ne marche que parce que les poils en question sont des poils moléculaires, des molécules en forme de longues chaînes très flexibles – des POLYMÈRES – dont le diamètre est du même ordre de grandeur que celui des molécules d'eau (environ 0,3 nm). Immergées dans l'eau ou un autre liquide, ces chaînes sont soumises au MOUVEMENT BROWNIEN. Elles subissent le bombardement dû à l'agitation thermique des molécules environnantes et se contorsionnent sans cesse dans toutes les directions. Ce sont alors les collisions générées par cette agitation qui produisent la force répulsive. Cette stratégie est celle utilisée par les inventeurs (égyptiens) de l'encre de Chine, qui eurent l'idée géniale de stabiliser leur mélange d'eau et de suie avec un peu de gomme arabique, une résine extraite de l'acacia dont les molécules se déposent, tout en s'agitant, sur les grains de suie.

La seconde grande stratégie pour échapper au collage de Van der Waals consiste à déposer des charges électriques à la surface des objets. À condition d'utiliser des objets secs et électriquement isolants, il suffit de frotter ces objets l'un contre l'autre pour que l'un arrache des électrons à l'autre. C'est ce qu'on appelle l'« électricité statique ». Dans l'eau, il faut s'y prendre autrement car l'eau évacue les charges. L'arrachage n'est plus mécanique (le frottement) mais chimique, et ce qu'on enlève ou ajoute n'est plus un électron, mais un PROTON, le noyau de l'atome d'hydrogène. Le proton est la source de l'acidité de l'eau. Plus elle en contient, plus elle est acide. Pour ajouter ou enlever des protons, on fait appel à la chimie en fixant des

« fonctions » chimiques acides ou basiques à la surface des objets. Selon le pH (l'acidité) de l'eau dans laquelle ceux-ci baignent, ces fonctions acquièrent une charge électrique négative ou positive. Donc, deux objets identiques placés dans les mêmes conditions acquièrent la même charge. Pourquoi se repoussent-ils ? On est de nouveau tenté de penser qu'il s'agit d'un problème trivial d'électrostatique : des charges électriques de même signe se repoussent, c'est bien connu ! En réalité, comme avec les surfaces poilues, les choses sont plus subtiles. Deux objets portant des charges électriques de même signe ne peuvent exister seuls sous cette forme. Le monde est électriquement neutre. Il existe donc forcément dans l'eau des charges de signe opposé qui compensent exactement la charge de surface des objets. Ces ions peuvent être des fragments de molécules d'eau qui se seraient dissociées sous forme H^+ et OH^- , ou plus souvent, des ions provenant des sels dont l'eau est toujours plus ou moins chargée, par exemple l'ion calcium Ca^{2+} ou l'ion chlorure Cl^- . Si la surface des objets est positive, l'espace entre eux sera principalement occupé par des ions négatifs, en quantité suffisante pour compenser exactement la charge de surface, et vice versa. L'électrostatique voudrait que ces ions soient plaqués sur la surface des objets – les charges de signe opposé s'attirent – mais les chocs perpétuels avec les molécules d'eau les en empêchent. Chaque surface se garnit donc d'une sorte de nuage gazeux d'ions agités mais captifs. De temps à autre, un ion s'échappe mais il est aussitôt remplacé par un autre arrivant dans la direction opposée. Ce sont ces nuages gazeux qui, lorsqu'ils se touchent et s'entrechoquent, provoquent la répulsion. Encore une fois, c'est donc le mouvement brownien qui est à l'œuvre.

Mais échapper à l'attraction de Van der Waals n'est pas toujours l'objectif souhaité. Les fabricants de colle rêvent de pouvoir manipuler cette attraction à leur guise. Au fait, pourquoi avons-nous besoin de colle pour faire adhérer deux objets du macromonde ? Si l'attraction de Van der Waals était aussi universelle qu'on le dit, tous les objets possédant une face plane et lisse devraient coller par simple contact. Ce raisonnement est entièrement correct. Le problème est que ce qui semble lisse à notre échelle macroscopique est en réalité rugueux à l'échelle micro- ou nanométrique et que ce que nous croyons être un bon contact n'est en réalité que le contact ténu de quelques aspérités par-ci par-là. C'est la raison pour laquelle nous avons besoin d'une colle, initialement liquide ou pâteuse, qui épouse la rugosité des deux surfaces à coller. Et encore faut-il que les surfaces soient propres pour permettre à la colle de bien s'étaler sans emprisonner de bulles d'air dans les anfractuosités. L'animal qui maîtrise



le mieux la technique de l'adhésion est sans conteste le gecko, ou margouillat. Ce lézard arrive à grimper sur des surfaces verticales et même à marcher « à l'envers », suspendu à une surface horizontale, que celle-ci soit lisse ou rugueuse, sèche ou humide, propre ou sale. Un seul doigt lui suffit pour se maintenir suspendu. Son secret réside précisément dans la structure de surface de ses doigts. Chacun est couvert de millions de microfilaments (appelés « sétules ») qui se divisent encore à leurs extrémités en un millier de spatules de 500 nanomètres de diamètre, ce qui est cent fois plus fin qu'un cheveu. C'est trop gros pour être sensible au mouvement brownien mais suffisamment fin pour être flexible et entrer en contact avec les aspérités de n'importe quelle surface, quelle que soit l'orientation de ces aspérités. Pour adhérer, le gecko raidit ses sétules, forçant les spatules à s'étaler sur la surface. Pour se détacher, il les incline et se décolle par un mouvement qui ressemble au « pelage » que nous effectuons lorsque nous retirons un ruban adhésif. On fabrique déjà des bandes superadhésives couvertes de microfilaments de polypropylène qui copient les pattes du gecko. Ces bandes ont notamment permis de construire de petits véhicules à chenilles capables de grimper le long d'un mur. Le robot explorateur qu'aucun relief n'arrête et le collage sans colle sont pour bientôt !

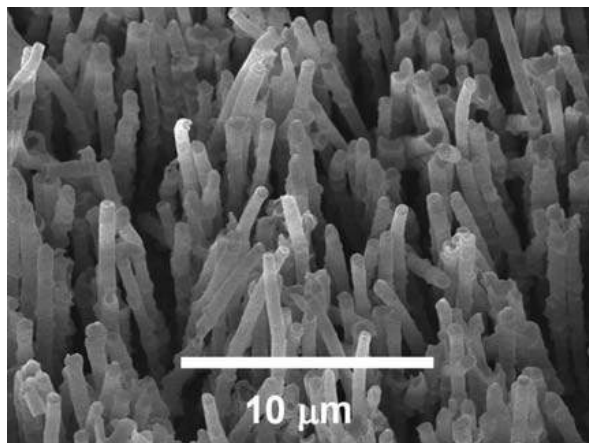
Les surfaces poilues nanostructurées du type de celles que nous venons d'évoquer ont une autre application inattendue.

Chaque doigt des pattes du lézard gecko est couvert de rangées de microfilaments, les sétules (les rangées sont les bandes transversales que l'on voit sur la photo). Chaque sétule se termine à son tour par un millier de nanospatules. Grâce aux forces de van der Waals, cette structure assure au gecko une bonne adhérence sur tout type de surface et lui permet de rester suspendu « à l'envers », même avec une seule patte.

© David Clements, Wikimedia Commons

Cette nano-moquette, inspirée des pattes du gecko, est composée d'environ 40 millions de fibres de polymère synthétique (du plastique) par centimètre carré. La structure en moquette a été obtenue en synthétisant le plastique dans un moule percé d'une multitude de trous de 600 nanomètres environ. Elle permet d'obtenir un excellent contact, et donc une bonne adhérence, sur des surfaces rugueuses aussi bien que sur des surfaces lisses.
© Université de Berkeley

Elles peuvent devenir presque totalement impossibles à mouiller. Cette propriété est appelée « superhydrophobie » et on parle d'« effet lotus » par analogie avec la forme particulièrement sphérique que les gouttes de pluie adoptent sur les feuilles de nombreuses plantes, en particulier les feuilles de lotus. Imaginons une « nanomoquette » couverte de filaments sur le modèle des pattes du gecko et déposons-y délicatement une goutte d'eau. La goutte est en contact avec deux matériaux : le matériau des filaments et, entre ces filaments, l'air. S'il n'y avait que le matériau des filaments et que la surface était plate, la goutte s'écraserait plus ou moins fortement, selon les liaisons que l'eau pourrait établir avec ce matériau, soit au minimum les liaisons de Van der Waals. Mais sur notre moquette, une partie de la surface de contact est une interface entre l'eau et l'air, lequel est un milieu gazeux, bien trop dilué par rapport à un liquide pour établir avec ce dernier des forces attractives un tant soit peu appréciables. Les zones de contact eau/air ne contribuent donc aucunement à l'étalement de la goutte et celle-ci adopte, comme une petite goutte de pluie en chute libre, une forme bien plus sphérique que si elle était posée sur une surface non poilue. Pour tendre au maximum vers la forme sphérique, on a intérêt à écarter le plus possible les poils mais ce petit jeu a une limite car, à un certain écartement, la pression de la goutte sur les quelques poils



qui la supportent devient telle que la goutte s'empale, tout simplement.

Un monde visqueux

Le fantasme le plus fréquent en nanotechnologie est celui des nanorobots. On les imagine tantôt bienfaisants, grattant les dépôts de cholestérol accumulés dans nos artères, tantôt malfaisants, dérégulant tout notre métabolisme ou, pire, se nourrissant de notre propre substance. Mais comment ces nanorobots se déplaceraient-ils ? La question est rarement abordée car la réponse est supposée être triviale. Le sang est un fluide à peine plus visqueux que l'eau. S'y mouvoir en nageant ou en se servant d'un moteur moléculaire rotatif et d'une nanohélice ne devrait donc pas poser de problème. Profonde erreur ! La manière d'avancer dans un fluide dépend pour beaucoup de la taille du nageur. Pour un objet mobile de notre taille, disons 1 m, la VISCOSITÉ importe relativement peu. Le record du monde du 100 mètres nage libre n'est que de cinq fois celui du 100 mètres plat, alors que la viscosité de l'eau est un million de fois plus élevée que celle de l'air. À quoi sert donc l'énergie que nous déployons en nageant ? Essentiellement à déplacer l'eau

qui se trouve sur notre chemin et que nous devons faire avancer à la même vitesse que nous. C'est donc l'INERTIE de l'eau que nous devons vaincre, pas sa viscosité. Si nous avançons à la vitesse de v m/s, la masse d'eau à déplacer sera proportionnelle au volume que nous déplaçons par seconde et à la masse volumique de l'eau, ρ . Le volume à déplacer est lui-même proportionnel à la section de notre corps, a^2 (a étant à peu près la moyenne de notre carrure et de l'épaisseur de notre thorax), et à la distance que nous parcourons en une seconde, v . On aboutit donc au résultat que la masse à déplacer par seconde vaut $a^2 v \rho$. Il faut imprimer à cette masse une vitesse v . La quantité de mouvement à donner à l'eau par seconde, égale au produit de la masse par la vitesse et qui n'est autre que la force que nous devons déployer pour vaincre l'inertie de l'eau, est donc $F_{\text{inertie}} \approx \rho a^2 v^2$.

On peut calculer d'une manière analogue la force que nous devons déployer pour vaincre la viscosité de l'eau. La viscosité, notée η , est une grandeur moins évidente que l'inertie. On la confond souvent avec la densité. La viscosité est une sorte de coefficient de frottement. Elle traduit le fait que, si nous voulons faire se mouvoir deux couches de fluide voisines l'une de l'autre à des vitesses différentes, il faut exercer une certaine force sur la plus rapide. La force à exercer, par unité de surface entre les deux couches, sera d'autant plus grande que la viscosité est forte et que la vitesse du fluide varie fortement sur une courte distance. La variation de vitesse par unité de longueur est ce qu'on appelle le GRADIENT DE VITESSE. En supposant que l'eau au contact immédiat de la peau du nageur avance à la même vitesse que ce dernier et que, à une distance a de sa peau, elle reste immobile, le gradient

de vitesse est donc approximativement égal à v/a . La force visqueuse, par mètre carré le long du corps du nageur, est égale au produit $\eta(v/a)$. En admettant que la surface latérale totale du nageur soit égale à a^2 (ce qui revient à lui donner une morphologie un peu particulière, avec un corps aussi large et épais que long), la force visqueuse totale devient donc $F_{\text{viscosité}} \approx \eta a v$. Les deux expressions que nous avons qualitativement démontrées nous permettent maintenant d'estimer dans quelles conditions la force nécessaire pour vaincre l'inertie du fluide est plus forte ou plus faible que la force nécessaire pour vaincre sa viscosité. Pour ce faire, nous allons diviser $F_{\text{viscosité}}$ par F_{inertie} : nous obtenons un nombre égal à $\eta/\rho a v$. Si sa valeur est beaucoup plus grande que 1, c'est la force visqueuse qui est la plus importante, et si elle est beaucoup plus petite que 1, c'est au contraire la force d'inertie qui domine. On pourrait appeler ce nombre « indice de viscosité ». Plus il est grand, plus le fluide dans lequel on se meut ressemble à de la mélasse. Les physiciens reconnaîtront dans notre indice de viscosité l'inverse d'un nombre qu'ils connaissent bien : le nombre de Reynolds, du nom de l'ingénieur irlandais Osborne Reynolds qui, à la fin du XIX^e siècle, s'intéressait plutôt aux conditions dans lesquelles c'est la force d'inertie qui domine car c'est alors qu'apparaissent les tourbillons.

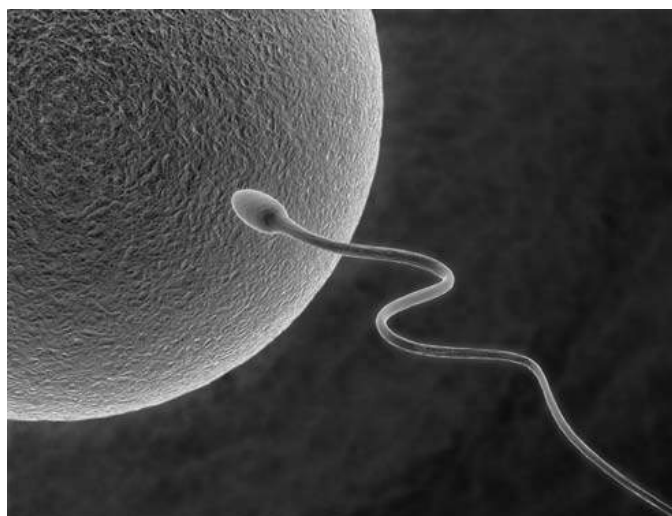
L'expression obtenue pour notre indice de viscosité nous montre qu'il est d'autant plus élevé que la taille de l'objet en mouvement, a , est petite et que sa vitesse, v , est faible, puisque ces deux paramètres sont au dénominateur. Imaginons une bactérie nageant dans l'eau. Sa taille est d'environ 1 μm , environ un millionième de la taille d'un homme, et elle avance bien moins vite

qu'un nageur de compétition. Son indice de viscosité est donc extrêmement élevé. Même en nageant à la même vitesse qu'un homme, l'eau lui apparaît comme un million de fois plus visqueuse qu'elle ne l'est pour nous (c'est le même rapport qu'entre la viscosité de l'eau et celle de l'air). À sa vitesse réelle, beaucoup plus lente, c'est encore bien pire. Inversement, pour se trouver dans les mêmes conditions qu'une bactérie, un nageur humain devrait nager dans un fluide qui ressemblerait sans doute à du caramel. Imaginez à quoi ressemblerait l'eau pour un nanorobot encore dix fois plus petit qu'une bactérie...

Dans un monde dominé par la viscosité, la brasse et le crawl deviennent totalement inefficaces. Si nous avançons assez efficacement dans l'eau en utilisant ces nages, c'est parce que, en ramenant violemment nos bras vers l'arrière, nous nous donnons par réaction une violente impulsion vers l'avant. En les pliant et en les ramenant nettement plus doucement

vers l'avant, nous minimisons l'impulsion que nous nous donnons vers l'arrière. Dans un fluide beaucoup plus visqueux, ce serait peine perdue. Même en ramenant les bras très doucement vers l'avant, nous reculerions. En dépensant énormément d'énergie, tout ce que nous arriverions à faire serait d'osciller d'avant en arrière autour d'un point fixe.

Comment font les bactéries et comment devront faire nos machines moléculaires nageuses ? Le plus efficace est un mouvement de torsion. Les bactéries sont munies d'une sorte de longue queue souple, un flagelle, qu'elles font tourner avec un moteur rotatif protéique. Dans *Le Voyage fantastique* d'Isaac Asimov, un savant détenteur de secrets importants est plongé dans le coma à cause d'un caillot sanguin qui s'est formé dans son cerveau, caillot malheureusement inopérable. Pour sauver notre savant, l'auteur réduit les chirurgiens à une taille microscopique et les embarque dans un sous-marin lui aussi microscopique, capable d'explorer le réseau sanguin du malade. Il imagine le sous-marin se mouvant à l'aide d'une longue vis placée à la proue du navire et qui le tire vers l'avant à travers le sang. C'est une assez bonne solution.



Le spermatozoïde est un excellent nageur parfaitement adapté, grâce à son flagelle, à la nage dans un milieu qui, en réalité, n'est guère plus visqueux que l'eau mais qui, à son échelle, lui apparaît extrêmement visqueux. Nos futurs nano-sous-marins devront s'inspirer de ce type de nage.
© Kts | Dreamstime.com

Un monde très solide

Un éléphant et une souris sont tous deux gris, mais un éléphant n'est pas une très grande souris. Si nous dilations une souris cinquante fois dans les trois directions de l'espace, nous obtiendrions un animal de la taille d'un éléphant, mais cet animal serait incapable de tenir sur ses pattes. Ce qui montre que les propriétés mécaniques des matériaux et des objets (les « structures », pour employer un terme de constructeur) dépendent fortement de leur taille. Les

mots que nous utilisons pour qualifier ces propriétés mécaniques sont très variés. On dit d'un matériau ou d'un objet qu'il est « résistant », « solide », « rigide », « dur », ou, au contraire, qu'il est « fragile », « mou », etc. Dans le langage courant, ces mots recèlent une bonne dose d'ambiguïté. Le mot « fragile », par exemple, est souvent utilisé comme synonyme de « peu résistant », et « dur » est souvent utilisé comme synonyme de « résistant », alors qu'en réalité, ces mots ont des significations bien distinctes.

Commençons par la différence entre RÉSISTANCE et RIGIDITÉ. La résistance d'un matériau ou d'une structure est sa capacité à résister à un effort important avant de se casser, tandis que la rigidité traduit sa résistance à la déformation si on lui applique un effort. Ce sont deux propriétés bien distinctes. Une poterie de terre cuite est très rigide mais peu résistante alors qu'une corde d'escalade est très peu rigide (elle peut s'allonger de plus de 50 % lors d'une chute) mais très résistante. Comment ces propriétés – résistance et rigidité – dépendent-elles de la nature chimique du matériau et de la taille de l'objet sur lequel on effectue le test ? Pour éviter de raconter n'importe quoi, quelques précautions s'imposent. Imaginez par exemple que l'on cherche à comparer les propriétés d'une fibre de verre et celles d'une fibre de nylon en tirant dessus mais que, malheureusement, les fibres dont nous disposons n'aient pas le même diamètre. Si nous nous contentons de raisonner sur la relation entre la force appliquée, l'allongement et, éventuellement, la rupture, nous risquons d'être victimes d'effets triviaux, une grosse fibre étant intrinsèquement plus difficile à déformer qu'une fine. Pour échapper à ces effets triviaux, la manière la plus simple de procéder est d'utiliser des

grandeurs relatives. Plutôt que de considérer la force appliquée, nous allons considérer la force par mètre carré de section de la fibre. Cette force par unité de surface est appelée « contrainte ». De la même manière, plutôt que de considérer l'allongement total, en mètres, nous allons considérer l'allongement relatif en divisant l'allongement par la longueur initiale (un pourcentage en quelque sorte). C'est ce qu'on appelle la « déformation ». La relation entre la contrainte et la déformation est une mesure de la rigidité du matériau appelée « module de Young ».

Au niveau microscopique, la rigidité est le reflet direct des liaisons entre atomes. Un matériau dans lequel les liaisons entre atomes sont à la fois nombreuses et intenses est un matériau rigide. Le diamant, l'une des formes du carbone (on pourrait se chauffer au diamant !), en est un excellent exemple. Les liaisons entre les atomes de carbone y sont très solides car ces atomes mettent des électrons en commun. C'est ce qu'on appelle des LIAISONS COVALENTES. Inversement, la paraffine de la bougie est très peu rigide (molle), car les liaisons entre molécules de paraffine ne sont que des forces de Van der Waals qui n'impliquent – nous l'avons vu – que la déformation du nuage électronique de chaque atome. Comme la rigidité est le reflet direct des forces s'exerçant entre atomes ou entre molécules, elle ne dépend pas de la taille de l'objet sur lequel on fait la mesure. Le module de Young d'une bougie d'anniversaire est le même que celui d'un cierge pascal.

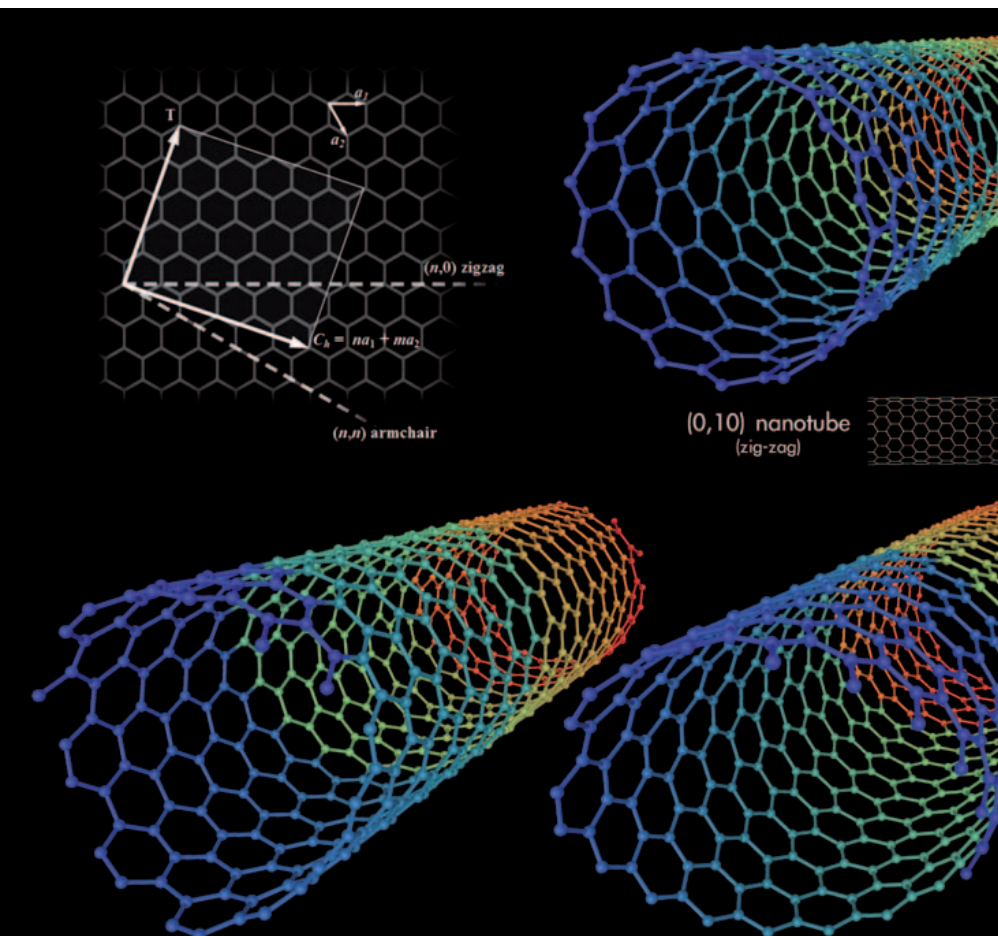
Il n'en va pas du tout de même pour la résistance. Pourtant, à première vue, on pourrait penser que la résistance est, elle aussi, déterminée par le nombre et la force des liaisons entre atomes ou molécules constituant le matériau. Ce serait oublier les nombreux défauts que présentent

toujours les objets sur lesquels nous faisons nos mesures, que ces défauts soient « nanoscopiques » – quelques atomes qui manquent par-ci par-là ou, au contraire, des atomes en trop, coincés entre les autres – ou plus gros, comme dans le cas d'un trou, d'une fissure ou d'une rayure en surface. Le verre est un bon exemple de matériau qui devrait être très résistant mais qui, très souvent, ne l'est pas. Les liaisons entre atomes de silicium et d'oxygène dans le verre ordinaire sont extrêmement solides mais, malheureusement, les objets en verre sur lesquels nous faisons nos essais de résistance présentent presque toujours des rayures microscopiques en surface. C'est là que la rupture s'amorce. Plus le défaut sera grand, plus la rupture sera précoce. C'est la raison pour laquelle le verre est rigide et dur, mais fragile. La résistance n'est donc pas – sauf cas exceptionnel – le reflet d'une propriété intrinsèque d'un matériau. C'est simplement une mesure, coûteuse, de la taille du plus gros défaut de l'objet.

Cela nous ramène au nanomonde car, si ce qui vient d'être dit est vrai, plus un objet sera petit, moins il risquera de contenir un gros défaut et plus il sera résistant. C'est aussi simple que cela ! On sait depuis longtemps que les fibres de verre sont d'autant plus résistantes qu'elles sont fines, mais la finesse des fibres de verre a une limite technologique. Avec l'apparition des nanomatériaux, c'est la promesse de matériaux incroyablement résistants qui est apparue. L'exemple le plus emblématique est celui des nanotubes de carbone (NTC). Un NTC est, comme son nom l'indique, un tube. Son diamètre est de 2 nm et sa paroi est constituée d'une seule couche d'atomes de carbone organisés comme dans un feuillet de graphite (l'autre grande forme du carbone, la

première étant le diamant), selon un réseau hexagonal. Un NTC peut donc être considéré comme un feuillet de graphite d'épaisseur atomique enroulé sur lui-même. Les liaisons entre atomes de carbone au sein du feuillet sont les plus solides que l'on connaisse et, en toute logique, le NTC détient le record du monde de rigidité en traction, dans le sens de la longueur. Vu son diamètre, son taux de défauts est remarquablement faible, ce qui en fait aussi l'objet le plus résistant connu. Mais ce n'est pas tout. Le carbone est un atome qui peut facilement redistribuer ses électrons et changer la géométrie de ses liaisons. C'est cette faculté qui permet au feuillet de graphite de s'enrouler de manière aussi serrée et qui donne au NTC son incroyable capacité à s'écraser, à se tordre et à se fléchir sans casser tout en restant très rigide dans le sens de la longueur.

Une nanofibre aussi magique ne pouvait qu'exciter les imaginations. Parmi les applications les plus futuristes envisagées figure l'ascenseur spatial. Plutôt que de consommer des quantités astronomiques de combustible à chaque lancement de fusée ou de navette, pourquoi ne pas construire un ascenseur reliant la surface terrestre à un satellite en orbite géostationnaire ? L'idée est bonne. Le problème est qu'aucun matériau connu ne résisterait à son propre poids sur une telle distance – aucun, sauf le NTC. Encore faudrait-il pouvoir en fabriquer de la longueur voulue, ce qui est loin d'être le cas à l'heure actuelle. Malgré tout, les NTC ont déjà permis la réalisation d'autres prouesses comme, au Centre de recherche Paul-Pascal à Bordeaux, la fabrication des fibres possédant la plus forte capacité d'absorption d'énergie connue, ce qui en fait les meilleurs fibres pour la confection de gilets pare-balles.



Sous sa forme la plus simple, dite « monoparoï », un nanotube de carbone est une feuille de carbone d'épaisseur atomique enroulée sur elle-même. Dans une telle feuille, appelée graphène, les atomes de carbone sont disposés en arrangement hexagonal de type nids-d'abeilles. Pour décrire la manière dont les feuillets de graphène sont enroulés, on choisit un atome de carbone comme origine et on donne les coordonnées de celui que l'on fait coïncider avec cette origine au bout d'un tour. Il y a deux directions privilégiées – celle selon la diagonale des hexagones et celle perpendiculaire à un côté – et une infinité de directions intermédiaires. La direction d'enroulement est très importante pour la conductivité électrique, alors qu'elle l'est beaucoup moins pour les caractéristiques mécaniques. © Wikimedia Commons

Les nanomatériaux offrent bien d'autres possibilités. Dans le domaine des métaux par exemple, la confection d'une pièce métallique par compaction de nanograins permet d'obtenir des métaux ultradurs à température ambiante, donc des ciseaux inusables mais aussi des armes redoutables, chaque frontière entre les grains représentant un obstacle microscopique à la déformation. Dans le domaine des céramiques, l'usage de nanograins permet au contraire d'envisager la fabrication de céramiques plastiques à une température raisonnablement « basse » (moins de 1 000 °C), chaque nanograin tournant autour de ses voisins comme un grain de sable dans du sable humide.

Un monde quantique

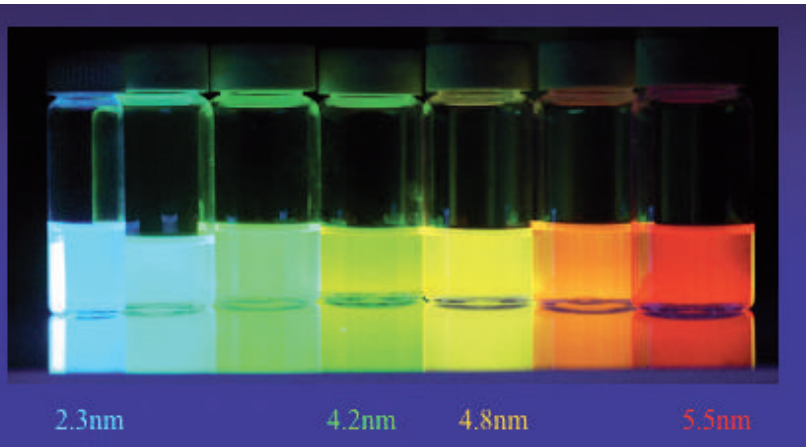
On n'a pas attendu l'émergence des nanotechnologies pour réaliser l'importance des phénomènes quantiques. Des propriétés aussi banales que la couleur, le caractère mat ou réfléchissant, le pouvoir isolant électrique ou son contraire, l'aptitude à conduire le courant, sont toutes régies par la MÉCANIQUE QUANTIQUE. Celle-ci détermine l'énergie que les électrons peuvent adopter dans un atome, la manière dont ils se meuvent dans une collection d'atomes et la manière dont ils interagissent avec la lumière. Tous les dispositifs électroniques, même le premier transistor, dont la taille avoisinait le centimètre, sont donc des dispositifs quantiques. Même les phénomènes

impliqués dans la photosynthèse, lorsque la molécule de chlorophylle absorbe la lumière solaire, sont quantiques. En réalité, tout ce qui peut arriver à une molécule, depuis une simple vibration jusqu'à sa décomposition chimique, est quantique.

Quels sont, s'il fallait les ramener à leur plus simple expression, les principes de base de la mécanique quantique ? Disons que, pour notre propos, il y en a essentiellement trois. Le premier est que toute particule de matière, que ce soit un électron, un atome ou une pomme, est à la fois une particule et une ONDE. Le deuxième veut que la lumière, qui est une onde, possède aussi un caractère granulaire, ce qui revient à dire qu'elle ne peut échanger de l'énergie avec la matière que par petits paquets ou grains d'énergie que l'on appelle PHOTONS. L'énergie des photons est directement reliée à la fréquence de la lumière, donc à sa couleur. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière, il faut que l'énergie du photon ABSORBÉ corresponde exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux autorisés pour ses électrons. On peut ajouter à ces deux premiers principes un troisième, connu sous le nom de « principe d'incertitude d'Heisenberg ». Il dit que l'on ne peut connaître avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Plus la précision sur la position est grande, plus celle sur la vitesse est mauvaise, et vice versa.

Munis de ces quelques principes, nous pouvons comprendre certains phénomènes propres aux nanomatériaux. L'un de ceux qui suscitent le plus de recherches est la variation de la couleur avec la taille. À première vue, la possibilité de changer la couleur d'une substance en changeant simplement la taille du morceau de matière est une absurdité. La couleur est une

propriété de la substance et non de l'objet ! Mais il faut compter avec l'aspect ondulatoire des électrons et avec le principe d'incertitude d'Heisenberg. Pour comprendre ce qui se passe, il faut d'abord réaliser qu'un électron dans un morceau de matière est comme dans une cage. L'onde associée ne peut donc pas se développer n'importe comment. Comme pour les ondes à la surface d'un bassin d'eau, celles qui vont subsister sont celles qui vont se réfléchir sur les parois de manière à ce que les creux et les sommets de l'onde incidente et de l'onde réfléchie se superposent. Ce sont ce qu'on appelle des « ondes stationnaires ». Cela revient à dire que l'énergie de l'électron dans sa boîte n'est pas quelconque. Seules sont permises les énergies qui correspondent aux conditions d'installation d'une onde stationnaire. On parle de « niveaux d'énergie autorisés ». Par ailleurs, plus la boîte est petite, meilleure est notre connaissance sur la position de l'électron, puisqu'il ne peut sortir de la boîte. Le principe d'Heisenberg veut que, dans le même temps, notre incertitude sur la vitesse augmente. L'électron est un peu comme un lion en cage, d'autant plus nerveux que la cage est petite. Il peut rester aussi calme que dans une grande cage, mais il peut aussi devenir furieux. Son excitation moyenne va donc augmenter. Dans une petite boîte, les électrons vont occuper un plus grand nombre de niveaux d'énergie, brouillant notre connaissance. Le surplus d'énergie moyenne qu'ils acquièrent est appelé « énergie de confinement ». Comme les niveaux d'énergie occupés changent, la lumière que le morceau de matière peut absorber change également, et donc sa couleur. Ces effets ne sont réellement importants que lorsqu'on atteint les très petites tailles, de quelques nanomètres, mais



Non, ce n'est pas une palette de gouaches ! C'est un seul et même pigment, le séléniure de cadmium, sous forme de nano-grains de taille variable, décroissant de droite à gauche. La variation de couleur vient de la variation de l'énergie des électrons du matériau avec la taille de la boîte dans laquelle on les enferme, lorsque cette taille (la taille des grains) devient très petite. © Nicolas Lequeux, ESPCI ParisTech

chaotique. Ils entrent souvent en collision avec les noyaux des atomes, et d'autant plus souvent que la température est élevée, ce

ils sont alors spectaculaires. Une même substance peut apparaître rouge, jaune ou verte, selon la taille des grains. On appelle « boîtes quantiques » ces petits morceaux de matière, qui suscitent un vif intérêt en électronique et en optique (page 160).

Bien d'autres phénomènes quantiques étranges ont été mis en évidence dans les petits objets, que ce soit des molécules ou des petits grains solides. Les NTC sont à cet égard, comme pour les propriétés mécaniques, des objets extraordinaires. Leur pouvoir d'émettre des électrons par une extrémité est exceptionnel, ce qui les met en première ligne pour la fabrication des futurs écrans plats. On y a aussi mis en évidence une manière de bouger des électrons foncièrement différente de ce qu'elle est dans les conducteurs ordinaires de l'électricité – des métaux, comme le cuivre ou l'aluminium. Dans les métaux, certains électrons quittent facilement leur atome d'origine. Un minimum d'énergie suffit. On les appelle « électrons de conduction » car ce sont eux qui conduisent le courant. Mais ils ne sont pas totalement libres pour autant car, particules négatives, ils restent attirés par les noyaux, positifs. Et ces noyaux ne restent pas en place, ils vibrent ! Le parcours des électrons de conduction est donc très

qui les freine et dissipe beaucoup d'énergie. La situation change dans les très petits morceaux de matière car, dans certaines conditions (par exemple sous l'influence d'un champ magnétique), la distance moyenne entre deux collisions peut devenir plus grande que la taille de l'échantillon. Les électrons peuvent alors se propager en ligne droite, comme une balle de fusil. C'est ce qu'on appelle le « transport balistique » et c'est ce qui se passe dans les nanotubes de carbone. On imagine aisément ce que cette manière de conduire le courant sans résistance pourrait apporter aux dispositifs électroniques du futur.

Un monde qui s'organise tout seul

À moins d'être créationniste et d'admettre que le Grand Créateur est aussi un infatigable bricoleur, on a du mal à imaginer que la fabrication de toute la machinerie du monde vivant résulte d'un processus de positionnement « pièce par pièce » ou molécule par molécule analogue à celui que les premiers explorateurs du nanomonde avaient imaginé pour construire, atome par atome, de nouveaux objets. La nature est infiniment plus économe en énergie que

cela. Dans la très grande majorité des cas, c'est un phénomène d'auto-organisation qui est à l'œuvre, reposant sur des bases tantôt physiques, tantôt chimiques. Des interactions physiques très simples permettent déjà d'obtenir une organisation étonnante. La force organisatrice la plus simple que l'on connaisse est sans doute celle qui est liée au fait que les objets ont une forme et une taille. Cette simple propriété conduit les substances formées d'atomes ou de molécules sphériques à cristalliser sous une ou deux formes bien particulières. Point n'est besoin de forces attractives pour cela. Seul le fait que les objets soient sphériques, qu'ils aient tous la même taille et qu'on les condense entre en jeu. On peut révéler cette FORCE, dite DE VOLUME EXCLU, en déposant des billes de verre sur une table et en les repoussant dans le coin d'un cadre : elles adopteront spontanément un arrangement hexagonal. C'est ce type de force qui est à l'œuvre dans la structure de certains virus, comme le virus de la mosaïque du tabac.

L'introduction de forces plus subtiles (dépendant par exemple de la nature chimique des objets) et de formes moins simples que la sphère permet de complexifier les structures. Imaginons que nous soyons capables de construire des nano-objets portant des portions de surface sélectivement collantes et d'autres non collantes. Il suffit alors de les laisser s'agiter dans une boîte (merci le mouvement brownien) pour les voir s'organiser spontanément avec les surfaces collantes en contact et les surfaces non collantes séparées. On observe ce principe d'auto-organisation, avec des forces attractives et des forces répulsives diverses, dans de nombreuses situations biologiques, en particulier dans les membranes cellulaires

ou intracellulaires. Les phospholipides qui constituent ces membranes possèdent, comme les molécules de savon, une partie hydrophile, qui cherche à entrer en contact avec l'eau, et une partie hydrophobe, qui cherche à éviter le contact. Il en résulte des édifices très variés dont le plus fréquent dans le monde vivant est un sac souple dont la paroi est une double couche de molécules exposant les parties (les « têtes ») hydrophiles à l'extérieur et à l'intérieur et réunissant, au cœur de la paroi, les parties (les « chaînes ») hydrophobes, dans lesquelles nombre de protéines plutôt hydrophobes vont pouvoir venir se loger.

L'un des phénomènes les plus importants en biologie, le repliement des protéines, résulte aussi d'un processus d'auto-organisation, imparfaitement compris aujourd'hui. Les protéines sont, comme tous les polymères, de très longues chaînes, mais elles sont totalement inactives sous cette forme dépliée. Elles n'acquièrent leur statut de machine ou d'usine qu'à partir du moment où elles se replient sur elles-mêmes pour adopter leur forme fonctionnelle, beaucoup plus compacte. Les interactions en jeu sont connues (liaisons hydrogène, attraction entre parties hydrophobes...) mais ce qui détermine la séquence des opérations élémentaires de repliement est encore très mal connu.

Les chimistes ont découvert relativement récemment ces principes d'auto-organisation. La prise de conscience que des forces très faibles – celles qui sont à l'œuvre dans le vivant – pouvaient conduire à une organisation aussi parfaite et riche de fonctions a été pour eux un véritable changement de paradigme. Les concepts clé-serrure et la chimie supramoléculaire chère à Jean-Marie Lehn avaient ouvert

la voie, mais c'est la physique des grandes assemblées de molécules qui a permis de passer à la vitesse supérieure. Les nano-objets et les matériaux possédant une structure inspirée de près ou de loin du monde vivant foisonnent désormais. Des rêves sont devenus réalisables. Fabriquer un matériau aussi solide et résistant aux chocs que la nacre et capable de s'autoréparer en cas de rupture comme l'os, un actionneur mou, puissant mais délicat, qui serait un véritable muscle artificiel, un filtre aussi efficace, adaptable et peu énergivore que le rein pour dessaler l'eau de mer, un textile aussi sélectivement perméable que la peau, un capteur capable de détecter, comme certains insectes, quelques molécules par

mètre cube d'air, un matériau mécano-transducteur capable, comme les cellules ciliées de notre oreille interne, de détecter d'infimes vibrations, même lorsqu'elles sont moins intenses que le bruit ambiant, une membrane photosensible capable, comme les feuilles des plantes vertes, de transformer l'eau et le gaz carbonique en oxygène et en carburant (les hydrates de carbone)... tout cela est désormais du domaine du possible, du moins de l'envisageable. Au-delà des prouesses techniques, c'est une modification fondamentale de notre rapport à la matière qui se profile, qui efface les frontières entre les disciplines et comble un peu le fossé séparant la matière inerte de la matière vivante.

Et pour aller plus loin, quelques questions d'enseignants

Le nanomonde n'est-il pas aussi un monde dangereux ? En particulier, les nanoparticules ne représentent-elles pas un danger pour notre santé ?

Pour rester dans l'esprit de ce chapitre, la question peut être reformulée de la manière suivante : un nano-objet est-il intrinsèquement plus dangereux qu'un objet plus gros, disons de quelques micromètres ? Pour ce qui concerne le premier danger auquel on pense habituellement, celui qui touche la santé, on peut dire qu'il faut effectivement être plus prudent, car les très petits objets traversent plus facilement les barrières biologiques, la membrane cellulaire en particulier. Ils se dispersent aussi plus facilement dans l'atmosphère (un monde agité...) et ont donc plus de chances d'être inhalés, mais ceci est contrecarré par leur forte tendance à l'agglomération (un monde collant...). Il faut aussi réaliser qu'une très petite taille n'a pas que des aspects négatifs. Une petite particule, attaquée par les enzymes, se dissout plus rapidement qu'une plus grosse particule de même nature chimique, parce qu'elle a un plus grand rapport surface sur volume, et elle est donc plus facilement éliminée. Un citoyen inhale déjà plusieurs millions de particules submicroniques à chaque respiration, la plupart venant des fumées de combustion, y compris de la fumée de cigarette, et de l'usure de tous nos matériaux. Si nous accumulions toutes ces particules, nous serions depuis longtemps fossilisés ! Quoi qu'il en soit, avant de mettre sur le marché un nanomatériau ou un objet susceptible de relarguer des nanoparticules, il convient donc de s'assurer de son innocuité dans des conditions raisonnables d'utilisation. Ceci n'est pas propre aux nano-objets. N'importe quel nouveau produit doit désormais faire l'objet de ces vérifications (c'est la directive européenne REACH). Une difficulté est d'établir des procédures et des normes de vérification bien adaptées aux nano-objets. C'est l'objectif de plusieurs réseaux de recherche européens.

Les nanotechnologies ne représentent-elles pas un danger pour notre vie privée ? Ne vont-elles pas donner naissance à de nouvelles armes, toujours plus meurtrières ?

Certes, un petit objet est toujours plus difficile à détecter qu'un gros ! On peut donc imaginer des nanodispositifs que des autorités malveillantes implanteraient à notre insu, pour épier nos moindres déplacements et – pourquoi pas ? – guider notre comportement. Mais a-t-on vraiment besoin de nanotechnologies pour cela ? Le moindre téléphone portable, utilisé, permet déjà de nous suivre à la trace, partout dans le monde, tout comme nos cartes bancaires. Le contrôle des médias et la « fabrication du consensus », pour reprendre les mots de Noam Chomsky, sont des moyens tout aussi sournois qu'une nanopuce pour influencer notre comportement. La protection à ces menaces, nanotechnologiques ou pas, n'est pas technologique. Elle réside dans notre démocratie et dans nos lois.

Pour les armes, la situation est assez différente. Aucune loi n'a jamais vraiment réussi à interdire l'utilisation de tel ou tel type d'armes et on peut faire confiance à la recherche militaire pour mettre à profit la moindre avancée scientifique utilisable dans l'art de la guerre ! Les nanotechnologies permettront très certainement de construire des armes plus sophistiquées : meilleure aide au pilotage des avions, missiles plus « intelligents », combattants robotisés... Cela semble inévitable, tant que la guerre existera. Cependant, là encore, il faut relativiser le poids de la technologie. La mine antipersonnel, arme très simple, est l'arme qui a fait le plus grand nombre d'handicapés. Aucun génocide n'a impliqué d'armement sophistiqué. Le dernier d'entre eux – deux millions de victimes – a été perpétré à coups de machettes...

Bibliographie

Jean-Louis PAUTRAT, *Demain le nanomonde. Voyage au cœur du minuscule*, Fayard, coll. « Le temps des sciences », 2002.

Louis LAURENT et Jean-Claude PETIT, *Les nanotechnologies doivent-elles nous faire peur ?*, Le Pommier, coll. « Les petites pommes du savoir », 2005.

Roger MORET, *Nanomonde. Des nanosciences aux nanotechnologies*, CNRS Editions, coll. « Nature des sciences », 2006.

Christian JOACHIM et Laurence PLÉVERT, *Nanosciences. La révolution invisible*, Seuil, coll. « Science ouverte », 2008.

Dorothée BENOIT BROWAEYS, *Le meilleur des nanomondes*, Buchet Chastel, 2009.

Graines de sciences 8, sous la direction de David WILGENBUS et Didier POL, « La matière qui s'écoule » (chapitre de Étienne GUYON), Le Pommier, 2007.

Cette ressource est issue de l'ouvrage *29 notions clés pour savourer et faire savourer la science*, paru aux Éditions Le Pommier.



Le meilleur des Graines de sciences

Vous êtes enseignant, parent, éducateur... et vous manquez parfois de « munitions » pour répondre aux questions des enfants...

Or, en classe, à la maison, au centre de loisirs, celles-ci fusent : « Le Soleil va-t-il s'éteindre ? » « Est-ce qu'il y a des tremblements de terre sous la mer ? » « Où va l'eau qui tombe du ciel ? » « Pourquoi le ciel est-il bleu le jour ? » « Qu'est-ce que l'effet de serre ? » « Pourquoi les animaux migrent-ils ? » « C'est quoi le clonage ? »

Cet ouvrage de référence va vous aider à répondre à ce bombardement de curiosité... en toute connaissance de cause !

Fruit d'une rencontre entre des scientifiques et des enseignants, désireux de partager savoir et expérience, il est précisément conçu pour vous permettre d'acquiescer ou d'approfondir une culture scientifique, si précieuse pour appréhender le monde qui nous entoure... et pour l'expliquer !

Du Soleil à la cellule, du cycle de l'eau aux énergies renouvelables, de l'origine de l'homme au nanomonde, les 29 notions réunies dans ce volume constituent le bagage indispensable pour pérégriner, avec les enfants, en sciences, et ce, de la maternelle au collège. On les retrouve d'ailleurs dans le Socle commun de connaissances et de compétences, qui définit ce que l'école puis le collège doivent, en France, s'imposer de transmettre à tous les enfants.



Fondation *La main à la pâte*

43 rue de Rennes
75006 Paris
01 85 08 71 79
contact@fondation-lamap.org

Site : www.fondation-lamap.org

 FONDATION
La main à la pâte
POUR L'ÉDUCATION À LA SCIENCE