

Contexte scientifique

La biominéralisation est la capacité développée par certains organismes vivants à produire des tissus durs (souvent cristallisés) pour répondre à leurs besoins fondamentaux, tels que la protection, la capture de la lumière, l'orientation spatiale ou la flottabilité. Il est remarquable que ces cristaux structurés hiérarchiquement se forment dans des conditions physico-chimiques non conventionnelles [1] impliquant un niveau élevé de contrôle biologique par l'intermédiaire de molécules organiques spécifiques produites par l'animal. Ce processus, qui n'est que partiellement compris, ouvrirait des perspectives passionnantes dans de nombreux domaines d'application, tels que la capture du CO₂, l'impression 3D, les implants chirurgicaux ou les prothèses dentaires, pour n'en citer que quelques-uns [1]. Parmi les biominéraux, le carbonate de calcium suscite beaucoup d'intérêt en raison de sa présence chez diverses espèces animales telles que les coquillages, les oursins ou les coraux. Un mécanisme général de biominéralisation est proposé, impliquant la production de carbonate de calcium amorphe, qui se cristallise ensuite en calcite ou en aragonite. Les principales questions à traiter sont les suivantes : quelle est la nature structurelle et chimique du ou des précurseurs amorphes ? Quels mécanismes régissent la transition de l'état amorphe à l'état cristallin ? Quel est le rôle et la nature des molécules organiques impliquées dans le cycle de minéralisation ? À l'Institut Fresnel, nous abordons ces questions en développant de nouvelles techniques optiques appliquées à la question de la biominéralisation. Elles nous permettent respectivement de fournir des informations chimiques structurelles (Raman optique cohérent), à un niveau de résolution et de sensibilité élevé. De plus, nous exploitons la capacité de ces instruments à imager des régions bien définies, représentatives du stade précoce de la biominéralisation, c'est-à-dire là où l'empreinte temporelle de la formation et de la croissance biominérales est clairement visible. Ce projet de thèse de doctorat vise à se concentrer sur le développement de la microscopie Raman cohérente, qui sera ensuite appliquée à des échantillons d'espèces de coraux, idéalement in vivo.

Microscopie Raman cohérente

Les précurseurs amorphes du carbonate de calcium présentent des signatures vibrationnelles qui sont très différentes de celles de leurs homologues cristallins. Elles varient également en fonction de leur composition chimique exacte, ce qui en fait des outils précieux pour progresser sur certaines des questions majeures de la biominéralisation énumérées ci-dessus. Afin d'imager la transition de l'état amorphe à l'état cristallin, la microscopie Raman cohérente est utilisée à l'Institut Fresnel, sur la base d'un dispositif développé en interne. Elle repose sur un mélange à 4 ondes, dans lequel deux photons interagissent avec la vibration des molécules ciblées. Cette modalité d'imagerie est rapide, efficace et offre une haute résolution spatiale, ce qui la rend compatible avec les études in vivo. Cependant, la nécessité de produire des impulsions laser courtes pour activer le processus non linéaire entraîne un élargissement spectral, ce qui limite la résolution spectrale. Cela rend difficile et limitée l'identification et la caractérisation fines des phases amorphes et cristallines.

Objectifs de la thèse de doctorat

Le projet de thèse de doctorat s'articule autour de deux objectifs principaux. Tout d'abord, l'étudiant construira une ligne optique permettant d'augmenter la résolution spectrale. L'approche est basée sur la « focalisation spectrale » [3] : deux impulsions laser seront étirées dans le temps grâce à des réseaux optiques et recombinaées dans le temps au niveau de l'échantillon. Ce microscope à haute résolution spectrale sera testé et quantifié sur des échantillons bien connus. Ensuite, la méthode sera appliquée pour apporter un nouvel éclairage sur les mécanismes de biominéralisation à l'œuvre dans les échantillons de coraux. Pour atteindre cet objectif, des échantillons post mortem et vivants seront étudiés. Grâce à la collaboration avec l'équipe de Sylvie Tambutté au Centre scientifique de Monaco, l'étudiant aura accès à un ensemble unique d'échantillons, dans lesquels le front de croissance précoce est facilement accessible par des approches optiques, notamment la microscopie Raman cohérente. Les expériences permettront de mettre en évidence l'apparition et la transformation de différents précurseurs amorphes calcaires dans le temps et dans l'espace 3D, et de comprendre le rôle des différents composés du tissu organique dans la construction du tissu dur. En cas de succès, les expériences in vivo seront poursuivies dans différentes conditions de croissance non optimales. Des caractérisations supplémentaires seront effectuées à l'aide de la microscopie électronique et de la spectroscopie Raman. Enfin, les résultats chimiques seront confrontés aux résultats physiques (diffraction des rayons X) pour une description complète du mécanisme de croissance physico-chimique des coraux.

Références

[1] De Yoreo, J. J et al. Science 349 (2015)

[2] J. Duboisset et al., et V. Chamard, Acta Biomaterialia 142 (2022) 194 ; H. Dicko et al., et V. Chamard et J. Duboisset, J. Structural Biology 214 (2022) 107909

[3] K. Koike et al, Biomedical Optics Express 13 (2022) 995