

Les nanotechnologies

CHRONO**SCIENCES**

Les nanotechnologies

Philip Moriarty

Traduit de l'anglais par Alan Rodney

edp sciences

ChronoSciences

Collection destinée à un large public qui invite le lecteur à découvrir de façon très complète, mais abordable, un sujet ou une thématique précise.

« Dans la même collection »

L'Intelligence artificielle, Margaret A. Boden, 2021

La Théorie quantique, John Polkinghorne, 2021

Les Marées, David George Bowers et Emyr Martyn Roberts, 2021

L'Anthropocène, Erle C. Ellis, 2021

L'Odorat, Matthew Cobb, 2021

Le Changement climatique, 2022

Les Énergies renouvelables, 2022

L'Écologie, Jaboury Ghazoul, 2022

Le Temps, Jenann Ismael, 2022

La Physique, Sidney Perkowitz, 2022

La Théorie des nombres, Robin Wilson, 2023

Les Ondes, Mike Goldsmith, 2023

Les Insectes, Simon Leather, 2023

Les Virus, Dorothy H. Crawford, 2023

L'Arctique, Klaus Dodds et Jamie Woodward, 2023

Les Récifs coralliens, Charles Sheppard, 2023

Nanotechnology: a very short introduction was originally published in English in 2022. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

© Philip Moriarty, 2022.

© Pour la traduction française, EDP sciences, 2024.

Composition et mise en page : Desk (www.desk53.com.fr)

Imprimé en France

Papier : 978-2-7598-3467-9 – Numérique : 978-2-7598-3468-6

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.



Table des matières

Préface	7
1. Bienvenue à NanoPut.....	12
2. Le quantum, confiné.....	32
3. Abattre pour reconstruire.....	67
4. Chaque « it » à partir d'un bit.....	99
5. Les nanomachines.....	123
6. Les nanobots sont-ils bientôt à nos portes ?.....	141
Lectures supplémentaires.....	153
Sources et crédits des illustrations.....	158
Index.....	160



Préface

« *nano*, /'nanəʊ/. Du verbe grec signifiant “comment attirer des financements pour la recherche” ».

Je me considère ouvertement comme un nanoscientifique autoproclamé, mais j'avoue avoir un faible pour la définition ironique de *nano* proposée par George Smith, professeur émérite de matériaux à l'université d'Oxford, qui figure ci-dessus en exergue. Le cynisme de Smith met en lumière une question essentielle qui se pose à toute introduction à la science et à la technologie concernant l'infiniment petit : les plus sceptiques soutiendraient que les nanotechnologies ne sont rien d'autre que de la chimie avancée, de la physique de la matière condensée et/ou de la science des matériaux en action, et que le préfixe « nano », désormais omniprésent, est davantage un outil de marketing astucieux qu'un descripteur scientifique. Comme le dit Kevin Kelleher avec perspicacité dans son article *Here's why nobody's talking about nano-tech anymore* [Voici pourquoi plus personne ne parle de nanotechnologies], publié dans le magazine *Time* en octobre 2015 :

« De toutes les modes et manies d'investissement de ces dernières décennies, aucune n'a eu autant de conséquences que l'engouement pour les actions en bourse des nanotechnologies. Il y a dix ans, les investisseurs en capital-risque se

bousculaient pour dénicher des investissements, les start-ups portant le mot “nano” dans leur nom prospéraient et quelques fonds nanotechnologiques avaient même été lancés dans l’espoir de suivre un secteur en plein essor.

Et aujourd’hui ? Plus personne sur le marché boursier ne s’enthousiasme pour l’expression “nanotechnologies”. »

Les spécialistes des nanosciences eux-mêmes sont blasés par la mode du « nanohype¹ ». Peu après que l’on m’a demandé d’écrire ce livre, un article scientifique sur le graphène, matériau miracle s’il en est (voir chapitre 3), a été publié dans la prestigieuse revue *ACS Nano* de l’American Chemical Society, sous le titre brillamment mordant de *Will any crap we put into graphene increase its electrocatalytic effect?* [N’importe quelle saleté introduite dans le graphène augmente-t-elle son effet électrocatalytique ?] (L. Wang, Z. Sofer, et M. Pumera, *ACS Nano* 14, 21 (2020)).

Depuis sa création à la fin des années 1970, début des années 1980, le monde des nanosciences s’est montré trop enclin à faire des promesses exagérées quant à l’applicabilité dans le monde réel de découvertes à la fois fondamentales et tout à fait banales dans ce domaine. Parallèlement, le préfixe « nano » a été accolé à une variété impressionnante de noms et de verbes, souvent dans le but de donner à un article ou à une proposition de subvention un éclat et *un vernis* qui conviennent à la mode : nanoparticules, nanotubes, nano-agrégats, nanobulles, nanopuces, nanocubes, nanoguitares², nanohacking, nanosculptures, nanomédecine, nanoélectronique, nanobiotech, nanocouches et même une famille de nanovégétaux (nanochoux, nanobrocoli,

1. Néologisme basé sur les mérites superlatifs et exagérés.

2. La nanoguitare est une guitare microscopique ciselée, développée par Dustin W. Carr en 1997, dans le laboratoire de nanofabrication de l’université de Cornell (Ithica, NY – USA).

nanochoux-fleurs et nanocarottes – ça existe, je ne plaisante pas) ont tous été inventés et utilisés dans des comptes-rendus scientifiques et/ou *science-fiction populaire* sur les progrès des nanotechnologies. Et cette liste n'est certainement pas exhaustive. (On pourrait même dire qu'il ne s'agit que d'un échantillon nanoscopique.)

Dans *Nanohype* (Ed. Prometheus Books, 2006), David Berube cite le sénateur américain Ron Wyden s'exprimant lors des auditions pour le *21st Century Nanotechnology Research and Development Act* (qui a été promulgué par le président George W. Bush en décembre 2003) :

« Aujourd'hui, dans le monde de la science, la plaisanterie consiste à dire que tout le monde fait des travaux en nanotechnologie. Tout comme dans les années 1990, tout le monde mettait point.com après les titres, tout le monde met nano devant sa science. »

Ainsi, même il y a deux décennies, nous avons apparemment entendu plus qu'il ne fallait le mot à la mode, « nano ». On peut donc raisonnablement se demander si les nanotechnologies ne sont rien d'autre que de la poudre aux yeux et des miroirs microscopiques. S'agit-il seulement d'un battage médiatique, d'une hyperbole et d'un orgueil démesuré ? Ou y a-t-il quelque chose de plus substantiel dans l'invisible ? Les milliards de livres, de dollars et d'euros (insérez la devise de votre choix) investis par les gouvernements du monde entier, les instituts de recherche en nanotechnologie qui ont été créés pratiquement du jour au lendemain et la croissance exponentielle des revues scientifiques dont le titre comporte le mot « nano » pourraient-ils tous être un canular ?

Ce livre de la collection *ChronoSciences* présente les arguments en faveur de la nanotechnologie face à tout ce cynisme. Quelles que soient les critiques que l'on peut à juste titre formuler sur l'utilisation abusive de ce préfixe, la science

et la technologie à l'échelle nanométrique – et nous verrons en détail ce que cela signifie en pratique – n'en sont pas moins des domaines de recherche et de R&D exceptionnellement passionnants, novateurs et, dans le meilleur des cas, révolutionnaires. Une grande partie du monde qui nous entoure, y compris la quasi-totalité de la technologie informatique du XXI^e siècle, fait appel à la science et à l'ingénierie à l'échelle du nanomètre.

Du fondamental aux pratiques, de la mécanique quantique la plus ésotérique au rebond des balles de tennis, les nanotechnologies sous-tendent aujourd'hui la façon dont nous sondons et contrôlons la matière d'une manière qui aurait été inconcevable il y a seulement une génération. Ce texte est ma tentative de saisir l'essence de l'échelle nanométrique, d'expliquer pourquoi les nanosciences sont différentes des disciplines scientifiques traditionnelles, mais aussi un amalgame de celles-ci, et de mettre en lumière certains des domaines de recherche les plus fascinants dans ce domaine. Ceux-ci vont de la manipulation informatique de la matière à la limite de la simple liaison chimique au développement de nanomachines qui doivent leur fonctionnement à l'exploitation par les nanoscientifiques des principes de conception de la nature.

Dans un domaine qui évolue aussi rapidement que les nanotechnologies, je ne peux donner qu'un aperçu de l'état de l'art au moment où j'écris ces lignes. Je me suis efforcé de rendre les exemples aussi actuels que possible.

En tant que lecteur assidu de la série anglaise *Very Short Introduction*, j'ai été ravi de recevoir une invitation de Latha Menon, Senior Commissioning Editor chez Oxford University Press (OUP), à rédiger un texte sur les nanotechnologies. C'était il y a quatre ans. Je remercie sincèrement Latha et sa collègue Jade Dixon, rédactrice en chef du projet chez

OUP, pour leur immense patience face à mes dépassements de délais pendant toute cette période. Les révisions et les commentaires de Latha ont été indispensables tout au long de cette période, à la fois pour trouver le bon ton pour le livre et pour éliminer mes volubiles divagations, manifestement hors sujet. Cet ouvrage se devait d'aller à l'essentiel aussi rapidement que possible – ce qui n'est pas mon fort – et les révisions et suggestions de Latha et de Jade ont été inestimables pour réduire le volume de mes écrits. Je suis également très reconnaissant aux évaluateurs anonymes du projet de livre comme de la version finale du manuscrit pour leurs commentaires et conseils très utiles.

Philip Moriarty

Nottingham, mars 2022

1

Bienvenue à NanoPut

Les nanoputiens constituent une famille de molécules anthropomorphes conçues et créées par Stephanie H. Chanteau et James M. Tour du *Centre for Nanoscale Science and Technology* de l'université de Rice (Houston, Texas). Elles offrent une démonstration remarquable du contrôle admirable des éléments atomiques et moléculaires de notre Univers devenu aujourd'hui possible. L'un des membres de cette famille, le « NanoKid », est représenté sur la figure 1. Mesurant seulement deux nanomètres, il est presque exactement 100 000 000 fois plus petit que les Lilliputiens de six pouces de haut dans l'intemporel *Les Voyages de Gulliver* de Jonathan Swift. Ou, pour replacer cela dans un contexte plus immédiat, le point qui ponctue la fin de cette phrase fait environ 150 000 NanoKids de large. Non seulement microscopique, mais nanoscopique, chacun des atomes du NanoKid a été mis en place par le biais de réactions synthétiques choisies sur la base de ce que l'on peut décrire comme un plan moléculaire ; des milliards et des milliards de nanoputiens identiques émergent de la soupe chimique.

Tout aussi impressionnant, les moitiés supérieure et inférieure du squelette moléculaire du NanoKid ont été synthétisées séparément, puis « cousues » ensemble à la taille ; c'est un monstre de Frankenstein à l'échelle nanométrique.

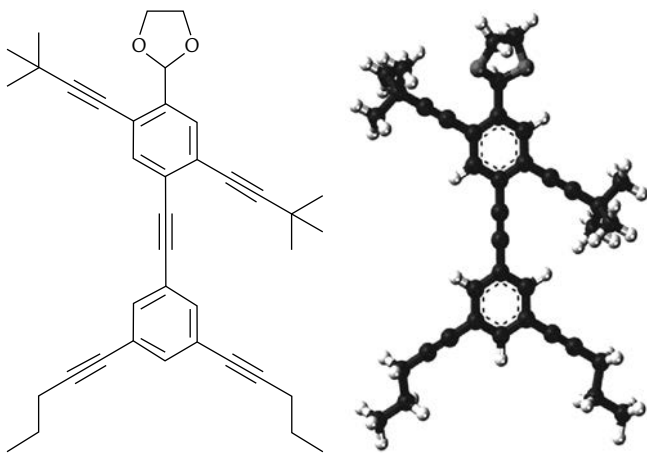


Fig. 1 ▶ « NanoKid », l'une des familles de molécules nanoputiennes synthétisées par Stephanie H. Chanteau et James M. Tour du Center for Nanoscale Science and Technology de l'université de Rice (Houston, Texas). Un modèle de liaison chimique est représenté à gauche et la structure moléculaire correspondante à droite, dans laquelle les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont représentés par des sphères noires, blanches et grises, respectivement.

Il s'agit là d'une fabuleuse prouesse de synthèse chimique, qui exploite une approche que certains ont baptisée « chirurgie moléculaire ». Pourtant, de nombreux détracteurs des nanotechnologies affirment que, aussi impressionnants que soient le NanoKid et ses frères et sœurs, il n'y a pas grand-chose de vraiment nouveau ici. Les nanotechnologies ne sont-elles pas en réalité de la chimie déguisée ? Ne s'agit-il pas simplement des nouveaux habits de l'empereur en modèle réduit ? Le battage médiatique ne l'emporte-t-il pas sur la science ?

Mon objectif dans ce livre est de couper court à l'hyperbole, de me concentrer sur les principes scientifiques fondamentaux au cœur des nanosciences et de montrer, malgré

les critiques (parfois valables) des opposants, que les nanotechnologies sont nouvelles, passionnantes et différentes. Non seulement nous pouvons imaginer et positionner avec précision des atomes individuels, mais l'état de l'art en matière de nanotechnologie implique également le ciblage par ordinateur de liaisons chimiques uniques au sein d'une molécule individuelle. Il s'agit d'un niveau de contrôle qui, il y a seulement quelques décennies, semblait être un objectif impossible à atteindre. En outre, ces avancées scientifiques sont de plus en plus souvent transposées en avancées technologiques (et *vice versa*) dans une liste toujours plus longue de produits allant des crèmes solaires aux ordinateurs portables, des purificateurs d'eau aux balles de golf, et de cellules photovoltaïques aux tissus intelligents qui ne se tachent jamais. Comme nous allons le voir, les développements en matière de nanotechnologies méritent parfois le battage médiatique qu'ils suscitent.

Avant d'entamer notre visite guidée du nanomonde, nous devons toutefois définir ce que nous entendons par les termes « nanotechnologies » et « nanosciences ». Cela semble être un point de départ tout à fait approprié, mais il s'avère particulièrement difficile d'établir une définition universellement acceptée des nanotechnologies. Le préfixe « nano » fait référence à un nanomètre (nm), soit 10^{-9} m. Cela correspond à la moitié d'un NanoKid ou, pour utiliser une mesure comparative plus générale, si le diamètre d'une bille était d'un nanomètre, la Terre aurait un diamètre d'environ un mètre. Une feuille de papier a une épaisseur d'environ 100 000 nanomètres, ce qui constitue une autre comparaison commode. Les nanosciences, quant à elles, impliquent l'étude de structures et de dispositifs dont le diamètre peut être considérablement supérieur à 1 nm. Comment choisir alors les limites supérieures (et même inférieures) de taille pour distinguer les nanosciences et les nanotechnologies des

microtechnologies, par exemple ? Certains ont suggéré que la limite supérieure pour les nanotechnologies devrait être de 100 nm. Toutefois, cela pose également des problèmes, car on pourrait se demander : « Et pourquoi pas 500 nm ? Ou, en effet, pourquoi pas 101 nm ? Ou 99 nm ? ».

Au lieu d'essayer de manière stérile et pédante de définir les nanosciences en termes d'échelles de longueur particulières, la *Royal Society* de Londres³ a proposé la définition suivante dans un rapport influent, publié en 2004 :

« Les nanosciences sont l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle. Les nanotechnologies sont la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes en contrôlant leurs forme et taille à l'échelle du nanomètre. »

J'ai mis en italique la phrase clé qui, bien qu'encore assez vague, touche au cœur de ce qui fait la spécificité des nanosciences et des nanotechnologies. Il suffit de modifier la taille d'un objet à l'échelle atomique, moléculaire ou, comme le dit la *Royal Society* dans la définition ci-dessus, macromoléculaire, pour changer radicalement ses propriétés. Comme nous le verrons plus loin, le changement en fonction de la taille peut être particulièrement frappant lorsque la taille d'une nanoparticule devient comparable à la longueur d'onde de ses électrons, c'est-à-dire lorsque la physique quantique joue un rôle clé.

3. La *Royal Society* – l'Académie des sciences britannique, fondée en 1660 comme « collège invisible » réunissant des physiciens et des médecins. Elle compte à ce jour environ 1 600 Fellows (membres) dont beaucoup de sommités au niveau mondial.

Bien qu'il soit préférable d'éviter les définitions des nanosciences en termes de limites strictes d'échelle de longueur, une bonne « règle de base » est que si la structure ou le processus qui vous intéresse ne peut pas être étudié à l'aide de la microscopie optique conventionnelle, il s'agit alors de nanoscopie plutôt que de microscopie. Nous verrons bientôt que le domaine des nanotechnologies doit une grande partie, sinon la totalité, de ses origines à l'invention d'un tout nouveau type de microscope à ultra-haute résolution, capable de distinguer des molécules et des atomes individuels, mais n'impliquant aucune optique (c'est-à-dire un système opérant sans lentilles, miroirs, etc.).

La véritable innovation consiste à franchir les frontières traditionnelles et c'est là que les nanotechnologies et les nanosciences excellent : au niveau du nanomètre, les divisions plutôt artificielles (et en grande partie historiques) entre la physique, la chimie, la biologie et la science des matériaux s'estompent. Lorsque nous sondons la structure électronique d'un seul atome ou que nous manipulons des liaisons chimiques uniques au sein d'une molécule, sommes-nous réellement en train de faire de la physique, de la chimie ou de la science des matériaux ? Et si nous mesurons la résistance mécanique d'une protéine en appliquant une force à une partie de la molécule, ou si nous étirons un brin d'ADN et surveillons sa réaction ? S'agit-il de la biologie, de la physique ou de la chimie ? Ou s'agit-il plutôt de la recherche interdisciplinaire, représentant un mélange rafraîchissant et, dans le meilleur des cas, révolutionnaire des sciences traditionnelles, d'où découlent des connaissances qui ne sont tout simplement pas possibles si nous sommes coincés dans un silo disciplinaire particulier ?

L'interdisciplinarité représente le fondement des nanotechnologies, mais chaque spécialiste des nanosciences apporte

son propre bagage disciplinaire dans ce domaine. Notre groupe de recherche en nanosciences à l'université de Nottingham, par exemple, est presque entièrement composé de physiciens, mais une grande partie (sinon la totalité) de nos recherches pourrait tout aussi bien être décrite comme relevant de la chimie physique, de la science des surfaces ou de la science des matériaux. Cette « éducation » à la physique signifie toutefois que je mettrai un peu plus l'accent, tout au long de ce livre, sur les aspects de la nanotechnologie liés à la science physique, sans pour autant négliger les sciences de la vie.

Ce parti pris étant à présent déclaré, commençons ce tour d'horizon de l'échelle nanométrique en présentant le remarquable instrument auquel j'ai fait allusion plus haut, à savoir le microscope à balayage en champ proche (MCP) qui est au cœur de notre capacité à cartographier et à manipuler la matière aux niveaux atomique et (sous)moléculaire. En effet, de nombreux spécialistes des nanosciences, quelle que soit leur discipline, affirment à juste titre que l'année zéro des nanotechnologies a été 1981, en raison de l'invention, cette année-là, du microscope MCP dans les laboratoires de recherche d'IBM, à Ruschlikon (Zurich). Les microscopes MCP nous permettent non seulement de mesurer les forces entre les atomes et les molécules, mais aussi de contrôler ces interactions interatomiques et intermoléculaires afin de déplacer la matière avec une précision atomique (ou même inférieure à l'atome).

Avec un microscope MCP ultramoderne, nous pouvons pousser, tirer, aiguillonner et ramasser des atomes un par un, sous le contrôle d'un ordinateur et avec une précision qui dépasse largement les capacités de n'importe quel autre instrument scientifique. Mais que signifie pousser ou tirer un seul atome ? Quelles sont les forces en jeu ? Quelle est la quantité d'énergie nécessaire pour y arriver ? Et comment appliquer et cibler des forces à une si petite échelle ?

SENTIR LA FORCE

D'un certain point de vue, le microscope MCP pourrait être considéré comme beaucoup moins compliqué que son homologue optique traditionnel. Au lieu de courber les ondes lumineuses de la bonne manière pour former une image agrandie, un microscope MCP nous permet à la fois de voir et de déplacer des atomes individuels en balayant d'avant en arrière une pointe atomique aiguisée sur une surface (voir figure 2). Au départ, la pointe est un fil métallique aiguisé (généralement en tungstène, bien que l'or et un alliage de platine et d'iridium soient également couramment utilisés). Cependant, le sommet de la pointe sera souvent terminé, délibérément ou par inadvertance, par un atome de la surface de l'échantillon ; lorsque ce processus est soigneusement contrôlé, il est connu sous le nom de « fonctionnalisation de la pointe » et fournit un degré élevé de contrôle de la structure atomistique de la sonde.

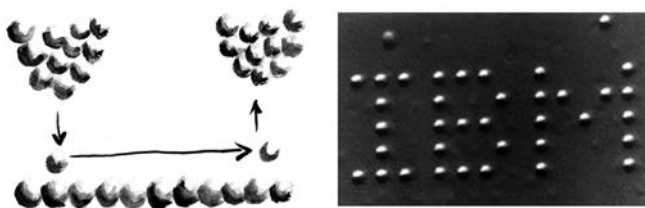


Fig. 2 ▶ Le microscope à sonde à balayage permet d'obtenir une imagerie et une manipulation de la matière d'une précision atomique en balayant une pointe très fine, terminée par un seul atome, très près d'une surface.

L'image de droite de la figure 2 est la première démonstration d'écriture avec des atomes réalisée en 1990 par Don Eigler et Eric Schweizer des laboratoires de recherche d'IBM. Chaque élément brillant est un seul atome de xénon (Xe)

(sur une surface de nickel ultrafroide) déplacé à l'aide de la stratégie de « glissement » illustrée sur le dessin. Les flèches y montrent comment un atome individuel est positionné en modifiant la séparation entre la pointe et l'échantillon, contrôlant ainsi la force entre l'atome sélectionné pour la manipulation et la sonde. La pointe est d'abord abaissée – ce qui augmente l'interaction avec l'atome choisi – puis déplacée à une distance fixe parallèlement à la surface, entraînant l'atome avec elle. À la fin de l'étape de manipulation, la pointe est rétractée à sa hauteur initiale (imagerie). En maintenant la distance entre la sonde et la surface très petite – généralement inférieure à un nanomètre, c'est-à-dire quelques diamètres atomiques ou moins – l'interaction entre les atomes au sommet de la sonde et ceux à la surface de l'échantillon en dessous peut être cartographiée atome par atome. En fait, la résolution peut être bien meilleure qu'un seul atome ; comme nous le verrons bientôt, l'état de l'art consiste à cartographier l'architecture chimique, c'est-à-dire la liaison, à l'intérieur de molécules individuelles.

La forme de l'interaction sonde-échantillon dépend de ce que nous voulons cartographier et mesurer. Il existe aujourd'hui une famille croissante de microscopes MCP, chacun étant conçu pour exploiter une ou plusieurs des forces et interactions qui existent entre les atomes, les molécules et/ou les nanoparticules (c'est-à-dire de minuscules morceaux de matière comprenant de quelques atomes à quelques milliers d'atomes – nous y reviendrons plus tard).

Les physiciens classent les forces en quatre catégories fondamentales : la gravité, les forces nucléaires forte et faible et l'électromagnétisme. Toutefois, à l'échelle nanométrique, les interactions électromagnétiques dominent largement. Un calcul presque mental permet de mettre en évidence le peu d'influence de la gravité, par exemple, sur l'interaction entre

deux atomes ou molécules. Une simple équation connue sous le nom de loi de Coulomb :

$$F_{el} = kq^2 / r^2$$

nous donne l'ampleur de la force électrostatique, F_{el} , entre deux charges égales, q , séparées par une distance r (ici, k est une constante.) Considérons deux atomes, l'un qui a perdu un électron et l'autre qui a gagné un électron, de sorte qu'ils ont tous deux une charge nette et sont donc des *ions*. Un bon exemple est le cas de Na^+ et Cl^- , un ion de sodium à charge positive nette et un ion de chlore à charge négative nette, en raison de la perte ou de l'ajout d'un électron, respectivement. Nous supposons que Na^+ et Cl^- sont séparés par la même distance que dans le réseau NaCl (c'est-à-dire le sel) : 0,236 nm.

La force électrostatique entre Na^+ et Cl^- est facile à calculer, en introduisant les valeurs appropriées dans l'équation ci-dessus. Nous constatons alors que la force est d'environ 4 nanonewtons (nN). C'est une valeur minuscule comparée, par exemple, au poids d'un adulte typique (qui est de l'ordre de centaines de newtons). Mais cette force à l'échelle nanométrique est plus que considérable si on la compare à la force gravitationnelle entre les atomes.

Pour calculer la force gravitationnelle correspondante, F_g , entre Na^+ et Cl^- , nous utilisons la loi de Newton sur la gravitation, dont la forme est très similaire à celle de la force électrostatique :

$$F_g = Gm_{\text{Na}}m_{\text{Cl}} / r^2$$

où r est à nouveau la séparation, m_{Na} et m_{Cl} sont les masses des ions Na et Cl respectivement, et G est un nombre connu sous le nom de constante gravitationnelle de Newton. La force gravitationnelle entre les atomes est de l'ordre de 10^{-42} N, ce qui est inconcevablement minuscule. Si nous prenons le

rapport des forces électrostatique et gravitationnelle entre Na^+ et Cl^- , les r^2 de chacun s'annulent et nous obtenons un facteur de 10^{33} . Il ne s'agit pas seulement d'un grand nombre, mais d'un nombre *énorme* stupéfiant, hallucinant (les atomes ont en effet une masse très faible). Le seul rôle que joue généralement la gravité dans les expériences de nanosciences est de maintenir l'équipement – et les scientifiques – fermement ancrés au sol (car il s'agit d'objets massifs, composés d'innombrables atomes et molécules).

De même, en ce qui concerne les forces fondamentales forte et faible qui s'exercent entre les protons et les neutrons du noyau atomique, les forces et les échelles d'énergie que nous explorons et exploitons en nanotechnologie sont loin d'atteindre la limite nucléaire. Avant de comparer en détail les échelles nano et nucléaire, nous devons nous interroger sur les unités les plus appropriées pour mesurer l'énergie. Bien que l'unité standard (SI) pour l'énergie soit le joule (J), à l'échelle nanométrique et (sous)nucléaire, cette unité est beaucoup trop grossière pour être utile. Nous utilisons plutôt l'électronvolt (eV) comme unité d'énergie : 1 eV est l'énergie qu'un électron acquiert s'il est accéléré à travers une différence de potentiel de 1 V. Dans le contexte des nanotechnologies cependant, ce qui est beaucoup plus important que la définition de l'électronvolt dans les manuels, c'est qu'une liaison chimique typique a une énergie de quelques eV : il faut une injection d'énergie de cet ordre pour diviser une paire d'atomes. Le contraste est saisissant avec les centaines de millions d'électronvolts, c'est-à-dire ~ 100 MeV, qui caractérisent l'énergie de liaison des constituants d'un noyau atomique.

Cela signifie que la nanotechnologie est entièrement ancrée dans l'étude et la manipulation des interactions électromagnétiques (y compris les forces électrostatiques) entre

les atomes et les molécules ; ni la gravité, ni la force nucléaire forte ou faible ne doivent nous concerner. Ce sont les forces électromagnétiques *entre les électrons* qui nous intéressent. Mais une grande partie du monde qui nous entoure, y compris tous les appareils électroniques ou électriques – chaque smartphone, chaque ordinateur portable, chaque appareil de cuisine –, est définie fondamentalement par les interactions entre les électrons.

Pourquoi le diamant est-il plus rigide que la pâte à modeler ? En raison de la force relative de ses liaisons chimiques, c'est-à-dire des interactions électron-électron. Pourquoi le verre est-il transparent alors que l'or est doré ? En raison, dans chaque cas, de l'interaction (ou de l'absence relative d'interaction) de la lumière, une onde électromagnétique, avec les électrons. Pourquoi le fer est-il magnétique alors que l'aluminium est apparemment insensible à l'influence d'un aimant proche ? En raison des propriétés mécaniques quantiques des électrons. Et pourquoi le fil de cuivre conduit-il l'électricité alors que l'isolant plastique qui l'entoure ne transporte aucun courant ? Là encore, c'est la disposition des électrons dans chaque matériau qui apporte la réponse.

Les interactions entre les électrons sont à la base du monde matériel, y compris de toutes les technologies de l'information, et une très grande partie des nanotechnologies et des nanosciences s'attache donc à mesurer et à modifier le comportement électronique. En contrôlant et en canalisant les électrons, nous pouvons *modifier, en les affinant, les propriétés* d'un matériau : sa couleur, sa résistance, sa capacité à conduire l'électricité, sa réactivité chimique et sa réaction à toute une série de stimuli tels que la chaleur, la lumière et la contrainte. Les nanotechnologies fournissent les outils nécessaires à la conception et à la réalisation de matériaux sur mesure dont la structure nanométrique,

atomique et/ou moléculaire a été contrôlée de bas en haut : atome par atome. Pour atteindre ce niveau de précision, il faut contrôler les forces interatomiques et bien comprendre comment ces forces dépendent de la séparation des atomes.

À ce stade, je vais me tourner vers une citation particulièrement pertinente de Richard Feynman, le souvent (mais pas toujours) adulé physicien du XX^e siècle, conteur et joueur de bongo. Dans le contexte des nanotechnologies, Feynman est presque toujours cité en raison d'une allocution prémonitoire qu'il a prononcée en 1959 devant la Société américaine de physique, intitulée « There's plenty of room at the bottom » [Il reste beaucoup de place en bas], qui a remarquablement prédit le type de manipulation d'un seul atome qui est aujourd'hui non seulement possible, mais aussi devenu une pratique « de rigueur » (*sic*) dans une grande partie des nanosciences et des nanotechnologies. C'est devenu un cliché de citer longuement cet exposé pour décrire les nanotechnologies, je vais donc renoncer à cette référence particulière pour l'instant. À la place, je vais me tourner vers les célèbres cours de physique de Feynman, dans lesquels il décrit la structure atomistique de la matière et la nature des interactions interatomiques comme l'information scientifique la plus importante que l'humanité ait découverte :

« Si, dans un cataclysme, toutes les connaissances scientifiques devaient être détruites et qu'une seule phrase était transmise aux prochaines générations de créatures, quel énoncé contiendrait le plus d'informations en un minimum de mots ? Je crois que c'est l'hypothèse atomique (ou le fait atomique, ou quel que soit le nom qu'on lui donne) selon laquelle toutes les choses sont faites d'atomes – de petites particules qui se déplacent en mouvement perpétuel, s'attirant mutuellement lorsqu'elles sont un peu éloignées les unes des autres, mais se repoussant lorsqu'elles sont serrées les unes contre les autres. »

Pourquoi les atomes, comme le dit Feynman, s'attirent-ils lorsqu'ils sont « à une petite distance l'un de l'autre » et se repoussent-ils « lorsqu'ils sont pressés l'un contre l'autre » ? La réponse à ces questions est au cœur des nanotechnologies.

UNE ÉTROITE LIAISON

Le graphique central de la figure 3 montre comment la force entre deux atomes de xénon (Xe) varie en fonction de leur séparation, r . J'ai choisi le xénon en raison de sa place particulièrement importante dans l'histoire des nanotechnologies : il a été le premier atome à être positionné avec précision sous le contrôle d'un ordinateur (voir la figure 2). À de grandes valeurs de r , les atomes de Xe interagissent très faiblement ; la force (et l'énergie potentielle) associée à leur interaction est extrêmement faible, se rapprochant de zéro à mesure que la séparation interatomique augmente. Si, au contraire, les atomes sont rapprochés, ils ressentent une interaction attractive, la force devenant de plus en plus négative jusqu'à ce qu'elle atteigne un minimum. (Une force négative est associée à une attraction, tandis qu'une répulsion donne lieu à une force positive.) Lorsque les atomes sont encore rapprochés, la force commence à augmenter jusqu'à ce qu'elle atteigne à nouveau 0. À ce stade, les atomes sont *séparés de façon équilibrée*. Ils sont suffisamment proches pour interagir, mais il n'y a pas de force nette ; les forces sur les atomes s'équilibrent. (La séparation à l'équilibre définit *la longueur de la liaison* pour une paire d'atomes ou de molécules en interaction.)

Si nous essayons maintenant de rapprocher les atomes au-delà de ce point, c'est-à-dire de réduire leur séparation en dessous de la valeur d'équilibre, la force devient positive et augmente extrêmement rapidement, même avec de petites

variations de la séparation interatomique. Il existe une très forte interaction répulsive – les déplacements des atomes l’un vers l’autre, non seulement inférieurs au nanomètre, mais inférieurs à l’angström, entraînent une augmentation spectaculaire de la force (et de l’énergie). (Un angström correspond à 0,1 nm. C’est une unité très utilisée par les scientifiques qui s’intéressent à la structure atomique des matériaux, car la longueur des liaisons chimiques est généralement de l’ordre de quelques angströms.) Cette combinaison d’une interaction attractive et d’une interaction répulsive donne lieu à la forme caractéristique de la courbe force-séparation illustrée sur la figure 3. Si nous voulons rompre la liaison chimique, nous devons fournir suffisamment d’énergie – sous forme, par exemple, de chaleur, de lumière (c’est-à-dire de rayonnement électromagnétique) ou, comme nous le verrons bientôt, même par le biais d’une force mécanique très ciblée – pour permettre aux atomes de surmonter l’interaction mutuelle et de s’échapper l’un de l’autre.

La figure 3 a été calculée à l’aide d’une formule empirique très simple pour les interactions interatomiques, connue sous le nom de potentiel de Lennard-Jones, du nom du mathématicien et physicien théoricien John Edward Lennard-Jones. Le potentiel de Lennard-Jones est très souvent utilisé pour rendre compte des interactions d’atomes inertes tels que ceux du xénon, un gaz noble. On peut raisonnablement se demander pourquoi deux atomes de xénon interagissent, étant donné qu’ils sont inertes. Après tout, les gaz rares sont souvent choisis pour des applications où l’absence de réactivité chimique est indispensable, car ils possèdent des enveloppes d’électrons complètes. De plus, il n’y a pas de charge nette – nous considérons des atomes neutres (plutôt que des ions comme Na^+ et Cl^-). Pourtant, les atomes de xénon s’attirent toujours, comme l’a décrit Feynman. Pourquoi ?

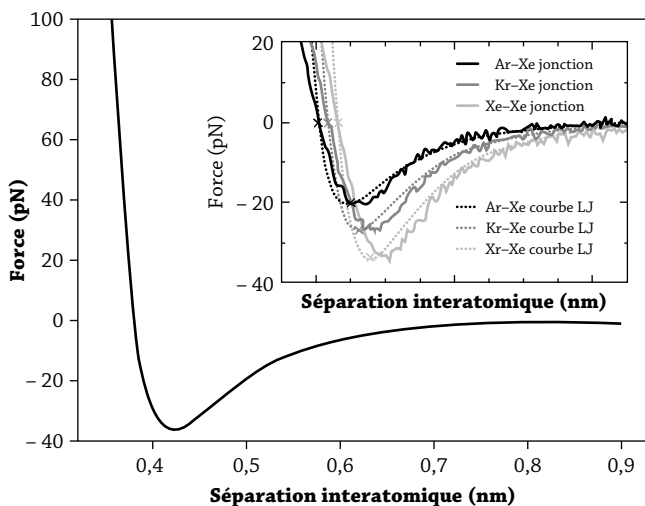


Fig. 3 Variation de la force entre deux atomes en fonction de leur séparation, calculée à l'aide du potentiel de Lennard-Jones décrit dans le texte. L'encadré montre des mesures expérimentales équivalentes, notées « Jonction », et leur comparaison avec le potentiel de Lennard-Jones (LJ) approprié dans chaque cas de la force interatomique pour trois paires différentes d'atomes de gaz inertes : xénon-xénon, krypton-xénon, et argon-xénon.

Un atome est généralement représenté comme un système solaire miniature, avec le noyau au centre et les électrons sur des orbites bien définies. Il s'agit du modèle de Bohr, nommé d'après le physicien danois Niels Bohr, et d'une représentation de l'atome qui date d'un peu plus d'un siècle. Bien qu'il ne soit pas totalement inutile – de nombreux scientifiques conçoivent encore souvent l'atome de cette manière –, le modèle de Bohr est très erroné. Les électrons n'orbitent pas comme de minuscules planètes autour d'une étoile. La mécanique quantique nous apprend qu'ils sont mieux décrits par

des nuages de probabilité dont la forme globale dépend de l'énergie de l'électron. Nous aurons beaucoup plus à dire sur le rôle de la mécanique quantique dans les nanotechnologies dans le prochain chapitre, mais pour l'instant, l'aspect essentiel de la mécanique quantique qui est pertinent pour les forces interatomiques est que *la fluctuation* est le plus important à l'échelle nanométrique. Le nuage de probabilité qui décrit les positions des électrons signifie qu'ils peuvent se trouver à des endroits très différents de l'atome, contrairement aux orbites restreintes et régulières du modèle de Bohr.

Les fluctuations des électrons signifient à leur tour qu'à tout moment, il y a un déséquilibre de charge dans l'atome, ce qui donne lieu à un dipôle électrique : une séparation de la charge positive nette et de la charge négative nette. Lorsque la probabilité de trouver un électron augmente localement, l'atome est légèrement plus chargé négativement, et lorsque les fluctuations sont telles que la probabilité de trouver un électron diminue, il y a une région positive nette. Un dipôle sur un atome (ou une molécule) induit un dipôle de sens opposé sur un autre, ce qui entraîne une attraction. C'est cet effet, connu sous le nom de force de dispersion de London – d'après le physicien Fritz London, qui a expliqué l'origine de l'interaction attractive en 1930 – qui fait que même les atomes neutres s'attirent les uns les autres. (Il convient de noter que, bien que le phénomène du dipôle induit soit l'explication standard de la force de dispersion de London, son modèle de 1930 est beaucoup plus sophistiqué que cela, car il implique des calculs détaillés de mécanique quantique qui vont bien au-delà du concept de dipôles en interaction.)

Si une molécule possède déjà un dipôle – par exemple, l'eau (H_2O) ou le fluorure d'hydrogène (HF) –, un déséquilibre de *charge statique* est déjà présent, ce qui produira une interaction dipôle-dipôle supplémentaire en plus de celle

produite par la force de dispersion. De même, dans le cas des ions – ou des liaisons ioniques, où la charge électronique est transférée –, plutôt que des atomes ou des molécules neutres, il y aura une forte interaction électrostatique en vertu de la charge de chaque élément. Si c'est la liaison covalente, impliquant le partage d'électrons, qui domine l'interaction, nous devons examiner comment les nuages de probabilité électroniques se chevauchent et se mélangent afin de comprendre pleinement la chimie et la physique quantiques.

En général, une liaison chimique est un mélange de tous ces effets ; très peu de liaisons sont purement covalentes ou purement ioniques, par exemple. Malgré les complications, dans tous les cas, la force électromagnétique sous-tend l'interaction et la forme générale de la courbe énergie-séparation est la même : la courbe trace ce que l'on appelle un *puits de potentiel*, qui définit la quantité d'énergie nécessaire pour séparer les atomes (ou, de manière équivalente, la force de leur interaction) et dont le minimum est situé à la longueur de liaison d'équilibre, où la force nette est égale à zéro. Notez à la fois la similitude des courbes de la figure 3 et la variation de la position du minimum du graphique force-séparation (qui représente la séparation des atomes à l'équilibre), dans chaque cas. (Les données expérimentales ont été acquises à l'aide d'un microscope à force atomique [AFM] et sont tirées des travaux de Shigeki Kawai – International Center for Materials Nanoarchitectonics, Tsukuba, Japon – et de ses collaborateurs.)

Nous avons abordé la partie « s'attirant l'une l'autre lorsqu'elles sont un peu éloignées l'une de l'autre... » de la phrase scientifique la plus piquante de Feynman, mais qu'en est-il de l'aspect de l'interaction interatomique « se repoussant lorsqu'ils sont serrés l'un contre l'autre » de ? Comment cela se produit-il ?

PAULI SE « REBIFFE »

L'interaction attractive qui rapproche les atomes est finalement due à l'interaction de *charges différentes*. On pourrait donc imaginer que la répulsion entre deux atomes (ou molécules) lorsqu'ils se rapprochent au-delà de leur séparation d'équilibre est simplement due au fait que les *charges similaires* se repoussent. C'est effectivement une partie de cette répulsion, mais c'est loin d'être tout. La raison fondamentale pour laquelle une paire d'atomes ou de molécules résiste fortement à une séparation inférieure à leur longueur de liaison d'équilibre est, en fait, une règle fondamentale de la mécanique quantique : le principe d'exclusion de Pauli.

Le principe de Pauli est la pierre angulaire de notre univers tout entier. Sans l'exclusion de Pauli, nous n'aurions pas le tableau périodique des éléments et la matière se comporterait très différemment. C'est en fin de compte le principe d'exclusion de Pauli qui vous empêche de tomber à travers votre siège – ou à travers le sol si vous êtes debout – au moment où vous lisez cette phrase. Ce principe trouve son origine dans la théorie quantique des champs. Il nécessite une combinaison sophistiquée de physique relativiste et de mécanique quantique pour être compris, ne serait-ce que de manière raisonnablement complète. Heureusement, nous n'avons pas besoin de creuser aussi profondément pour nos besoins ici. Le principe d'exclusion de Pauli peut être énoncé de manière plus directe : deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique. (Le principe d'exclusion a en réalité une portée beaucoup plus large, car il s'applique non seulement aux électrons, mais aussi à toute une catégorie de particules quantiques connues sous le nom de fermions. Toutefois, comme nous l'avons souligné à maintes reprises ci-dessus, lorsqu'il s'agit de nanotechnologies, nous nous concentrons principalement sur les électrons.)

Cela signifie, excusez l'anthropomorphisme, que les électrons feront tout leur possible pour s'éviter s'ils ont les mêmes propriétés quantiques (y compris, en particulier, un attribut connu sous le nom de « spin », qui est responsable du (nano)magnétisme et sur lequel nous reviendrons au chapitre 4). Considérées sous cet angle, elles sont des entités exceptionnellement antisociales. C'est le principe d'exclusion qui est à l'origine de la plupart des répulsions subies par deux atomes ou molécules lorsqu'ils sont rapprochés au-delà de leur séparation naturelle et stable. Et c'est le principe d'exclusion qui fournit la force de réaction qui vous empêche de marcher (ou de tomber) à travers un autre objet. Les forces à l'échelle nanométrique ont une influence qui s'étend jusqu'au monde macroscopique qui nous entoure (et au-delà).

PLUS QU'UNE THÉORIE

Bien que la théorie des forces interatomique et intermoléculaire décrite ci-dessus ait été étayée par des preuves expérimentales impliquant de vastes assemblages d'atomes ou de molécules en interaction (en phase solide, liquide ou gazeuse), ce n'est qu'avec l'avènement du microscope à balayage au début des années 1980 que ces interactions ont pu être sondées atome par atome. Le MCP (voir ci-dessus) nous permet désormais de mesurer régulièrement les forces entre les atomes et les molécules avec une résolution non seulement atomique, mais aussi subatomique. Par « subatomique », je n'entends pas que nous sondons la structure nucléaire de l'atome – n'oubliez pas que nous sommes à plusieurs ordres de grandeur des échelles d'énergie typiques des forces subies par les particules à l'intérieur du noyau –, mais plutôt que nous pouvons résoudre les variations de force et d'énergie à un niveau beaucoup plus petit que le diamètre d'un atome.

Le niveau de précision remarquable qui est aujourd'hui possible grâce aux nanosciences de pointe est illustré dans l'encadré de la figure 3. Le potentiel de Lennard-Jones – et, bien sûr, tous les autres modèles d'interaction entre atomes et molécules – peut désormais être sondé et exploité atome par atome, avec un contrôle de la séparation interatomique jusqu'au niveau du picomètre (10^{-12} m), une précision comparable à environ un centième du diamètre d'un atome. La possibilité de cartographier et de manipuler la matière à ce niveau de détail exceptionnel est désormais couramment exploitée dans les laboratoires de nanosciences et de nanotechnologies du monde entier. Cela a permis d'obtenir des informations remarquables sur le monde quantique qui sous-tend une grande partie de la nanotechnologie – une recherche qui, il y a quelques décennies encore, aurait été considérée comme une *Gedankenexperiment* (expérience de l'esprit) ayant peu de chances d'être réalisée en laboratoire.

2

Le quantum, confiné

Jusqu'à l'avènement des microscopes à sonde à balayage, nous n'avions pas le contrôle direct sur l'architecture et les interactions atomiques et moléculaires, qui constituent le fondement du monde nanoscopique. Bien que des réactions chimiques sophistiquées et élégantes puissent être exploitées pour synthétiser une grande variété de nanostructures/nano-objets sur mesure – le NanoKid du chapitre 1 est certainement une démonstration remarquable du pouvoir de la chimie de synthèse (et nous verrons très bientôt d'autres exemples des capacités impressionnantes de la synthèse chimique) –, seuls les microscopes à sonde à balayage (MCP) peuvent manipuler la matière de la manière illustrée à la figure 4.

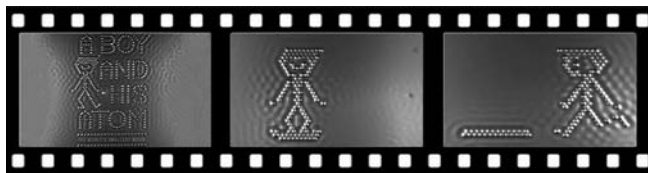


Fig. 4 ▶ Images de « Un garçon et son atome », la plus petite vidéo du monde image par image, créée par une équipe de nanoscientifiques des laboratoires de recherche IBM (Almaden) dirigée par Andreas Heinrich.

Cette figure montre quelques images de ce qui a été surnommé le plus petit film du monde par ses créateurs, une équipe dirigée par Andreas Heinrich aux laboratoires de recherche IBM (Almaden [San José, Californie, États-Unis]). (Il est tout à fait approprié que Heinrich – actuellement directeur du Centre for Quantum Nanoscience (QNS) à Séoul, en Corée du Sud – ait succédé à Don Eigler à Almaden. C'est ce dernier qui, avec son collègue Eric Schweizer, a été le premier à manipuler des atomes pour créer le logo IBM dont il a été question dans le chapitre précédent.) Chaque tache lumineuse dans les images ci-dessous est une molécule de monoxyde de carbone (CO) qui a été manipulée à l'aide de la pointe d'un microscope à balayage. Les images n'ont pas seulement été prises, elles ont été « dessinées », molécule par molécule, à l'aide du MCP. Opérant sous ultravide – à une pression qui n'est pas très différente de celle de l'espace – afin de s'assurer que tous les contaminants possibles soient éliminés de l'expérience et à une température d'environ quatre degrés au-dessus du zéro absolu (pour s'assurer que l'énergie thermique ne déplace pas les molécules de CO), l'équipe de Heinrich a donné vie à l'homologue assemblé par le MCP du NanoKid à l'aide de la technique traditionnelle de réalisation de films « stop motion ».

Bien que « Un garçon et son atome » soit une démonstration impressionnante du contrôle sophistiqué des éléments constitutifs de la matière que permettent les sondes à balayage, les nanosciences ne se limitent pas à l'amusement, aux jeux et aux vidéos virales. Notre capacité à fabriquer des nanostructures atome par atome, en exploitant et en dirigeant les forces interatomiques (et intermoléculaires) signifie que nous pouvons construire des récipients sur mesure pour les électrons. Et, pour toutes les raisons décrites au chapitre 1, une fois que nous sommes en mesure de canaliser

et de confiner les électrons comme nous le souhaitons, nous pouvons définir – voire « composer » – les propriétés des matériaux d'une manière inimaginable avant l'avènement des nanotechnologies.

Le contrôle des électrons de cette manière n'est rien d'autre que de la physique quantique fondamentale réalisée en laboratoire. L'interface entre la technologie quantique et la nanotechnologie est presque toujours mal définie ; dès que nous travaillons à l'échelle nanométrique, nous devons généralement tenir compte de la nature quantique de la matière et les termes « nano » et « quantique » peuvent donc souvent être utilisés de manière interchangeable. (L'équipe de Heinrich est d'ailleurs à la pointe de la recherche sur l'interface quantique-nano.) Pourquoi y a-t-il un tel chevauchement entre la mécanique quantique et les nanotechnologies ?

CRÉATION D'ONDES : L'INTERFACE NANO-QUANTUM

Au cœur même de la physique quantique se trouve l'idée que la matière, si elle se trouve dans les bonnes circonstances, présente des caractéristiques ondulatoires. Cela ne veut pas dire que la matière – qu'il s'agisse de particules subatomiques, d'atomes, de molécules, de boules de billard ou de livres – *est* une onde ; ce n'est pas non plus que les électrons eux-mêmes, par exemple, se répandent comme des ondulations d'eau sur un étang. Mais plutôt que la matière se comporte *comme* une onde. Et la mesure dans laquelle les caractéristiques ondulatoires de la matière se manifestent dépend essentiellement de la taille de l'objet. C'est pourquoi les nanotechnologies et la physique quantique sont si souvent synonymes : à l'échelle nanométrique, les phénomènes quantiques sont omniprésents.

Dans un élan remarquable de créativité et d'imagination scientifiques, le physicien français Louis de Broglie a

postulé (dans sa thèse de doctorat de 1924) que, tout comme la lumière, qui agit clairement comme une onde, peut être considérée comme un flux de particules (les photons), la matière, dont les atomes sont traditionnellement considérés comme des particules de type « boules de billard », peut elle aussi se comporter comme une onde. Cette découverte révolutionnaire est d'autant plus étonnante que l'équation qui porte le nom de de Broglie, pierre angulaire de la physique quantique, est simple :

$$\lambda = h/p$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde associée à la particule de matière en question, h est la constante de Planck – un autre pilier de la mécanique quantique (sur lequel nous reviendrons très bientôt) – et p est la quantité de mouvement de la particule. La matière ne se comporte pas comme une onde dans le monde macroscopique qui nous entoure – vous ne vous diffractez pas lorsque vous franchissez une porte, par exemple – parce que nous sommes tout simplement trop grands. L'application de quelques chiffres à l'équation de de Broglie ci-dessus met en évidence l'importance essentielle de la taille dans le monde quantique (bien que je doive insister sur le fait qu'il s'agit d'un calcul simplifié à l'extrême, effectué uniquement à des fins d'illustration).

Prenons un être humain de masse moyenne, disons 76 kg (ce chiffre varie quelque peu d'un pays à l'autre, j'ai choisi la valeur britannique), se déplaçant à une vitesse de marche de 1,5 mètre par seconde. La quantité de mouvement associée à cette personne moyenne est simplement le produit de sa masse et de sa vitesse, c'est-à-dire qu'elle a une quantité de mouvement, p , de 114 kg m/s. Il est maintenant essentiel de comprendre que la constante de Planck est un très petit nombre, $h = 6,63 \times 10^{-34}$ Js (où l'unité, Js, est le joule-seconde). Si nous introduisons ces valeurs de h et de p dans

l'équation de de Broglie, nous constatons que la longueur d'onde associée à un être humain typique est vraiment minuscule : 10^{-36} mètre. C'est environ 29 ordres de grandeur de moins que la longueur d'onde de la lumière visible.

Une comparaison plus frappante consiste à considérer la disparité de taille entre nous-mêmes et l'univers observable. Ce dernier a un diamètre d'environ 10^{27} mètres, alors que je mesure 1,78 mètre avec mes chaussettes – une taille tout à fait moyenne. En d'autres termes, la différence de taille entre un être humain et l'ensemble de l'univers observable est éclipsée par la disparité entre notre taille et notre longueur d'onde de de Broglie, soit un facteur de 10^{36} . C'est la raison fondamentale pour laquelle nous ne voyons pas les humains se comporter comme des particules quantiques : nous sommes tout simplement trop grands.

À l'échelle nanométrique, cependant, le monde est très petit. Reprenons notre calcul simple pour un électron, dont la masse est de $9,11 \times 10^{-31}$ kg. Que choisissons-nous pour la vitesse ? Selon le contexte, il existe une grande variété de réponses à la question « Quelle est la vitesse d'un électron ? » (c'est un peu comme la version mécanique quantique de la question « Quelle est la longueur d'une ficelle ? »). Nous choisirons un contexte adapté à notre sujet, les nanotechnologies. En 2015, une équipe internationale de chercheurs dirigée par Reinhard Kienberger, professeur de physique des lasers et des rayons X à la Technische Universität München (Munich, Allemagne), a déterminé que la vitesse d'un électron voyageant à travers une couche ultrafine de magnésium, d'une épaisseur de quelques atomes seulement, était d'environ 5 000 km/s. Si l'on fait le produit de la masse de l'électron et de sa vitesse, on constate que sa quantité de mouvement, comparée à celle d'un humain se déplaçant au pas, est incroyablement faible : $4,6 \times 10^{-24}$ kg m/s. Cela

signifie que la longueur d'onde de de Broglie de l'électron en question est d'environ 0,14 nm – comparable au diamètre d'un atome. Cette correspondance entre la longueur d'onde de l'électron et l'échelle de longueur de l'atome est d'une importance capitale. Tout comme les ondes lumineuses se diffractent sur des objets comparables à leur longueur d'onde (ce qui donne lieu à l'arc-en-ciel de couleurs sur la face inférieure gravée d'un CD ou d'un DVD, par exemple), un faisceau d'électrons incident sur la surface d'un cristal sera diffracté par le réseau atomique.

C'est précisément ce type de diffraction qui a fourni la première preuve empirique, exceptionnellement convaincante, de la nature ondulatoire des électrons et, par extension, de l'ensemble de la matière. Lors d'une expérience pionnière menée par deux scientifiques, Clinton Davisson et Lester Germer, à la Western Electric (qui deviendra plus tard les laboratoires Bell) il y a un siècle, des électrons ont été diffractés à partir d'un cristal de nickel, formant une figure de diffraction sur un écran fluorescent. Bien avant l'invention du microscope à balayage, la diffraction des électrons était utilisée pour déterminer la disposition des atomes dans les matériaux. (Cela ne veut pas dire que le MCP a supplanté la diffraction des électrons, tant s'en faut. Les sondes à balayage et la diffraction des électrons se complètent dans les informations qu'elles fournissent sur la structure atomique, moléculaire et nanométrique de la matière.)

Nous voyons des maxima et des minima et nous les interprétons comme résultant d'un comportement ondulatoire, mais peut-être le motif a-t-il une autre origine ? Il existe de nombreuses raisons d'interpréter la figure de diffraction comme résultant de l'interférence d'ondes, mais la preuve la plus frappante des caractéristiques ondulatoires de la matière provient à nouveau de la microscopie à balayage.

Observez attentivement ces images du film « Un garçon et son atome ». Notez comment, dans chaque cas, l'arrangement des molécules de CO est entouré d'un motif d'ondulations ; le microscope à balayage reproduit l'interférence des ondes électroniques. Nous pouvons voir le comportement ondulatoire de la matière sous nos yeux sur un écran d'ordinateur.

Ce qui est encore mieux, c'est que le microscope à balayage nous permet de construire des récipients pour les ondes électroniques. Les molécules et les atomes peuvent être disposés presque à volonté (sous la seule contrainte des forces interatomiques et intermoléculaires à la surface de l'échantillon) pour réfléchir et confiner les ondes dans une région de l'espace. L'exemple emblématique de ce type de confinement est le « corral quantique » illustré sur la figure 5, un anneau d'atomes à l'échelle nanométrique construit pour contenir les électrons qui s'y trouvent. Tout comme le logo IBM du chapitre 1, le corral a été construit à IBM Almaden par le groupe de Don Eigler (bien que cette fois le travail ait été dirigé par Mike Crommie, aujourd'hui à Berkeley, et qu'il implique des atomes de fer sur du cuivre plutôt que du xénon sur du nickel). J'ai inclus également une image de l'onde stationnaire formée dans une tasse de café légèrement agitée, à titre de comparaison. Vous avez peut-être déjà vu ce motif caractéristique de cercles concentriques se former dans votre tasse de café/thé en attendant le départ d'un train. Les vibrations du wagon sont transmises au liquide, qui entre en résonance, et le va-et-vient du liquide forme une onde stationnaire parce que le café est *confiné* dans la tasse.

À bien des égards, c'est une physique très similaire qui est à l'origine du motif à l'intérieur du corral quantique. Les ondes électroniques sont réfléchies par le mur d'atomes qui les entoure, rebondissent et interfèrent pour former l'onde

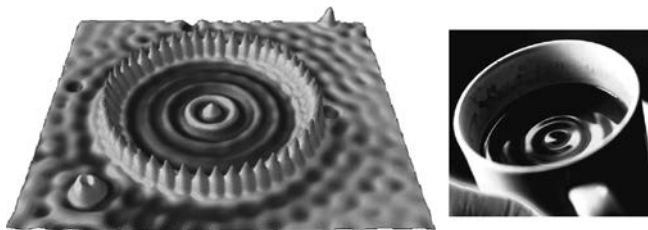


Fig. 5 ▶ À gauche : un corral quantique composé de 48 atomes de fer, chacun positionné à l'aide de la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM), sur la surface d'un cristal de cuivre. Le corral a un diamètre d'environ 10 nm et a été fabriqué par Mike Crommie et ses collègues des laboratoires de recherche d'IBM en 1993. Des preuves frappantes des caractéristiques ondulatoires de la matière à l'échelle nanométrique sont visibles à l'intérieur de l'anneau d'atomes de fer. À droite : onde stationnaire formée dans une tasse de café vibrante. Le motif formé à la surface du café est mathématiquement identique à celui formé dans le corral quantique.

stationnaire que l'on observe à l'intérieur du corral. Malgré l'énorme différence d'échelle de longueur (nanomètres contre centimètres), de température (4 K contre température ambiante, c'est-à-dire ~ 300 K), de pression (ultravide contre atmosphère) et de matériau (cuivre solide contre café liquide), le motif est exactement le même. (En effet, il s'agit mathématiquement du même type de motif, connu sous le nom de fonction de Bessel.) Fait remarquable, la seule chose que les systèmes « café dans la tasse » et « électrons dans le corral » ont en commun est la symétrie du confinement : dans les deux cas, il s'agit d'un cercle.

Malgré la similitude mathématique, l'onde stationnaire à l'intérieur du corral quantique est néanmoins d'une forme très différente de son homologue macroscopique contenant de la caféine. Dans la tasse de café, le mouvement du liquide produit des ondes réelles et physiques. Au niveau quantique,

cependant, le modèle à l'intérieur du corral est une onde de *probabilité*. Les pics et les creux représentent respectivement les régions dans lesquelles la probabilité de trouver un électron est respectivement élevée et faible. Le microscope à effet tunnel (STM⁴) est extrêmement sensible à la présence ou à l'absence d'électrons sous la pointe et permet donc de cartographier la variation de la probabilité – techniquement, la densité de probabilité – non seulement au niveau atomique, mais aussi avec une résolution bien inférieure à la taille d'un atome. Contrairement au café, le motif observé dans le corral quantique est stationnaire : une onde figée dans le temps. De plus, malgré tout ce qui est dit sur l'incertitude, le hasard et l'imprévisibilité dans les ouvrages de vulgarisation scientifique sur la physique quantique, il représente une variation de probabilité parfaitement prévisible.

Comme vous pouvez l'imaginer, si nous changeons la forme du récipient, le schéma des électrons confinés s'ajuste pour représenter la nouvelle symétrie. Mais ce qui est sans doute encore plus important, c'est que les énergies des électrons dépendent de la forme et de la taille de la nanostructure qui les contient. La meilleure façon de comprendre cela est de considérer une fois de plus les parallèles entre l'échelle nanométrique et le monde macroscopique. La mécanique quantique est, à la base, une simple théorie des ondes. Par conséquent, une grande partie de notre compréhension des phénomènes ondulatoires dans le monde qui nous entoure peut être réduite pour aider à interpréter le comportement de la matière à l'échelle nanométrique. Nous l'avons déjà vu pour les ondes dans une tasse de café. Prenons un exemple encore plus simple : une corde de guitare.

4. En anglais, *scanning tunneling microscope* (STM).

Lorsque nous pinçons une corde de guitare, nous exci-
tons des ondes dont les pics et les creux restent à la même
position sur toute sa longueur (un exemple est illustré sur la
figure 6) : il s'agit d'ondes stationnaires, distinctes des ondes
progressives, et qui sont les analogues unidimensionnels
des ondes stationnaires 2D observées dans le corral quan-
tique et la tasse de café de la figure 5. Le son caractéristique
d'une corde de guitare provient du mélange des différentes
ondes stationnaires (ou harmoniques) dans lesquelles elle
peut résonner. Le fait que la même note, par exemple le
« do médian », sonne différemment lorsqu'elle est jouée à la
guitare, au piano, au violon – ou sur tout autre instrument
à cordes que vous préférez – s'explique par le fait que chacun
de ces instruments possède son propre mélange d'harmoni-
ques. Le timbre et la tonalité de toute musique – en fait,
de tout son – dépendent en fin de compte des mélanges
d'harmoniques.

LES ONDES À L'ÉCHELLE « NANO » ET LES FONCTIONS D'ONDE

Quel est le rapport entre les nanotechnologies et la phy-
sique quantique ? Tout, en résumé. De même que lorsque
nous réduisons la longueur d'une corde de guitare, nous
augmentons la hauteur de la note qui en résulte, nous modi-
fions l'énergie des électrons en confinant les ondes qui leur
sont associées dans une région plus petite de l'espace. Plus
la corde vibrante est courte, plus la note est aiguë ; plus la
nanostructure est petite, plus l'énergie des électrons est éle-
vée. Avec un STM, nous pouvons construire des « cordes »
à l'échelle nanométrique pour confiner les ondes électro-
niques et contrôler ainsi leur énergie. En outre, l'énergie
des électrons est discrète, c'est-à-dire quantifiée, comme
dans un atome, sauf que la nanostructure peut très bien

comprendre des dizaines, des centaines, voire des milliers d'atomes. Bien que le tableau périodique nous offre un large choix d'atomes différents, l'énergie des électrons est fixée dans chaque cas par le potentiel défini par le noyau atomique. Les nanotechnologies nous permettent de construire des *atomes artificiels* : des nanostructures dont les niveaux d'énergie électronique sont discrets et réglables. Également appelés « points quantiques », nanoclusters, nanoparticules ou nanocristaux, les atomes artificiels peuvent être utilisés pour former des structures, des dispositifs et des matériaux sur mesure, conçus à partir de la base.

Un exemple particulièrement impressionnant est illustré sur la figure 6, tirée des travaux du groupe de Stefan Folsch au Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik à Berlin. L'équipe de Folsch a construit une « chaîne » unidimensionnelle à partir d'atomes d'indium et, en utilisant le même STM que celui qui a créé la nanostructure, a cartographié les ondes de probabilité pour les électrons confinés. Les variations de la

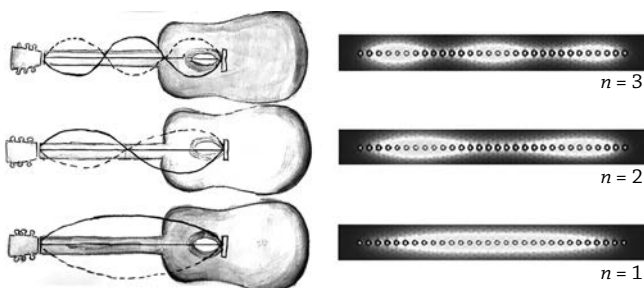


Fig. 6 Il existe des parallèles très étroits entre les ondes stationnaires qui se forment sur les cordes de guitare et les ondes de probabilité associées aux électrons dans les nanostructures. Les panneaux de droite montrent dans chaque cas une chaîne (ou corde) de 30 atomes d'indium, construite à l'aide d'un microscope à effet tunnel.

conductance – c'est-à-dire le flux d'électrons entre la pointe du STM et la chaîne – sur toute sa longueur sont superposées à la chaîne atomique illustrée sur la figure 6. La conductance est directement proportionnelle à la densité de probabilité : plus une région est claire, plus il est probable qu'un électron s'y trouve. La configuration des pics et des creux (ou des antinœuds et des nœuds, dans le langage des ondes) dans la chaîne nanométrique de la figure 6 est identique à celle observée pour les différents modes de vibration (également connus sous le nom de résonances, d'harmoniques ou de modes propres) d'une chaîne macroscopique fixée à ses deux extrémités. En d'autres termes, ils observent précisément les mêmes modèles d'ondes stationnaires au niveau quantique que ceux observés pour une corde de guitare vibrante – une preuve visuelle presque « viscérale » directe non seulement de la nature ondulatoire de la matière, mais aussi de la remarquable efficacité de la physique mathématique pour expliquer des systèmes aussi disparates à des échelles de longueur aussi radicalement différentes.

Bien qu'il existe de très nombreuses similitudes entre la physique de la corde de guitare et celle de son homologue à l'échelle nanométrique, il existe une différence essentielle qui est à l'origine d'une grande partie de la « bizarrerie » du monde quantique. Les ondes électroniques sur la nanocorde sont décrites par ce que la mécanique quantique appelle une *fonction d'onde*. Malgré l'importance centrale de la fonction d'onde en mécanique quantique, nous ne pouvons pas l'observer directement lors d'une expérience. En effet, elle fait intervenir des nombres complexes, qui contiennent la quantité imaginaire $i = \sqrt{-1}$. Nous écrivons un nombre complexe, z , sous la forme $z = x + iy$ où x et y sont des nombres réels. La racine carrée d'un nombre négatif ne peut pas être mesurée dans le cadre d'une expérience : ce n'est pas un nombre réel.

Ce que nous pouvons mesurer, en revanche, c'est zz^* , où $z^* = x - iy$ est appelé le *conjugué complexe* de z . Si nous prenons le produit d'un nombre complexe, ou d'une fonction mathématique à valeur complexe, avec son conjugué, nous éliminons le nombre imaginaire, c'est-à-dire $zz^* = x^2 + y^2$. En d'autres termes, zz^* est réel et donc *mesurable*.

Cependant, une fonction d'onde n'est pas simplement un nombre complexe, c'est une fonction de nombres complexes ou, en bref, une fonction complexe. La fonction d'onde elle-même, que nous représentons traditionnellement par le symbole grec psi, ψ , ne peut pas être observée directement lors d'une expérience (parce qu'elle est complexe). Cependant, le produit de ψ et de son conjugué complexe, c'est-à-dire $\psi\psi^*$, est une fonction réelle – réelle au sens mathématique du terme – et que nous pouvons observer par l'expérience. C'est une fonction qui décrit comment la probabilité de trouver une particule quantique – dans notre cas, un électron – varie dans l'espace et le temps. Il est remarquable que le STM permette d'obtenir directement des images de ces cartes de probabilité. La technique produit des images de $\psi\psi^*$ – également connues sous le nom de densité de probabilité – et c'est ce que nous voyons sur les figures 5 et 6 (il y a quelques réserves et nuances concernant le rôle de la pointe STM elle-même, mais dans une très bonne approximation, les figures 5 et 6 sont des cartes de densité de probabilité).

Dans l'expérience de Folsch *et al.* (et dans des démonstrations antérieures similaires réalisées par un certain nombre d'autres groupes STM, notamment Wilson Ho et ses collègues de l'université de Californie à Irvine), la modification de la taille de la chaîne quantique – même par l'ajout ou le retrait d'un seul atome – confine la fonction d'onde de l'électron dans une région plus ou moins grande de l'espace. Dans ce cas, il s'agit d'une nanostructure unidimensionnelle (la

« corde »), mais il pourrait tout aussi bien s'agir d'une structure bidimensionnelle (comme pour le corral quantique) ou, comme nous le verrons bientôt, d'un objet tridimensionnel à l'échelle nanométrique. Plus l'électron est confiné, c'est-à-dire plus la région de l'espace dans laquelle il est libre de se déplacer est petite, plus son énergie cinétique est élevée.

Cela peut également être interprété en termes du célèbre principe d'incertitude d'Heisenberg. Un électron plus étroitement confiné signifie que son onde de probabilité est moins étalée dans l'espace. En d'autres termes, l'éventail des valeurs possibles de sa position est relativement restreint, ce qui signifie que, selon le principe d'Heisenberg, l'éventail des valeurs possibles de sa quantité de mouvement est plus élevé. Ces valeurs plus élevées de la quantité de mouvement sont à leur tour associées à une énergie plus élevée de l'électron. (Il convient de noter que ce type d'incertitude est une propriété fondamentale des ondes, quelle que soit leur description, à n'importe quelle échelle, et qu'il ne s'agit pas simplement d'un résultat de mesure. Trop souvent, le principe d'incertitude d'Heisenberg est incorrectement réduit à une description simpliste telle que « la mesure perturbe le système ». Cette question, connue sous le nom de problème de mesure, est certes un aspect essentiel de la mécanique quantique, mais elle est tout à fait distincte du principe d'incertitude d'Heisenberg.)

Le niveau de contrôle dont nous disposons aujourd'hui, non seulement à l'échelle nanométrique ou atomique, mais aussi au niveau d'une seule liaison chimique, est stupéfiant. Avec un microscope à sonde à balayage, nous pouvons construire des nanostructures atome par atome, en « pré-programmant » les énergies électroniques dont nous avons besoin simplement en contrôlant la taille de la structure. Et comme nous l'avons souligné dans le chapitre 1, une fois

que nous pouvons contrôler la position et l'énergie des électrons, nous pouvons définir et régler pratiquement toutes les propriétés matérielles que nous souhaitons. Ou, comme l'a élégamment démontré le groupe de Michelle Simmons à l'université de Nouvelle-Galles du Sud [Kensington, Sydney, Australie] (dont nous reparlerons dans le chapitre 4), nous pouvons utiliser les MCP pour construire des dispositifs nanoélectroniques fonctionnels d'une précision atomique : pour fabriquer des transistors à atome unique, pour explorer si la loi d'Ohm fonctionne jusqu'au niveau atomique (c'est le cas), et pour définir avec précision l'emplacement des atomes d'impureté dans un semi-conducteur afin de contrôler sa conduction. Mais la capacité inégalée du microscope à balayage à cartographier et à manipuler l'infiniment petit se heurte à un problème de taille : il est exceptionnellement lent.

DE LA SÉRIE AU PARALLÈLE

Les nanostructures à confinement quantique que nous avons étudiées jusqu'à présent ont toutes été fabriquées dans un environnement que l'on pourrait qualifier d'extrême : des températures à quelques degrés au-dessus du zéro absolu, sous ultravide, et avec des échantillons dont les surfaces ont été préparées de manière à être presque entièrement exemptes de contaminants, et ce jusqu'au niveau atomique. Ces types de contraintes rendent exceptionnellement difficile la transposition des nanodispositifs prototypiques dans les environnements moins cléments du quotidien – personne ne veut avoir à refroidir son téléphone, son ordinateur portable ou sa tablette à quatre degrés au-dessus du zéro absolu avant qu'il ne fonctionne.

La question du temps de fabrication est tout aussi problématique. Un simple calcul à l'envers montre à quel point la

vitesse limitée de la technologie MCP actuelle, en particulier lorsqu'il s'agit de sonder et de positionner les atomes un par un, est un obstacle à la production de masse de dispositifs. Prenons une estimation grossière et optimiste du temps nécessaire pour effectuer chaque opération de manipulation atomique : nous choisirons une seconde par atome. Il y a environ 10^{14} atomes par centimètre à la surface d'un cristal de silicium. (D'autres matériaux auront des densités d'atomes de surface légèrement différentes, mais se situeront dans la fourchette 10^{13} - 10^{15} cm^{-2} .) Par conséquent, il faudra au microscope à balayage de l'ordre de 10^{14} secondes pour assembler une couche atomique unique d'une surface d'un centimètre carré, si nous « choisissons et plaçons » chaque atome à l'endroit souhaité. C'est long. Très long.

L'ensemble de l'histoire de l'humanité représente une période d'environ 5 000 ans, soit approximativement $1,6 \times 10^{11}$ secondes. En d'autres termes, il faudrait à un MCP fonctionnant à plein régime, 24 heures sur 24, $365\frac{1}{4}$ jours par an – avec un positionnement parfait et sans erreur sur un seul atome – environ 1 000 fois plus de temps que toute l'histoire de l'humanité pour fabriquer une seule couche atomique. Même si la vitesse de la technologie était multipliée par un million, de sorte qu'il faudrait une microseconde pour mettre un atome en place, cela représenterait un temps total de 10^8 secondes. Cela représente plus de trois ans pour une seule couche atomique de la taille d'un timbre-poste, ce qui n'est pas la proposition la plus attrayante pour une technologie de fabrication viable.

Cependant, toutes les nanosciences ne sont pas réalisées dans des conditions aussi intransigeantes et inefficaces. La nature peut assembler d'innombrables cristaux comprenant des centaines de millions de couches atomiques en quelques minutes ou moins, sans qu'il soit nécessaire que les atomes

ou les molécules soient soigneusement mis en place par une force externe telle que le MCP. Au lieu de cela, les forces interatomiques (et/ou intermoléculaires) décrites dans le chapitre 1 rassemblent les molécules et atomes constitutifs de la bonne manière pour minimiser l'énergie totale – un processus connu sous le nom d'auto-assemblage. L'entropie, qui est liée au nombre total de configurations atomiques et/ou moléculaires possibles, joue également un rôle important dans le processus d'assemblage.

Nous avons déjà vu que la chimie de synthèse impliquant des réactions en phase liquide dans un environnement d'échantillonnage beaucoup plus traditionnel (tubes à essai et béchers) peut être exploitée pour produire des nanostructures comme les NanoKid, avec un niveau phénoménal de contrôle de leur structure atomique. Il s'agit de l'auto-assemblage en action. Au lieu de déplacer les atomes et les molécules avec une lenteur terrible par la « force brute » à l'aide d'un microscope à balayage, les forces interatomiques et intermoléculaires sont exploitées et ajustées, par le biais de modifications chimiques subtiles (et parfois moins subtiles), pour assembler des nanostructures et des microstructures. Comme nous le verrons également dans le chapitre suivant, l'auto-assemblage peut être utilisé pour produire un éventail vertigineux de nanostructures, de taille, de forme et de symétrie variables, et pour lesquelles la fonction et la forme sont intrinsèquement liées.

NanoKid n'est qu'un exemple très récent de la puissance de la chimie synthétique « humide » et de l'auto-assemblage en nanotechnologie. Il y a près de 200 ans, Michael Faraday, que l'on pourrait qualifier de premier spécialiste des nanosciences, a ouvert la voie à l'étude des nanoparticules d'or. (Faraday n'a toutefois pas utilisé ce terme pour décrire les particules qu'il a synthétisées et étudiées, et a plutôt

attribué avec dédain les effets remarquables qu'il a observés à « une simple variation de la taille des particules ».) Mais 300 ans avant les expériences de Faraday, les potiers de la Renaissance en Italie (et ailleurs) exploitaient sans le savoir les nanoparticules pour produire des glacis colorés dans les poteries. Et 2 000 ans plus tôt, en 800 av. J.-C., la structure nanométrique était en fin de compte, et par inadvertance, responsable de la nuance pourpre de l'ivoire égyptien plaqué d'or. De ce point de vue, les nanotechnologies sont aussi anciennes que la science elle-même.

TOUT CE QUI BRILLE...

« Cet été, je me suis intéressé à l'or ; je ne me sentais pas la tête assez forte pour affronter des choses plus compliquées. Le travail a été fait à la manière de la montagne et de la souris ; et si jamais je le publie et que vous tombez dessus, j'ose dire que vous penserez comme moi : cette transparence de l'or, sa division, son action sur la lumière. »

La citation ci-dessus est tirée d'une lettre que Faraday a envoyée à son ami, le chimiste allemand Christian Friedrich Schönbein, au début de l'année 1856, et elle est remarquable par son degré d'auto-effacement. Étant donné que le travail qu'il décrit n'est pas seulement une étude pionnière sur la manière dont la lumière interagit avec la matière nanostructurée, mais qu'il implique également la synthèse contrôlée de nanoparticules pour la première fois, Faraday est manifestement trop dur avec lui-même. Bien que beaucoup plus connu pour ses travaux pionniers sur l'électricité et le magnétisme, Michael Faraday a essentiellement fondé l'ensemble du domaine de la chimie colloïdale – et, par extension, jeté les bases de la nanochimie – en étudiant les propriétés optiques de suspensions de particules d'or submicroscopiques dans l'eau.

Les méthodes de Faraday (ou leurs adaptations) constituent aujourd'hui une approche standard de la synthèse des nanoparticules d'or et elles sont suffisamment simples pour que même un physicien « chimiquement incompetent » comme moi puisse réaliser les étapes de la synthèse. Afin de produire des particules nanoscopiques, Faraday a créé une suspension colloïdale, c'est-à-dire une dispersion d'une phase dans une autre, en l'occurrence des amas d'or solide (insoluble) dans l'eau. Ce type de suspension colloïdale d'or peut être formé en mélangeant des composés chimiques standards disponibles dans le commerce – chlorure d'or, hydroxyde de sodium et acide citrique – et peut donc être réalisé par des élèves du secondaire. Un aspect remarquable de cette synthèse est la stabilité et la longévité de la suspension colloïdale obtenue. Il faut plusieurs années pour que les particules d'or s'agrègent et « tombent » de la solution ; la charge de chacune stabilise la suspension colloïdale et empêche les nanoparticules d'être trop proches les unes des autres. Dans un réfrigérateur de l'un de nos laboratoires se trouvent quelques récipients de suspensions de nanoparticules d'or fabriquées par des étudiants de niveau A lors d'un cours d'été il y a plus d'une décennie – elles sont exactement comme le jour où elles ont été synthétisées. Plus impressionnant encore, l'une des suspensions de nanoparticules originales de Faraday, vieille de 180 ans, est conservée à la Royal Institution de Londres⁵ et a gardé sa couleur rouge rubis pendant près de deux siècles.

Rouge rubis ? La couleur de l'or n'est-elle pas « or » ? Pas à l'échelle nanométrique. Lorsque la taille de l'or est réduite, passant d'un cristal massif à des nanocristaux de quelques nanomètres (ou quelques dizaines de nanomètres)

5. Plus exactement la Royal Institution of Great Britain, Londres, l'une des plus anciennes sociétés savantes britanniques.

de diamètre, il perd sa teinte et son éclat caractéristiques et prend une couleur rouge foncé. C'est ce changement spectaculaire de couleur et ses implications dans l'interaction de la lumière avec la matière « à grain fin » qui ont fasciné Faraday. Ce n'est toutefois qu'avec l'avènement de la mécanique quantique, au début du xx^e siècle, que la physique sous-jacente à cette énigme chromatique a pu être pleinement comprise. Une fois de plus, ce sont les caractéristiques ondulatoires de la matière qui sont responsables du changement spectaculaire de la couleur de l'or.

J'ai jusqu'à présent passé sous silence un aspect important des ondes observées à l'intérieur du corral quantique de la figure 5 : ces motifs ne se forment pas sur n'importe quelle surface. Crommie et ses collègues⁶ ont choisi avec soin cette surface de cuivre particulière parce que les électrons y sont essentiellement libres de circuler. En l'absence de toute contrainte, telle que l'anneau d'atomes de fer qui forme le corral, les molécules et atomes contaminants ou les défauts du cristal, ils peuvent se déplacer dans l'ensemble du cristal sans aucune entrave. En raison de cette liberté électronique, les physiciens appellent ce système un gaz d'électrons libres (ou, en l'honneur du physicien qui a tant contribué à notre compréhension du comportement de la matière, un gaz d'électrons de Fermi). Ce gaz d'électrons – parfois aussi appelé « mer » – est une caractéristique de nombreux cristaux métalliques, dont le cuivre et l'or.

La liberté des électrons de se déplacer dans le cristal d'or signifie qu'ils réagissent collectivement à une perturbation ou à une excitation telle qu'une onde électromagnétique, c'est-à-dire la lumière visible. Si l'on éclaire un morceau

6. Michael Crommie, Department of Physics University of California (UCB), Berkeley.

macroscopique d'or (ou de cuivre, ou d'argent, etc.), ses électrons vont et viennent dans un mouvement synchronisé, sous l'effet de l'oscillation rapide du champ électrique de la lumière. De plus, tout comme les énergies quantifiées d'un électron confiné dans une nanocorde, ce « sloshing⁷ » des électrons est associé à des étapes d'énergie discrètes. Le terme donné à cette oscillation quantifiée est un « plasmon ». Si la fréquence, f , de la lumière incidente (qui est liée à sa longueur d'onde, λ , par $c = f\lambda$, où c est la vitesse de la lumière) est proche de la vitesse d'oscillation des électrons, nous avons ce que l'on appelle une résonance plasmonique.

La résonance est un phénomène qui revient régulièrement dans toutes les sciences et l'ingénierie, quel que soit le système ou l'échelle. Les verres à vin qui résonnent à la même hauteur qu'une note de musique particulière (jusqu'à ce qu'ils explosent), les ponts qui s'effondrent parce que leur fréquence de résonance correspond à celle de la force motrice de l'oscillation (qu'elle soit due au vent ou à des pas synchronisés), et les enfants sur les balançoires qui montent de plus en plus haut lorsque l'énergie est impulsée au bon rythme (mais sans, espérons-le, s'effondrer ou exploser) – chacun de ces systèmes est un système résonant dont la réponse maximale se situe à une fréquence particulière. Les électrons de la nanoparticule d'or entrent également en résonance lorsque la bonne fréquence d'entraînement est atteinte. Une fois encore, il suffit de modifier la taille de la nanostructure – dans ce cas, une nanoparticule tridimensionnelle plutôt qu'un corral quantique 2D ou une « corde » 1D – pour accorder la résonance plasmonique de surface. Les électrons sont de plus en plus confinés à mesure que la nanoparticule devient plus petite, ce qui limite le volume dans lequel ils

7. « Sloshing », ballotement, comme le carburant dans un réservoir d'aile d'avion, phénomène qu'il convient d'éviter.

peuvent osciller et fait passer la résonance à une fréquence plus élevée.

La couleur de la nanoparticule d'or est directement liée à la fréquence de la résonance plasmonique. Celle-ci détermine la longueur d'onde de la lumière qui sera la plus fortement absorbée. Pour des nanoparticules d'or de 30 nm par exemple, la résonance plasmonique entraîne une absorption accrue de la lumière dans la région bleu vert du spectre visible, autour d'une longueur d'onde maximale d'environ 450 nm. La lumière rouge, d'une longueur d'onde beaucoup plus faible (~650-700 nm), est en revanche principalement réfléchie, ce qui donne lieu à la couleur rubis caractéristique qui fascinait tant Faraday et qui est la signature, une fois de plus, des caractéristiques ondulatoires de la matière à l'échelle quantique et nanométrique.

Les résonances plasmoniques des nanoparticules ne sont pas les seules à présenter cette dépendance à la taille : en règle générale, plus un objet est petit, plus la fréquence à laquelle il résonne est élevée. Si l'on fait vibrer une règle sur le bord d'une table ou d'un bureau, on sait que la hauteur de la note obtenue dépend de la longueur libre qui oscille. Plus la longueur de la règle dépassant de la table est réduite, plus la fréquence de vibration augmente. Si l'on continue à réduire la taille d'un objet à l'échelle nanométrique, sa fréquence de résonance mécanique n'est pas de l'ordre des dizaines de hertz d'une règle vibrante ni des centaines de hertz d'un verre à vin ou d'un diapason qui résonne, mais plutôt de l'ordre du millions de hertz (MHz), voire plus. Il s'agit d'une échelle de fréquence plus généralement associée à une autre région du spectre électromagnétique que la lumière visible : les ondes radio. Fait remarquable, les objets nanométriques peuvent vibrer, mécaniquement, à des vitesses comparables à celles du champ électrique oscillant associé à une onde radio.

En 2019, des scientifiques de l'université de Lancaster et de l'université d'Oxford en Angleterre ont mesuré directement l'oscillation mécanique d'un nanotube de carbone d'à peine 3 nm de diamètre, suspendu entre deux contacts métalliques. En d'autres termes, ils ont fabriqué un équivalent direct à l'échelle nanométrique d'une corde de guitare libre. Ils ont constaté que le nanotube de carbone (sur lequel nous reviendrons dans le chapitre 5) résonnait à une fréquence de 231 MHz, une note si incroyablement élevée qu'elle est inaudible pour tous les organismes de la planète, y compris ceux qui ont les seuils de fréquence les plus élevés : les dauphins, les chauves-souris et la fausse teigne, dont l'ouïe s'étend respectivement jusqu'à 160 kHz, 250 kHz et 300 kHz.

À l'échelle nanométrique, l'oscillation et la vibration sont omniprésentes : l'énergie thermique à température ambiante suffit à secouer les atomes, les molécules et les nanostructures pour qu'ils soient en mouvement constant. Mais même à la température la plus basse jamais atteinte, environ 500 nanokelvins – plus d'un million de fois plus froide que la température de l'espace lointain, 2,7 kelvins – il y a encore des vibrations à l'échelle nanométrique. Nous ne pourrions jamais geler cette vibration, car cela violerait le principe d'incertitude d'Heisenberg : un mouvement vibratoire nul signifierait que la position d'un objet est complètement définie, ce qui indiquerait que sa quantité de mouvement couvrirait une gamme infiniment large de valeurs possibles.

LES ATOMES ARTIFICIELS : LES NANOSCIENCES À LA DIMENSION ZÉRO

Les métaux sont à la base du développement technologique de l'humanité depuis bien avant l'Antiquité – la préhistoire est définie à bien des égards par l'exploitation

de divers métaux, notamment, bien sûr, à l'âge du bronze et à l'âge du fer. Il n'est donc pas surprenant que les métaux continuent à jouer un rôle central dans la technologie du XXI^e siècle – certains ont même qualifié le vif intérêt pour les nanoparticules d'or de « deuxième ruée vers l'or ». Les résonances plasmoniques des nanoparticules métalliques évoquées ci-dessus sont exploitées non seulement dans l'optique et l'opto-électronique à l'échelle nanométrique, mais aussi dans toute la bionanotechnologie et la nanochimie dans divers contextes, notamment les mécanismes de détection, la catalyse des réactions chimiques et en tant qu'antennes nanoscopiques. En particulier, lorsque des molécules – y compris de grandes biomolécules (comme les protéines et les anticorps) se lient à la surface d'une nanoparticule métallique, elles perturbent l'oscillation collective des électrons et modifient ainsi la fréquence et l'intensité du signal plasmonique. Dans le meilleur des cas, cette modification du plasmon, associée à d'autres techniques spectroscopiques, peut être utilisée comme une sorte d'empreinte moléculaire, permettant d'identifier les espèces chimiques particulières qui se sont liées à la surface des particules.

Cela ne fait qu'effleurer les applications des nanoparticules métalliques dans les nanosciences, et nous reviendrons sur quelques autres exemples plus tard. Toutefois, dans le domaine des technologies de l'information, ce ne sont pas les métaux mais les semi-conducteurs qui dominent. Le silicium – plutôt que l'argent, le sodium ou l'acier, par exemple – a été le moteur de l'industrie micro-électronique depuis ses débuts, au début des années 1960, jusqu'à son équivalent nano-électronique du XXI^e siècle. Pourquoi ?

Les semi-conducteurs ont un net avantage sur les métaux en matière d'électronique : leur conductivité est commutable

et accordable. Traditionnellement, les métaux sont « toujours actifs » en ce qui concerne le flux d'électrons, alors que la domination des semi-conducteurs dans l'électronique solide, et par extension dans les industries des TIC (technologies de l'information et de la communication), est due au fait que leur conductivité peut être facilement modifiée, voire désactivée (et à nouveau réactivée). La capacité d'un matériau à conduire ou non l'électricité découle de la manière dont les énergies des électrons qui le composent sont réparties. Nous pouvons comprendre pourquoi il en est ainsi en commençant par deux atomes, puis en en ajoutant progressivement d'autres, en construisant une nanoparticule de bas en haut et en examinant comment la disposition des électrons évolue en fonction de la taille.

Vous vous souvenez du potentiel interatomique décrit dans le chapitre 1 ? Dans ce cas, nous avons supposé que les atomes interagissent assez faiblement par le biais des fluctuations des électrons qui les composent. Pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux, nous devons aller au-delà de ces interactions plutôt faibles, bien qu'omniprésentes, et examiner ce qui se passe lorsque des liaisons chimiques sont formées. Lorsque deux atomes interagissent par l'intermédiaire des forces de van der Waals, il n'y a pas vraiment de liaison formée : il s'agit d'une interaction physique et non chimique. (Pour un atome maintenu en place sur une surface de cette manière – comme pour le logo IBM formé par des atomes de xénon sur du nickel – on dit que les atomes sont « physisorbés » plutôt que « chimisorbés ».) Toutefois, lorsqu'une liaison covalente se forme, les électrons impliqués ne sont pas confinés à leur atome parent : leur nuage de probabilité mécanique quantique s'étend sur la molécule résultante. Cela a des conséquences importantes sur la manière dont

la molécule – et, au fur et à mesure que nous ajoutons des atomes, la nanoparticule et enfin le solide (que nous pouvons considérer comme une très grande molécule) – conduit l'électricité.

Un diagramme schématique (voir figure 7) en dit long sur ce sujet. Par souci de simplicité et de clarté, nous prenons le cas de l'hydrogène, avec son électron solitaire. Pour chaque atome H isolé de la figure 7(a), la probabilité de trouver l'électron dans une région particulière de l'espace autour du noyau peut être déterminée à partir d'une fonction mathématique connue sous le nom d'orbitale atomique. Une orbitale atomique est, par essence, une fonction d'onde à un électron. En ce qui concerne les électrons confinés dans le corral (figure 5) ou la « nanocorde » (voir figure 6), l'atome représente une autre forme de confinement quantique. Dans ce cas, le noyau établit le potentiel électrostatique qui confine l'électron.

L'orbitale de liaison a une énergie inférieure à celle associée à l'orbitale atomique de chaque atome d'hydrogène isolé. C'est la force motrice de la formation de la liaison chimique : le système atteint une énergie plus basse grâce au chevauchement des orbitales atomiques. Les deux électrons (un pour chaque atome d'hydrogène) occupent l'orbitale de liaison. Comme le montre également la figure 7(a), l'orbitale de liaison se traduit par une forte probabilité que l'électron se trouve entre les protons : la charge électronique agit comme une « colle » qui maintient les atomes ensemble. L'orbitale antiliasion, en revanche, est associée à une très forte probabilité pour l'électron d'éviter la région entre les protons. Comme son nom l'indique, si un électron se retrouve dans l'orbitale antiliasion, la liaison chimique est déstabilisée et la molécule peut se dissocier à nouveau en ses atomes constitutifs.

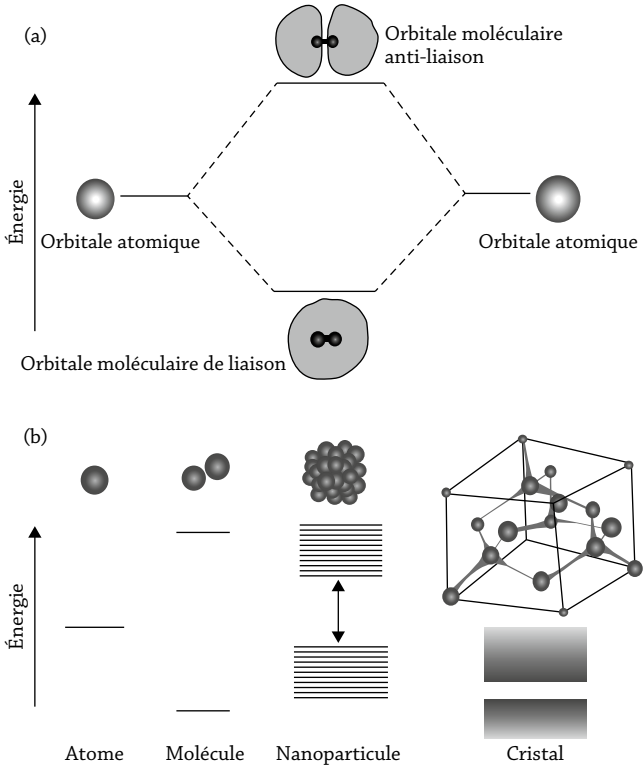


Fig. 7 ▶ Niveaux d'énergie et bandes. (a) Deux atomes d'hydrogène, chacun doté d'un électron dans une orbitale atomique 1s, sont réunis pour former une molécule d'hydrogène. Cela conduit à la formation d'orbitales moléculaires – l'une, l'orbitale de liaison, résultant de l'interférence constructive des orbitales atomiques, et l'autre, l'orbitale anti-liaison, résultant de l'interférence destructive. (b) Évolution des niveaux d'énergie pour former des bandes d'énergie. Au fur et à mesure que le nombre d'atomes augmente de gauche à droite, le nombre de niveaux d'énergie augmente également, au point que, pour un fragment de matière suffisamment grand, les niveaux ne sont plus discrets et forment effectivement des bandes continues.

L'orbitale antiliason est également plus énergétique. Cela signifie que l'état « naturel », l'état d'énergie la plus basse d'un électron – en mécanique quantique, nous appelons cela « l'état fondamental » – est celui où il se trouve dans l'orbitale de liaison. Pour qu'un électron occupe l'orbitale antiliason, un apport d'énergie est nécessaire. Celle-ci peut prendre la forme d'énergie thermique (c'est-à-dire de chauffage) ou de photons : une molécule peut être dissociée en choisissant une lumière de l'énergie adéquate pour exciter les électrons des orbitales de liaison vers les orbitales de non-liaison. C'est précisément ce type de photodissociation qui est responsable de la formation de la couche d'ozone : les molécules d'oxygène sont scindées en leurs atomes constitutifs. L'absorption de lumière (ou d'autres formes d'énergie) ne doit cependant pas nécessairement entraîner la rupture complète d'une molécule. Au contraire, l'apport d'énergie peut réorganiser la liaison, une fois de plus en modifiant la façon dont les électrons peuplent les différentes orbitales. Ce type de photochimie a été exploité dans de nombreux domaines de la nanotechnologie pour fabriquer des nanostructures.

LES NOMBRES MAGIQUES À L'ÉCHELLE NANO

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le principe d'exclusion de Pauli nous dit que deux électrons identiques ne peuvent pas se trouver en même temps dans le même état quantique. Cela ne signifie pas, comme on le suggère parfois à tort, qu'ils ne peuvent pas avoir la même énergie. Deux électrons peuvent en effet avoir la même énergie et occuper la même orbitale moléculaire, à condition d'avoir un *spin* électronique différent. Pour l'instant, nous allons considérer le *spin* comme une étiquette quantique : un électron peut avoir un *spin* haut ou un *spin* bas. Nous aborderons le *spin* plus en détail dans le chapitre 5 dans le contexte de la

« spintronique », un composant clé des nanotechnologies, mais pour l'instant, il suffit de savoir que le spin est une propriété des particules quantiques qui définit précisément la manière dont elles interagissent entre elles.

Nous connaissons bien l'idée que la charge détermine si deux particules s'attirent ou se repoussent. C'est quelque chose que nous tenons généralement pour acquis parce que nous l'avons appris à un âge relativement précoce, souvent par le biais d'un tour de magie impliquant un ballon frotté contre nos cheveux. Mais posez-vous la question suivante : d'où vient fondamentalement la charge ? Il n'est pas du tout facile de répondre à cette question. Comme la charge, le spin est une propriété des électrons – et d'autres particules ou objets de la mécanique quantique – dont l'origine fondamentale est plutôt enfouie dans les entrailles de la physique fondamentale, mais dont les effets peuvent être ramenés à des règles très simples. Tout comme nous pouvons condenser cette physique fondamentale complexe en disant « les charges similaires se repoussent, les charges non similaires s'attirent », nous pouvons aussi considérer le spin comme rien de plus qu'une étiquette apposée sur une particule.

Pour en revenir à l'exemple de la molécule d'hydrogène, nous comprenons maintenant comment et pourquoi les atomes forment des liaisons covalentes : la liaison produit une orbitale moléculaire dont l'énergie est inférieure à celle des orbitales atomiques. Les électrons préfèrent être dans leur état fondamental et occupent donc tous deux l'orbitale de liaison à plus faible énergie. L'un des électrons est de spin haut, l'autre de spin bas, comme le montrent les flèches de la figure 7(a) – cela est possible car, bien que les électrons aient la même énergie, ils ne sont pas dans le même état quantique (en raison de la différence de spin).

La question qui se pose maintenant est la suivante : que se passe-t-il si nous ajoutons d'autres atomes ? Et si nous continuons à ajouter des atomes pour construire d'abord une nanoparticule, puis un solide – un fragment de matière macroscopique visible à l'œil nu ? Le principe d'exclusion de Pauli indique que tous les électrons ne peuvent pas s'effondrer dans le même état quantique. Paul Ehrenfest (1880-1933), physicien austro-hollandais qui a apporté des contributions majeures à la mécanique statistique et à la mécanique quantique, a été le premier à réaliser que finalement, c'est le principe d'exclusion de Pauli qui sous-tend la stabilité de toute la matière dans l'Univers. Sans le principe d'exclusion, les atomes seraient compressibles « jusqu'en bas ». En d'autres termes, c'est le principe de Pauli qui fixe l'échelle de longueur de la matière : les atomes et les molécules sont des objets de taille nanométrique en raison de la nature fondamentalement « antisociale » de leurs électrons, due justement au principe d'exclusion.

Bien qu'il s'agisse de l'élément le plus simple possible en raison de son électron solitaire, l'hydrogène est nettement plus compliqué lorsqu'il s'agit d'attacher d'autres atomes à la molécule H_2 . Un atome d'hydrogène est très réactif – comme nous l'avons vu, son électron solitaire est fortement incité à trouver un partenaire. Cela signifie que l'hydrogène forme facilement des unités H_2 stables. L'hydrogène gazeux, contrairement aux gaz nobles comme le xénon, n'existe pas en tant qu'ensemble d'atomes, en raison de sa grande réactivité. Au lieu de cela, l'hydrogène gazeux se compose de molécules H_2 . Celles-ci peuvent à leur tour interagir pour former de l'hydrogène solide à des températures suffisamment basses (14 degrés au-dessus du zéro absolu), mais elles restent des unités distinctes, maintenues ensemble par les faibles forces de dispersion de London décrites dans

le chapitre 1. Cependant, si nous augmentons la pression, il a été prédit théoriquement que l'hydrogène pourrait bien former un réseau : une phase solide où les atomes d'hydrogène forment un réseau cristallin ordonné et étendu, maintenu par la « colle » des électrons. Toutefois, cela implique des conditions *extrêmes*, notamment des pressions des millions de fois supérieures à la pression atmosphérique, afin d'« encourager » les atomes d'hydrogène à quitter leur état H_2 .

Heureusement, une grande variété d'autres éléments, dont l'or et le silicium, forment des réseaux cristallins plus facilement. Examinons ce qui se passe lorsque nous ajoutons des atomes supplémentaires pour former un trimère (c'est-à-dire un nanocluster de trois atomes), puis un tétramère, puis un pentamère... jusqu'à une nanoparticule composée de centaines d'atomes. Les électrons ne peuvent pas tous occuper le même état quantique, de sorte qu'au fur et à mesure que nous augmentons la taille du cluster, de nouveaux niveaux d'énergie apparaissent afin d'accueillir le nombre croissant d'électrons. C'est ce que montre la figure 7(b). Plus nous ajoutons d'atomes, plus le nombre de niveaux d'énergie électroniques augmente. Ce phénomène est très similaire à l'évolution de la structure électronique des éléments du tableau périodique, à ceci près que nous n'augmentons pas la taille d'un noyau en ajoutant des protons et des neutrons, mais que nous ajoutons des atomes entiers au cluster.

Pour l'or, les nanoparticules de moins de 12 atomes ont tendance à être des structures bidimensionnelles (un peu comme la « chaîne » 2D d'atomes d'indium illustrée sur la figure 6). Cependant, les particules plus grandes forment des structures 3D, « quasi sphériques », qui sont plus stables lorsque le nombre total d'électrons de valence dans le cluster – c'est-à-dire les électrons les plus faiblement liés impliqués

dans la liaison – est égal à un certain nombre « magique ». En d'autres termes, certains groupes sont beaucoup plus stables que d'autres parce qu'ils possèdent le nombre d'électrons adéquat. Il s'agit précisément du même phénomène que celui qui sous-tend l'ensemble du tableau périodique, sauf que dans ce cas, ce sont les atomes individuels, et non les clusters multi-atomiques, dont la stabilité accrue découle du fait qu'ils possèdent le bon nombre d'électrons.

La raison fondamentale pour laquelle nous avons des colonnes dans le tableau périodique est que, métaphoriquement, les électrons dans les atomes « s'empilent » dans des couches, chacune ne pouvant en contenir qu'un nombre limité. Ce modèle de couche est, comme l'image de l'atome de Bohr, une fiction, mais c'est néanmoins une notion très utile à garder à l'esprit, notamment parce qu'elle explique une grande partie de la chimie. En particulier, la « noblesse » des gaz nobles découle entièrement de la complétude de leurs enveloppes électroniques ; leurs numéros atomiques, à savoir 2 (He), 10 (Ne), 18 (Ar), 36 (Kr), 54 (Xe), etc., reflètent cette réalité. Ces nombres sont magiques en ce sens que lorsqu'un atome possède précisément ce nombre d'électrons, il est beaucoup moins réactif chimiquement que ses voisins dans le tableau périodique. L'effet du nombre magique observé pour les nanoparticules d'or (et autres) est remarquablement similaire : lorsqu'une couche d'électrons de valence est complète, la stabilité de la particule est considérablement améliorée. C'est l'une des raisons pour lesquelles les nanoparticules sont souvent qualifiées d'atomes artificiels (ou atomes concepteurs) : le groupe dans son ensemble se comporte comme un atome géant. En principe, nous pourrions concevoir un nouveau tableau périodique dans lequel nous contrôlerions la structure électronique des nanoparticules, et donc leur chimie, en ajoutant ou en supprimant des atomes.

Les nombres magiques des nanoparticules ne sont pas seulement d'origine électronique. La stabilité est également améliorée pour ce que l'on appelle les nombres magiques géométriques, où la structure de la particule est telle qu'il y a juste assez d'atomes pour assurer un arrangement à faible énergie qui minimise l'énergie de surface. Les atomes sont plutôt grégaires par nature et ont tendance à préférer être entourés de voisins plutôt qu'être isolés. Cela permet d'améliorer la stabilité des enveloppes complètes, non seulement des électrons, mais des atomes eux-mêmes.

GARE AU « GAP »

Lorsque nous ajoutons des atomes à une nanoparticule, ce ne sont pas seulement les orbitales de liaison qui sont affectées, le nombre et l'espacement des orbitales de non-liaison changent également. Il faudrait un long détour par la mécanique quantique de premier cycle et la physique/chimie des solides pour en expliquer pleinement les raisons, mais, fondamentalement, les différentes ondes électroniques interfèrent, de manière constructive ou destructive, de différentes façons à mesure que la taille de la nanoparticule augmente. Cela modifie la répartition de l'énergie des orbitales. Comme pour la molécule d'hydrogène, les orbitales de liaison de la nanoparticule sont remplies d'électrons, tandis que les orbitales de non-liaison sont vides. Cela signifie qu'il existe un écart énergétique, un gap, entre les états remplis et les états vides. Au fur et à mesure que nous ajoutons des atomes à la nanoparticule, le nombre d'états énergétiques augmente, comme le montre la figure 7, car le principe d'exclusion de Pauli interdit à tous les électrons de se trouver dans le même état quantique.

Lorsque nous avons ajouté suffisamment d'atomes pour produire une mole d'un matériau, soit $6,022 \times 10^{23}$ atomes, les niveaux d'énergie des électrons sont si nombreux que

nous ne pouvons plus vraiment les considérer comme des états discrets. Ils forment plutôt des bandes, comme l'illustre également la figure 7. Dans le cas d'un semi-conducteur comme le silicium, il existe une bande de valence remplie d'électrons (qui provient des orbitales de liaison) et une bande de conduction vide, mais qui peut accepter des électrons. L'écart d'énergie entre ces bandes – la bande interdite – détermine non seulement la façon dont le matériau conduit l'électricité, mais aussi fondamentalement ses propriétés optiques. Les photons de lumière peuvent exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, mais seulement s'ils ont suffisamment d'énergie pour « combler le gap ».

Il existe une relation simple et inverse entre la longueur d'onde de la lumière, λ , et l'énergie du photon, E :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

où c est la vitesse de la lumière. Les longueurs d'onde plus courtes sont associées à une énergie plus élevée. Si l'énergie du photon est inférieure à l'énergie de la bande interdite, l'électron ne peut pas être excité et, à l'exception des réflexions sur les surfaces du cristal, la lumière sera transmise à travers le semi-conducteur. Si nous diminuons progressivement la longueur d'onde de la lumière incidente, il arrive toutefois un moment où l'énergie des photons correspond d'abord à l'énergie de la bande interdite, puis la dépasse. Cela signifie que la lumière peut maintenant exciter des transitions électroniques et qu'elle est donc absorbée par le cristal semi-conducteur, au lieu de passer de l'autre côté. Chaque photon, c'est-à-dire chaque paquet d'énergie, est consommé lorsqu'il excite un électron vers la bande de conduction.

L'énergie de la bande interdite du silicium est de 1,1 eV, alors que la lumière visible s'étend de ~1,5 eV (pour les

photons de la lumière rouge) à 3,0 eV (pour l'extrémité bleue du spectre). Cela signifie que le silicium absorbe l'ensemble du spectre visible – encore une fois, sans tenir compte de la question des réflexions sur la surface – et qu'il s'agit donc d'un cristal opaque, de couleur gris foncé. Le dioxyde de silicium (SiO_2), en revanche, présente une bande interdite beaucoup plus importante, typiquement de l'ordre de 9 eV (c'est pourquoi on le qualifie d'isolant plutôt que de semi-conducteur). Cette valeur dépasse de loin l'énergie des photons du spectre visible et le dioxyde de silicium n'absorbe donc pas la lumière de cette énergie. C'est pourquoi le verre, dont le principal constituant est le dioxyde de silicium, est transparent.

Lorsque la taille d'une nanoparticule est réduite, la bande interdite s'élargit en raison du confinement quantique. Pour les nanoparticules semi-conductrices, il est possible d'ajuster les longueurs d'onde de la lumière qu'elles absorbent simplement en changeant leur taille. Il s'agit là d'une démonstration remarquable de la puissance et de la polyvalence des nanotechnologies : des changements de taille suffisent à modifier de manière spectaculaire et très visuelle les propriétés d'un matériau. Les « nanotechnologues » exploitent désormais couramment le confinement quantique dans des applications opto-électroniques allant des cellules solaires à base de nanoparticules à la télévision à haute définition. Cette phrase ne rend toutefois pas justice au long processus qui accompagne la commercialisation de tout dispositif innovant de haute technologie. Entre le prototype d'un nanodispositif dans un laboratoire de recherche et son adoption réussie dans le monde entier, le chemin est exceptionnellement tortueux.

3

Abattre pour reconstruire

Les jeunes, déchirez vos livres. Little Daisy (surnom d'ENIAC) annonce la fin des mathématiques !

Voilà la manchette du journal le *Philadelphia Record* daté du 19 février 1946. L'ENIAC (Electronic Numerical Integrator And Computer), financé par l'armée américaine et développé par John Mauchly et J. Presper Eckert de l'université de Pennsylvanie, était une réalisation stupéfiante. Conçu pour être le premier ordinateur numérique programmable à usage général, l'ENIAC contenait plus de 17 500 tubes à vide reliés par un demi-million de connexions soudées ; il était énorme. Pesant près de 50 tonnes, il éclipsa de loin son prédécesseur, Colossus, développé à Bletchley Park au nord de Londres, le site ultrasecret de décryptage des codes de la Seconde Guerre mondiale. (Le Colossus, dû à Alan Turing, utilisé pour décoder les messages cryptés des téléimprimeurs allemands ENIGMA, a permis d'écourter la Seconde Guerre mondiale de plusieurs mois et de sauver des milliers de vies.) Alors que le Colossus nécessitait un espace de la taille d'un salon, l'ENIAC était considérablement plus grand qu'une maison : il occupait 167 mètres carrés, contre les 68 mètres carrés en moyenne d'espace habitable qu'offrent aujourd'hui les maisons britanniques modernes.

Les titres des journaux du monde entier ont fait écho à l'enthousiasme du *Philadelphia Record* pour l'ENIAC, décrit comme un super-cerveau, un robot-ordinateur rapide comme l'éclair et un mathématicien mécanique capable de surpasser Einstein. Ses performances étaient certes exceptionnellement impressionnantes pour l'époque : l'ENIAC pouvait exécuter 5 000 instructions par seconde à une vitesse fulgurante. À titre de comparaison, un smartphone calcule aujourd'hui couramment à un rythme de plusieurs *milliards* d'instructions par seconde. Même si vous n'avez pas le dernier modèle en poche, la vitesse du processeur d'un iPhone est de 1 GHz (soit environ un milliard d'instructions par seconde) depuis 2010.

La miniaturisation et la vitesse de traitement vont de pair ; plus notre technologie est petite, plus elle est rapide. Les processeurs au cœur de nos téléphones, ordinateurs portables et tablettes contiennent un nombre étonnant de composants électroniques dans un espace remarquablement petit. Rien qu'en termes de taille des composants, la micro-électronique a cédé la place à la nano-électronique il y a déjà un certain temps. À l'aube de l'industrie des semi-conducteurs, à la fin des années 1960, les circuits intégrés impliquaient la miniaturisation des composants jusqu'à l'échelle des dizaines de microns (c'est-à-dire des dizaines de milliers de nanomètres). Quelques décennies plus tard, le processeur Intel 80386 qui alimentait le PC sur lequel j'ai écrit le code de mon projet de fin d'études en 1990 avait une taille de 1 000 nm. (Dans l'industrie des semi-conducteurs, la taille caractéristique faisait historiquement référence à la longueur du canal entre ce que l'on appelle les connexions de source et de drain d'un transistor. Aujourd'hui, on entend par taille caractéristique la plus petite structure du transistor). La puce Pentium 4 d'Intel, sortie en 2004, a franchi la barrière des 100 nm

grâce au processus dit « 90 nm ». Quinze ans plus tard, en décembre 2019, Intel a annoncé son intention de produire des puces ayant la caractéristique 1,4 nm d'ici à 2029.

Cela représente une réduction de la taille caractéristique d'environ cinq ordres de grandeur, un niveau stupéfiant d'ingéniosité technologique durable qui avait été prédit par Gordon Moore, ancien PDG (et cofondateur) d'Intel, bien avant que les nanotechnologies ne soient imaginées. La loi de Moore postule que le nombre de transistors dans un circuit intégré double environ tous les deux ans. Bien qu'elle soit toujours décrite comme une loi, la prédiction de Moore n'a rien de fondamental : elle n'est pas du même ordre que, par exemple, les lois de Newton ou les première, deuxième et troisième lois de la thermodynamique ; elle n'est pas directement dérivée des principes de la physique ou de la chimie. Le raisonnement sous-jacent repose plutôt sur des arguments économiques. Néanmoins, les augmentations annuelles de la capacité de calcul depuis la fin des années 1960 ont été conformes à ce qui pourrait être mieux décrit comme « l'heuristique de Moore ». Les nanotechnologies ont joué un rôle essentiel dans la poursuite de ces progrès, mais, ironiquement, et pour des raisons que nous évoquerons bientôt, les nanosciences sont également à l'origine de la mort lente de la loi de Moore.

TECHNOLOGIE DESCENDANTE [TOP DOWN]

Les usines de fabrication de semi-conducteurs, ou *silicon-fonderies*, sont des environnements exceptionnellement stériles. Les dispositifs sont fabriqués dans des salles blanches impeccables dont les conditions environnementales sont soigneusement réglementées afin de minimiser la contamination due aux particules en suspension dans l'air et de contrôler la température, la pression et le débit d'air,

l'humidité, les vibrations, le bruit et l'éclairage. Ce niveau de gestion environnementale n'est pas à l'avantage des « nanotechnologies » des semi-conducteurs qui y travaillent. Au contraire, les salles blanches sont essentielles pour protéger les dispositifs nanostructurés des moindres grains de poussière. La taille inférieure à 10 nm des caractéristiques des semi-conducteurs modernes signifie que même une particule de poussière invisible, dont la taille est généralement de plusieurs milliers de nanomètres, est gigantesque en comparaison et pourrait être responsable de dommages importants au cours du traitement du dispositif.

Comment sont créés les composants nanométriques qui sont à la base de la quasi-totalité de la technologie numérique ? La fabrication des dispositifs fait appel à un processus qui est en place – mais qui a bien sûr évolué régulièrement – depuis le début de l'industrie des semi-conducteurs. Il s'agit fondamentalement d'un processus lithographique « descendant » (*top-down*) qui implique le transfert d'un motif à la surface d'une plaquette de silicium. Le mot *lithographie* vient de la combinaison du grec *lithos*, qui signifie la pierre, et *graphia*, qui signifie écrire, littéralement, « écriture sur la pierre ».

La nanolithographie du XXI^e siècle consiste à écrire sur une plaquette de silicium – généralement d'un diamètre de 300 mm dans les usines modernes de fabrication de semi-conducteurs – par une longue série d'étapes de traitement qui éliminent les matériaux indésirables, définissant les composants nanoscopiques en gravant le silicium qui les entoure. La figure 8 donne un aperçu des principales étapes de ce processus, connu sous le nom de photolithographie en raison de sa dépendance à la lumière. Il est important de comprendre, cependant, qu'il s'agit d'un schéma très simplifié ; une plaquette pourrait bien passer par des variantes

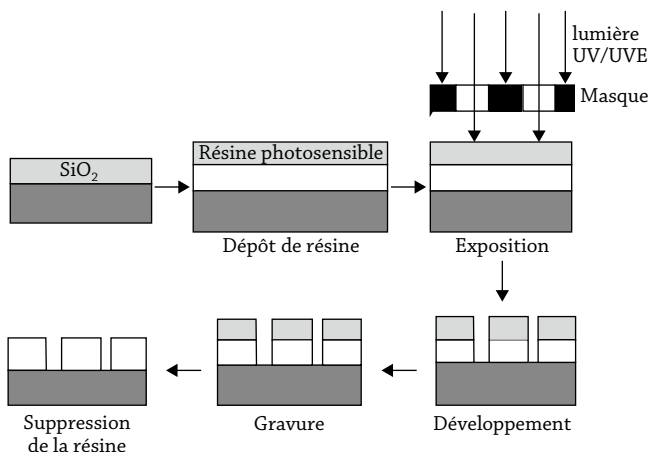


Fig. 8 ▶ Traitement descendant des semi-conducteurs : la nanolithographie. Les étapes clés du modelage d'une plaquette de silicium pour former des caractéristiques et des composants à l'échelle micro et nanométrique.

du processus photolithographique jusqu'à 50 fois au cours de la fabrication d'un circuit intégré.

En outre, bien que la photolithographie soit la norme industrielle, elle est souvent complétée par d'autres techniques descendantes au cours des phases de conception et de prototypage du développement des puces. La principale d'entre elles est l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisés (FIB⁸) pour ablater la matière jusqu'au niveau du nanomètre. Le FIB est essentiellement un ciseau ou une fraiseuse à l'échelle nanométrique. Un faisceau d'ions à haute énergie, généralement du gallium, est focalisé à l'aide de lentilles

8. Ici comme ailleurs dans ce texte, le lecteur verra le plus souvent l'acronyme en anglais FIB (Focused Ion Beam)

électrostatiques sur une zone d'intérêt d'un échantillon ou d'un dispositif, ce qui permet de pulvériser la matière dans une région localisée. En tramant le faisceau d'avant en arrière, il est possible d'inscrire une grande variété de motifs dans l'échantillon. Outre son rôle dans l'industrie des semi-conducteurs, la technique FIB est largement utilisée pour la préparation d'échantillons pour la microscopie électronique à transmission (qui, comme la microscopie à balayage, est capable d'une résolution atomique, bien que par une voie moins directe). Ces échantillons doivent être assez minces – typiquement ~100 nm – pour être transparents aux électrons de haute énergie ; le FIB est un outil puissant pour amincir les échantillons au niveau requis.

Une plaquette de silicium propre, avec sa couche protectrice d'oxyde de silicium, est d'abord recouverte d'une couche d'un matériau sensible à la lumière connu sous le nom de résine photosensible. Les résines photosensibles constituent une technologie à part entière – on pourrait y consacrer un autre titre de la collection *ChronoSciences* sur la science des matériaux, la chimie et la physique qui sous-tendent les résines photosensibles. En bref, l'illumination par une lumière ultraviolette modifie la structure chimique de la résine photosensible dans les zones où elle est exposée, en réorganisant les liaisons et en rendant le matériau soluble ou insoluble dans un produit chimique appelé révélateur. (Il existe de nombreux parallèles entre la photolithographie et la photographie « analogique » traditionnelle.) Si le révélateur élimine les zones qui ont été éclairées, la résine est qualifiée de positive ; si, au contraire, le révélateur élimine les zones non exposées, il s'agit d'une résine photosensible négative.

Pour sélectionner les régions où la résine sera exposée, on utilise un masque photographique. Il s'agit essentiellement d'une carte des circuits et des connexions du circuit

intégré en question, qui détermine si la lumière UV incidente est bloquée ou si elle touche la plaquette de silicium recouverte d'une résine. La lumière UV est utilisée parce que la longueur d'onde plus courte – typiquement 193 nm dans la majorité des processus photolithographiques au moment de la rédaction du présent document – permet une meilleure résolution des caractéristiques. Fait remarquable – et ce malgré la longueur d'onde de 193 nm – il est possible de fabriquer des caractéristiques inférieures à 10 nm à l'aide de la photolithographie grâce à des techniques sophistiquées à passages multiples où la plaquette est d'abord modelée puis réexposée à l'aide d'un masque différent qui est décalé par rapport à l'original, suivi d'une autre étape de développement et d'enlèvement de la résine de protection.

Après le traitement, le motif encodé dans le masque photographique a été transféré sur la plaquette de silicium grâce à l'élimination de l'oxyde dans des zones spécifiques. L'oxyde de silicium, un isolant à large bande interdite, joue un rôle central et essentiel dans le fonctionnement des dispositifs micro-électroniques et nano-électroniques, tout aussi important que les électrodes métalliques et le substrat de silicium qui constituent les autres ingrédients nécessaires à ce que l'on appelle la technologie des semi-conducteurs à oxyde métallique complémentaire (CMOS). Le CMOS est la force motrice de l'industrie depuis des décennies, et ce pour une bonne raison : l'oxyde de silicium est chimiquement exceptionnellement stable et sa large bande interdite fournit le haut degré d'isolation nécessaire pour garantir que les nombreux composants individuels d'un circuit intégré sont découplés les uns des autres.

Mais malgré toute cette ingéniosité nanolithographique qui a fait avancer (et reculer) la miniaturisation sans relâche pendant des décennies, la loi de Moore est en train de mourir.

En fait, de nombreux experts affirment que la loi de Moore est morte depuis un certain temps. Tout d'abord, si les vitesses d'horloge mesurées en GHz que nous considérons comme acquises dans nos appareils sont certainement très impressionnantes par rapport à la bande passante en kilohertz de l'ENIAC, il y a eu très peu d'améliorations de la vitesse d'horloge au cours de la dernière décennie – l'industrie s'est heurtée à un mur. En effet, le fait d'entasser des milliards de nanotransistors sur une puce dont la surface active est parfois inférieure à 1 mm^2 , puis de les commuter des milliards de fois par seconde, génère une grande quantité d'énergie thermique qui doit être évacuée d'une manière ou d'une autre. En outre, plus les transistors commutent rapidement, plus la puissance requise est importante. En fait, la vitesse d'horloge est victime de la mort thermique de la nano-électronique.

Ironiquement, bien que des innovations nanotechnologiques ingénieuses aient si souvent sauvé l'industrie des semi-conducteurs, en maintenant la loi de Moore viable, c'est la physique à l'échelle nanométrique qui sera en fin de compte son ennemi juré (ainsi que le dictat d'une économie froide et dure). La question de la mort thermique et les défis économiques associés pour pousser le silicium vers des largeurs de bande toujours plus élevées ne sont qu'un aspect du problème. La taille caractéristique actuelle de trois nanomètres représente moins de 10 atomes de silicium. À cette échelle de longueur, nous sommes résolument dans le domaine quantique et le caractère ondulatoire des électrons joue donc un rôle clé dans le fonctionnement du dispositif. C'est la nature quantique de la matière à l'échelle nanométrique qui constitue un obstacle majeur à l'application de la loi de Moore à des caractéristiques de plus en plus petites. Pour comprendre pourquoi, nous devons prendre un moment pour examiner le principe de fonctionnement au cœur de la technologie CMOS : la commutation des transistors.

POUR PASSER LES BARRIÈRES : L'EFFET TUNNEL

Les transistors sont essentiellement des commutateurs à trois bornes qui, dans l'architecture CMOS, comprennent une source, un drain et une électrode de grille. En appliquant une tension à l'électrode de grille, le flux d'électrons – c'est-à-dire le courant électrique – entre la source et le drain peut être activé ou désactivé, plaçant le transistor dans un état logique « 0 » ou « 1 ». C'est la base de la logique binaire qui régit une grande partie de notre technologie. Lorsque la longueur de la grille est de l'ordre du micron, de la centaine de nanomètres, voire de la dizaine de nanomètres, le transistor peut être activé ou désactivé de manière contrôlée et rapide. Nous sommes, en effet, dans la limite classique – la nature quantique des électrons n'a pas une grande influence sur le fonctionnement du dispositif.

La réduction de la longueur de la grille à des dimensions inférieures à 10 nm modifie toutefois radicalement la physique de la situation à l'échelle nanométrique. À ces échelles, l'effet tunnel de la mécanique quantique – exactement le même que celui qui est exploité dans le microscope à effet tunnel – revêt une importance capitale et peut dominer le fonctionnement du transistor. Les électrons ne « voient » plus la barrière que représente l'oxyde de silicium isolant et, de ce fait, ils la traversent directement parce que leur fonction d'onde pénètre la barrière et court-circuite l'oxyde entre la source et le drain. Cela crée un courant de fuite et rend le transistor exceptionnellement peu fiable, car même dans son état nominal « éteint », il peut toujours y avoir un flux de courant spontané dû au phénomène de tunnel.

Un aspect essentiel du phénomène de tunnel est que le processus est extrêmement sensible à la largeur de la barrière – c'est cette sensibilité qui confère au STM sa résolution exceptionnellement élevée (parce que de très petites

variations de la séparation entre la pointe et l'échantillon entraînent de très grandes variations du courant tunnel mesuré). Mais ce qui est une aubaine pour le STM est un fléau pour la nano-électronique CMOS : à mesure que la taille des caractéristiques devient de plus en plus petite, la probabilité que les électrons traversent l'oxyde par effet tunnel augmente de manière exponentielle. Chaque fois que la largeur de la barrière se réduit du diamètre d'un seul atome, la probabilité de tunnel augmente d'un facteur de plusieurs centaines. Bien que la recherche actuelle se concentre sur ce que l'on appelle les diélectriques à k élevé – des substituts de l'oxyde de silicium dont les propriétés isolantes ont été sélectionnées pour fournir des barrières moins pénétrables – à bien des égards, il s'agit simplement de repousser l'inévitable. La loi de Moore ne peut pas continuer indéfiniment parce que le phénomène de tunnel quantique finira par court-circuiter tous les dispositifs.

Si nous ne pouvons pas contourner la physique quantique, pourquoi ne pas l'adopter ? C'est exactement le principe qui est au cœur de l'ordinateur quantique, dans lequel les caractéristiques ondulatoires de la matière, y compris l'effet tunnel, constituent la base d'une approche entièrement nouvelle de l'informatique et de la technologie des dispositifs. Toutefois, et contrairement aux experts et aux prédictions les plus enthousiastes, l'informatique quantique ne remplacera pas complètement la technologie informatique conventionnelle. Certes, un ordinateur quantique peut résoudre des problèmes et exécuter des algorithmes qu'un ordinateur classique jugerait impossibles ou qui prendraient un temps incroyablement long à réaliser (des millions ou des milliards d'années). Mais l'inverse est tout aussi vrai : les ordinateurs classiques sont déjà meilleurs que leurs homologues quantiques potentiels pour de très nombreuses tâches, notamment, pour ne citer que quelques exemples quotidiens, les serveurs de courrier

électronique, le traitement de texte et les feuilles de calcul, les lecteurs MP3 et MP4, et les applications de conception graphique. Les ordinateurs quantiques ne remplaceront pas l'informatique classique, ils la compléteront.

Quoi qu'il en soit – et bien qu'elle soit encore très éloignée de la viabilité commerciale – la nanolithographie du silicium a été poussée jusqu'à la limite de l'atome unique il y a près de 30 ans. Joseph Lyding et ses collègues de l'université de l'Illinois à Urbana-Champaign, en collaboration avec Phaedon Avouris et Robert Walkup du centre de recherche Thomas J. Watson d'IBM à Yorktown Heights (New York), ont montré en 1995 qu'en injectant des électrons à effet tunnel (à partir d'une pointe STM) dans une surface de silicium recouverte d'une couche atomique unique d'hydrogène, il était possible de rompre la liaison chimique Si-H et de désorber les atomes H un par un. Une pointe STM placée au-dessus d'un atome d'hydrogène injecte suffisamment d'énergie *via* des électrons à effet tunnel pour ébranler la liaison Si-H (littéralement) jusqu'à ce que l'atome d'hydrogène finisse par s'échapper du puits de potentiel dans lequel il était jusqu'alors piégé. C'est le summum de la nanotechnologie descendante et de la nanolithographie : l'extraction d'atomes uniques.

Des exemples de nanolithographie de silicium à un seul atome sont présentés sur la figure 9. Contrairement aux processus commerciaux au cœur de la technologie CMOS, ce type de structuration à la précision atomique est, pour l'instant du moins, limité à un environnement très spécifique, sous ultravide – il est peu probable que des dispositifs à un seul atome se retrouvent de sitôt dans un smartphone. En effet, l'élimination d'un atome H de la surface à terminaison hydrogène produit ce que l'on appelle une liaison pendante sur le silicium désormais « décapsulé » (voir le schéma de la figure 9(a)). Si l'on sort de l'environnement de l'ultravide, cet

atome de silicium (et d'autres qui ont également été débarrassés de leur hydrogène de couverture) réagira très rapidement. Pour l'instant, la lithographie de précision atomique de ce type est donc un outil de recherche fondamentale, qui permet d'explorer les limites de notre contrôle de la matière dans des conditions très contrôlées qu'il est difficile, voire pratiquement et économiquement impossible, de transposer dans un processus de fabrication.

Dans le prochain chapitre, nous allons examiner un certain nombre d'approches de nouvelle génération en matière de traitement de l'information, rendues possibles par le type de nanolithographie atomiquement précise illustré sur la figure 9 et, plus généralement, par le contrôle d'atomes et de molécules uniques. Mais la transposition de ce type d'approche atome par atome ou molécule par molécule en une technologie ou un processus de fabrication commercialement viable représente un immense défi pratique, car par essence il s'agit d'une approche en série. Si la photolithographie est depuis si longtemps le fondement des industries de l'électronique et des semi-conducteurs, c'est précisément parce qu'il s'agit d'une technique qui permet de modeler une puce non pas un composant à la fois, mais tous les composants à la fois : il s'agit d'un processus parallèle. De même, pour structurer la matière à l'échelle nanométrique, il n'est pas nécessaire de recourir à des sondes de balayage pour déplacer les molécules et/ou les atomes un par un. La nature exploite continuellement les forces interatomiques et intermoléculaires décrites dans le chapitre 1 pour structurer la matière au niveau du nanomètre (et bien au-delà), en parallèle. Au lieu de tailler artificiellement dans la matière pour définir des nanostructures, le monde naturel adopte une approche diamétralement opposée : il construit de bas en haut (*bottom up*).

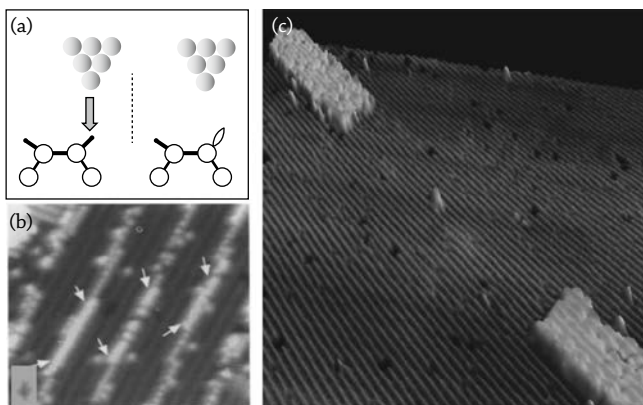


Fig. 9 Nanolithographie de précision atomique. (a) Schéma de l'élimination d'un atome unique induite par le STM. La pointe STM est positionnée au-dessus d'un seul atome d'hydrogène (petit cercle rempli) lié à un atome de silicium (cercle ouvert). Sur cette surface particulière, les atomes de silicium s'associent pour former des rangées de dimères (c'est-à-dire des paires) ; chaque atome de dimère est initialement coiffé d'un atome d'hydrogène. La pointe du STM injecte un flux d'électrons tunnel qui excite la liaison Si-H et provoque la désorption de l'hydrogène. (b) L'un des premiers exemples de lithographie de précision atomique de ce type, mis au point par Joseph Lyding et ses collègues à l'université de l'Illinois à Urbana-Champaign. Les éléments brillants sont des rangées de dimères de silicium dont l'hydrogène de couverture a été enlevé par le STM. Les flèches indiquent les zones où les deux atomes d'hydrogène d'un dimère se sont désorbés. (c) Transistor à un seul atome fabriqué en utilisant la désorption d'hydrogène induite par le STM. Le petit point au centre de l'image, entre les deux régions de contact plus claires, est la zone active du transistor et ne mesure qu'un seul atome de large. Images tirées des travaux de Michelle Simmons et de ses collègues de l'université de Nouvelle-Galles du Sud, et de Joseph Lyding et de ses collègues de l'université de l'Illinois à Urbana-Champaign.

DES NANOSTRUCTURES PAR AUTO-ASSEMBLAGE

À gauche de la figure 10 se trouve une image prise au microscope électronique (ME) d'un ensemble de transistors de 7 nm créés à l'aide du type de structuration avancée des semi-conducteurs décrit dans la section précédente ; un ordre structural à l'échelle nanométrique a été imposé, du haut vers le bas, avec un niveau de précision remarquablement élevé. À côté, un exemple tout aussi impressionnant de « nano-patterning » – une image en microscopie électronique d'un réseau protecteur de protéines d'un type que l'on retrouve dans de nombreuses bactéries et archées. Les couches S, comme on les appelle, comprennent des protéines qui sont parmi les plus répandues sur Terre et qui non seulement définissent la forme de l'organisme, mais jouent également un rôle central dans bon nombre de ses fonctions biologiques et biochimiques essentielles : la protection, l'adhésion et la division cellulaire en sont des exemples clés. Pourtant, le réseau de couches S, dont l'organisation

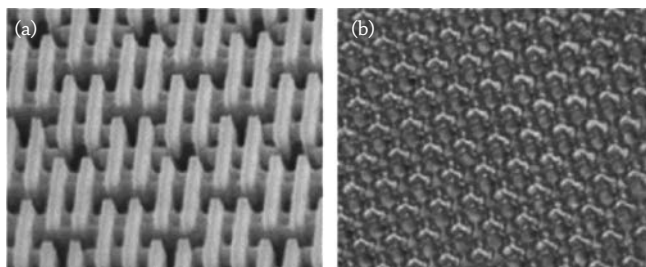


Fig. 10 ▶ (a) Image au microscope électronique de transistors à effet de champ (FET) de 7 nm fabriqués sur une puce de silicium. (b) Réseau auto-assemblé de protéines (couche S) provenant de l'archéon *Sulfolobus* (les archées sont des organismes unicellulaires semblables aux bactéries et qui, pendant un certain temps, ont été classées dans cette catégorie). La séparation entre les protéines est d'environ 20 nm.

complexe à l'échelle nanométrique rivalise avec celle de la puce de silicium la plus moderne, n'a pas eu besoin d'une fonderie de semi-conducteurs de deux milliards d'euros pour sa fabrication. Au contraire, il s'est formé spontanément, sans aucune aide technologique extérieure. En d'autres termes, il s'est auto-assemblé.

La nature est un nanotechnologue merveilleusement inventif. Des millénaires avant que l'Humanité ne prenne le contrôle du monde nanoscopique, la Nature exploitait – et continue d'exploiter – les forces interatomiques et intermoléculaires pour structurer la matière à l'échelle la plus petite, construisant un éventail ahurissant de modèles nanostructurés sophistiqués dans lesquels, dans chaque cas, la forme suit la fonction. Dans leur aperçu des contributions à un numéro des *Philosophical Transactions* de la Royal Society consacré à l'auto-organisation, Roland Wedlich-Söldner et Timo Betz, de l'initiative Cells in Motion à la Westfälische Wilhelms-Universität Münster en Allemagne, décrivent l'auto-organisation comme le fondement de la biologie cellulaire :

« En fin de compte, l'auto-organisation est au cœur de la robustesse et de l'adaptabilité que l'on trouve dans l'organisation des cellules et des organismes, et constitue donc une base fondamentale pour la sélection naturelle et l'évolution. »

Vous avez peut-être remarqué que j'ai remplacé le terme d'*auto-assemblage* pour faire référence à la description de l'*auto-organisation* de Wedlich-Söldner et Betz. Certains scientifiques considèrent ces deux termes comme des synonymes. D'autres, dont je fais partie, établissent une distinction particulière : l'auto-assemblage se produit lorsque le système moléculaire est proche de l'équilibre thermodynamique ; l'auto-organisation se produit lorsqu'il y a un flux important d'énergie ou de matière, c'est-à-dire lorsque le

Le système est loin de l'équilibre. L'équilibre thermodynamique signifie simplement que n'importe quelle partie d'un système ressemble à n'importe quelle autre. Pensez à l'ouverture d'un flacon de parfum particulièrement odorant dans une pièce. Au moment où le flacon est ouvert, le système – que l'on peut considérer dans ce cas comme l'air de la pièce – s'éloigne de l'équilibre ; il y a une « injection » localisée de matière (et/ou d'énergie) en un certain point, ce qui signifie que la distribution des molécules dans la pièce n'est pas uniforme. Mais attendez un peu et le système *s'équilibrera*, c'est-à-dire que les molécules de parfum se diffuseront dans la pièce, par collision avec leurs voisines, jusqu'à ce qu'elles soient réparties uniformément. L'équilibre sera rétabli.

Dans un système qui s'auto-assemble, les molécules sont largement libres d'interagir uniquement selon le type de potentiel intermoléculaire décrit dans le chapitre 1. En général, les forces qui sous-tendent l'auto-assemblage moléculaire impliquent des interactions dont la force de liaison est beaucoup plus faible que les liaisons covalentes et/ou ioniques traditionnelles qui maintiennent ensemble les atomes dans les cristaux inorganiques tels que le silicium, le cuivre et l'or. Outre les forces de van der Waals dont nous avons déjà parlé, l'auto-assemblage implique généralement d'autres types d'interactions plus faibles, telles que : la liaison hydrogène (responsable du comportement plutôt bizarre de l'eau et dont l'explication a une histoire longue et mouvementée) ; l'hydrophobie et l'hydrophilie (qui nécessitent à nouveau une compréhension des interactions de l'eau et qui découlent fondamentalement de l'entropie du mélange de deux substances différentes – nous reviendrons sur l'entropie plus loin) ; et la chimie de coordination (qui ressemble à la liaison covalente, hormis que les deux électrons impliqués dans la liaison proviennent du même atome ou de la même molécule).

L'auto-assemblage de structures bien ordonnées telles que la couche S illustrée à la figure 10 nécessite des forces intermoléculaires relativement faibles, faute de quoi les molécules resteraient bloquées sur place. Si la liaison est trop forte, il n'y a pas de flexibilité dans le processus d'assemblage – et pas moyen de corriger les erreurs. C'est un peu comme si l'on construisait une structure avec des blocs LEGO® qui, une fois fixés, ne peuvent plus être détachés. Toute erreur dans le placement des blocs est irréversible. Toutefois, si les blocs LEGO® peuvent être facilement détachés, ils peuvent être déplacés vers le bon emplacement. Mais, contrairement aux LEGO®, dans l'auto-assemblage moléculaire, il n'y a pas de force sensible qui guide chaque molécule à sa place. Au lieu de cela, l'énergie thermique entraîne les molécules le long de trajectoires essentiellement aléatoires – le même effet qui sous-tend le mouvement brownien – afin qu'elles puissent explorer le paysage énergétique et finir par trouver leur site de liaison préféré. Si, au contraire, une molécule se trouve liée à un site moins favorable, tant que l'énergie de liaison n'est pas trop forte (par rapport aux fluctuations thermiques), elle sera à un moment donné libérée et diffusera vers une position plus avantageuse sur le plan énergétique.

L'énergie de liaison intermoléculaire n'est pas la seule à contrôler l'ordre moléculaire. L'entropie ne joue pas seulement un rôle clé, elle peut aussi parfois dominer le processus d'assemblage. Comme nous l'avons brièvement indiqué dans le chapitre précédent, les explications traditionnelles de l'entropie décrivent généralement le phénomène dans le contexte d'un désordre croissant, mais, au mieux, cela ne rend pas compte des principes fondamentaux qui sous-tendent la science et, au pire, cela peut s'avérer tout à fait trompeur. Frank Lambert (1918-2018), un universitaire américain qui a plaidé sans relâche en faveur de changements

dans l'enseignement de l'entropie dans les cours de premier cycle, l'a exprimé de manière mémorable dans le titre d'un article qu'il a publié en 1999 : « Cartes mélangées, bureaux en désordre et dortoirs désordonnés – des exemples d'augmentation de l'entropie ? C'est absurde ! » L'entropie se rapporte plutôt aux configurations des composants d'un système, quantifie leurs probabilités relatives d'occurrence et rend compte de la manière dont l'énergie est distribuée (ou dispersée) dans ces configurations. En tant que telle, l'entropie est étroitement liée aux mathématiques des permutations, des combinaisons et des probabilités ; elle est essentiellement de nature statistique. Dans l'auto-assemblage moléculaire, les différentes configurations en question sont liées aux rotations, vibrations et translations possibles des molécules.

Un exemple particulièrement convaincant et magnifique de l'influence de l'entropie sur l'auto-assemblage moléculaire provient des travaux de mon collègue Peter Beton et de ses collègues chercheurs des écoles de physique et d'astronomie, et de chimie de l'université de Nottingham. Jetez un coup d'œil à la figure 11. Chacune des « tiges » de l'image STM représente l'épine dorsale de la molécule organique plane dont la structure est également illustrée sur la figure. (La molécule est l'acide p-terphényl-3,5,3',5'-tétracarboxylique, ou TPTC en abrégé, mais son nom n'a guère d'importance. Tout ce qui compte, c'est que les trois anneaux de carbone qui forment la « colonne vertébrale » de la molécule apparaissent brillants sur une image STM.) À première vue, l'arrangement des molécules semble très ordonné, chaque molécule semblant adopter la même configuration par rapport à ses voisines. Mais regardez de plus près. Essayez, par exemple, de suivre une rangée de molécules sur l'image. Vous trouverez de nombreux exemples où l'orientation d'une molécule est « désynchronisée » et rompt le schéma ; l'organisation

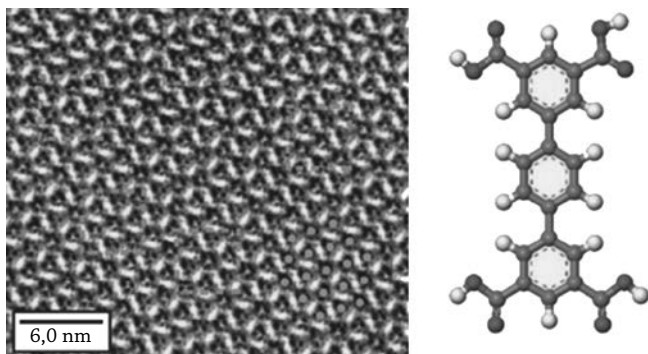


Fig. 11 ▶ À gauche, image au microscope à effet tunnel d'une seule couche auto-assemblée de la molécule dont la structure chimique est indiquée à droite. Il s'agit de l'acide p-terphényl-3,5,3',5'-tétracarboxylique ; les trois anneaux de carbone qui forment la structure centrale de la molécule apportent la contribution dominante au signal STM. Chacun des « bâtonnets » visibles sur l'image de gauche provient du squelette à trois anneaux de la molécule. L'arrangement des molécules dans le réseau est fondamentalement régi par l'entropie.

moléculaire est beaucoup moins ordonnée qu'il n'y paraît à première vue.

Il s'avère que ce n'est pas la variation du potentiel intermoléculaire qui joue le rôle clé dans la définition de l'auto-organisation dans ce cas (parce qu'il y a peu de différence dans l'énergie de liaison molécule-molécule pour chacune des configurations moléculaires). En d'autres termes, c'est le nombre de façons possibles d'organiser (« tuiler ») les molécules sur la surface qui détermine le réseau moléculaire optimal. Le type particulier d'organisation moléculaire illustré sur la figure 10 est, par essence, beaucoup plus probable que les configurations concurrentes, tout comme il est beaucoup plus probable que les molécules de parfum se diffusent dans la pièce plutôt qu'elles restent ensemble.

Il y a toujours une lutte constante entre l'énergie potentielle intermoléculaire (décrite par les types d'interactions mis en évidence dans le chapitre 1) et l'entropie, c'est-à-dire la manière dont l'énergie est répartie entre les différentes configurations du système. Ce phénomène ne se limite pas aux nanosciences et aux nanotechnologies. À toutes les échelles de longueur, des atomes aux galaxies, l'équilibre des énergies d'interaction et de l'entropie détermine la manière dont tout système évolue ; la thermodynamique se concentre non seulement sur l'énergie, mais aussi sur l'énergie libre, une quantité qui rend compte de l'équilibre entre le potentiel intermoléculaire, l'influence de l'environnement et l'entropie. À l'échelle nanométrique, il s'agit de contrôler les éléments de base de la matière – atomes, molécules, nanoparticules – et de les orienter pour qu'ils forment le type de structures dont nous avons besoin. Les nanotechnologues passent donc beaucoup de temps à essayer de trouver le « point idéal » qui équilibre les contributions du potentiel intermoléculaire, de l'entropie et des influences et stimuli externes (chaleur, pression, lumière...) de la bonne manière.

Sharon Glotzer, professeure de génie chimique à l'université du Michigan, a mené un programme de recherche innovant, inspirant et très influent, qui a exploité l'entropie pour obtenir *plus*, et non moins, d'ordre. Comme l'a expliqué Glotzer lors d'une interview pour la revue *Quanta* :

« Ce qu'il se passe, c'est que les particules essaient de maximiser l'espace dont elles disposent pour se déplacer. Si vous pouvez vous agiter, vous pouvez modifier votre position et votre orientation. Plus il y a de positions, plus il y a d'options, et donc plus il y a d'entropie... Ce que ces systèmes veulent faire, c'est espacer suffisamment les particules pour maximiser la marge de manœuvre disponible pour toutes les particules. Selon la forme des particules, cela peut conduire à des arrangements extrêmement compliqués. »

Glotzer et son équipe s'intéressent à ce que l'on appelle *l'émergence* : comment des objets simples, suivant des règles très simples, peuvent produire des comportements collectifs étonnamment compliqués. (La « murmuration » des étourneaux est un très bon exemple réel de ce type d'interaction collective, bien que les étourneaux ne soient peut-être pas l'objet le plus simple que l'on puisse imaginer.) Ils étudient comment des (nano)particules de formes et de tailles différentes s'auto-assemblent et s'auto-organisent. Étant donné le rôle central de l'entropie dans la formation de structures ordonnées, M. Glotzer est fermement convaincu que nous devrions étendre la définition des interactions intermoléculaires et interparticulaires afin d'intégrer l'entropie d'une manière beaucoup plus directe : le lien entropique.

HORS ÉQUILIBRE

Dans un monde idéal, l'auto-assemblage se poursuivrait jusqu'à ce que chaque atome, molécule et/ou nanoparticule se trouve dans son état énergétique le plus favorable, le plus bas. C'est la configuration la plus stable et c'est souvent l'objectif ultime de nombreux nanotechnologues qui exploitent l'auto-assemblage pour générer des modèles nanométriques particuliers. Mais en science, peu de choses sont idéales (malgré l'utilisation intensive d'idéalisations en physique, par exemple). C'est pourquoi l'auto-assemblage peut souvent produire des structures qui ne sont pas l'état le plus stable, mais qui sont connues sous le nom de *métastables*. Un état métastable désigne un système qui n'a pas atteint son énergie la plus basse possible : les molécules (ou les atomes, ou les nanoparticules) se sont enfermées dans une configuration dont il faudrait beaucoup de temps pour s'échapper. Cette période peut aller de quelques microsecondes à des millions d'années (et au-delà), mais le processus peut généralement

être accéléré en injectant de l'énergie thermique, c'est-à-dire en chauffant les choses. Le diamant est un bon exemple de structure métastable. L'état le plus favorable d'un point de vue thermodynamique pour les atomes de carbone n'est pas la belle forme cristalline de l'anneau de diamant, mais le graphite (c'est-à-dire la « mine » d'un crayon), esthétiquement beaucoup moins attrayant. Si l'on y consacre suffisamment de temps (mais l'attente sera très longue), le diamant se décolore en noir.

Les nanoparticules colloïdales sont particulièrement susceptibles d'être piégées dans des états éloignés de l'équilibre. Pour fabriquer des dispositifs à l'état solide qui exploitent les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules, nous avons besoin de ces particules à l'état solide. Cela signifie que nous devons transférer les nanoparticules de leur état de suspension dans le solvant à un substrat solide, sur lequel nous pouvons fabriquer des connexions électriques afin de mesurer et de contrôler le flux d'électrons à travers l'assemblage de nanoparticules. Il existe de nombreux parallèles avec la physique des taches causées par du café : nous avons un soluté (les nanoparticules) en suspension dans un solvant. Placez une gouttelette de cette suspension sur une surface et laissez-la sécher. Que se passe-t-il alors ?

Il s'avère qu'un grand nombre d'éléments physiques et physico-chimiques riches et fascinants sous-tendent ce qui, à première vue, semble être une expérience très simple. Si le solvant s'évapore rapidement, les nanoparticules n'ont pas le temps de diffuser jusqu'à leur état d'équilibre ; elles sont « laissées en plan », car sans le solvant qui les entoure elles ne peuvent plus se déplacer. En revanche, si l'on ralentit le rythme d'évaporation du solvant, les particules peuvent explorer le paysage énergétique de manière beaucoup plus complète et trouver des configurations plus favorables au fur

et à mesure qu'elles diffusent d'une position à l'autre dans le réseau de nanoparticules en expansion. Les nanoparticules sont, comme l'a dit un collègue, des passagers de la marée du solvant – elles agissent comme des traceurs de la façon dont le solvant s'évapore. Une étude détaillée de ce type d'auto-organisation médiée par le séchage, réalisée par Eran Rabani et ses collaborateurs (respectivement à l'université de Tel-Aviv, au MIT, à Harvard et à l'université de Columbia), a permis de comprendre comment les interactions interparticulaires, solvant-particule et solvant-solvant se combinent pour produire un éventail remarquable de structures auto-organisées (voir figure 12).

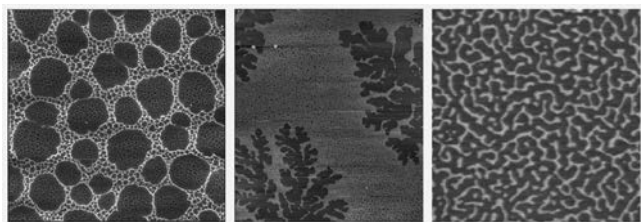


Fig. 12 ▶ Exemples d'organisation loin de l'équilibre de nanoparticules d'or sur une plaquette de silicium. Chaque image de microscope à force atomique montre l'organisation des nanoparticules à l'échelle du micron (ou de la dizaine de microns) plutôt que du nanomètre – les nanoparticules individuelles ne sont pas observées à ce niveau de grossissement. Les motifs résultent plutôt de la réponse collective d'un grand nombre de particules lorsque le solvant dans lequel elles sont transportées s'écoule et s'évapore.

La mousse ou réseau cellulaire est un type de motif particulièrement répandu, non seulement dans les systèmes de nanoparticules, mais aussi dans tout processus d'auto-assemblage ou d'auto-organisation impliquant un dépôt à partir d'une solution – y compris les polymères, les

protéines, l'ADN et, plus généralement, les molécules de tous types – (voir figure 13). Des trous se forment à la suite de l'évaporation et s'étendent ensuite dans le film de solvant, la « cargaison » nanoscopique étant renvoyée à mesure que le vide dans le liquide s'agrandit. L'état final de ce processus est un état auto-organisé qui peut être structuré sur un certain nombre d'échelles de longueur (figure 13) et qui est mieux décrit comme une mousse ou un réseau cellulaire, le terme « cellulaire » étant utilisé dans le sens géométrique plutôt que biologique. (Il existe des parallèles importants avec la physique et la physico-chimie des taches de café, bien que les motifs formés par les nanoparticules soient beaucoup plus complexes.)

Si nous pouvons contrôler la manière dont le solvant s'évapore, nous pouvons influencer les destinations finales des nanoparticules par le biais de l'auto-assemblage et de l'auto-organisation. C'est ce qu'ont fait un certain nombre de groupes dans le monde, dont le nôtre à l'université de Nottingham. En outre, de tels modèles ne se limitent pas aux nanoparticules et sont observés dans une grande variété de systèmes couvrant des échelles de longueur allant du nanomètre au kilomètre (et bien au-delà).

Souvent, l'accent est mis sur l'obtention d'un degré élevé d'ordre moléculaire ou particulaire – les nanotechnologues ont tendance à chercher à produire les états cristallins les plus parfaits possibles, avec chaque molécule alignée sur ses voisines. Mais le désordre et la « pagaille » peuvent aussi être beaux et fonctionnels. En effet, le réseau neuronal qui fonctionne dans votre crâne au moment où vous lisez ces lignes est très loin d'être un état de la matière parfaitement ordonné ou hautement symétrique ; c'est la connectivité qui est essentielle, pas la symétrie. De même, bien que la Nature produise des réseaux cristallins parfaitement ordonnés (le

silicium en est un très bon exemple), elle génère également des structures cellulaires et de réseau beaucoup moins ordonnées, mais non moins fonctionnelles, sur une gamme remarquable d'échelles de longueur, y compris au niveau du nanomètre. La figure 13 montre quelques exemples de l'omniprésence des mousses et des réseaux cellulaires dans la nature, notamment les étonnants motifs auto-organisés à micro et nano-échelle formés par les diatomées – des microalgues unicellulaires qui constituent une part importante des écosystèmes qui nous entourent, générant jusqu'à 50 % de l'oxygène produit sur Terre chaque année et comprenant près de la moitié de la matière organique et des organismes trouvés dans les océans. (Il convient de noter que la vie elle-même est un état loin d'être équilibré ; si vous me permettez cette pensée morbide, notre état fondamental est la mort.)

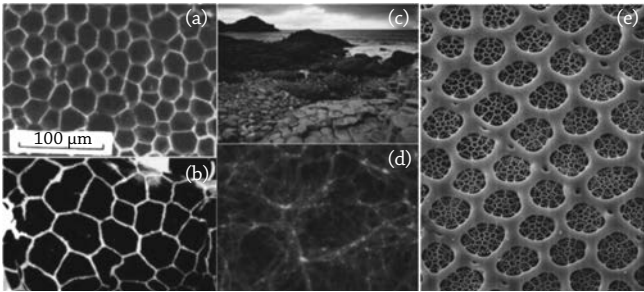


Fig. 13 ▶ Mousses et réseaux cellulaires dans la nature. (a) Coupe transversale d'un bouchon de bouteille de vin ; (b) la peau d'une girafe ; (c) la Chaussée des Géants à Antrim, en Irlande du Nord ; (d) simulation de la structure à grande échelle de l'Univers – l'arrangement des galaxies est mieux décrit comme un réseau cellulaire (ou « mousse cosmique ») ; (e) le motif complexe de micro et nanostructures formé par l'algue unicellulaire connue sous le nom de diatomée (voir la première image de la figure 12). Le motif de la mousse dans la mousse est courant dans la matière nanostructurée.

Nous pouvons à la fois imiter et voler la capacité de la nature à structurer la matière sur de multiples échelles de longueur de cette manière – des stratégies qui ont été décrites respectivement comme le biomimétisme et, avec des termes de langage légèrement enjoués, la « biokleptocratie ». Si nous voulons voler la nanotechnologie de la Nature, on pourrait raisonnablement imaginer que notre premier choix de système biomoléculaire à « voler » serait l'ADN. L'acide désoxyribonucléique, qui a une propension extraordinaire à stocker des informations biologiques (grâce à la reconnaissance moléculaire due à l'appariement des bases), est une plateforme exceptionnellement puissante pour la génération ascendante de structures nanométriques complexes dont la complexité programmable peut facilement égaler celle des architectures de dispositifs en silicium avancés décrites dans les sections précédentes.

Nous reviendrons plus en détail sur la nanotechnologie de l'ADN dans un chapitre ultérieur, mais pour l'instant, je mettrai brièvement en lumière les travaux de Paul Rothemund, de l'Institut de technologie de Californie (Caltech), qui, en 2006, a été le pionnier de la technique connue sous le nom d'origami d'ADN (en s'appuyant sur les travaux antérieurs d'Erik Winfree (également au Caltech) et de Nadrian Seeman (université de New York) sur la nanotechnologie de l'ADN). L'approche de Rothemund consiste à plier de longues molécules d'ADN à simple brin en formes arbitraires. Au début, il s'agissait d'objets et de motifs bidimensionnels, mais l'origami d'ADN implique désormais la conception, l'encodage et l'auto-assemblage « dirigé » de formes tridimensionnelles sophistiquées, y compris des tiges, des sphères, des cubes et des objets beaucoup plus compliqués tels que des nanoflasques et des engrenages (voir figure 14).

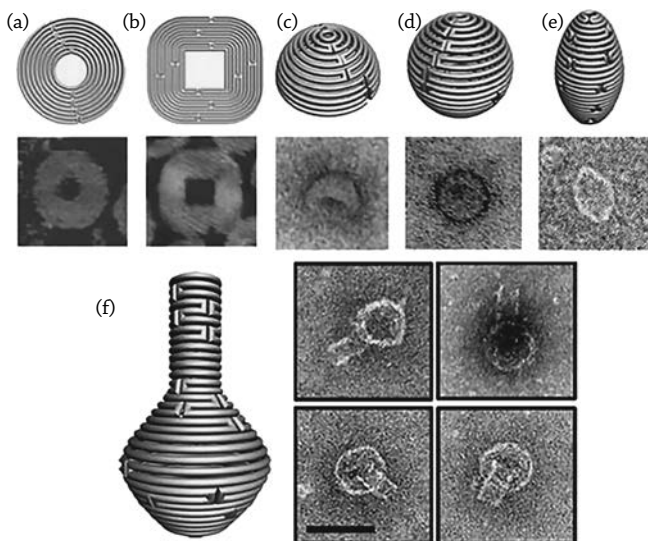


Fig. 14 ▶ L'origami d'ADN. L'ADN peut être programmé chimiquement pour assembler des objets et des motifs nanostructurés en deux et trois dimensions. Les exemples présentés ici comprennent (a), (b) des motifs rudimentaires en 2D et les images correspondantes obtenues au microscope à force atomique (bien que l'origami d'ADN ait également été utilisé pour fabriquer des motifs en 2D beaucoup plus sophistiqués, notamment des flocons de neige, des étoiles, des smileys, des mots et des cartes) ; (c), (d), (e) des objets en 3D – hémisphère, sphère et ellipsoïde – avec les images correspondantes obtenues au microscope électronique à transmission (MET), et (f) un flacon, là encore avec des images MET prises sous différents angles.

LE « PLAT PAYS » DU CARBONE

Nous avons ouvert ce chapitre par une discussion sur l'histoire des nanotechnologies du silicium. Nous allons terminer par l'examen d'un voisin très proche du Si dans le tableau

périodique : le carbone (C). Les deux éléments se trouvent dans le même groupe du tableau, chacun ayant quatre électrons de valence, et l'on pourrait donc penser, à première vue, qu'ils sont chimiquement assez semblables. Pourtant, à bien des égards, ils ne pourraient être plus dissemblables. La vie organique est basée sur le carbone ; la chimie organique est, essentiellement, la chimie du carbone. Mais notre technologie – y compris en particulier les systèmes nanoélectroniques qui alimentent une grande partie de notre ère de l'information – a toujours été inorganique. Cette situation est en train de changer (inexorablement lentement, il est vrai), notamment grâce aux avancées pionnières dans le domaine de l'auto-assemblage moléculaire et de la nanotechnologie de l'ADN décrites ci-dessus. Cependant, les molécules contiennent généralement une variété d'éléments – la biochimie de l'ADN, par exemple, repose sur le phosphore (P), l'azote (N), l'oxygène (O) et l'hydrogène (H), en plus du carbone. Un nanodispositif basé uniquement sur le carbone cristallin est-il possible ?

C'est là qu'intervient le merveilleux graphène (voir figure 15). D'une épaisseur d'un seul atome et pourtant le matériau le plus solide jamais découvert, le graphène n'est pas seulement une nouvelle forme cristalline de carbone pur – un *allotrope* – mais c'est un solide bidimensionnel. Le roman *Flatland: A Romance of Many Dimensions* [*Le Plat pays, romance multidimensionnelle*] d'Edwin Abbott en 1884 est à la fois une satire cinglante de la société victorienne et une enquête intelligente sur la dimensionnalité réduite. La terre plate fictive d'Abbott – mais pas ses habitants – a été, par essence, réalisée expérimentalement avec la découverte du graphène par ce qui est techniquement décrit comme une exfoliation micromécanique, mais qui est bien mieux connu sous le nom de méthode du ruban adhésif. Comme le décrit

Kostya Novoselov – qui, avec son collègue Andre Geim de l’université de Manchester, a reçu le prix Nobel de physique 2010 pour la découverte du graphène – dans son discours d’acceptation du prix Nobel, il est possible de « décoller » des couches d’un cristal de graphite (et de les transférer ensuite sur une autre surface) à l’aide de ruban adhésif Sellotape®, jusqu’à un réseau 2D pur, d’un seul atome d’épaisseur. En effet, si vous avez déjà utilisé un crayon, vous aurez effectué un processus similaire d’exfoliation du graphite (c’est-à-dire la « mine » du crayon) pour faire votre marque. Bien que l’isolement initial du graphène et les expériences sur le graphène aient utilisé l’approche du ruban adhésif, pour atteindre les niveaux de production requis pour la fabrication viable de dispositifs, divers types de croissance directe du graphène sur des substrats, y compris le dépôt chimique en phase vapeur et l’építaxie par faisceaux moléculaires, ont été mis au point et sont maintenant couramment exploités.

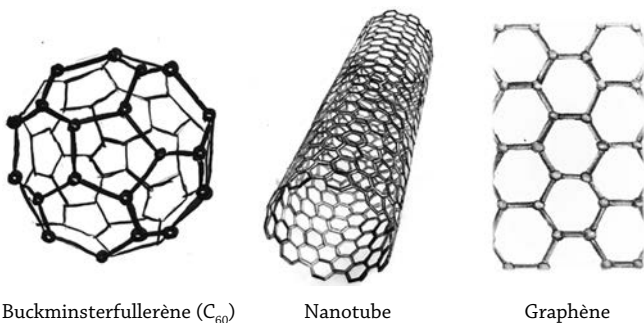


Fig. 15 ▶ La nanotechnologie du carbone. Le carbone forme des nanostructures qui confinent les électrons dans les trois dimensions (la molécule de buckminsterfullerène, C₆₀), dans les deux dimensions (le graphène) et dans une seule dimension (le nanotube de carbone).

Alors que les nanoparticules confinent les électrons dans les trois dimensions, le graphène impose un confinement dans un plan 2D. Avant la découverte du graphène, deux autres nanosystèmes de carbone pur ont suscité un engouement comparable chez les spécialistes des nanosciences : le buckminsterfullerène, ou C_{60} , et les nanotubes de carbone. Le buckminsterfullerène, ou « buckyball » pour parler familièrement, est presque parfaitement sphérique – la molécule la plus symétrique de la nature (techniquement de symétrie icosaédrique) – et comprend 60 atomes organisés d'une manière identique aux coutures d'un ballon de football traditionnel : chaque carbone se trouve à un sommet entre 20 hexagones et 12 pentagones (comme le montre la figure 15). En d'autres termes, il s'agit d'une nanoparticule de carbone et, tout comme les nanoparticules métalliques et semi-conductrices dont nous avons parlé précédemment, les électrons du C_{60} sont confinés dans les trois dimensions. En outre, le diamètre du « buckyball » est légèrement inférieur à 1 nm – à bien des égards, il s'agit d'une molécule presque conçue sur mesure pour les nanosciences, et elle a joué un rôle central et révolutionnaire dans le développement de nombreux aspects des nanosciences depuis sa découverte (par Harry Kroto, Richard Smalley et leurs collègues, ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie [en 1996]).

Les nanotubes de carbone, quant à eux, sont des cylindres nanoscopiques de carbone pur : il s'agit essentiellement d'une feuille de graphène enroulée et « zippée » le long d'un bord. Dans un nanotube, les électrons sont confinés de sorte qu'ils ne sont libres que dans une seule dimension, le long du tube. Dans tous les cas – « buckyballs », nanotubes et graphène – la dimensionnalité du système est essentielle pour définir les propriétés à l'échelle nanométrique des électrons confinés. Dans le graphène en particulier, la dimensionnalité limitée,

associée à l'arrangement en nid d'abeille des atomes de carbone, donne lieu à des propriétés électroniques vraiment uniques. D'une part, leur interaction avec le réseau en nid d'abeilles et la structure plutôt inhabituelle du réseau lui-même font que les électrons responsables du transport du courant électrique dans le graphène se comportent davantage comme des photons : ils agissent comme s'ils avaient une masse nulle. En outre, ils se déplacent comme si la vitesse de la lumière était de 10^6 m/s (au lieu de sa valeur réelle de 3×10^8 m/s dans le vide), ce qui ouvre la possibilité de réaliser des expériences de physique des particules sur paillasse plutôt que d'avoir recours à des accélérateurs valant plusieurs milliards d'euros. Les physiciens des particules, qui sont parfois connus pour qualifier leurs collègues de la matière condensée et de la nanophysique de « scientifiques de l'état misérable »⁹, ont accordé une attention particulière au graphène.

Cependant, le graphène n'est pas seulement un terrain de jeu pour une physique fondamentale novatrice ; ses propriétés uniques lui confèrent une gamme d'applications exceptionnellement large. Celles-ci vont des revêtements conducteurs transparents pour les cellules solaires et les écrans tactiles aux détecteurs de gaz sensibles et aux « nez » à l'échelle nanométrique (c'est-à-dire la détection moléculaire), en passant par les détecteurs de lumière ultrarapides, les barrières à gaz, les jauges de contrainte, la filtration et la désinfection de l'eau. Et des dispositifs nano-électroniques qui pourraient éventuellement remplacer les CMOS au silicium. Pour cette dernière application cependant, le graphène a encore un long chemin à parcourir avant de pouvoir concurrencer sérieusement le silicium. Certains de ces obstacles

9. Jeu de mots phonétique en anglais « squalid state » [misérable] à la place de « solid state ».

sont dus à la physique fondamentale – par exemple, à l'état natif, le graphène ne possède pas la bande interdite requise pour diverses applications nano-électroniques (bien que la bande interdite requise puisse être induite par un processus chimique minutieux qui déforme délibérément le réseau de carbone).

Même lorsque les problèmes de physique et d'ingénierie électronique sont surmontés, il reste la dure réalité économique : tout abandon de l'infrastructure industrielle standard à base de silicium pour incorporer le graphène, ou tout autre système de matériaux 2D similaire qui a été exploité dans son sillage, nécessitera une refonte radicale des stratégies de conception et de fabrication. Et cela coûterait cher. Mais comme nous le verrons dans le chapitre suivant, le graphène n'est pas le seul moyen de révolutionner l'électronique et le traitement de l'information à l'échelle nanométrique.

4

Chaque « it » à partir d'un bit

Ada Lovelace est née Augusta Ada Byron, fille de Lord et Lady Byron, en 1815. En raison de la formation mathématique de sa mère, Ada a suivi des cours de mathématiques dès son plus jeune âge – une éducation très inhabituelle pour une femme de l'époque – et a fait preuve d'une capacité et d'un appétit prodigieux pour cette matière. Après avoir été présentée à Charles Babbage lors d'une soirée en 1833, Ada Lovelace a été fascinée par le fonctionnement de la « Machine analytique » de Babbage, un ordinateur mécanique qui utilisait un ensemble sophistiqué d'engrenages pour calculer les solutions de problèmes mathématiques et arithmétiques. En traduisant, à partir de l'original français¹⁰, un article sur la machine analytique, Lovelace a ajouté de nombreuses notes personnelles, y compris, en particulier, une description d'un ensemble d'étapes pouvant être mises en œuvre sur la machine afin de résoudre des problèmes mathématiques spécifiques. Ces notes sont largement

10. Publié en octobre 1842, en français, dans un journal suisse, une description de la machine analytique de Babbage réalisée par le mathématicien italien Louis-Frédéric Ménébéa.

reconnues comme le premier exemple d'algorithme complexe pour une machine (bien que les avis soient partagés quant à savoir si l'on peut dire que Lovelace a écrit le premier programme informatique).

Lovelace a compris les liens profonds et subtils entre la matière et les mathématiques, et entre l'information et le monde matériel, plus d'un siècle avant que ces liens ne soient appréciés par la communauté scientifique : « En permettant aux mécanismes de combiner ensemble des symboles généraux dans des successions d'une variété et d'une étendue illimitées, un lien unitaire est établi entre les opérations de la matière et les processus mentaux abstraits de la branche la plus abstraite de la science mathématique. » Dans les années 1970, le physicien John Archibald Wheeler a également reconnu cette interaction essentielle entre l'information et la matière, en inventant l'aphorisme lapidaire et poétique *It from bit*¹¹. Nous codons et manipulons des données par le biais de processus physiques, qu'ils soient à la base des processeurs en silicium, de l'ADN, des voies neuronales ou, comme nous le verrons, des atomes en interaction. (Il est à noter que chacun de ces éléments – et ce n'est pas une coïncidence – implique des processus et des traitements à l'échelle nanométrique.) Pour Wheeler, l'information est bien plus fondamentale que l'énergie, la matière, les champs et les forces, qui constituent le cadre fondamental de la physique : « Autrement dit, chaque quantité physique, chaque *it*, tire sa

11. Lorsque John Wheeler a inventé l'expression « *It from Bit* », il avait noté « [...] il n'est pas déraisonnable d'imaginer que l'information se trouve au cœur de la physique, tout comme elle se trouve au cœur d'un ordinateur ». Il entretenait manifestement le soupçon que la physique pourrait ne pas refléter les structures de la nature, mais plutôt les structures inhérentes à l'information. La forme la plus élémentaire de l'information est représentée par des éléments d'information binaire, ou en abrégé des « bits ».

signification ultime de bits, d'indications binaires “oui” ou “non”, une conclusion résumée par l'expression *it from bit*. »

Les nanotechnologies ont progressé au point que nous pouvons représenter des informations binaires à des échelles inférieures au nanomètre et que le stockage de l'information peut impliquer l'écriture de données avec une résolution bien meilleure que celle définie même par la limite atomique ; il est possible de stocker des informations à une échelle considérablement plus petite que la taille d'un atome. À ce stade, nous sommes bien au-delà de la nanotechnologie et nous entrons dans le domaine de la picotechnologie, c'est-à-dire la manipulation de la matière à des échelles de longueur subatomiques. Les connaissances approfondies de Lovelace sur les liens entre la matière, les mathématiques et la manipulation de l'information sont particulièrement pertinentes dans ce contexte, comme nous le verrons à plusieurs reprises tout au long de ce chapitre.

LE CALCUL BASÉ SUR L'ADN

Avant d'aborder la limite atomique, il convient de revenir sur la nanofabrication pilotée par l'ADN, abordée dans le chapitre précédent. L'auto-assemblage, qu'il soit piloté par le type de reconnaissance moléculaire qui sous-tend la technique de l'origami d'ADN ou non, est une méthode puissante pour générer une variété de motifs et de structures à l'échelle nanométrique (et microscopique). Mais ces motifs sont bien plus que de jolies images. Comme l'a souligné Lovelace, les liens entre la matière et les mathématiques sont légion : nous pouvons *faire des calculs* avec des motifs nanostructurés.

Comme nous l'avons vu, l'ADN peut être programmé pour produire différentes formes de motifs périodiques et apériodiques. Ces motifs peuvent également être le résultat d'un

calcul : les opérations logiques – AND, NAND, NOT et NOR, par exemple – peuvent être encodées dans les interactions intermoléculaires entre différentes molécules d'ADN et le résultat final peut être « lu » simplement en visualisant le motif auto-assemblé qui en résulte. Ou, comme l'a démontré Leonard Adleman de l'université de Californie du Sud [Los Angeles] en 1994, des problèmes beaucoup plus sophistiqués que la logique binaire peuvent être encodés dans l'ADN. Dans la première démonstration publiée de l'informatique de l'ADN, Adleman a montré que le problème classique du voyageur de commerce – « Étant donné une liste de villes et les distances entre chaque paire de villes, quel est l'itinéraire le plus court possible pour le commis voyageur qui visite chaque ville exactement une fois et retourne à la ville d'origine ? » – pouvait être résolu grâce à la nanotechnologie de l'ADN.

Au cours des décennies qui ont suivi cette démonstration pionnière, le groupe d'Erik Winfree à l'Institut de technologie de Californie (Caltech), en particulier, s'est appuyé sur les travaux d'Adleman pour amener l'informatique basée sur l'ADN à des niveaux impressionnants de sophistication et de contrôle, y compris dans la mise en œuvre de nanotubes d'ADN pour produire un système d'auto-assemblage reprogrammable. Il s'agit là de la nanotechnologie dans ce qu'elle a de plus puissant et de plus élégant : une convergence de disciplines traditionnelles – (bio)chimie, biologie, physique, ingénierie, informatique et autres – à l'échelle du nanomètre, la matière nanostructurée et servant à intégrer l'information et le calcul.

Pour un physicien, cependant, l'ADN est une molécule exceptionnellement étendue et compliquée. Nous sommes tous des réductionnistes dans l'âme, préférant réduire le monde et l'Univers à leurs éléments constitutifs les plus

simples. Quelles sont les limites de la miniaturisation en matière d'informatique ? Jusqu'où pouvons-nous aller ? Feynman s'est penché sur cette question non seulement dans « There's Plenty of Room... », mais aussi dans un cours qu'il a donné à Caltech de 1983 à 1986, intitulé « Potentialities and Limitations of Computing Machines » [Potentialités et limites des ordinateurs]. Depuis que Feynman a donné ce cours, des progrès considérables ont été réalisés dans le domaine de l'informatique à l'échelle atomique et nanométrique.

LES ÉLÉMENTS BINAIRES ATOMIQUES

Quel est le composant électronique le plus simple que vous puissiez imaginer ? Certains diront une résistance ; quelque chose d'aussi rudimentaire qu'une longueur de fil a une résistance finie. Mais ce n'est pas un choix particulièrement fonctionnel. Le composant le plus simple qui remplit une fonction contrôlable est l'interrupteur. Son état peut être commuté entre marche et arrêt, ou, en termes de choix binaire, entre « 0 » et « 1 », ce qui permet non seulement d'encoder des informations, mais aussi de contrôler des états et des processus. Les interrupteurs sont donc omniprésents autour de nous ; chaque appareil ménager est équipé d'un humble interrupteur d'alimentation, humble mais extrêmement utile.

Peu après que Don Eigler et ses collègues ont positionné des atomes de manière contrôlée pour la première fois afin d'épeler le logo IBM, ils ont fait la démonstration d'un interrupteur atomique dû au transfert d'un seul atome de Xe entre la pointe d'un STM et une surface de nickel. L'interrupteur a été commuté, c'est-à-dire que le Xe a été transféré soit de la surface à la pointe, soit l'inverse, par

l'application d'une impulsion de tension. Au début de la même année (1991), In-Whan Lyo et Phaedon Avouris, des laboratoires de recherche d'IBM à Yorktown Heights, avaient démontré l'extraction contrôlée d'un seul atome à partir d'une surface de silicium. Les chercheurs d'IBM avaient auparavant démontré une caractéristique importante du dispositif, connue sous le nom de résistance différentielle négative, par laquelle, en raison d'un phénomène qu'on appelle effet de résonance tunnel, le courant entre deux électrodes peut *diminuer* lorsque la tension est augmentée (ce qui est totalement contraire à la loi d'Ohm), et ce pour un seul atome.

Ces premières expériences pionnières menées par les équipes d'IBM Almaden et d'IBM Yorktown Heights ont suscité une vague d'intérêt pour l'utilisation du STM et de l'AFM afin de mettre en œuvre des fonctionnalités de dispositifs électroniques et des principes informatiques à l'échelle atomique, moléculaire et nanométrique. Dans cette très courte introduction, je ne peux pas commencer à rendre justice à cet ensemble de travaux, qui sont le fruit des efforts d'un grand nombre de groupes de recherche à travers le monde et qui s'étendent sur de très nombreuses décennies. Je me concentrerai plutôt sur quelques faits marquants.

Dans une autre expérience ingénieuse, l'équipe d'Eigler a utilisé ce qu'elle a appelé des cascades moléculaires pour coder la logique booléenne. Ils ont aligné des molécules de CO de manière à ce que le déplacement de la première molécule de la rangée (à l'aide d'une pointe STM) déclenche une réaction en chaîne (voir figure 16). Comme dans un jeu de dominos nanoscopiques, chaque molécule interagit avec sa voisine l'une après l'autre, modifiant sa configuration, jusqu'à la fin de la ligne. En concevant soigneusement les « pistes » moléculaires, qui permettent un contrôle précis de

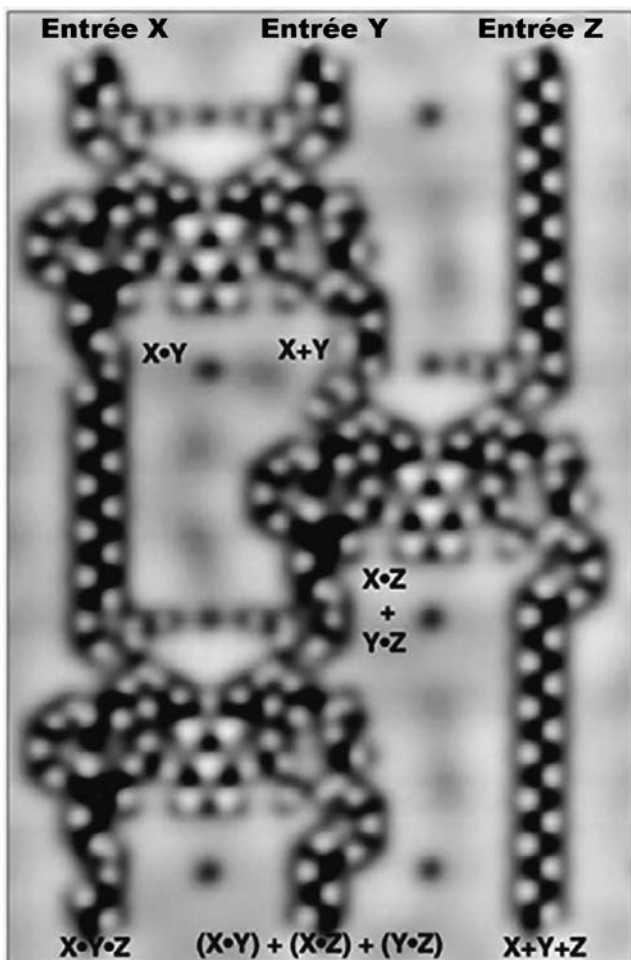


Fig. 16 ► Calcul moléculaire. Une variété d'opérations logiques (où le symbole + représente un OU logique et le symbole • représente un ET logique) mises en œuvre par des cascades moléculaires déclenchées par une pointe STM.

la cascade d'interactions intermoléculaires, l'équipe d'Eigler a codé la logique booléenne (une porte « ET ») et toute une série d'autres fonctionnalités numériques. Ce type de logique moléculaire est exceptionnellement lent par rapport au CMOS silicium et à d'autres architectures électroniques, mais l'objectif ici n'était pas de fabriquer un dispositif susceptible de remplacer les gadgets conventionnels. Au contraire, la stratégie de la cascade moléculaire met en œuvre la logique d'une manière entièrement nouvelle et nous pouvons en apprendre beaucoup sur les principes fondamentaux de l'informatique en jouant ainsi avec la matière à l'échelle nanométrique.

Jusqu'à présent, j'ai évité de faire trop souvent référence au célèbre discours de Feynman de 1959 « There's plenty of room at the bottom », non seulement parce qu'il est cité dans presque tous les articles sur les nanotechnologies, mais aussi parce qu'il s'avère qu'il a eu moins d'influence sur les pionniers des nanotechnologies qu'on ne l'avait supposé au départ. Bien que Feynman soit perçu comme ayant eu une influence considérable sur les origines et l'évolution de la science de l'infiniment petit, comme tant d'autres développements scientifiques, la vérité est plutôt « non linéaire » et alambiquée. Dans un article publié en 2009 dans *Chemistry World* pour célébrer le 50^e anniversaire de « There's plenty of room at the bottom », l'écrivain scientifique Philip Ball s'est penché sur l'héritage et l'influence de ce livre. Ball met en avant une analyse de Chris Toumey, anthropologue à l'université de Caroline du Sud [Columbia, SC] qui a révélé qu'au cours des deux décennies qui ont suivi la publication de la transcription de son exposé, la conférence légendaire de Feynman a fait l'objet d'un nombre total de sept citations, dont l'une était loin d'être flatteuse : « totalement vide, pour ce qui est du monde réel ».

Il est remarquable que les inventeurs du STM, qui ont fait plus que quiconque pour réaliser le rêve de Feynman d'une ingénierie atomiquement précise, n'étaient absolument pas conscients de l'existence de « ... la place au fond ». Néanmoins, et en grande partie grâce à toute cette publicité, le discours de Feynman a certainement été lu et relu par de nombreux membres de la génération actuelle de spécialistes des nanosciences. En ce sens, il continue d'avoir une influence majeure, en particulier ce passage :

« Mais je n'ai pas peur d'envisager la question finale de savoir si, en fin de compte – dans un avenir prometteur – nous pouvons arranger les atomes comme nous le voulons ; les atomes eux-mêmes et jusqu'en bas ! Que se passerait-il si nous pouvions disposer les atomes un par un comme nous le voulons (dans les limites du raisonnable, bien sûr ; vous ne pouvez pas les placer de manière à ce qu'ils soient chimiquement instables, par exemple) ? »

Feynman, qui est décédé en 1988, aurait été ravi de voir ces mots de son discours devenu iconique traduits en atomes lors d'une démonstration « tour de force » du codage atomique en 2016.

Sur la figure 17, chaque point sombre est un trou d'un seul atome dans un réseau de chlore sur une surface de cuivre. Les chercheurs qui ont encodé ce passage du discours de Feynman – à savoir Floris Kalff et ses collègues de l'Institut Kavli des nanosciences aux Pays-Bas – ont utilisé la pointe du STM pour réorganiser les vides selon un code ASCII binaire : chaque bit comprend un vide/trou (« 0 ») et un atome de Cl (« 1 »). Complétés par un certain nombre de modèles de marqueurs pour définir le début et la fin des lignes et pour identifier les blocs où les défauts empêchent la manipulation des atomes, les chercheurs ont pu construire des arrangements atomiques d'une complexité considérable. Le titre de

leur article, publié en 2016, en dit long : « Kilobyte rewritable atomic memory » [Une mémoire atomique réinscriptible longue d'un kilooctet].

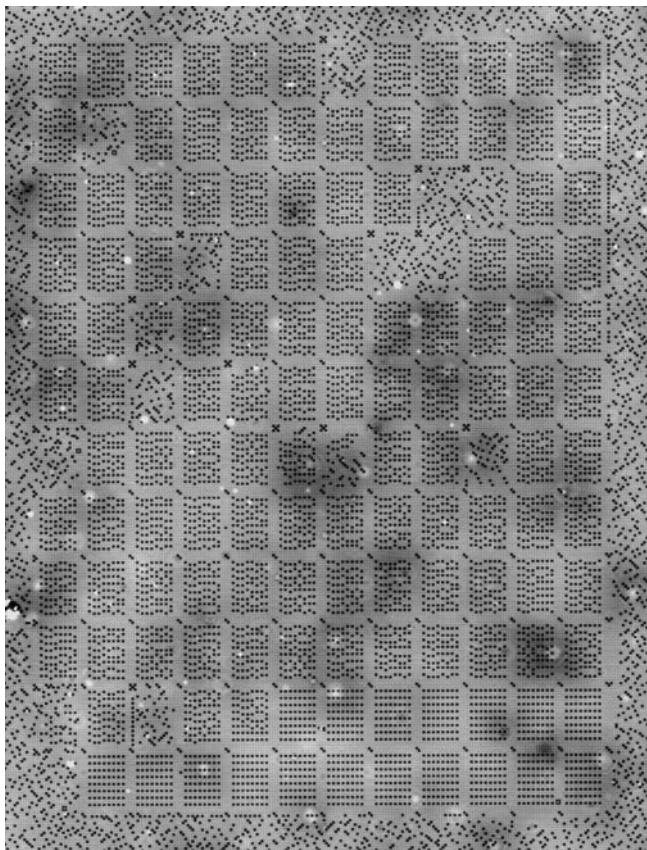


Fig. 17 ▶ « Il y a beaucoup de place au fond » : le célèbre discours de Feynman de 1959 encodé dans les espaces vides d'un seul atome dans un réseau de chlore.

Aussi impressionnant que soit le kilooctet atomique, il ne s'agit certainement pas de la plus haute densité de stockage de données possible. En 2012, deux anciens membres de l'équipe IBM Almaden d'Eigler, Hari Manoharan et Christopher Moon, ont dirigé une équipe de chercheurs à Stanford pour produire ce qui est actuellement l'écriture la plus petite du monde, comme le reconnaît le livre Guinness des records. Ils ont écrit non pas avec des atomes, mais en contrôlant la densité d'électrons sur une surface de manière à encoder l'information avec une précision subatomique, ce qui permet de stocker l'information au-delà de la limite d'un seul atome (voir figure 18). La manipulation des ondes électroniques formées à la surface d'un cristal de cuivre – exactement le même type d'ondes que celles qui donnent naissance au motif à l'intérieur du corral quantique circulaire – a permis de produire les lettres « SU »¹² par modulation de la densité électronique. Comme ces électrons libres peuvent avoir une longueur d'onde considérablement plus courte que l'espacement interatomique à la surface, ils peuvent encoder des informations dans une zone ou un volume plus petit. Il y a encore plus de place au fond que ne l'avait envisagé Feynman.

Bien qu'il s'agisse là d'exemples impressionnants du contrôle de la matière aux niveaux atomique, moléculaire et nanométrique, l'extension de ces approches à une technologie commerciale viable et évolutive se heurte à un certain nombre d'obstacles. Tout d'abord, l'ultravide et les températures cryogéniques (~4 K) ne sont pas les environnements les plus pratiques pour les dispositifs. Ces limitations sont exacerbées par le problème de la vitesse : bien que la cascade moléculaire soit un exemple extrême, *toutes les méthodes de sonde* à balayage souffrent d'un sérieux manque de bande passante. Comme nous l'avons vu, et jusqu'à ce que des MCP à pointes-sondes multiples

12. SU évidemment pour Stanford University, Californie.

capables d'une résolution atomique soient développés, la technique est intrinsèquement sérielle et, par conséquent, exceptionnellement lente. Mais à un niveau plus fondamental, un substrat métallique n'est pas du tout une bonne plateforme pour fabriquer des dispositifs à l'échelle atomique ou moléculaire. Si nous voulons faire accélérer le dispositif et le connecter au monde extérieur par des contacts électriques, le substrat métallique court-circuitera tout simplement le dispositif.

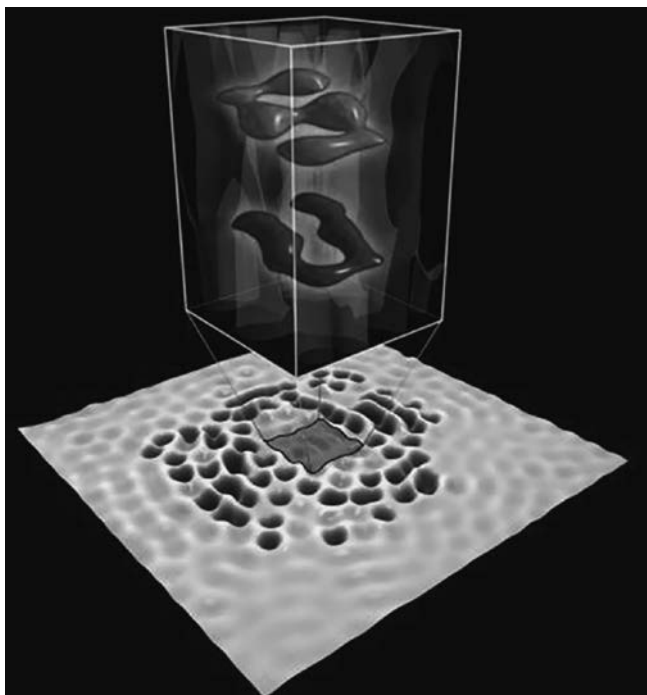


Fig. 18 ▶ Précision subatomique : la plus petite écriture du monde. Les lettres S et U ont été codées dans les variations de la densité d'électrons sur une surface de cuivre, avec une précision inférieure au diamètre des atomes qui composent cette surface.

C'est l'une des nombreuses raisons pour lesquelles les semi-conducteurs, et le silicium en particulier, ont été les matériaux de choix pour les dispositifs électroniques et informatiques à l'état solide, quelle que soit l'échelle. Nous avons déjà vu qu'il est possible de modeler une surface de silicium jusqu'au niveau de l'atome unique en désorbant des atomes d'hydrogène avec la pointe STM. Bien que l'utilisation du STM constitue encore un obstacle majeur à l'extension de ce processus de lithographie atomique pour produire des milliards de dispositifs sur une seule puce, la plateforme de silicium signifie que les dispositifs à un seul atome ne sont pas court-circuités par le substrat et qu'ils peuvent être intégrés à des circuits externes, non seulement dans le principe mais aussi en pratique. La limite ultime du traitement de l'information et de la logique au niveau de l'atome unique implique le contrôle non seulement de l'état de charge du silicium (voir figure 19), comme l'ont démontré Taleana Huff, Roshan Achal et leurs collègues du groupe de Bob Wolkow à l'université de l'Alberta [Edmonton, Canada], mais aussi, essentiellement, de ses propriétés magnétiques. Étant donné que le silicium n'est pas un matériau magnétique, cela peut sembler assez surprenant.

LE SPIN ET LA MUSIQUE MP3

Malgré son rôle central dans une grande partie de notre technologie, la charge n'est pas la seule propriété d'un électron que nous pouvons exploiter. Le magnétisme résulte d'une propriété très différente des électrons : leur spin. (Techniquement, il est plus juste de dire que c'est l'interaction entre la charge et le spin qui sous-tend le comportement magnétique. Mais pour des raisons d'espace, je vais devoir passer outre certains détails dans ce qui suit. Je recommande vivement l'ouvrage de Stephen Blundell, *Very*

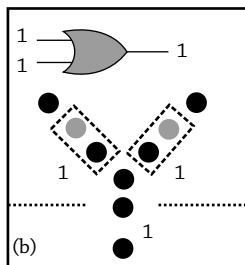
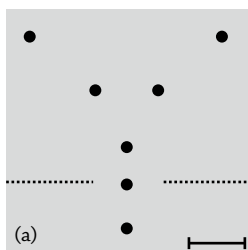


Fig. 19 ▶ Logique à liaison triangulaire. Porte logique OU fabriquée sur une surface de silicium à terminaison hydrogène en utilisant la pointe d'un STM pour enlever des atomes H individuels. Cela produit ce que l'on appelle une liaison pendante sur l'atome de silicium sous-jacent. L'état de charge de chaque liaison peut être contrôlé par des interactions avec les liaisons pendantes voisines, ce qui permet d'effectuer des opérations logiques au niveau de l'orbitale électronique.

Short Introduction to Magnetism, qui constitue une introduction plus détaillée sur le sujet fascinant du magnétisme.)

Qu'est-ce que le spin ? Il s'agit d'une question très profonde, aux multiples facettes et difficile, qui trouve sa réponse dans une combinaison de relativité et de mécanique quantique, reposant essentiellement sur le principe d'exclusion de Pauli. Le spin est une propriété mécanique quantique non seulement des électrons, mais aussi de toutes les particules subatomiques élémentaires connues (à l'exception notable du

boson de Higgs). La difficulté réside dans le fait que l'électron – et cela vaut pour toutes les autres particules dotées d'un spin – n'est pas simplement une version nanoscopique de la toupie que nous connaissons dans notre monde macroscopique de tous les jours. Les deux systèmes possèdent un moment angulaire et, en ce sens, l'électron tourne. Mais une différence essentielle entre la toupie et l'électron, autre que l'échelle, est que c'est seulement pour ce dernier que son moment angulaire intrinsèque est quantifié. Il ne peut prendre que deux valeurs – « dirigé vers le haut » ou « dirigé vers le bas » – et l'alignement des électrons d'un matériau dans l'une ou l'autre de ces directions définit son comportement magnétique. Imaginez l'électron comme un minuscule barreau aimanté dont le pôle nord peut être orienté vers le haut ou vers le bas.

On explique souvent aux étudiants en physique que le spin est un effet purement quantique qui n'a pas d'analogie classique et qu'il est préférable d'imaginer le spin comme une petite flèche, pointant vers le haut pour un « haut spin », et vers le bas pour un « bas spin ». En effet, la plupart des physiciens professionnels ont tendance à considérer le spin de cette manière. Mais ce recours à l'argument traditionnel « la mécanique quantique est tellement bizarre qu'elle ne peut pas être comprise dans le cadre de notre vision classique du monde » exagère grandement la situation en ce qui concerne le spin, et d'ailleurs de nombreuses autres variables de la mécanique quantique.

La physique classique est le cas limite de la physique quantique : lorsque les échelles de longueur augmentent ou que la longueur d'onde de de Broglie s'approche de zéro, le quantique évolue vers le classique. Il n'y a pas de transition nette et binaire. De même qu'il est pratiquement impossible de montrer un arc-en-ciel et d'identifier un point bien

défini à partir duquel, par exemple, le rouge devient orange, la physique quantique passe progressivement au comportement classique à mesure que la taille d'un système (et/ou son interaction avec son environnement) augmente. C'est le principe de correspondance de la mécanique quantique : le classique émerge du quantique. En outre, la mécanique quantique est une théorie pour laquelle les observables – des quantités mesurables expérimentalement – représentent une caractéristique déterminante du cadre. Il existe donc un lien intrinsèque entre les expériences que nous réalisons à l'échelle humaine et le monde (sub)nanoscopique de la mécanique quantique.

En ce qui concerne le spin, deux expériences réalisées il y a plus d'un siècle démontrent de manière convaincante ce lien entre l'échelle macroscopique et l'échelle nanométrique, ou, de manière équivalente, entre la physique classique et la physique quantique. Einstein et le physicien néerlandais Wander Johannes de Haas ont montré que la modification du moment magnétique d'un échantillon entraîne sa rotation. Le moment magnétique résulte du moment angulaire total des électrons, qui comprend à la fois leur spin intrinsèque et le moment résultant de l'orbite atomique dans laquelle ils se trouvent. Un changement dans le spin mécanique quantique se manifeste donc par un changement clairement observable dans la rotation d'un corps. Cela fonctionne-t-il en sens inverse ? Si nous faisons tourner un échantillon macroscopique, pouvons-nous modifier sa magnétisation ? Oui, c'est possible. Samuel Barnett a démontré que c'était le cas dès 1915, dans un article de la *Physical Review* au titre louablement concis : « Magnetization by rotation » (magnétisation par rotation).

Si j'ai fait ce petit détour par la physique du spin, c'est non seulement en raison de son rôle dans les nanotechnologies de

pointe (voir ci-dessous), mais aussi pour souligner une fois de plus qu'il ne faut pas considérer l'échelle nanométrique, y compris la physique quantique, comme un domaine étrange, en quelque sorte totalement orthogonal au monde quotidien qui nous est le plus familier. L'échelle nanoscopique est reliée à l'échelle macroscopique de diverses manières inattendues.

L'électronique repose sur le contrôle de la charge électronique ; le sous-domaine un peu plus jeune connu sous le nom de spintronique qu'elle a engendré se concentre, comme vous pouvez le deviner d'après le nom, sur l'exploitation du spin. La spintronique et les nanotechnologies sont intrinsèquement liées. Nous avons déjà vu que la miniaturisation des appareils a poussé la technologie du silicium à l'échelle nanométrique. De même, les dispositifs spintroniques nécessitent un contrôle et un traitement à l'échelle du nanomètre. L'une des grandes réussites commerciales de la spintronique au cours de la première décennie de ce siècle, à savoir le disque dur au cœur de l'iPod® d'Apple et d'autres lecteurs MP3, reposait sur des « sandwichs » de matériaux dont les couches n'avaient que quelques nanomètres d'épaisseur.

L'augmentation spectaculaire de la capacité de stockage qui a alimenté l'essor rapide des lecteurs MP3 – « 1 000 chansons dans votre poche », comme l'a dit Apple® à l'époque – était fondamentalement due à l'exploitation d'un effet lié au spin connu sous le nom de magnétorésistance géante (GMR). Découverte indépendamment, mais en parallèle, dans les années 1980 par des groupes de recherche dirigés par Albert Fert de l'université Paris-Sud, Orsay, et Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich (arrondissement de Düren, Rheinland, Allemagne), la GMR consiste à exploiter le spin pour contrôler le flux d'électrons à travers un dispositif. Les spins génèrent un champ magnétique et contrôlent la résistance au courant électrique ; un électron

« haut spin » peut passer plus facilement à travers un matériau ayant la même orientation de spin électronique que son homologue « bas spin ». Cela signifie que d'infimes changements dans le magnétisme peuvent donner lieu à de très grands changements dans la résistance électrique, d'où la « magnétorésistance géante ». Fert et Grünberg ont fabriqué des échantillons composés d'empilements de couches ultra-fines (de quelques nanomètres d'épaisseur) de matériaux alternativement ferromagnétiques et antiferromagnétiques (fer et chrome, pour être plus précis). Les matériaux ferromagnétiques vous sont très familiers – tous les aimants de réfrigérateur que vous avez rencontrés sont des ferromagnétiques : les spins des électrons s'alignent de sorte qu'il y a une magnétisation nette. Dans un antiferromagnétique, en revanche, les spins s'apparient de manière antiparallèle. En d'autres termes, chaque électron à haut spin a un partenaire à bas spin. Cela signifie que si le matériau présente toujours des propriétés magnétiques – parce que le spin des électrons joue un rôle central – il n'y a pas d'aimantation nette.

Les deux équipes de recherche dirigées respectivement par Fert et Grünberg ont été surprises de constater des changements beaucoup plus importants que prévu dans la résistance électrique des échantillons en réponse à des champs magnétiques relativement faibles : elles avaient découvert l'effet GMR, qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2007. Dans un exemple relativement rare de ce que l'on appelle le modèle linéaire d'innovation en action – où la recherche fondamentale, axée sur la curiosité et la recherche dite du « blue sky » [fondamentale], telle que celle menée par Fert et Grünberg, stimule l'innovation technologique – Stuart Parkin, scientifique d'IBM Almaden, a rapidement compris le potentiel de la GMR pour augmenter la capacité des disques durs. (La traduction des découvertes fondamentales

en produits commerciaux n'est presque jamais aussi linéaire et implique généralement une boucle de rétroaction complexe de recherche fondamentale et appliquée, d'ingénierie et de considérations économiques.) En 1991, Parkin et ses collègues ont déposé un brevet pour ce qu'ils ont appelé une « vanne de spin », un dispositif entièrement basé sur la GMR. C'est cette technologie qui est à l'origine de l'essor de l'iPod et des capacités de stockage de données mesurées en termes de gigaoctets (devenu aujourd'hui banal) plutôt qu'en mégaoctets. Les nanotechnologies sont au cœur de tout cela.

LA LIMITE DU SPIN UNIQUE

Les dispositifs GMR du type conçu et fabriqué par Fert, Grünberg, Parkin et leurs collègues (et de nombreux autres groupes depuis leurs travaux pionniers) impliquaient des couches magnétiques nanométriques qui, bien qu'étant ultrafines, comprenaient néanmoins une quantité énorme et indénombrable de spins, car la surface des dispositifs était relativement grande. Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises tout au long de ce livre, les nanosciences et les nanotechnologies s'intéressent souvent au contrôle de la matière dans ses limites les plus fondamentales. Jusqu'où pouvons-nous donc pousser le contrôle du spin ?

Étant donné que les microscopes à sonde à balayage peuvent détecter des atomes individuellement, peuvent-ils en faire autant s'agissant de spins individuels ? Est-il possible de sonder l'état du spin d'un atome particulier ? Pouvons-nous effectuer des opérations logiques et fabriquer des portes logiques sur la base du contrôle de spins individuels ? Il est remarquable que la réponse à chacune de ces questions soit un « oui » retentissant. Dès 1990, Roland Wiesendanger et son équipe de l'université de Hambourg en Allemagne ont démontré – dans une étude très influente – la résolution de

spin avec le STM. Ils ont exploité ce que l'on appelle l'effet tunnel polarisé en spin où, tout comme pour l'effet GMR, le flux d'électrons dépend de l'alignement (ou du désalignement) de leurs spins. Dans l'effet tunnel polarisé en spin, une pointe magnétique est utilisée pour imager un échantillon magnétique. Les électrons de l'échantillon dont l'état du spin correspond à celui de la pointe (c'est-à-dire « dirigée vers le haut » ou « dirigée vers le bas ») ont une probabilité plus élevée d'entrer dans le tunnel, et un courant tunnel plus élevé sera donc mesuré. Deux ans seulement après leurs premières expériences, Wiesendanger et ses collègues ont affiné leurs mesures au point d'atteindre une résolution de spin à la limite atomique, en détectant la différence d'état de spin entre différents ions Fe dans un échantillon d'oxyde de fer.

Depuis ces expériences pionnières, l'équipe de Hambourg a continué à faire progresser la résolution et le contrôle du spin. Mais ils ne sont pas les seuls à explorer les limites du contrôle du spin à l'échelle nanométrique et en dessous. Une fois de plus, IBM se révèle être un acteur clé. La technologie des vannes de spin est issue d'IBM Almaden, grâce aux efforts de Parkin et de son équipe, et il n'est donc pas surprenant que le laboratoire Almaden et ses anciens élèves aient eu un impact majeur dans ce domaine. C'est particulièrement vrai en ce qui concerne les travaux aux limites de l'atome unique et du spin unique, pour lesquels le groupe de recherche d'Andreas Heinrich au Centre for Quantum Nanoscience de Séoul en Corée du Sud, et ses collaborateurs (y compris, en particulier, Chris Lutz à IBM Almaden) ont repoussé les limites de manière spectaculaire. Ils utilisent une technique appelée résonance de spin électronique (ESR) qui, dans son mode de fonctionnement traditionnel, implique non seulement des mesures de systèmes comprenant des spins de l'ordre de 10^{10} , mais ce mode manque également

de résolution spatiale. Heinrich et son équipe ont radicalement redéfini l'ESR en la combinant avec la STM, ce qui permet d'effectuer des mesures de spin avec une résolution atomique. Comme nous l'avons vu tout au long de ce livre, le STM est à la fois un outil d'imagerie et de manipulation. (L'équipe de Heinrich – alors qu'il était à IBM Almaden – est à l'origine de la vidéo en stop-motion « Boy and His Atom » [Le garçon et son atome] dont il est question au chapitre 2.) Les spins peuvent donc être déplacés, avec une précision atomique ou (sub)moléculaire, pour étudier leur interaction. En outre, la pointe peut être utilisée pour ajuster le champ magnétique local appliqué à un système de spin (qu'il s'agisse d'un atome ou d'une molécule) (voir figure 20).

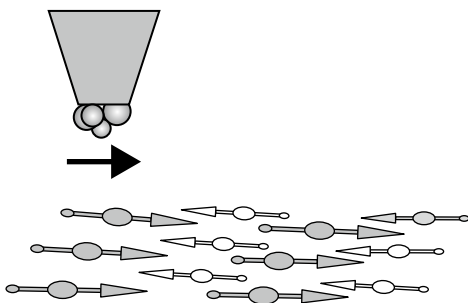


Fig. 20 ▸ Vue d'artiste de la manière dont un microscope à effet tunnel permet de visualiser l'orientation des spins sur une surface. La pointe a été fonctionnalisée à l'aide d'un atome, d'une molécule ou d'un groupe magnétique, de sorte qu'elle présente un état de spin bien défini qui interagit à son tour avec les spins des atomes de la surface.

LE CALCUL QUANTIQUE ET LES QUBITS

Le spin est à la base de nombreux modèles d'informatique quantique et, lors d'une expérience révolutionnaire en 2019, Lutz, Heinrich et leurs équipes ont démontré la

fabrication, l'imagerie et la manipulation de qubits à un seul atome. L'idée essentielle est que si, classiquement, un bit binaire – c'est-à-dire un système simple à deux états – peut être soit dans l'état « 0 », soit dans l'état « 1 », en mécanique quantique nous pouvons avoir une superposition ou, en langage plus simple, un mélange de ces deux états. Nous appelons ces deux états (en utilisant une notation du physicien Paul Dirac) $|0\rangle$ et $|1\rangle$ et nous pouvons, en principe, avoir n'importe quel mélange de ces deux états, tant que la somme des probabilités de mesurer les états est toujours égale à 1. Mathématiquement, notre état quantique global, que nous désignons traditionnellement par la lettre grecque ψ , peut être écrit comme suit :

$$|\psi\rangle = c_1|0\rangle + c_2|1\rangle$$

où c_1 et c_2 sont des coefficients qui nous indiquent dans quelle mesure les états de base $|0\rangle$ et $|1\rangle$ contribuent à l'état quantique global.

La superposition est trop souvent décrite comme un autre effet quantique bizarre sans équivalent dans le monde réel. C'est frustrant car, par exemple, chaque fois qu'une corde de guitare est pincée, c'est la superposition des différents modes de vibration de la corde, c'est-à-dire ses harmoniques, qui définit le son global. Ce phénomène ne se limite évidemment pas aux guitares, ni d'ailleurs à d'autres instruments de musique : il est à la base d'une grande partie de la science et de l'ingénierie dans le monde macroscopique et classique. À l'échelle nanométrique et quantique, la superposition implique également la sommation – c'est-à-dire le mélange – de différentes ondes.

L'équipe de Lutz, dirigée par Kai Yang, a utilisé le spin d'atomes de titane individuels adsorbés sur une surface soigneusement choisie comme la réalisation physique d'un qubit. En appliquant des ondes radio à haute fréquence (micro-ondes) à partir d'une pointe STM, ils ont pu contrôler la direction

générale du spin et « composer » l'état de superposition particulier dont ils avaient besoin. Ces qubits à atome unique sont également extrêmement sensibles à leur environnement, notamment à la présence d'atomes de titane voisins. Yang et ses collègues ont donc utilisé le STM pour positionner précisément les atomes, ce qui leur a permis d'établir des qubits intriqués : un système quantique dans lequel l'état d'un qubit dépend si entièrement de l'autre qu'ils sont inextricablement liés.

Il s'agit là d'une science passionnante et révolutionnaire, mais une fois de plus se pose la difficile question du choix du substrat et du traitement associé. Afin de découpler le plus possible les qubits de leur environnement, les atomes de titane sont adsorbés sur un substrat hautement spécifique : une fine couche d'oxyde de magnésium sur un échantillon d'argent. Cette plateforme n'est pas adaptée à une technologie évolutive (mais la motivation des élégantes expériences de Yang *et al.* n'était de toute façon pas un développement technologique de ce type).

L'équipe de Michelle Simmons, de l'université de Nouvelle-Galles du Sud (UNSW), à Canberra en Australie, et ses collaborateurs se sont plutôt concentrés sur la réalisation de qubits, et de l'architecture informatique quantique associée, dans le silicium. Dans un *tour de force (sic)* de mise en œuvre d'une série d'innovations en nanotechnologie au cours des 20 dernières années environ, Simmons, ses collègues et ses collaborateurs ont poussé la technique d'élimination de l'hydrogène jusqu'à ses limites (voir la figure 9 pour un exemple). Ils utilisent la désorption induite par une pointe STM d'un seul atome H pour produire un site réactif sur une surface de silicium par ailleurs terminée par de l'hydrogène, qui est ensuite exposée à un gaz de molécules contenant du phosphore. Ces molécules se fixent sur le site réactif et, avec un contrôle approprié des paramètres d'exposition, il

est possible d'introduire un seul atome de phosphore sur un site atomique spécifique prédéfini par l'élimination de l'hydrogène. Le silicium est ensuite déposé par-dessus pour « enterrer » l'atome de phosphore, de sorte qu'il soit incorporé dans le réseau cristallin.

Ces innovations, ainsi que le projet global d'ordinateur quantique de l'UNSW, ont pour motivation principale la fabrication d'une architecture QC connue sous le nom de modèle Kane. En bref, le modèle Kane implique le contrôle du couplage du spin nucléaire et du spin électronique pour les atomes de phosphore intégrés dans la matrice. Ceux-ci forment les qubits et, tout comme pour les atomes de titane exploités par l'équipe d'IBM Almaden, un contrôle minutieux de la séparation des atomes de phosphore individuels dans la matrice de silicium permettra de régler avec précision le degré de couplage et d'enchevêtrement.

Un ordinateur quantique à l'état solide basé sur le silicium est un objectif exceptionnellement difficile à atteindre. Néanmoins, une entreprise dérivée de l'initiative de l'UNSW, Silicon Quantum Computing, a pour objectif ultime à long terme de permettre « l'accès à des solutions d'informatique quantique utiles pour un large public d'utilisateurs et des utilisations multiples d'ici le milieu des années 2030 ». Si l'informatique quantique au silicium peut respecter ce calendrier, l'informatique quantique commerciale basée sur le silicium sera parmi nous bien plus tôt que ne l'ont même imaginé bon nombre de ses principaux partisans.

Ce chapitre a fait la part belle aux approches descendantes (*top-down*), à l'ingénierie précise et largement inorganique des nanotechnologies. Dans le prochain chapitre, nous rétablirons l'équilibre et verrons comment la Nature exploite le hasard à l'échelle nanométrique pour alimenter les machines moléculaires.

5

Les nanomachines

En fin d'après-midi, le 28 avril 2017, une équipe américano-autrichienne composée de spécialistes des nanosciences de l'université de Graz, en Autriche et de l'université Rice de Houston, au Texas, vient de remporter la première course mondiale de *NanoCar*, un Grand Prix à l'échelle nanométrique auquel ont participé six équipes internationales au total. Leur voiture nanoscopique (voir figure 21) a atteint une vitesse record de 100 nm/h en moyenne, mais a parfois atteint les vitesses vertigineuses de 300 nm/h. (Bien que cela soit impressionnant du point de vue du contrôle descendant des trajectoires moléculaires, il est peut-être utile de noter que si une voiture de Formule 1 roulait à cette vitesse-là, il lui faudrait environ 600 000 ans pour effectuer un seul tour de piste du Grand Prix !)

Chaque groupe de recherche concurrent avait conçu et synthétisé sa propre NanoCar à molécule unique, qui avait ensuite été conduite sur une piste de course – une surface métallique – à l'aide de la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM). Contrairement aux exemples de manipulation atomique et moléculaire que nous avons vus dans les chapitres précédents, pousser la molécule avec l'apex de la pointe du microscope à effet tunnel était strictement interdit

par les règles de la course. Au contraire, la molécule devait être propulsée sans contact mécanique direct – ou, pour être plus techniquement correct, sans contact chimio-mécanique.

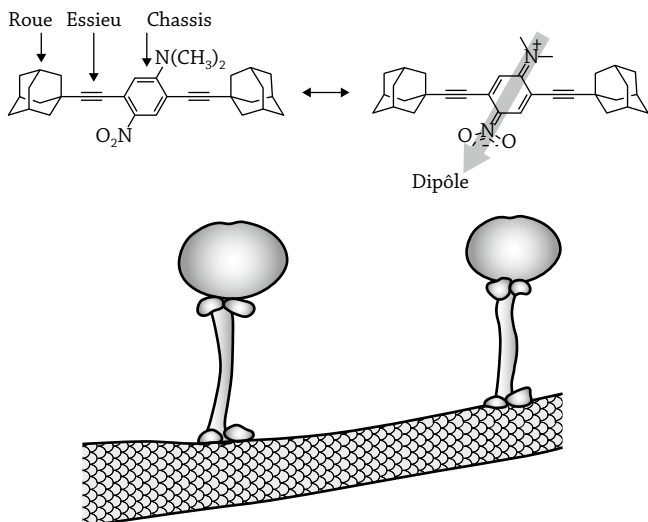


Fig. 21 ▶ En haut : structure chimique de Dipole Racer, le vainqueur de la première course de NanoCar. Les roues sont des molécules d’adamantane ($C_{10}H_{16}$). En bas : vue d’artiste de la kinésine, une protéine motrice.

Il existe deux sources principales de « carburant » pour la NanoCar, et qui peuvent en principe agir en tandem. Tout d’abord, l’injection d’électrons à partir de la pointe du STM pourrait être utilisée pour exciter la diffusion moléculaire par le biais d’un processus connu sous le nom d’effet tunnel inélastique. Il s’agit du même effet de tunnel mécanique quantique qui est au cœur du fonctionnement du STM, mais au lieu de creuser le tunnel sans perdre d’énergie, comme c’est le cas pour la grande majorité du courant de tunnel, les électrons excitent les vibrations moléculaires et perdent

donc de l'énergie ; c'est pourquoi le processus est qualifié d'inélastique. Alternativement, ou en parallèle, la voiture pourrait être entraînée par l'influence du champ électrique de la pointe du STM. En supposant que la molécule possède un grand moment dipolaire ou que sa charge électronique soit hautement polarisable, c'est-à-dire qu'elle puisse être facilement déformée par un champ électrique, elle réagira au champ électrique élevé dû à la pointe.

L'équipe américano-autrichienne a fait courir sa NanoCar jusqu'à la « base » (maison) en 1 h 33 min, devant de loin ses concurrents qui, dans de nombreux cas, ont abandonné bien avant d'atteindre la ligne d'arrivée. Son succès est dû à la fois à des principes de conception de NanoCar très intelligents et à des stratégies de synthèse associées qui ont pris en compte les interactions surface-molécule qui devaient être exploitées et surmontées, ainsi qu'à une nouvelle approche de la manipulation moléculaire pilotée par STM qui s'appuie uniquement sur des mesures du courant tunnel, évitant ainsi l'acquisition très chronophage d'images entre les événements de la manipulation.

Aussi impressionnante que soit la NanoCar gagnante, il n'en reste pas moins qu'elle est pilotée de manière entièrement descendante : des humains la guident presque à chaque étape du processus. Laisser à elle-même, la NanoCar se contenterait de se diffuser au hasard sur la surface, sans préférence pour une direction particulière. Pourtant, le monde naturel regorge de machines moléculaires qui parviennent à un mouvement unidirectionnel sans avoir besoin d'une intelligence extérieure pour les guider ; au moment où vous lisez ces lignes, chaque cellule de votre corps regorge de machines moléculaires à l'échelle nanométrique. La Nature a exploité les nanotechnologies presque dès l'apparition de la vie sur Terre pour remplir toute une série de fonctions

essentielles, et la sophistication, la complexité et l'élégance de ses nanomachines dépassent de loin tout ce que les scientifiques sont (actuellement) capables de créer.

LES NANOMACHINES DE LA NATURE

À côté de la NanoCar alimentée par STM illustrée sur la figure 21 se trouve un moteur biomoléculaire, de la famille des kinésines, qui laisse son homologue synthétique dans les starting-blocks à bien des égards. Complètement autonomes, unidirectionnelles, extrêmement rapides (atteignant couramment 2 000 nm par seconde) et remarquablement économes en énergie, les kinésines et d'autres protéines motrices similaires sont au cœur d'un large éventail de processus essentiels dans les cellules, notamment le mouvement, la division et le transport de structures subcellulaires telles que les vésicules, les organites et les neurotransmetteurs. (Il convient de noter qu'il n'existe pas qu'une seule forme de kinésine, mais au moins 45 types différents rien que chez l'homme.) Ces processus sous-tendent et dirigent à leur tour certains aspects fondamentaux de notre être. Il n'est pas exagéré de dire que sans les protéines motrices, nous serions immobiles : les protéines motrices sont au cœur de l'activité musculaire. En effet, sans les protéines motrices, nous ne serions pas là ; en l'absence de kinésine et de ses homologues, nos cellules ne se développeraieent pas et nous n'atteindrions même pas le stade embryonnaire du développement. Et lorsque les protéines motrices font défaut chez l'homme, les effets sur la santé sont graves : le cancer, des troubles neurodégénératifs et la polykystose rénale sont tous liés à des déficiences dans le comportement des moteurs biomoléculaires. Les protéines motrices sont donc en grande partie les moteurs de la vie.

La kinésine, dont l'unité motrice mesure environ 8 nm de diamètre, convertit l'énergie chimique en mouvement

mécanique (comme toutes les autres protéines motrices), en transportant sa cargaison moléculaire le long de pistes appelées microtubules. En tant que telle, la kinésine est peut-être mieux décrite comme un train à l'échelle nanométrique que comme une NanoCar, mais la comparaison s'arrête là. Il est étonnant de constater que la kinésine marche, plutôt qu'elle ne roule, sur les rails des microtubules. Alors que la protéine a été découverte en 1985 par Ron Vale (du Marine Biological Lab, Massachusetts à l'époque), Thomas Reese (université du Connecticut) et Michael Sheetz (Stanford), il a fallu presque 20 ans de plus pour déchiffrer la façon dont la kinésine marche le long de ses rails. En fait, il est plus juste de décrire le mouvement de la kinésine comme si elle boîtaît tout en avançant à une vitesse exceptionnellement rapide (par rapport à la NanoCar) de 2 000 nm/s, mais elle claudique tout de même.

Bien que les détails précis varient d'une famille de kinésine à l'autre, la structure globale comprend deux molécules de chaîne lourde qui forment une paire (un dimère moléculaire), qui à leur tour sont reliées à deux molécules de chaîne légère qui sont spécifiques pour des cargaisons différentes. Chaque chaîne lourde se compose d'une tête protéique globulaire – l'unité motrice – reliée à un « pédoncule » qui se termine par un groupe carboxyle, permettant la connexion d'une chaîne légère. Cette brève description ne rend pas justice à la complexité de la structure : il s'agit d'un exemple remarquablement impressionnant de bio-ingénierie naturelle, ascendante, à l'échelle nanométrique. Ce qui est le plus intéressant dans le contexte de ce livre, c'est l'unité motrice.

Alimentée par l'adénosine triphosphate (ATP), la conformation de l'unité motrice, c'est-à-dire la configuration de ses liaisons chimiques, est modifiée par la liaison de l'ATP et son hydrolyse ultérieure en adénosine diphosphate (ADP).

(Cette transformation de l'ATP en ADP n'est pas propre à la kinésine et à d'autres protéines motrices : c'est le mécanisme de conversion de l'énergie dans toutes les cellules vivantes.) C'est le changement de conformation de l'unité motrice qui entraîne en fin de compte le mouvement de l'ensemble du complexe de kinésine et de sa cargaison. Toutefois, contrairement à la NanoCar, il n'y a pas d'intervention d'une force extérieure pour pousser la kinésine dans une direction. Pourquoi et comment se déplace-t-elle dans une seule direction ?

Le mouvement aléatoire et stochastique est omniprésent dans la Nature. Les trajectoires des molécules d'air dans la pièce où vous vous trouvez sont « brouillées » des milliards de fois par seconde en raison de collisions intermoléculaires. Bien qu'il soit techniquement possible que toutes ces collisions produisent un mouvement corrélé des molécules de gaz de sorte qu'elles se déplacent toutes dans la même direction, il est extrêmement improbable que cela se produise – par un facteur bien plus important que le nombre total d'atomes dans l'univers observable. Pour faire écho à la description de la diffusion du parfum dans le chapitre précédent, l'état d'équilibre du système correspond aux molécules d'air qui suivent des trajectoires aléatoires. De même, dans la phase liquide (y compris, en particulier, l'environnement *in vivo* d'une cellule vivante), les molécules suivront des trajectoires aléatoires donnant lieu, par exemple, au mouvement brownien de particules/organismes plus grands constamment bousculés par le milieu environnant. La physique et la chimie de l'échelle nanométrique font que l'environnement à l'intérieur d'une cellule est collant, gluant et chaotique : collant en raison de l'omniprésence des forces de van der Waals et de dispersion donnant lieu à une attraction intermoléculaire ; gluant parce que la viscosité – une mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement – domine à des échelles

de longueur nanométrique ; et chaotique en raison du martèlement continu des molécules environnantes. Dans une description marquante de la vie à l'échelle nanométrique, le physicien R. Dean Astumian a noté que les machines moléculaires devaient savoir « nager dans la mélasse et marcher dans un ouragan ».

Comment la kinésine – ou tout autre moteur moléculaire – peut-elle donc marcher dans une seule direction ? Pourquoi les moteurs moléculaires ne suivent-ils pas une trajectoire aléatoire, comme les autres molécules, en raison de l'environnement tumultueux dans lequel ils doivent travailler ? La biophysique précise qui sous-tend la capacité de la kinésine à se déplacer dans une seule direction n'a pas encore été entièrement élucidée, mais une école de pensée se concentre sur un modèle important de mouvement dirigé dans un large éventail de processus biomoléculaires : le cliquet brownien. Il s'agit d'un mécanisme permettant de rectifier un mouvement aléatoire (brownien) de manière à produire un déplacement net ou une force dans une direction donnée. L'attraction intermoléculaire à courte portée est exploitée pour piéger un système – qu'il s'agisse d'une protéine motrice, d'une enzyme ou de n'importe quel autre composant biomoléculaire – après qu'une fluctuation aléatoire l'a poussé dans la bonne direction. George Oster, biologiste mathématicien américain, a décrit les cliquets browniens comme les moteurs de Darwin, avec la raison convaincante suivante :

« Dans un sens plus large, l'idée de générer de l'ordre en "sélectionnant" des variations aléatoires n'est pas nouvelle – c'est l'idée fondamentale de la théorie de la sélection naturelle de Darwin. Dans le contexte des protéines motrices, l'"ordre" créé est une force directionnelle et les agents de sélection sont des attractions intermoléculaires. »

La figure 22 illustre schématiquement le fonctionnement d'un potentiel de cliquet. Une collection de molécules est initialement piégée dans un puits de potentiel, dont la profondeur et la forme sont contrôlées par la structure et l'énergie de l'environnement biochimique. Lorsque le potentiel est désactivé, les molécules sont libres de diffuser loin de leur site d'origine. Toutefois, si le potentiel est réactivé dans un laps de temps suffisamment court pour que les molécules n'aient pas le temps de diffuser de manière appréciable, elles suivront le gradient de potentiel « vers le bas » et certaines se retrouveront piégées dans le puits de droite. Si ce processus est répété à l'infini, le résultat net est un mouvement des molécules vers la droite.

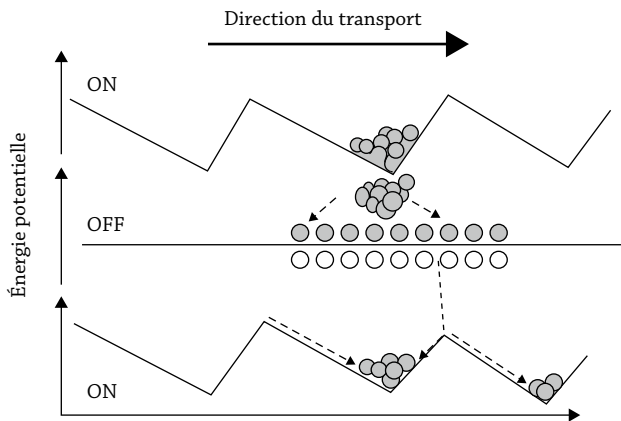


Fig. 22 ▶ Principe de fonctionnement de base d'un cliquet brownien. En activant et désactivant périodiquement le potentiel, il est possible de produire un mouvement directionnel. Les molécules se déplacent dans la direction du potentiel décroissant, tout comme une balle dévale une colline.

En ce qui concerne la kinésine, une machine moléculaire individuelle, le principe est globalement le même. Chaque unité motrice de la kinésine possède deux sites de liaison,

l'un pour les microtubules et l'autre pour l'ATP. En outre, lors d'une étape, l'une des têtes reste connectée au microtubule, tandis que l'autre se déplace ; à l'étape suivante, les rôles sont inversés, de sorte que le moteur avance par un mouvement d'une main après l'autre [*le hand over hand* des marins]. (C'est un peu comme si vous grimpez à une échelle avec vos seules mains – les deux mains ne peuvent pas se libérer en même temps, sinon vous dévissez.) Comme indiqué ci-dessus, la liaison de l'ATP déclenche un changement de conformation, qui libère à son tour l'unité motrice qui suit, laquelle bascule à son tour vers l'avant et utilise l'énergie thermique (mouvement brownien) pour explorer l'espace et trouver la configuration de liaison au microtubule la moins énergivore possible. Ensuite, le cycle recommence et l'unité motrice de queue se déplace vers l'avant pour l'étape suivante.

Il s'agit d'une stratégie exceptionnellement élégante : l'aléatoire et les fluctuations sont exploités pour produire un mouvement dirigé. Étant donné que l'évolution a affiné les moteurs moléculaires au cours des millénaires jusqu'à ce qu'ils soient exceptionnellement efficaces pour convertir l'énergie biochimique en énergie mécanique, les nanotechnologues se sont rendu compte que « partir de zéro » dans la conception de nanomachines pour transporter des cargaisons moléculaires reviendrait à réinventer la roue. Des efforts considérables ont donc été déployés pour s'inspirer de la Nature afin d'intégrer la machinerie moléculaire dans des nanosystèmes artificiels.

LES NANOTECHNOLOGIES BIOMIMÉTIQUES ET BIOKLEPTIQUES

À ma connaissance, le terme « biokleptique » a été imaginé par le physicien (et spécialiste des nanosciences) Richard Jones, de l'université de Manchester. Jones établit une

distinction entre les nanotechnologies biomimétiques et biokleptiques ; les premières s'inspirent des principes de conception de la Nature à l'échelle nanométrique, tandis que les secondes s'inspirent ouvertement du monde naturel – les moteurs moléculaires (ou leurs composants) sont importés intégralement dans un nanosystème synthétique ou artificiel. En ce qui concerne la machinerie moléculaire, les nanotechnologues sont à la fois des imitateurs et des voleurs.

Des moteurs biomoléculaires tels que la kinésine, la dynéine (une protéine motrice qui se déplace le long des microtubules dans la direction opposée à la kinésine) et la myosine (qui entraîne la contraction musculaire) ont été intégrés à une variété d'actionneurs et de capteurs artificiels. La fusion des biotechnologies naturelles et artificielles est un immense défi, bien que des progrès impressionnants aient été réalisés dans la fabrication, par exemple, de cils artificiels. Composés d'un réseau de microtubules, les cils jouent un rôle essentiel dans la physiologie humaine et sont présents dans les poumons, les voies respiratoires, l'oreille moyenne, les reins, les yeux et les spermatozoïdes (dont le flagelle est un cil modifié). Motiles, c'est-à-dire en mouvement, les cils ondulent (ou « battent ») de manière rythmique et, dans le contexte de notre système respiratoire, sont responsables de l'élimination du mucus et des impuretés dans les voies respiratoires. L'exploitation des principes biologiques qui sous-tendent le comportement des cils n'est pas seulement importante d'un point de vue biomédical. Ce type de biomimétisme permet également de concevoir ce que l'on appelle désormais la matière active : un système ou un matériau comprenant un grand nombre d'agents actifs, fonctionnant hors de l'équilibre thermique de manière à exercer des forces mécaniques.

En 2018, une équipe de chercheurs de l'université d'Hokkaido et de l'Institut de technologie de Tokyo, dirigée

par Akira Kakugo, a fabriqué des cils artificiels en fixant des unités de microtubules-kinésine à des billes de polystyrène, le tout contenu dans une cuve à circulation [de type *lab-on-chip*] à travers laquelle ils pouvaient faire circuler différents produits chimiques. Lorsque la kinésine est exposée à une solution d'ATP, les cils artificiels présentent un mouvement de battement dont la fréquence peut être réglée en modifiant l'un des paramètres expérimentaux, notamment la densité de kinésine le long des tubules et leur longueur. Bien que la « bionanotechnologie » n'ait pas encore progressé au point que ce type d'architecture puisse être exploité dans des applications biomédicales telles que les prothèses, les bases sont certainement en train d'être jetées.

Les machines « bionanotechnologiques » peuvent également être utilisées pour des applications de détection. Bien que la biodétection de pointe soit fortement axée sur ce que l'on appelle la technologie microfluidique et nanofluidique – où de très petits volumes de la ou des substances à analyser sont injectés dans des réseaux de capillaires ou de pores nanoscopiques –, une autre approche consiste à introduire des nanocapteurs intelligents dans l'échantillon. Une collection de ces capteurs est connue sous le nom de « poussière intelligente » et est aussi proche que les nanotechnologies l'ont été de cet élément de base de la science-fiction nanotechnologique : le nanobot.

Intelligent, autonome et effectivement sensible, le nanobot de la science-fiction tend à être envisagé comme le *Nautilus* (du roman *Vingt mille lieues sous les mers* de Jules Verne) en plus petit : un sous-marin nanoscopique qui se propulse dans notre système sanguin, « zappant » tout ce qu'il trouve d'anormal. Cependant, la Nature n'a rien produit qui ressemble vraiment à un sous-marin à échelle réduite, c'est-à-dire à une miniaturisation de la technologie macroscopique,

parce que les principes physiques, chimiques et d'ingénierie requis pour un mouvement efficace à l'échelle nano (et/ou micro) sont très différents de ceux qui sont en jeu dans notre monde de tous les jours. Les nanomachines doivent en effet « nager dans la mélasse et marcher dans un ouragan », et cet environnement signifie que la simple réduction d'échelle des principes d'ingénierie traditionnels ne sera pas efficace. Néanmoins, il est certainement possible d'extraire et d'exploiter des dispositifs biomoléculaires dans des nanosystèmes artificiels inorganiques afin de développer des versions à échelle réduite de la technologie macroscopique. Dès 2000, une équipe de chercheurs de Cornell a fabriqué un dispositif nanomécanique hybride alimenté par un moteur biomoléculaire (une enzyme connue sous le nom de F1-ATPase) qui entraîne une hélice à l'échelle nanométrique.

Si les nanorobots de science-fiction, tels que les *nanogènes* de Dr Who, les *nanites* de Star Trek, l'essaim terrifiant des *Prey* (*Les Proies*) de Michael Crichton ou encore la « grey goo » inspirée des écrits d'Eric K. Drexler, resteront encore longtemps fictifs, des agents autonomes à l'échelle nanométrique sont néanmoins en cours de développement par plusieurs groupes de recherche. En 2019, Thorsten Fischer, Ashutosh Agarwal et Henry Hess de l'université de Floride ont mis au point un biocapteur de poussière intelligent qui exploite la kinésine afin de faire voyager les microtubules exposés à un analyte cible entre différents endroits. Cela a permis le marquage (avec des molécules fluorescentes qui agissent comme des marqueurs) et la détection comme des processus séparés dans l'espace. Bien qu'il n'en soit qu'à ses débuts, ce type de technologie intègre la biomachinerie à l'échelle microscopique et nanoscopique à l'ingénierie artificielle et inorganique et jouera très probablement un rôle déterminant dans la maturation de la nanotechnologie au XXI^e siècle.

LA CONCEPTION ET LA FABRICATION DE NANOMACHINES ARTIFICIELLES : UNE TOPOLOGIE CHIMIQUE

Jusqu'à présent, les exemples de biomachines que j'ai choisis ont été orientés vers le côté biokleptique de l'espace d'ingénierie. Parallèlement toutefois, des progrès impressionnants ont été accomplis dans la réalisation et la mise en œuvre de nanomachines artificielles, à la fois alimentées par des sources externes (comme la NanoCar) et dotées d'une conduite autonome. En particulier, le prix Nobel de chimie a été décerné en 2016 à Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddard et Bernard (Ben) L. Feringa pour leurs travaux pionniers sur la conception, la synthèse et le développement de machines moléculaires. Comme le décrit l'Académie royale des sciences de Suède dans le contexte scientifique de la remise du Prix de chimie 2016, deux avancées majeures et étroitement liées ont sous-tendu la réalisation et le développement de machines moléculaires artificielles : la topologie chimique et l'exploitation des liaisons isomérisables.

La topologie, c'est-à-dire l'étude des objets étirés, tordus, bosselés, froissés et/ou noués, joue un rôle exceptionnellement important en biochimie et a inspiré les travaux de Sauvage, Stoddard, Feringa et leurs équipes de recherche respectives. Les nœuds sont omniprésents dans les systèmes biologiques. La figure 23 montre un exemple de structure d'ADN nouée qui a été créée par ce que l'on appelle les « topoisomérases », des enzymes qui ont été décrites comme les magiciens du monde biomoléculaire parce qu'elles permettent aux brins et aux doubles hélices d'ADN de passer les uns à travers les autres en rompant et en rétablissant les liaisons, ou de faire et de défaire les nœuds le long des chaînes. (On pense que le dysfonctionnement des topoisomérases contribue à diverses formes de cancer.)

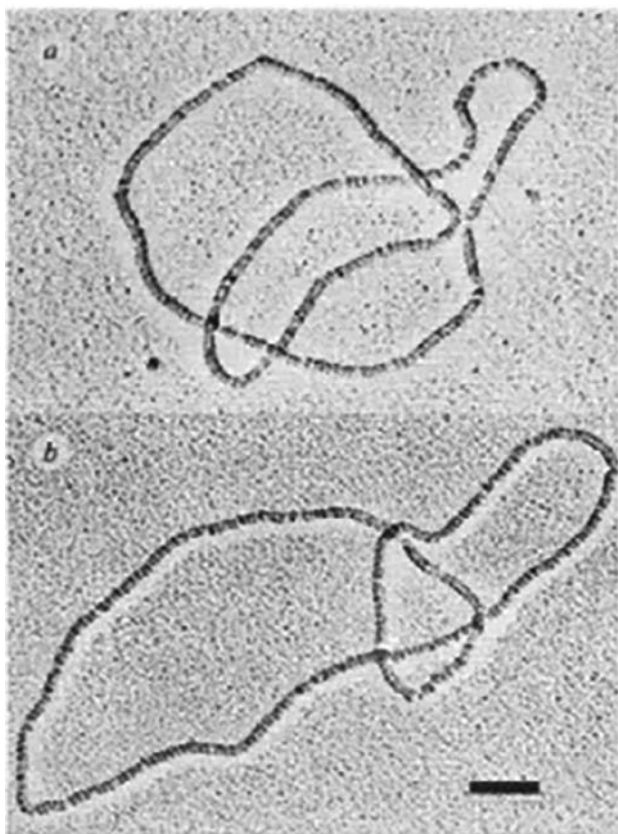


Fig. 23 ▶ Un nœud d'ADN.

Sauvaage et Stoddard ont réalisé que la topologie chimique pouvait être exploitée dans la génération de systèmes moléculaires avec des composants imbriqués les uns dans les autres, dont les positions relatives sont contrôlées par des stimuli photochimiques, électrochimiques et/ou

mécanochimiques. Ces systèmes auraient tous les ingrédients requis pour des machines à l'échelle nanométrique, imitant l'action non seulement des nanomoteurs naturels tels que la kinésine, mais aussi d'une gamme beaucoup plus large de machines biomoléculaires. En 1983, Sauvage et ses collègues du CNRS et de l'université Louis Pasteur de Strasbourg ont mis au point une nouvelle technique qui a permis une synthèse beaucoup plus simple de deux classes moléculaires clés impliquant des unités imbriquées, mais mobiles, les caténanes et les rotaxanes.

Comme le montre la figure 24, les caténanes comprennent deux anneaux imbriqués, tandis que les rotaxanes sont, par essence, une unité moléculaire roue-essieu où la roue est piégée sur l'essieu par deux grands bouchons à chaque extrémité. Outre sa capacité à tourner, la roue – ou, pour utiliser le terme chimique correct, le macrocycle – peut se déplacer d'avant en arrière le long de l'axe.

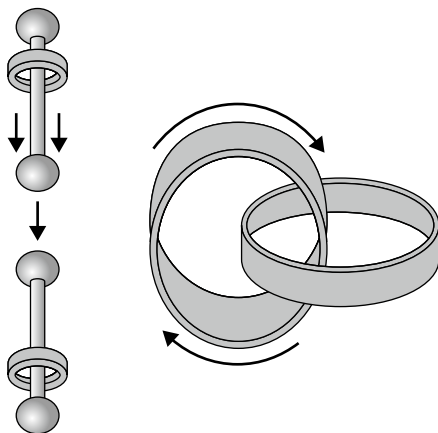


Fig. 24 ▶ Illustrations schématiques des classes moléculaires appelées rotaxanes (à gauche) et caténanes (à droite).

La nouvelle technique de Sauvage et de ses collègues a permis de synthétiser non seulement des caténanes et des rotaxanes, mais aussi un large éventail de systèmes moléculaires topologiquement complexes impliquant des nœuds, des liens et des serrures. Tout au long des années 1990, Stoddard, Sauvage et leurs collègues ont réalisé une série d'avancées pionnières dans le contrôle de la translation et de la rotation des sous-unités moléculaires dans les systèmes de caténanes et de rotaxanes, couvrant l'actionnement photochimique, électrochimique et thermique. Au début du millénaire, l'équipe de Sauvage a synthétisé une structure de rotaxane capable d'expansion et de contraction – un équivalent synthétique des moteurs biomoléculaires qui soutiennent le mouvement musculaire. En 2004, Stoddard *et al.* ont synthétisé une structure de rotaxane capable de plier un cantilever d'or nanoscopique en utilisant une approche similaire de « muscle moléculaire ».

Le troisième lauréat du prix Nobel de chimie en 2016, Ben Feringa, a poursuivi une stratégie assez différente, mais non moins pionnière et innovante, dans le développement de la machinerie moléculaire. En 1999, l'équipe de Feringa à l'université de Groningue aux Pays-Bas, en collaboration avec des chercheurs de l'université de Tohoku, Japon, a fabriqué le premier moteur moléculaire synthétique capable d'un mouvement unidirectionnel en utilisant une approche ingénieuse et élégante connue sous le nom « d'isomérisation des liaisons ». Ils ont obtenu un mouvement unidirectionnel en reconfigurant les liaisons chimiques d'une molécule, étape par étape, de manière à ce que le moteur ne puisse tourner que dans un sens. Au cours des années qui se sont écoulées depuis la synthèse de ce premier moteur, Feringa, ses collègues et ses collaborateurs ont considérablement amélioré la conception, au point qu'une fréquence de rotation de 12 MHz a été démontrée en 2014.

Les progrès en matière de machinerie moléculaire ne se sont pas limités aux lauréats du prix Nobel et à leurs équipes. Le groupe de recherche de David Leigh à l'université de Manchester (et, auparavant, d'Édimbourg), par exemple, a non seulement joué un rôle central dans le développement de nouvelles stratégies pour les machines moléculaires, mais aussi, comme dans le cas des travaux de Winfree, Rothermund, Seeman *et al.* sur la nanotechnologie de l'ADN, a exploré les liens profonds entre l'information, l'énergie, l'entropie et les modèles à l'échelle nanométrique. Une fois de plus, la topologie moléculaire – nœuds, chaînes et liens – a été une source d'inspiration durable pour les travaux du groupe Leigh. Comme l'a déclaré Leigh lui-même dans une interview accordée à *Chemistry & Engineering News* en 2020, « le nouage et le tissage ont toujours été une source d'inspiration pour le groupe Leigh » :

« Les nœuds et le tissage ont toujours eu un impact technologique important pour l'homme », explique Leigh, qui note que l'invention des nœuds et des tissages a permis à l'homme de créer des armes, des outils, des filets et des tissus. « Qui peut dire qu'il n'en sera pas de même pour les structures moléculaires ? »

L'équipe de Leigh (avec des collaborateurs de l'université de Manchester) détient le record mondial Guinness du tissu le plus fin jamais tissé. Ils ont tissé chimiquement des fils moléculaires en couches bidimensionnelles pour former une fibre nanostructurée dont le nombre de fils – c'est-à-dire le nombre de brins par pouce – était de l'ordre de 50 millions, alors que le nombre de fils est d'environ 1 500 pour le fin lin égyptien. Pour ceux qui préfèrent les unités SI, cela équivaut à des fils de 4 nm de diamètre.

Au cours d'une série d'avancées réalisées depuis une vingtaine d'années, Leigh et ses collègues ont mis au point une

gamme impressionnante de machines moléculaires, notamment des nanomoteurs, des marcheurs, des cliquets d'information – des machines moléculaires légères qui transfèrent de l'information plutôt que de la matière – et, plus récemment, un robot moléculaire programmable. Un nanobot, en d'autres termes. De nombreuses visions dystopiques de notre avenir basé sur les nanotechnologies – notamment le film *Prey* de Michael Crichton, auquel j'ai fait référence précédemment – se concentrent sur un scénario dans lequel des nanobots programmables et, à terme, sensibles se déchaînent. Devrions-nous en avoir peur ?

6

Les nanobots sont-ils bientôt à nos portes ?

La commande fuse « Thé. Earl Grey. Chaud ». Et, comme par magie, la boisson préférée du capitaine Picard apparaît dans un réplicateur situé dans sa chambre sur le vaisseau Starship Enterprise. L'auteur Arthur C. Clarke a affirmé que toute technologie suffisamment avancée est indiscernable de la magie. La technologie du réplicateur de la saga de *Star Trek* semble certainement magique aux yeux du XXI^e siècle : un appareil compact qui peut faire apparaître pratiquement n'importe quel matériau ou objet – y compris de la nourriture, des boissons, de l'air à respirer, des vêtements et des médicaments – en l'assemblant à partir de ses composants bruts. Dans *Star Trek*, cette matière première est de l'énergie pure et la manière dont le processus de conversion énergie-matière se déroule dans un appareil de bureau n'est pas du tout claire ; après tout, il s'agit de science-fiction.

Mais que se passerait-il si nous pouvions déconstruire la matière en ses atomes ou molécules constitutifs, puis la reconstruire sous une forme complètement différente et selon un schéma prédéfini ? Cela semble désespérément optimiste dans le contexte de la technologie des réplicateurs. Et

pourtant, les chimistes font cela tout le temps. Les diverses nanostructures synthétiques que nous avons rencontrées tout au long de ce texte, de NanoKid aux moteurs moléculaires, sont après tout le résultat de ce type de manipulation de la matière : des ingrédients chimiques bruts sont décomposés par le biais de réactions chimiques et leurs atomes constitutifs sont redispesés pour former une nouvelle structure. Ce n'est rien d'autre que de la chimie traditionnelle et nous la pratiquons depuis, sans doute, la découverte du feu dans notre préhistoire d'humains.

Nous disposons donc déjà de la technologie chimique nécessaire pour réarranger les éléments atomiques et moléculaires de la matière en d'autres formes précisément définies. Qu'est-ce qui rend le répliqueur si « magique » dans notre perspective du XXI^e siècle ? Tout d'abord, il s'agit de faire surgir de la matière à partir de rien – ou toute autre forme nébuleuse d'« énergie » invoquée dans l'univers de *Star Trek*. Mais c'est aussi l'aspect « à la demande » de la technologie qui nous paraît si étrange. Nous sommes habitués à poser une question à Siri¹³ et à obtenir une réponse quasi instantanée – parfois une mauvaise réponse, il est vrai, mais au moins elle essaie toujours. Le répliqueur ne nous donne pas d'informations, comme le fait Siri, mais de la matière à la demande, configurée exactement comme nous le souhaitons.

Les répliqueurs ont été comparés par certains à un autre type de technologie futuriste connue sous le nom d'assembleur universel ou d'assembleur moléculaire. Ce concept découle à son tour de la vision largement critiquée des nanotechnologies présentée pour la première fois par K. Eric Drexler dans les années 1980 et décrite en détail dans ses

13. Siri est une intelligence artificielle, vocale, et un assistant virtuel, développée par Apple®, comme Cortina pour Microsoft.

livres *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, *Nanosystems* et *Radical Abundance*. Drexler envisage une utopie future fondée sur les nanotechnologies, dans laquelle la fabrication de précision atomique (APM) effectuée par des assembleurs moléculaires « sera capable de fabriquer pratiquement n'importe quoi à partir de matériaux courants sans main-d'œuvre, remplaçant les usines fumantes par des systèmes aussi propres que les forêts ».

Quel monde merveilleux ce serait ! La version de Drexler de la nanotechnologie est une vision inspirante et encourageante de ce qui pourrait être possible si nous pouvions fabriquer des produits avec une précision atomique. Et ce qui est remarquable, c'est que le cœur de la vision de Drexler, à savoir la chimie contrôlée par ordinateur avec une précision non seulement à l'échelle de l'atome, mais aussi à celle de la liaison chimique, est aujourd'hui mis en œuvre dans un nombre considérable de laboratoires de recherche en nanosciences à travers le monde (comme nous l'avons vu tout au long des chapitres précédents). J'hésite encore à qualifier de « routinière » la manipulation de la matière liaison par liaison, mais il s'agit certainement d'une technique bien établie pour de nombreux groupes de recherche avec le MCP.

D'intenses débats ont traversé la communauté des nanosciences tout au long des années 1990 et 2000 concernant la probabilité que les assembleurs universels deviennent une réalité, et les aptitudes ultimes, le potentiel et les dangers de la capacité des nanotechnologies à assembler la matière, élément atomique par élément atomique. Les échos de ces débats se font encore clairement entendre aujourd'hui, notamment en ce qui concerne les interfaces homme-machine développées par la société Neuralink® d'Elon Musk.

Bien qu'il ait prédit que les réactions chimiques pourraient être effectuées avec une précision atomique sous le contrôle

d'un ordinateur – et ce, plusieurs années avant l'invention du premier microscope à balayage au début des années 1980 – Eric Drexler a été largement critiqué voire vilipendé non seulement par les spécialistes des nanosciences, mais aussi par l'ensemble de la communauté scientifique. Pour comprendre pourquoi Drexler s'est attiré ainsi autant d'opprobre, il faut d'abord examiner son idée d'assembleur universel et le concept de mécanosynthèse qui lui est associé. Comme pour le répliqueur de *Star Trek*, ces concepts restent fermement ancrés dans le domaine de la science-fiction, mais les principes de fonctionnement sont, au moins, un peu mieux définis : au lieu d'une nébuleuse conversion énergie-matière, la nanotechnologie « drexlarienne » implique la conversion d'une forme de matière en une autre.

Cela ressemble beaucoup à l'alchimie du XXI^e siècle, mais la manipulation de la matière s'effectue au niveau des liaisons chimiques, et non des noyaux atomiques. Nous ne transmutons pas un élément en un autre ; il n'y a pas de conversion de métaux « de base » en or. Au lieu de cela, un assembleur universel du futur décomposerait la matière et la reconstruirait dans le nouvel arrangement dont nous avons besoin par une manipulation chimio-mécanique des atomes et des molécules : les liaisons chimiques seraient formées en forçant littéralement les atomes à s'assembler au bon endroit pour former le produit désiré, qu'il s'agisse d'une tasse de thé Earl Grey chaude, d'une nouvelle paire de chaussettes ou d'un ordinateur quantique à l'état solide. Drexler a appelé ce processus mécano-synthèse, chimie en phase machine ou fabrication moléculaire. Si ce type de technologie pouvait être réalisé, il représenterait la forme ultime de la nanotechnologie.

La nanotechnologie en phase machine de Drexler est, par essence, une ingénierie du monde réel écrite en

petit. Très petit. Les matières premières – des molécules simples comme, par exemple, l'éthyne (C_2H_2) et le méthane (CH_4) – sont introduites dans une usine de fabrication qui, contrairement à son homologue caverneux de la révolution industrielle, n'occupe pas plus d'espace dans la cuisine qu'un four à micro-ondes moderne. Bien avant la mise au point de l'impression 3D, Drexler a envisagé une technologie de manipulation de la matière qui serait, en fait, une impression 3D avec des atomes. Dans ce type de nano-usine, les molécules sont liées entre elles pour former des nanoparticules, qui sont à leur tour reliées pour former des microparticules, et elles sont à leur tour reliées pour créer des structures à des échelles de longueur submillimétriques, puis beaucoup plus grandes ; une hiérarchie de blocs Lego®, en d'autres termes, pour finalement construire des structures macroscopiques de tous les jours comme des ordinateurs, des voitures et des maisons.

La figure 25 montre deux images d'une animation réalisée par une société appelée NanoRex® en 2005 pour illustrer l'architecture d'une nano-usine et expliquer le fonctionnement de la mécanosynthèse. De petites molécules simples (C_2H_2 en l'occurrence) sont introduites dans l'usine, décomposées et acheminées le long d'une série de roues, de grues et de tapis roulants d'une précision atomique. Les molécules et les atomes sont transférés et liés, construisant une structure de plus en plus complexe jusqu'à ce que, à la fin du processus, un ordinateur portable sorte de l'usine. Il ne s'agit pas d'un ordinateur portable ordinaire, bien sûr, mais d'un appareil qui a été fabriqué avec la précision d'un seul atome et qui ne présente donc pas les défauts associés à l'approche descendante du traitement des matériaux et de la fabrication des semi-conducteurs que nous avons abordés dans le chapitre 3.

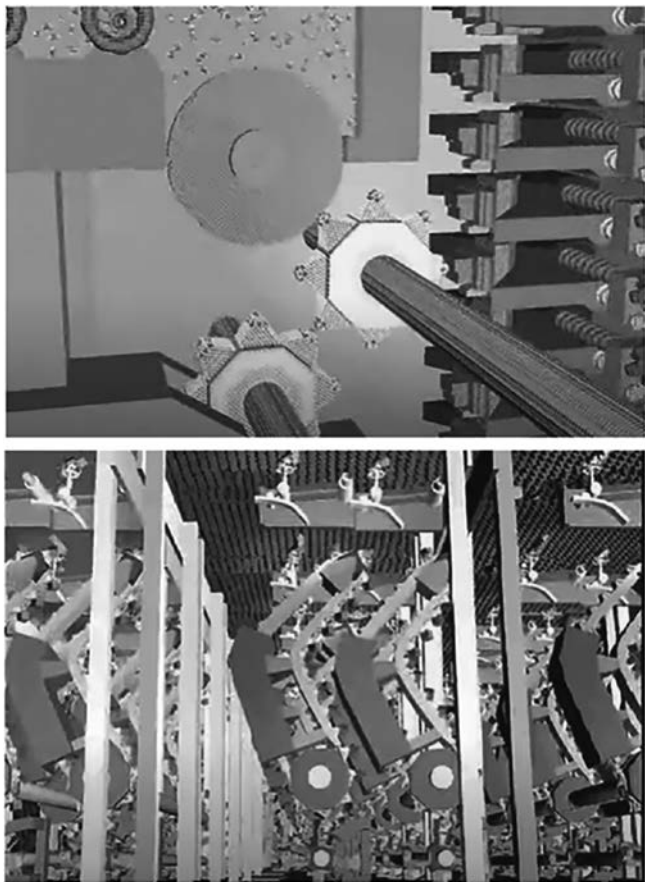


Fig. 25 ▶ Deux images d'une animation du concept de nano-usine/assembleur moléculaire proposé par K. Eric Drexler.

Certes, comme le répliqueur de *Star Trek*, la nano-usine décrite ci-dessus relève de la science-fiction. Mais la question clé est la suivante : qu'est-ce qui « cloche » avec le concept

de fabrication moléculaire ? Enfreint-il les lois fondamentales de la physique ou de la chimie ? Est-il en violation de la deuxième loi de la thermodynamique ? La conservation de l'énergie est-elle violée ? Étant donné que la chimie nous permet déjà de décomposer la matière et de mélanger des ingrédients chimiques pour former de nouveaux composés, comment se fait-il que l'extrapolation par Drexler de cette capacité à une « phase machine » pilotée par ordinateur ait suscité un tel tollé ? Drexler a été dénoncé comme un farfelu qui délire ; son concept de fabrication moléculaire a été rejeté comme fondamentalement impossible. Le regretté Richard Smalley, lauréat du prix Nobel (pour son rôle dans la découverte du buckminsterfullerène) et formidable (nano) chimiste, n'est autre qu'une sommité de la communauté des nanosciences, et a rejeté les idées de Drexler comme étant totalement irréalisables et désespérément naïves :

« De même qu'il est impossible de faire tomber amoureux un garçon et une fille simplement en les poussant l'un vers l'autre, il est impossible de faire en sorte qu'une chimie précise se produise comme souhaitée entre deux objets moléculaires par un simple mouvement mécanique le long de quelques degrés de liberté dans le cadre de référence fixé par l'assembleur. La chimie, comme l'amour, est plus subtile que cela. »

Pire encore, Smalley a dépeint Drexler comme un croquemitaine de la nanotechnologie, dont les idées sur les assembleurs universels et les nanorobots autorépliqueurs n'étaient pas seulement déplacées, mais aussi alarmantes et monstrueuses.

Bien que Drexler n'ait pas aidé sa cause en faisant des prédictions follement optimistes sur le calendrier de développement de la capacité de fabrication moléculaire qu'il envisageait – suggérant qu'elle viendrait « dans une à trois

décennies » en 2001 – une grande partie des critiques ciblées par Smalley (et beaucoup d'autres) étaient injustes et déformaient les arguments qui sous-tendent la mécanosynthèse et la fabrication moléculaire.

Cela ne veut pas dire que la vision drexliérienne de la nanotechnologie, telle qu'elle est décrite dans *Nanosystems*, ne fait pas l'objet de critiques soutenues. Loin de là. La hiérarchie de l'assemblage automatisé – du (sub)nanoscopique au macroscopique – soulève de nombreux problèmes non résolus, que résume peut-être le mieux l'affirmation lapidaire du physicien Wolfgang Pauli : « Dieu a fait les solides, mais les surfaces sont l'œuvre du diable. » La physique et la chimie diaboliques des surfaces jouent un rôle central dans toutes les formes de nanotechnologie et de nanoscience, et pas seulement dans la technologie futuriste de fabrication moléculaire de Drexler. En effet, à mesure que nous passons de morceaux de matière que nous pouvons tenir dans nos mains aux plus minuscules nanoclusters composés d'un nombre dénombrable d'atomes, le rapport surface/volume augmente considérablement. À bien des égards, la science des surfaces et la nanoscience sont effectivement synonymes ; en effet, avec l'essor des nanotechnologies dans les années 1990, de nombreux spécialistes des sciences des surfaces se sont rebaptisés « nanoscientifiques ».

Bien que la technologie des robots moléculaires (ou nanorobots) du groupe Leigh, mentionnée brièvement dans le chapitre précédent, soit très différente de celle envisagée par Drexler, ils font référence à ses idées en décrivant le contexte et la motivation de leurs travaux. Il semble qu'il ait été, au moins en partie, à l'origine de leurs recherches (et de celles d'autres chercheurs). Néanmoins, leurs recherches confirment l'affirmation de Philip Ball selon laquelle « Drexler finit par proposer de faire à la dure des choses qui pourraient être accomplies plus facilement (et plus rapidement) avec

un peu d'ingéniosité chimique ». Nous sommes encore loin d'avoir à craindre que des nanorobots autoréplicateurs nous réduisent tous à ce que le prince Charles a décrit de manière mémorable comme des « grey goo » (la bouillie grise). De telles remarques, associées à des histoires d'épouvante dans les médias, ont contribué à susciter une méfiance injustifiée du public à l'égard des nanotechnologies, qui a jeté une ombre qui s'étend sur le monde. La société doit faire face à des défis technologiques et sociopolitiques bien plus urgents – au premier rang desquels le changement climatique (un problème aux solutions duquel les nanotechnologies contribuent certainement) – qu'à une infestation de nanorobots.

Néanmoins, il serait négligent de ma part de minimiser les préoccupations réalistes exprimées par de nombreux spécialistes des nanosciences concernant les effets néfastes sur la santé et les dommages écologiques potentiels qui peuvent être provoqués par les matériaux nanostructurés. Christie Sayes, professeure associée au département des sciences de l'environnement de l'université Baylor, à Waco, Texas, et son équipe ont passé des décennies à étudier les effets des nanoparticules, des nanotubes et d'autres matériaux nanostructurés sur les tissus vivants et les systèmes animaux (y compris l'homme). Bien que l'on ait souvent émis l'hypothèse que les nanomatériaux pouvaient avoir des effets toxiques nouveaux, totalement distincts de ceux d'autres matériaux plus traditionnels, Sayes souligne que les recherches publiées dans la littérature ne confirment pas ce point de vue. La toxicité accrue d'un nanomatériau s'explique plutôt par le fait que sa taille réduite lui permet d'accéder aux cellules et aux tissus d'une manière que les microparticules et les particules plus grosses ne peuvent pas atteindre :

« Par exemple, les nanoparticules, lorsqu'elles sont "aérosolisées" et que vous les respirez, sont capables d'atteindre

les zones distales des poumons, où les particules de plus grande taille ne peuvent pas se déposer ou atteindre. Mais l'ampleur de la toxicité ou la dose nécessaire pour provoquer une réaction indésirable est beaucoup plus faible lorsque l'on est exposé à un nanomatériau qu'à une particule de taille moyenne ou à une microparticule. »

En d'autres termes, c'est une question d'exposition et d'étendue : il faut moins de nanoparticules pour produire la même réponse que des particules plus grosses. Une fois encore, les surfaces jouent un rôle central. Dans un article souvent cité et influent, Sayes et ses collègues ont constaté que des modifications relativement subtiles de la surface du buckminsterfullerène (impliquant l'ajout de groupes chimiques pour rendre la molécule plus soluble dans l'eau) avaient un effet exceptionnellement important sur sa toxicité pour les lignées cellulaires humaines. Fait remarquable, la dose létale de fullerène a changé de sept ordres de grandeur pour les « buckyballs » non traités par rapport à leurs homologues chimiquement modifiés. En outre, la toxicité est due à la perturbation des membranes cellulaires. De nombreuses autres nanoparticules peuvent de la même manière pénétrer et/ou perturber les membranes biologiques, se déplaçant à travers les cellules et les tissus pour causer des dommages biochimiques et accélérer la progression de la maladie.

Dans ce contexte, les essaims de nanorobots sensibles ne constituent pas une préoccupation urgente. La communauté des chercheurs en nanotoxicité se concentre plutôt sur les véritables problèmes de santé et d'environnement plutôt que de consacrer leur temps de recherche à s'attaquer à une menace existentielle qui, pour l'instant, reste fermement dans le domaine de la science-fiction. Néanmoins, à l'heure où nous écrivons ces lignes, on assiste à une croissance rapide d'une recherche qui fait le lien entre les nanotechnologies

et l'intelligence artificielle, en intégrant l'apprentissage automatique à un large éventail de problèmes impliquant le contrôle de la matière à l'échelle du nanomètre, de la molécule et de l'atome. Mais il est très peu probable que ces travaux débouchent sur le type de dystopie nanotechnologique envisagé par le futurologue et entrepreneur Ray Kurzweil :

« D'ici 2030, nous devrions pouvoir inonder nos cerveaux de nanorobots que l'on peut ou non activer, capables de transmettre de l'expérience d'une personne à l'autre et de bénéficier en retour de toute l'expérience acquise sensoriellement par d'autres... Les nanorobots permettront de multiplier l'intelligence humaine par des facteurs se mesurant en milliers ou en millions. D'ici 2030, le mode de pensée non biologique sera des trillions de fois plus puissant que la pensée biologique. »

En ce qui me concerne, je prédis avec une quasi-certitude que d'ici 2030, nos cerveaux *ne seront pas* inondés de nanorobots relayant de l'expérience d'une personne à l'autre. Au contraire, les chercheurs continueront à intégrer des algorithmes d'apprentissage automatique dans des aspects moins fantaisistes, beaucoup plus éthiques et nettement moins dystopiques des nanotechnologies, notamment la classification des images et des spectres dans diverses formes de microscopie, l'automatisation de tâches fastidieuses telles que l'optimisation de la pointe d'un STM ou d'un AFM, et le positionnement de molécules d'atomes individuels.

Cette dernière observation est déjà en cours de réalisation. Christian Wagner et ses collègues du *Forschungszentrum Jülich* ont publié en 2020 un article pionnier intitulé « Autonomous robotic nanofabrication with reinforcement learning » [nanofabrication robotique autonome avec apprentissage par renforcement], dans lequel les auteurs décrivent comment on a appris à un microscope à sonde à balayage à

saisir des molécules individuelles sans aucune intervention humaine. Au moment de la rédaction du présent document, ces travaux représentent l'état de l'art en matière d'intégration des réseaux neuronaux artificiels aux nanotechnologies, mais ils ne font qu'effleurer les possibilités qui s'offrent désormais à nous. Dans les années à venir, les approches hybrides d'apprentissage automatique et de nanotechnologie devraient évoluer rapidement jusqu'à ce qu'elles ne soient plus un élément de niche, mais de rigueur dans l'imagerie, la manipulation et la spectroscopie de la matière à l'échelle nanométrique.

Même si les essaims de nanorobots ne nous tomberont pas dessus de sitôt, les nanotechnologies permettent néanmoins de contrôler la matière d'une manière que nous n'aurions pas pu envisager il y a seulement dix ans. En l'espace d'à peine plus d'une génération, nous sommes passés d'un état d'esprit où pousser un seul atome était considéré par la science dominante comme une capacité qui resterait à jamais une *Gedankenexperiment* [expérience de pensée] à l'assemblage contrôlé de nanostructures, une liaison chimique à la fois. De ce point de vue, la science est encore plus passionnante que la science-fiction.



Lectures supplémentaires

Chapitre 1

Synthesis of anthropomorphic molecules: the Nanopotians, Stephanie H. Chanteau et James M. Tour, *Journal of Organic Chemistry* **68**, 23, 8750–66 (2003).

Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties, la Royal Society et la Royal Academy of Engineering ; https://royalsociety.org/-/media/Royal_Society_Content/policy/publications/2004/9693.pdf.

Scanning Probe Microscopy: From Sublime to Ubiquitous, collection d'articles sur les MCP, dans American Physical Society ; <[https:// journals.aps.org/prl/scanning-probe-microscopy](https://journals.aps.org/prl/scanning-probe-microscopy)>.

Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope, D. M. Eigler et E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524–6 (1990) Feynman's fancy, Philip Ball, *Chemistry World* 8 Jan. 2009.

There's plenty of room at the bottom, R. P. Feynman, *Engineering and Science* **23**, 22–36 (1960). <https://calteches.library.caltech.edu/1976/1/1960Bottom.pdf>.

Van der Waals interactions and the limits of isolated atom models at interfaces, S. Kawai *et al.*, *Nature Communications* **7**, 11559 (2016).

Perplexed by Pauli, P. Moriarty, <https://muirheartblog.wpcomstaging.com/2014/08/15/perplexed-pauli/>.

Chapitre 2

“A Boy and His Atom”, <<https://www.youtube.com/watch?v=oSCX78-8-q0>>.

Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface, M. F. Crommie, C. P. Lutz et D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).

Pour avoir davantage de renseignements sur les liens puissants entre la physique de la musique, notamment du style du groupe « Heavy Metal » – et la mécanique quantique, voir *When the Uncertainty Principle Goes to 11*, P. Moriarty (Ben Bella Books, 2018).

Quantum rings engineered by atom manipulation, Van Dong Pham, Kiyoshi Kanisawa et Stefan Fölsch, *Physical Review Letters* **123**, 066801 (2019).

Realization of a particle-in-a-box: electron in an atomic Pd chain, N. Nilius, T. M. Wallis et W. Ho, *J. Phys. Chem. B* **109**, 20 657 (2005).

Michael Faraday’s gold colloids, <<https://www.rigb.org/our-history/ iconic-objects/ iconic-objects-list/ faraday-gold-colloids>>.

<<https://www.lancaster.ac.uk/news/the-nano-guitar-string-that-plays-itself>>.

Welcome to Clusterworld, Richard Palmer, *New Scientist* 22 fév. 1997.

Chapitre 3

ENIAC in Action: Making and Remaking the Modern Computer, Thomas Haigh, Mark Priestley, Crispin Rope, William Aspray, Thomas J. Misa (MIT Press, 2016).

Crystal Fire: The Birth of the Information Age, Michael Riordan et Lillian Hoddeson (W. W. Norton & Company, 1997).

Atomic-scale desorption through electronic and vibrational excitation mechanisms, T.-C. Shen *et al.*, *Science* **268**, 1590 (1995).

An Atomic Christmas Tree, Sixty Symbols—https://www.youtube.com/watch?v=gRF9hM_eFPU.

Drying mediated self-assembly of nanoparticles, Eran Rabani *et al.*, *Nature* **426**, 271 (2003).

Disorder—a cracked crutch for supporting entropy discussions, Frank Lambert, *Journal of Chemical Education* **79**, 187 (2002); voir aussi d'autres articles fascinants de Lambert sur l'entropie, référencées sur sa page Wikipédia.

Random tiling and topological defects in a two-dimensional molecular network, M. O. Blunt *et al.*, *Science* **322**, 1077 (2008).

Digital alchemist seeks rules of emergence, interview de Sharon Glotzer, *Quanta* 2017.

<<https://www.quantamagazine.org/digital-alchemist-sharon-glotzer-seeks-rules-of-emergence-20170308/>>.

Self-organization: the fundament of cell biology, Roland Wedlich-Söldner et Timo Betz, *Philosophical Transactions of the Royal Society B* **373**, 20170103 (2018).

The beauty and utility of DNA origami, P. Wang *et al.*, *Chem* **2**, 359 (2017).

Transcript of Konstantin Novoselov's Nobel Prize speech <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/novoselov/lecture/>>.

Chapitre 4

Citation d'Ada Lovelace, *Scientific Memoirs Selected from the Transactions of Foreign Academies of Science and Learned Societies* (1843), Article XXIX.

Information, physics, quantum: the search for links, John A. Wheeler, Proceedings of the Third International Symposium on the Foundations of Quantum Mechanics, Tokyo, pp. 354–68 (1989), accessible à l'adresse <https://philpapers.org/archive/WHEIPQ.pdf>.

Molecular computation of solutions to combinatorial problems, L. M. Adleman, *Science* **266**, 1021 (1994).

Feynman Lectures in Computation, published in paperback by Westview Press (2000).

Negative differential resistance on the atomic scale: implications for atomic scale devices, In-Whan Lyo and Phaedon Avouris, *Science* **245**, 1369 (1989).

Molecule cascades, A. J. Heinrich, *Science* **298**, 1381 (2002)
A kilobyte rewritable atomic memory, F. E. Kalff *et al.*, *Nature Nanotechnology* **11**, 926 (2016).

Quantum holographic encoding in a two-dimensional electron gas, C. R. Moon *et al.*, *Nature Nanotechnology* **4**, 167 (2009)
Binary atomic silicon logic, T. Huff *et al.*, *Nature Electronics* **1**, 636 (2018).

Spin mapping at the nanoscale and atomic scale, Roland Wiesendanger, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1495 (2009).

Coherent spin manipulation of individual atoms on a surface, Kai Yang *et al.*, *Science* **366**, 509 (2019).

Silicon quantum computing: <https://sqc.com.au>.

Chapitre 5

How to build and race a fast nanocar, G. J. Simpson, *Nature Nanotechnology* **12**, 604 (2017).

Kinesin motor transports vesicle along microtubule, <https://www.youtube.com/watch?v=plvQCOE9s_k>.

Supraheroes, Emma Stoye, *Chemistry World* 14 Oct. 2016, <<https://www.chemistryworld.com/features/supraheroes/1017562.article>>.

Brownian ratchets: Darwin's motors, George Oster, *Nature* **417**, 25 (2002).

Construction of artificial cilia from microtubules and kinesins through a well-designed bottom-up approach, R. Sasaki *et al.*, *Nanoscale* **10**, 6323 (2018).

Powering an Inorganic Nanodevice with a Biomolecular Motor, Ricky K. Soong *et al.*, *Science* **290**, 1555 (2000).

Le fond scientifique au Prix Nobel de Chimie pour 2016, Royal Swedish Academy of Sciences, <<https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-chemistryprize2016-1.pdf>>.

Chemical topology: complex molecular knots, links, and entanglements, Ross S. Forgan, Jean-Pierre Sauvage *et al.*, *Chem. Reviews* **111**, 5434 (2011).

Light-driven monodirectional molecular rotor, N. Koumura, *Nature* **401**, 152 (1999).

Chapitre 6

Le débat Smalley – Drexler a été publié dans *Chemical & Engineering News* en Déc. 2003 : <http://pubsapp.acs.org.ezproxy.nottingham.ac.uk/cen/coverstory/8148/8148counterpoint.html>.

Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation, K. Eric Drexler (John Wiley & Sons, Inc., 1992).

Small problems, Philip Ball, *Nature* **362**, 123 (1993). A review of Drexler's *Nanosystems*.

Stereodivergent synthesis with a programmable molecular machine, S. Kassem *et al.*, *Nature* **549**, 374 (2017).

Pick-up, transport and release of a molecular cargo using a small- molecule robotic arm, S. Kassem *et al.*, *Nature Chemistry* **8**, 138 (2016).

Autonomous robotic nanofabrication with reinforcement learning, P. Leinen *et al.*, *Science Advances* **6**, eabb6987 (2020).



Sources et crédits des illustrations

Figure 2.

Reproduit avec permission, Eigler D.M., Schweizer E.K., Nature 344, 6266 (1990) © 1990 by Springer Nature.

Figure 3.

Reproduit avec permission, Kawai S. *et al.*, Nature Communications 7, 11 559 (2016). © Springer-Nature 2016.

Figure 6.

Reproduit avec permission, Van Dong Pham, Kiyoshi Kanisawa, Stefan Fölsch, Phys. Rev. Lett. 123, 066801 (2019). © American Physical Society 2019.

Figure 9.

(a) <https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/logic/l_7nm.> (b) Tiré de : Lavinia Gambelli *et al.*, Proc. Nat. Acad. Sci. 116, 25 278 (2019).

Figure 12.

Tiré des travaux du Groupe de nanosciences de Nottingham.

Figure 13.

Reproduit avec permission, S. P. Silva, *et al.* Intern. Mat. Rev. 50, 345 (2005), © Taylor & Francis Ltd, 2005.

Figure 14.

Tiré de <https://www.nanowerk.com/news/newsid=21020.php>.

Figure 16.

Tiré de : Heinrich A. J., *et al.*, *Science* 298, 1381 (2002).

Figure 17.

Tiré de : Kalff F.E., *et al.*, *Nature Nanotechnology* 11, 926 (2016).

Figure 18.

© Hari Manoharan, Stanford University.

Figure 19.

Adapté de : Huff T., *et al.*, *Nature Electronics* 1, 636 (2018).

Figure 21.

Image du haut adaptée de : *Nature Nanotechnology* 12, 604 (2017).

Figure 23.

Krasnow M., *et al.*, *Nature* 304, 559 (1983).



Index

A

- ADN, en nœud 136
- ADN, en origami 92, 93, 101
- ADN, le calcul 101, 102
- Atome de Bohr (modèle de) 26, 63
- Atome, manipulation 47
- Auto-assemblage 48, 81, 82, 83, 84, 87, 94, 101
- Auto-organisation 81, 85, 89, 90

B

- Bande, écart de 65, 66, 73, 98
- Biokleptique 131, 135
- Biomimétique 132
- Broglie (de), Louis 34, 35, 36, 113
- Buckminsterfullerène 96, 147, 150

C

- C60, voir buckminsterfullerène (nanotube) 96

- Cascade moléculaire 105, 109
- Caténanes 137, 138
- Cliquet brownien 129
- CMOS 73, 74, 75, 76, 77, 97, 105
- Constante de Planck 35
- Couche S 83

D

- Diffraction 37
- Dipôle 27
- Dirac, notation de 120

E

- Eigler, Don 18, 32, 38, 103, 104, 105, 109
- Électron 20, 21, 22, 27, 36, 40, 43, 44, 45, 52, 57, 59, 61, 65, 112, 113, 115
- Électronique 16, 22, 28, 42, 51, 55, 57, 59, 62, 63, 64, 77, 78, 80, 98, 103, 109, 115, 116, 118, 122, 125

Électrons libres 51
 Électronvolt 21
 Émergence 87
 Énergie cinétique 45
 Énergie, niveaux 42, 62, 64
 Énergie potentielle 24, 86
 Énergie thermique 33, 54, 59, 74,
 83, 88, 131
 ENIAC 67, 68, 74
 Entropie 48, 82, 83, 84, 86, 87, 139

F

Faraday, Michael 48, 49, 50, 51, 53
 Feringa, Ben 135, 138
 Feynman, Richard 23, 24, 25, 28,
 103, 105, 107, 108, 109
 Fonction d'onde 41, 43, 44, 57, 75
 Force de liaison 82
 Force électrostatique 20
 Force gravitationnelle 20
 Force interatomique 23, 27, 30, 33,
 38, 48, 78, 80
 Force intermoléculaire 83
 Force motrice 52, 57, 73
 Force nucléaire 19, 22
 Forces de dispersion 61, 128

G

Glotzer, Sharon 86, 87
 Graphène 8, 94, 96, 97, 98
 Graphite 88, 95

H

Heinrich, Andreas 32, 33, 34, 118,
 119

I

I, nombre imaginaire 43
 Incertitude (principe d') 45, 54

J

Joule 21

K

Kinésine 126, 127, 128, 129, 130, 132,
 133, 134, 137

L

Lennard-Jones (potentiel de) 25,
 26, 31
 Liaison covalente 28, 56, 60, 82
 Liaison ionique 28, 82
 Liaison pendante 77
 Lithographie, nano- 70, 77, 78
 Lithographie, photo- 70, 71, 72,
 73, 78
 London, Fritz 27, 61
 Longueur d'onde 15, 35, 36, 37, 52,
 53, 65, 73, 109, 113
 Lovelace, Ada 99, 100, 101

M

Magnétorésistance géante 115
 Métastable 87
 Microscope à force atomique
 (AFM) 28, 104, 151
 Microscopie électronique (ME) 72,
 80

Moment angulaire 113, 114
 Moment magnétique 114
 Moore, loi de 69, 73, 74, 76
 Mousse 89

N

NanoCar 123, 124
 NanoKid 12, 13, 14, 32, 33, 48, 142
 Nanoparticules 8, 19, 42, 48, 49,
 50, 53, 55, 62, 63, 64, 66, 86, 87,
 88, 89, 90, 96, 145, 149, 150
 Nanoputiens 12
 Nano-usine 145, 146
 Nombres complexes 43, 44
 Nombres magiques 59, 64

O

Onde stationnaire 38, 39
 Orbitale antiliaison 57
 Orbitale atomique 57
 Orbitale de liaison 57, 60, 64
 Orbitale moléculaire 59, 60

P

Pauli, principe d'exclusion 29, 59,
 61, 64, 112
 Plasmon 52, 55
 Porte logique 75, 102, 104, 117
 Précision atomique 17, 46, 77, 119,
 143, 145
 Probabilité 27, 28, 40, 42, 44, 45,
 56, 57, 76, 118, 143

Q

Quantique, confinement 46, 57,
 66
 Quantique, corral 38, 39, 40, 41,
 45, 51, 52, 109
 Quantique, état 29, 59, 60, 61, 62,
 64, 120
 Quantique, informatique 76, 119,
 121, 122
 Quantique, ordinateur 76, 122, 144
 Quantique, particule 29, 36, 60
 Quantique, propriété 30

R

Réplicateur 141, 142, 144, 146
 Réseau cellulaire 89
 Rotaxanes 137, 138
 Rothemund, Paul 92

S

Seeman, Nadrian 92, 139
 Semi-conducteur 46, 65, 66
 Silicium 47, 55, 62, 65, 70, 72, 73, 74,
 75, 76, 77, 80, 82, 91, 92, 93, 97,
 98, 100, 104, 105, 111, 115, 121, 122
 Simmons, Michelle 46, 121
 Smalley, Richard 96, 147, 148, 157
 Spin 30, 59, 60, 112, 113, 114, 115, 117,
 118, 119, 120
 Spintronique 60, 115
 Stoddard, Fraser 135, 136, 138
 Sulfolobus archéon 81

T

Topologie 135, 136, 139
Tour, James L. 12
Toxicité 149, 150
Tunnel, effet 75, 76, 77, 118, 123, 124
Turing, Alan 67

W

Wiesendanger, R. 117, 118
Winfree, Erik 92, 102, 139
Wolkow, R. A. 112