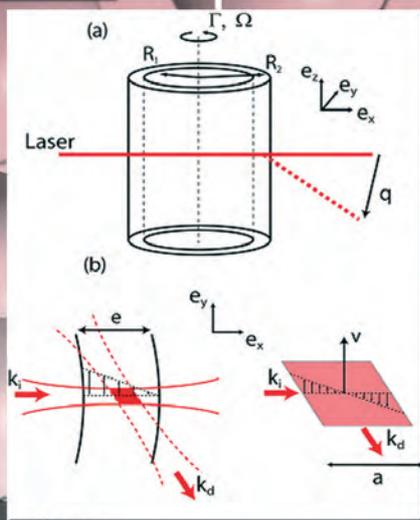
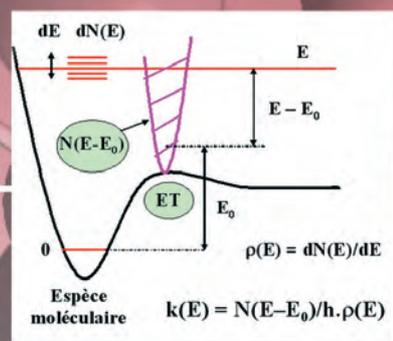
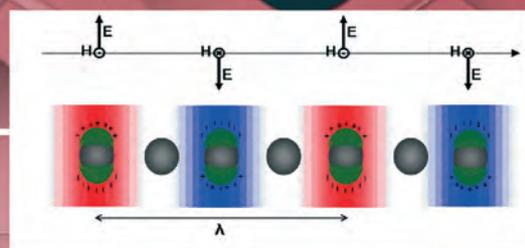
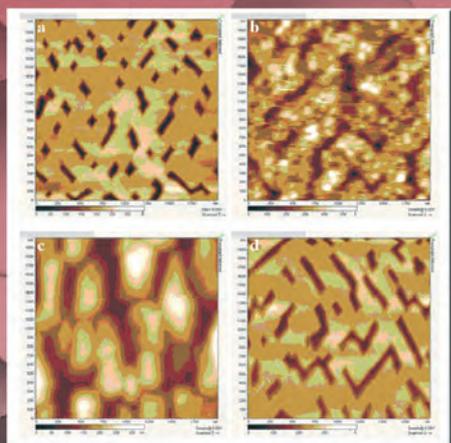


l'actualité chimique

Mensuel - Juillet 2009 - N° 332

Focus sur les travaux de jeunes docteurs primés en chimie physique



Société Chimique de France
Édité par la Société Chimique de France



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny,

Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et

formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg,

TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de

la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça

marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des

aliments et du goût : Hervé This, À propos de :

Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,

Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda :

Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-

Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier

dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes,

E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma,

J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau, A. Ouali,

P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton,

F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdagner,

P. Vermeulin, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

redaction@lactualitechimique.org

<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

<http://www.magdesign.info>

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>

Index des annonceurs : p. 1

© SCF 2009 - Tous droits réservés

Dépôt légal : juillet 2009

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait

sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou

ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de

l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque

procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée

par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11

mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article

41, que les copies et les reproductions strictement réservées à

l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation col-

lective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et

les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2009 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)



Éditorial	2
Le chimiste, la science et le terrain, par P. Rigny	2
Chroniques	3
<i>Polémiques</i>	
Des biocarburants pas si verts que ça, par J.-C. Bernier	3
À propos	5
Les Français face à la science : le cas de la chimie. Entretien avec la sociologue Anne-Marie Laulan, par C. Cartier dit Moulin	5
Tout est chimie..., par M. Blondel-Mégrelis	7
Chimie des aliments et du goût	9
Goût, saveur, odeur, arôme ?, par H. This	9
Les thèses primées de la division de Chimie Physique	12
La division de Chimie Physique récompense de jeunes chercheurs, par J.-C. Rayez	12
La simulation moléculaire, un outil de choix pour prédire les propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures, par E. Bourasseau (prix de thèse 2004)	13
La rhéologie de fluides complexes : approche locale par diffusion dynamique de la lumière, par J.-B. Salmon (prix de thèse 2004)	19
D'un platine métallique vers un platine négatif : suivi par microscopie à champ proche de la transformation cathodique du platine, par J. Ghilane (prix de thèse 2006), J. Simonet et P. Hapiot	24
La théorie de l'état de transition : un outil de dynamique réactionnelle appliqué à des réactions gaz-surface, par A. Perrier (prix de thèse 2006), L. Bonnet et J.-C. Rayez	27
Films et nanostructures métalliques pour l'exaltation de la fluorescence moléculaire, par E. Le Moal (prix de thèse 2007), E. Fort et S. Lévêque-Fort	36
Enseignement et formation	45
La chimie physique, une science charnière. Son intérêt dans l'étude des sciences pharmaceutiques et biologiques, par F. Thévet	45
Histoire de la chimie	50
La SCF : union de la science et de l'industrie ?, par M. Blondel-Mégrelis	50
En bref	55
Livres et médias	59
Agenda	62
Actualités de la SCF	63

Index des annonceurs

Culture Sciences-Chimie	p. 49	RNChimie	p. 6
EDIF	p. 54	UdPPC	4 ^e de couv.
EDP Sciences	2 ^e de couv.	UPMC	p. 35
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 11		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - <http://www.edif.fr>



Le chimiste, la science et le terrain

On ne fait rien sans une mission, on ne fait rien sans moyens. Toute organisation humaine doit intégrer cette dualité. Le concept bien connu d'« organisation matricielle » permet d'appréhender, dans une version simple, l'implication de cet impératif sur l'organisation des systèmes. Une entreprise vend n lignes de produits dans p pays. Elle peut installer n chefs de produits et organiser l'international pour chaque produit ou installer p responsables de secteurs géographiques qui gèrent chacun l'ensemble des n produits. Aucun de ces schémas d'organisation n'est intrinsèquement supérieur à l'autre ; en pratique, une entreprise adopte l'une ou l'autre de ces structures pragmatiquement en fonction des difficultés les plus prégnantes du moment : une ligne prioritaire (produit ou pays) est alors définie. La recommandation est d'effectuer un « re-battage des cartes » périodique pour éviter que l'une des lignes ne finisse par être occultée. La compatibilité entre les lignes ne va pas de soi – des divergences d'interprétation, pour ne pas parler de « conflits », sont naturelles ; la direction générale est là pour gérer ces relations.

En empruntant cette métaphore, nous ne nous éloignons pas de la Société Chimique de France. Celle-ci doit animer la communauté selon les sous-disciplines de la chimie, et ce sont ses « divisions » qui reçoivent délégation en ce qui concerne les activités scientifiques de leur domaine. Elle doit aussi l'animer selon les régions, là où vivent les chimistes, là où domine l'aspect humain. Ce sont les sections régionales qui sont chargées des questions correspondantes en s'appuyant sur leur proximité avec les membres ou les futurs membres, avec le public pour les actions de communication, avec les entreprises de leur secteur et bien sûr avec les universités et les écoles de leur région.

Culturellement, notre milieu scientifique place la science comme valeur suprême : on est organicien ou physico-chimiste, avant d'être Alsacien ou

Auvergnat – tout au moins dans sa vie professionnelle. Les divisions, ainsi, sont de droit toutes représentées au Conseil d'administration ; certaines sections régionales seulement le sont. Peut-être serait-il temps d'impulser une nouvelle phase où les priorités s'équilibrent autrement. Toutes les composantes de la SCF font bien leur travail mais remarquons ceci : pour l'animation des sous-disciplines de la chimie, la SCF n'est pas seule – le CNRS, ses programmes incitatifs et son Comité national, l'ANR par ailleurs aujourd'hui agissent sur ce créneau. L'animation régionale est au contraire souvent absente des préoccupations des autres acteurs alors que la SCF, par ses sections régionales, peut faire état de belles réussites en la matière.

Pour schématiques qu'elles soient, ces réflexions qui s'imposent de rester simples pour respecter le cadre d'un éditorial suggèrent une proposition. Si la SCF veut plus d'adhérents, alors qu'elle soit plus proche de ses membres ou des ses futurs membres ! Qu'elle leur ouvre des contacts par des échanges directs et diversifiés entre chimistes de tous types (tous statuts, toutes disciplines, entre chimistes fondamentalistes et chimistes appliqués) ! Qu'elle appuie les sections régionales de toutes ses forces !

La qualité du travail des divisions et des sections régionales et le dévouement de leurs responsables sont l'atout de notre association. Les premières sont là pour assurer le niveau et la pertinence scientifiques, pour assurer un langage commun. Les secondes, chargées de l'animation concrète, locale, au niveau des personnes, sont alors là pour créer des ensembles de collègues solidaires, ces « clubs » locaux qui doivent constituer le corps de notre Société Chimique de France et que les individus sont heureux de rejoindre, heureux de s'activer pour la chimie.

Paul Rigny

Rédacteur en chef

Polémiques

Des biocarburants pas si verts que ça

Après l'article de Paul Crutzen (prix Nobel de chimie) dans *Atmosphere Chemistry and Physics* qui concluait que les cultures dédiées et l'utilisation des biocarburants émettraient plus de gaz à effet de serre (GES) que prévu, vient de paraître un rapport, *Rapid assesment on biofuels and the environment*, écrit par 75 scientifiques internationaux qui appellent les gouvernements à reconsidérer le développement des biocarburants à la lumière des dégâts sur l'environnement et à l'élargissement du fossé entre pays riches et pays pauvres. Ces avis autorisés et très documentés relancent la polémique qui s'était ouverte en Europe et en France sur les choix multiples des carburants. Entre le biodiesel, l'E85, le SP95E10, le GPL et le GNV, l'automobiliste ne sait plus très bien à quelle pompe se vouer !

Faisons un peu de chimie ; les biocarburants ou « agrocaburants » sont de deux types généraux : l'alcool et ses dérivés, les huiles végétales et leurs dérivés.

- L'alcool est obtenu à partir de plantes qui peuvent donner des alcools par fermentation – donc toutes les cultures sucrières (canne à sucre, betteraves...) –, ou de l'amidon, lequel donnera des sucres par hydrolyse puis de l'alcool (blé, maïs, pomme de terre...). L'éthanol peut être utilisé pur (Brésil) ou sous forme d'éther, éthyl ou méthyl tertiobutyl éther (ETBE ou MTBE) transformés en raffinerie (Europe).

- Les huiles obtenues à partir d'oléagineux (colza, tournesol, huile de palme...) peuvent s'utiliser directement dans les moteurs diesel sous forme d'huile pure après pressage et filtration sous réserve de son point de solidification, ou sous forme d'esters méthyliques d'huile végétale (EMHV), obtenus par transestérification avec la glycérine comme sous-produit.

Jusqu'ici, la production mondiale de biocarburants est restée assez marginale : environ 20 Mtep en 2008 dont 75 % au Brésil et aux États-Unis pour le principal – le bioéthanol – et 4,9 Mtep dont 41 % en Allemagne pour le biodiesel. Cela représente 1 % des combustibles liquides ou 0,4 % de la consommation mondiale d'énergie, alors que la valorisation thermique des végétaux (bois, paille... brûlés) concerne trente fois plus de cette consommation (entre 10 et 13 %). Alors pourquoi tant de polémiques ? C'est que la Commission européenne et les gouvernements ont mis en place en 2003 une directive

imposant que 5,75 % du contenu énergétique des carburants essence et gazole proviennent de biocarburants en 2010. La France, dans un élan « Borloophile » et agricole, a même décidé d'atteindre 7 %, avec une politique fiscale incitatrice. D'où la sortie en 2007 de l'E85 (85 % de bioéthanol nécessitant une adaptation des moteurs – flex oil) et en avril 2009 du SP95.E10 (10 %) et la montée à 8 % de biodiesel dans les gazoles.

Le *tableau I* montre que la thermodynamique est incontournable et que même ajoutés à l'essence classique ou au gazole, les biocarburants entraînent en général une augmentation de la consommation aux 100 km.

Composé	kJ/kg	kJ/L	Consommation* (en L)
Hydrogène	142 000	8 900 (à 700 bars)	4
Essence	47 000	35 500	1
Éthanol	28 000	22 400	1,58
ETBE		27 000	1,31
Gazole	44 000	37 400	0,95
HV pure		34 000	1,05
EMHV		33 000	1,08
GPL	44 000	26 500	1,34
GNV	55 000	13 500 (350 bars)	2,6
Méthane	58 000	14 500 (350 bars)	2,4

Tableau I - Contenu énergétique de quelques vecteurs d'énergie. *rapportée à 1 L d'essence.

Que leur reprochent cependant les spécialistes. Devant l'idée communément admise que ces produits « naturels » ou « quasi » ont un bilan carbone nul, les écobilans sérieux montrent qu'il faut nuancer très fortement cette assertion.

1 - Si l'on reconnaît que l'éthanol issu de la canne à sucre entraîne une substantielle économie de 80 % des GES par rapport à l'essence, pour celui issu du blé ou du maïs, elle n'est plus que de l'ordre de 30 %. Pour les huiles végétales, l'économie reste valable si les co-produits sont valorisés pour l'alimentation animale par exemple. Certains auteurs font au contraire état d'un bilan négatif tenant compte de la façon dont les cultures sont conduites avec plus d'engrais et de produits phytosanitaires. S'y ajoutent les transports jusqu'à la raffinerie, le dégagement de CO₂ lors de la fermentation, l'énergie non renouvelable utilisée pour la distillation

ou l'estérification.

2 - L'émission d'oxyde d'azote N₂O, 300 fois plus absorbant que le CO₂ en tant que GES, lors de la mise en culture de plantes dévolues aux biocarburants avec l'utilisation d'engrais azotés.

3 - La conversion de terres cultivables vivrières en surfaces de productions industrielles de carburants (blé et maïs notamment) qui risque d'entraîner une pénurie d'approvisionnement ou une tension sur les marchés de l'alimentation humaine avec spéculation sur les farines de base pouvant conduire à des émeutes de la faim comme on l'a vu en 2008.

4 - La transformation des savanes et forêts au Brésil pour la culture de la canne à sucre, le massacre des

forêts tropicales en Indonésie et Asie du sud-est au profit de la production d'huile de palme. À côté de désordres sociaux que provoquent les grandes compagnies sur les petits agriculteurs, il faut compter sur le déficit en puits de carbone que ces zones représentaient,

la perte de la biodiversité et même la pollution en particules, cendres et CO₂ occasionnée par le brûlage de ces grandes étendues.

5 - Il est jusqu'à la pollution des eaux nécessaires à l'irrigation de ces cultures qui est mise en cause, par le volume nécessaire – en particulier pour la culture du maïs –, le lessivage de sols et la teneur en nitrates (Mississippi), mais aussi par l'utilisation des vinasses, co-produits de l'alcool pour enrichir les sols, trop riches en matières organiques et qui polluent les eaux de surface.

Les experts internationaux et ceux de l'INRA ont calculé pour chaque carburant le rendement moyen à l'hectare et l'efficacité énergétique EE qui est le rapport de l'énergie produite sur l'énergie non renouvelable consommée pour sa production (*tableau II*). Le calcul reste complexe et les chiffres

Agrocarburant	Production /ha (t)	Énergie nette produite (tep)	EE
Éthanol de canne à sucre	4,7	2,7-2,5	5,82-5
Éthanol de betterave	5,8	0,75-0,70	1,28-1,25
Éthanol de blé	2,5	0,4-0,04	1,20-1,05
Huile de colza	1	0,85-0,65	3,80-3,5
Huile de tournesol	0,9	0,77-0,60	3,0-2,7
EMVH	1,4	0,67-0,60	3,5-2,9

Tableau II - Efficacité énergétique de quelques biocarburants.

peuvent varier suivant les sources d'énergie nécessaires à la production et à l'estimation de la valeur des sous-produits. Ce tableau confirme cependant que seuls l'éthanol de canne et l'huile pure de colza ont un intérêt énergétique renforcé par leur équivalent CO_2/MJ .

Pour les transports, la France dépense environ 50 Mtep ; pour remplir l'objectif des 10 % de contenu énergétique des carburants, on peut se poser la question : quel tonnage doit être produit et quelles surfaces mobilisées pour ces productions industrielles ? Sachant que nous consommons à peu près 70 % de gazole et 30 % d'essence, il faut donc trouver l'équivalent de 3,5 Mtep de biodiesel et 1,5 Mtep d'alcool ou dérivés.

Le *tableau III* donne la réponse avec comme hypothèse l'énergie brute et l'énergie nette. Il montre que par rapport aux surfaces cultivées très majoritairement pour l'alimentation à l'heure actuelle, il faudrait doubler ou tripler les surfaces d'oléagineux, et doubler ou consacrer 30 à 80 % des surfaces céréalières à ces productions. D'après les économistes, ceci n'est pas très réaliste, à moins d'importer l'alcool de canne rendu Rotterdam !

On place plus d'espoir dans la recherche en chimie et biochimie sur les biocarburants de seconde génération produits à partir de la biomasse, soit par voie humide enzymatique en transformant la cellulose en sucre puis en alcool, soit par voie sèche thermoly-

se haute température ou supercritique donnant un gaz riche en carbone et hydrogène transformé par cette bonne vieille réaction de Fischer-Tropsch. Il restera sans doute aux thermodynamiciens à faire un écobilan énergétique ; j'en connais qui pensent qu'il vaut mieux brûler le bois dans sa cheminée ! En réalité, l'énergie qui est bon marché est celle qu'on ne dépense pas, son économie ne fait pas l'objet de discussions ; c'est pourquoi je souhaite que dans les stations services, au-dessus des pompes plus ou moins alcoolisées, on inscrive : « À consommer avec modération » !

Jean-Claude Bernier,
Vice-président de la SCF,
le 11 juin 2009

Filière	Énergie brute*	Surface nécessaire	Énergie nette*	Surface nécessaire	Surface actuelle
Biodiesel					
Huile de colza	1,37	2,5	0,87	4	1,1
Huile de tournesol	1,06	3,3	0,77	4,5	0,6
Éthanol					
Éthanol de betterave	3,98	0,4	0,75	2	0,7
Éthanol de blé	1,76	0,85	0,4	3,75	4,5

Tableau III - Biodiesel (3,5 Mtep) et éthanol (1,5 Mtep) en France. Surfaces en Mha : 10^6 ha.
* en tep/ha.



EXPERIENCES PARTAGÉES
Le guide d'initiation
à l'activité scientifique pour les chimistes

Illustrations : © Bruno Besson

« EXPERIENCES PARTAGÉES »

Expériences partagées est un ouvrage de référence destiné aux chimistes, médiateurs et futurs médiateurs de la chimie pour les accompagner dans leur démarche de diffusion des connaissances. Il présente une vingtaine d'expérimentations sur des thématiques variées et ludiques, qui ont pour but de sensibiliser le public aux méthodes de la science et de développer son sens de l'observation. Le guide s'est construit en invitant des professionnels de la culture scientifique, des chercheurs et des industriels à partager leurs expériences de médiation.

La chimie est une discipline singulière. Mobilisant l'ensemble des sens, elle se met facilement en scène et peut rapidement devenir spectaculaire. Elle semble en même temps familière, par sa présence dans notre quotidien. Dans l'imaginaire collectif, le laboratoire du chercheur ressemble certainement à celui du chimiste. Mais même vulgarisée, la chimie exige davantage de précautions que d'autres sciences – ne serait-ce que par les contraintes de sécurité. Cet ouvrage s'attache ainsi à accompagner l'apprenti médiateur dans ses premiers pas, à anticiper les obstacles, à lui proposer des chemins sûrs.

Sensibiliser le public à la présence des gels dans la vie quotidienne, lui faire découvrir leurs propriétés ; explorer l'univers de l'olfaction et ses rapports avec la chimie ; ouvrir sur certains aspects de la chimie du goût ; découvrir de quoi sont faites les bulles de savon, d'où viennent leur couleur, leur forme... ; découvrir la polymérisation et la variété des matériaux solides polymères... ; autant de sujets passionnants, illustratifs de la démarche scientifique et aptes à faire rêver petits et grands.

En partenariat avec le CCSTI du Rhône, l'Université de Lyon et le CNRS, la Commission « Chimie & Société » de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie (Paris), fidèle à sa mission de soutien aux activités de médiation de la chimie, a encouragé le projet et participé à son élaboration. Elle espère que ce guide recevra une large audience et contribuera à susciter parmi les chimistes, de nouvelles vocations de médiateurs.

Le guide est en ligne sur <http://guidechimie.fr>

Contacts :
 CCSTI : isabelle.bronard@universite-lyon.fr
 CNRS (UMR ICAR) : Gerald.Nicolet@enscm.fr
 Commission « Chimie et Société » : laurence.nardent@oms-bellemeuse.fr ; andree.niquet@upmc.fr



Les Français face à la science : le cas de la chimie

Entretien avec la sociologue Anne-Marie Laulan

Aujourd'hui, les chimistes ont du mal à comprendre et analyser la perception plutôt négative de leur discipline par les citoyens. Proposer de nouvelles pratiques de communication pour améliorer l'image d'un domaine scientifique dont on a quasiment occulté le rôle éminemment bénéfique aux sociétés modernes passe par l'identification de l'origine des peurs qu'il ne cesse de générer. Pourquoi, en moins d'un siècle, sommes-nous passés d'une chimie porteuse de tous les espoirs à une chimie anxiogène ? Anne-Marie Laulan, sociologue et professeur à l'Université Bordeaux 3, qui a longtemps étudié les rapports entre science et société, se prête volontiers à une analyse de ce phénomène. Elle répond aux questions de Christophe Cartier dit Moulin.

Anne-Marie Laulan, comment les sociologues expliquent-ils le déficit d'image de la chimie ?

Ce déficit d'image n'est pas récent. Dans une enquête déjà ancienne puisqu'elle remonte au début des années 1980, que j'avais menée pour la direction du CNRS, j'ai interviewé les visiteurs d'expositions organisées par le CNRS. Et j'ai pu constater que la chimie était la plus mal considérée de toutes les sciences, contrairement à l'histoire (plus particulièrement la préhistoire) et l'astronomie qui étaient les disciplines les mieux perçues. La préhistoire, c'est loin dans le passé, l'astronomie, c'est loin dans le ciel, trop loin pour présenter des risques, alors que la chimie, c'est le quotidien, la proximité. De plus, la chimie débouchant parfois sur la production de drogues, sur des utilisations abusives dans l'alimentation, des pratiques néfastes pour l'environnement, elle se transforme en poison dans l'imaginaire collectif. Gros handicap supplémentaire : la chimie est également associée à tout ce qui est polluant.

Pourquoi les sciences (pas uniquement la chimie) sont-elles devenues anxiogènes ?

Les citoyens sont de plus en plus méfiants. On le constate par exemple dans le domaine de la médecine où après avoir consulté, le patient se précipite sur Internet pour vérifier si ce que lui a dit le médecin est exact. Au supermarché, on regarde de plus en plus près la composition des aliments. On constate une suspicion généralisée qui ne concerne pas que la chimie et qui s'accompagne d'un développement de l'esprit critique

des individus. Des études européennes ont également montré que la méfiance vis-à-vis de la science est d'autant plus forte que le niveau de culture scientifique est élevé. L'Europe du nord est beaucoup plus méfiante, critique et attentive aux dégâts que peut engendrer la science que l'Europe du sud.

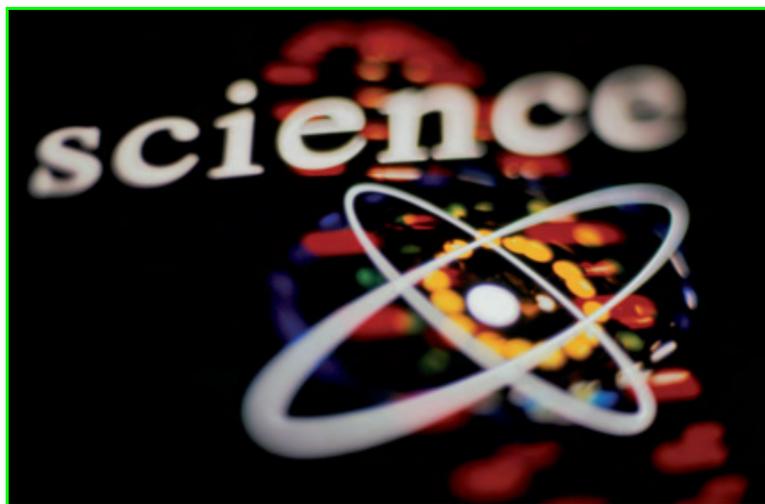
Quelles seraient les pratiques à mettre en œuvre pour réhabiliter la chimie ?

Face à cette très grande angoisse, générale et bien enracinée que suscite la chimie, on ne peut pas attaquer de front ! On sait parfaitement que plus on combat une rumeur, plus on accroît sa diffusion. Il faut donc adopter une stratégie collatérale ou d'encerclement. Prenons l'exemple des activités de l'association « La main à la pâte » qui illustre parfaitement ces stratégies. L'objectif est de donner à des jeunes et à des adultes des moyens très simples d'apprendre à manipuler, à créer, avec des débouchés dans la cuisine ou dans les arts plastiques. Tout d'abord, le principe est ludique. De plus, la démarche flatte le goût dans le domaine de la cuisine, l'odorat pour les arômes, et développe le sens créatif pour les arts plastiques. L'important est de retrouver le plaisir de la manipulation sensorielle, donc agréable, sans risque, et qui ne débouche pas sur des produits toxiques ou explosifs. C'est un peu comme l'homéopathie, soigner le mal par le mal. Faire de la chimie, montrer que l'on peut manipuler et créer pour le beau ou le bon. C'est également le principe des expériences et ateliers proposés aux jeunes au Palais de la découverte. C'est de cette manière que l'on pourra éloigner

les peurs. Il ne faut surtout pas chercher à gommer ou minimiser les impacts négatifs de la chimie qui existent et que personne ne nie. Il faut montrer qu'elle est également ludique, produit du beau et du bon, et plus que tout, donne du plaisir.

Faire aimer la chimie en la faisant pratiquer ?

Exactement. Les individus doivent devenir eux-mêmes acteurs, ce qui permettra d'éveiller leur curiosité, de dynamiser leurs capacités inventives, de solliciter leur imaginaire et ainsi, d'éprouver du plaisir. Il faut que l'amour de la chimie ne soit plus un rapport intellectuel. Il faut travailler à côté du rationnel car c'est le côté rationnel de la chimie qui nuit à son image. Montrer qu'elle peut procurer du plaisir. Cet autre visage permettra de mieux accepter la partie présentant des risques qu'il est inutile de nier ou de minimiser.



Que pensez-vous des campagnes publicitaires menées par les industriels sur « la chimie pour le développement durable » ?

C'est de la tarte à la crème, à l'opposé de ce que les gens souhaitent entendre, et contre-productif. D'ailleurs, ce type de campagne n'est pas propre à l'industrie chimique. Nicole Dalméda, dans son livre intitulé *La société du jugement*, étudie les campagnes des entreprises pour se faire mieux accepter du grand public. Elle montre que toutes, sans exception, misent sur des messages du type « *cette entreprise n'a jamais été aussi propre, n'a jamais rejeté aussi peu d'effluents, etc.* » Ça en devient grotesque, c'est se refaire des virginités. Beaucoup pensent que communication publicitaire est synonyme de mensonge et de manipulation.

Pour valoriser la chimie, je ne préconiserai donc pas des campagnes d'information publicitaires dans les grands médias, coûteuses et peu efficaces, et qui peuvent parfois avoir des effets boomerang. Par exemple, toutes les études ont montré l'inefficacité des grandes campagnes médiatiques menées sur le dépistage du cancer. Elles ont pour effet de convaincre les gens qui ne sont pas menacés qu'il est nécessaire d'aller voir régulièrement leur médecin, alors que les gens susceptibles d'avoir un cancer (fumeurs...) se terrent chez eux. On constate donc un effet aggravant de ces campagnes.

Les médias ne sont donc pas des outils susceptibles de contribuer à améliorer l'image de la chimie ?

Les médias de masse, non ! Même la diffusion des résultats scientifiques importants *via* les médias de masse, qui pourrait être un outil de valorisation des sciences, est contre-productive car elle est perçue comme un rapport de dominant (le scientifique, celui qui possède le savoir) a dominé (celui qui ne sait pas). De plus, on constate que ces médias ont perdu leur crédibilité.

Par contre, Internet garde toute sa crédibilité. Les forums de discussion, les réseaux, les jeux, tout cela peut être mis en

œuvre pour valoriser l'image des sciences. C'est un outil de communication à la fois plus ludique, plus personnel, plus individualiste et décentralisé que les médias de masse.

Quelles sont les bonnes pratiques de la communication scientifique ?

Revenons sur le transfert des connaissances de celui qui sait, vers celui qui ne sait pas. Tout être humain, par définition, supporte mal d'être dominé. On entend beaucoup parler de l'arrogance des scientifiques. Et cette arrogance déplaît. La majorité du public pense ne pas être en mesure de comprendre ce que pourrait lui dire le scientifique et il ne souhaite pas revivre l'expérience d'élève face à un professeur, expérience scolaire qui est fréquemment vécue comme une humiliation. La majorité des publics des manifestations scientifiques ont déjà un niveau de connaissance scientifique élevé et viennent parfaire leurs connaissances. Ceux que l'on souhaite attirer vers les sciences ne viennent pas pour les raisons invoquées précédemment. Nous sommes dans le règne de l'incommunication.

Là encore, il faut contourner le problème, c'est-à-dire faire circuler la science sans que ce soit une démarche arrogante, une démarche de supériorité.



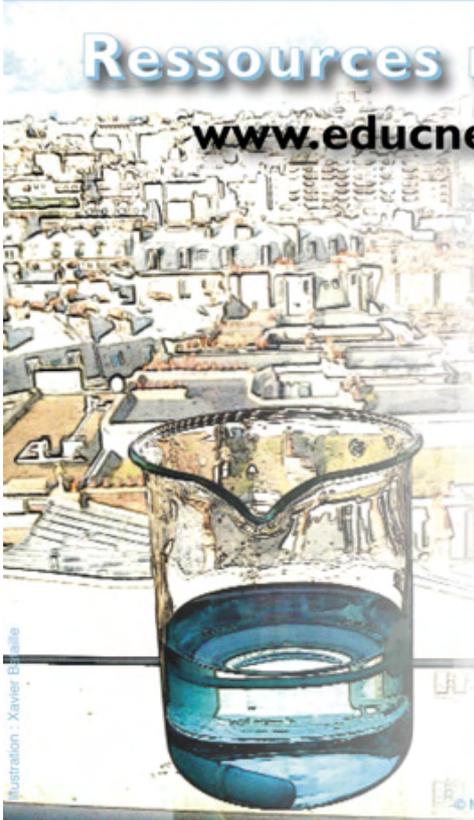
Christophe Cartier dit Moulin

est directeur de recherche au CNRS, chargé de mission pour la communication à l'Institut de chimie du CNRS et membre du Bureau de la commission « Chimie et Société » de la Fondation de la Maison de la Chimie*.

* CNRS, Institut de chimie, 3 rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16.
Courriel : christophe.cartier@cnrs-dir.fr

Ressources nationales de chimie

www.educnet.education.fr/rnchimie



RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas téléchargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**

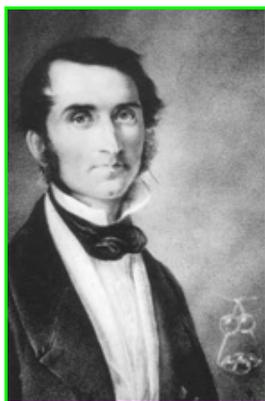
© Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Direction de la technologie - SDTICE

Tout est chimie...

Marika Blondel-Mégrelis

Tout est chimie, la chimie et la nature sont irrémédiablement coupées et la prééminence est systématique, du naturel sur le chimique. Les nombreuses notes d'humeur de Richard-Emmanuel Eastes⁽¹⁾ me donnent envie d'apporter mon petit écot à propos de ces grands mots de la chimie.

« Tout est chimie »



Justus Liebig, 1840.

Cette expression signe la vie et l'œuvre d'un de nos plus fameux chimistes, je nomme Justus Liebig (1803-1873). C'est sur ce thème qu'a été construite l'imposante manifestation scientifique et populaire qui a voulu célébrer, à Giessen, le deuxième centenaire de sa naissance⁽²⁾.

La première étape de Liebig fut d'affirmer que, contrairement à ce qu'avait peut-être pensé Berzélius, les phénomènes *catalytiques* relevaient de la seule chimie et n'étaient pas le résultat d'une « force particulière ». La décomposition ou la combinaison, qui semble avoir lieu au contact de certain-

nes substances ne prenant pas part à la réaction, n'est en aucune manière créée mais seulement rendue sensible par l'exercice d'une « *influence accélératrice* ». Puis il affirma que les phénomènes de pourriture, sèche ou humide, et de fermentation étaient des phénomènes de décomposition *chimique* qui ramenaient les molécules organiques aux molécules plus simples, minérales et élémentaires. Ce qui lui permit, d'une part de porter un regard moderne sur la question de la nutrition des plantes en accordant à l'humus la seule qualité nutritive de ses produits de décomposition : l'humus nourrit la plante par le gaz carbonique que fournit sa décomposition, dans les temps et les quantités adaptées à la croissance de la plante. D'autre part de mettre de la chimie dans la physiologie végétale et animale : les métamorphoses qui se déroulent dans l'organisme *vivant* sont de nature *chimique*. Le secret des phénomènes de la nutrition commence à s'éclaircir si l'on examine les fermentations qui se produisent dans l'organisme, et les trois règnes ne sont pas opposés mais intimement liés : Claude Bernard sera très marqué par cette vision chimique des phénomènes biologiques.

Contrairement à ce qui est partout affirmé, la « *formation artificielle de l'urée* » par Wöhler en 1828 ne marque nullement la démonstration de la destruction de l'élan vital. Certes, l'urée et ce corps cristallin, le cyanate d'ammoniaque, « *sont des matières absolument identiques*. » Certes, il s'agit bien d'un « *exemple de la formation artificielle d'une matière organique, et même de nature animale, au moyen de principes inorganiques*. » Cependant, Wöhler hésite à voir dans cette « *fabrication artificielle d'urée* » un exemple de « *préparation d'une substance organique à partir de substances inorganiques* » ; car pour produire l'acide cyanique, on a dû disposer initialement d'une « *substance organique* »⁽³⁾. C'est à la fin des années 1830, et après de longues et difficiles recherches sur l'acide urique, en collaboration avec Wöhler, que Liebig prend conscience que les métamorphoses

organiques, ces dégradations qui ont lieu à l'intérieur de l'organisme vivant, sont des décompositions proprement *chimiques* : « *La seule cause connue, la cause ultime de l'activité vitale, dans l'animal comme dans la plante, est un processus chimique.* »

En s'opposant avec véhémence à la conception dérivée de l'école de la Philosophie de la Nature, selon laquelle l'humus est nécessaire à la croissance des plantes parce qu'il dérive lui-même d'organismes vivants et que quelque chose, une force ou un élan, doit se transmettre, en entreprenant l'étude des processus chimiques qui existent dans les organismes vivants, enfin en faisant reculer le pouvoir des physiologistes de l'époque, il ouvre une possibilité de rationalisation de ces phénomènes complexes, que les vitalistes occultaient encore beaucoup.

Il rend possible l'étude et la maîtrise des phénomènes jusqu'alors entourés d'un voile métaphysique. Les phénomènes physiologiques deviennent des objets d'étude. En mettant de la chimie partout, Liebig les rend accessibles à la connaissance.

Il s'ensuit que la chimie, la science des « *métamorphoses* », doit être cultivée : il faut travailler et faire avancer cette science, science mère, science première, science fondamentale, puisqu'elle est au point de convergence de toutes les activités humaines. Elle doit être cultivée en tant que telle déjà parce qu'elle est formatrice de l'esprit, mais elle est aussi nécessaire à l'avancée des autres sciences : la chimie organique s'applique à la physiologie végétale et donc doit s'appliquer à l'agriculture ; elle s'applique à la physiologie animale et donc doit s'appliquer à la médecine. Elle est aussi utile au commerce, à l'industrie, à la pharmacie, et d'une façon générale à toutes les activités de l'Homme. C'est la science dont on ne peut pas se passer ! Quel est le chimiste actuel qui ne se sent pas comblé du rôle central que Liebig accorde à la chimie, qui promeut la science servante (de la pharmacie, de la médecine) au rang de science centrale, de science carrefour et de science première ? Quel est celui qui ne pourrait même s'inspirer de la promotion de la chimie que Liebig fait à travers l'Europe toute entière ? Quel est celui qu'une telle activité ne pousserait à l'action, en ces temps de chimie mal aimée ?

Tout est chimie est donc un constat que fait audacieusement Liebig en 1840. C'est aussi un plan d'action qu'il met immédiatement en route, à travers l'Europe du XIX^e siècle.

Dans un monde où la chimie se sent souvent placée en position de se disculper des nuisances qu'elle provoque, les plaidoyers de Liebig devraient donner du cœur à l'ouvrage. Ses incitations à créer écoles, laboratoires et instituts, à secouer les professeurs autrichiens, de faible niveau, les grands professeurs de Berlin, dont l'absentéisme est notoire, à travailler les ministres et conseillers d'état pour qu'ils en favorisent l'enseignement dans les états allemands ; ses déplacements à travers l'Europe, son intérêt pour les

manufactures et ses discussions avec les chefs d'entreprise, ses conférences, publications de tout genre et les populaires *Lettres sur la Chimie* devraient emplir d'admiration nos chimistes d'aujourd'hui et les placer dans une attitude de grande liberté, liberté maîtrisée s'entend.

Le « *tout est chimie* », à son origine, lance une campagne d'éducation et de promotion. C'est un cri fier, un projet, dont les chimistes actuels pourraient se souvenir, tout en le nuancant, bien entendu.

La prééminence systématique du naturel sur le chimique

Nous avons ici le symétrique parfait de la vérité nouvelle que Berthelot avait voulu imposer dans la *Synthèse chimique* (1876). Pour lui en effet, à partir du moment où la chimie, jusqu'alors maîtresse dans l'art de l'analyse, devient capable de réaliser des synthèses (et ce, grâce à l'œuvre décisive de Berthelot s'entend !), elle change de face. Grâce à la synthèse, non seulement le chimiste peut créer des êtres artificiels existant *au même titre* et avec la même stabilité que les êtres naturels, mais encore il peut prévoir, et un jour réaliser, des corps qui n'existent pas encore. Les substances artificielles de la chimie acquièrent donc un statut supérieur aux êtres naturels, parce qu'elles sont « *les images réalisées des lois abstraites* » ou encore, ainsi que le dira Bachelard cinquante années plus tard, des « *concepts réalisés* ».

On le voit, la hiérarchie que Berthelot instaure entre le naturel et le chimique n'est pas innocente : elle lui permet d'exalter la chimie de la synthèse, qui place la chimie dans une phase véritablement créatrice, la distinguant ainsi essentiellement des sciences naturelles et historiques, « *condamnées à une impuissance éternelle* », mais aussi des mathématiques, dont l'objet est abstrait. Mais encore, elle constitue le tremplin qui propulse le chimiste au rang de démiurge et magnifie la science, au premier rang des vertus républicaines. Soyons réconfortés, Pasteur fera repartir le balancier vers une autre position, d'ailleurs toujours valorisante, mais pas dans le même sens : « *vous au contraire, tout habiles chimistes que vous êtes, vous faites toujours des produits dépourvus de symétrie moléculaire... Il n'existe pas un seul produit de synthèse chimique qui ne soit dissymétrique.* »

L'histoire, alors, nous donne plusieurs leçons :

- Dès que sont introduits des jugements de valeurs, on glisse hors du terrain scientifique. Le sceptique doit alors dresser l'oreille et se mettre à l'affût. Une valorisation comparable, mais inverse, a cours aujourd'hui.

- Toute position tranchée conduit à des politiques mauvaises. On peut se souvenir de la grande opposition de l'école agronomique française, héritière de Boussingault, à l'école allemande. Liebig, au nom de principes que l'écologie actuelle devrait relire (appréhension des phénomènes sur de vastes échelles de géographie et de temps, attention accordée au retour des matières exportées, respect des équilibres fragiles), s'est montré partisan inconditionnel des engrais chimiques. Presque à la même époque, Boussingault publiait ce joli petit opuscule soigneusement illustré, *La Fosse à Fumier*, où il indiquait aux fermiers comment préserver au mieux les qualités nutritives du fumier, matière fertilisante par excellence, cependant que Ville, élève jusqu'au-boutiste de Liebig, publiait *l'École des Engrais chimiques*, véritable « catéchisme » de l'aspirant-agriculteur : l'engrais complet, formé exclusivement de produits chimiques, est au fumier de ferme ce que le métal est à son minerai.

- Mais l'histoire non plus ne se lit pas facilement, et l'on n'y trouve souvent que les arguments que l'on y recherchait.

Pour asseoir son argument de la supériorité de la synthèse sur l'analyse, rejetant cette dernière loin de ses préoccupations, dans une histoire louable mais passée, Berthelot invoque Gerhardt qui, quelques années plus tôt, « *démontre que le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, détruit, opère par analyse ; que la force vivante seule opère par synthèse.* » Lui veut montrer, au contraire, que sa nouvelle chimie – la synthèse – agit comme la vie, qu'elle « *reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques.* » La synthèse chimique est l'argument décisif qui doit abattre le mysticisme et promouvoir la science comme « *base de la politique républicaine.* » Mais cette image du chimiste qui brûle et sème la mort, épinglée par Berthelot, pour ses propres fins, marquera irrémédiablement la chimie.

Or, en écrivant ces lignes, Gerhardt ne portait nullement un jugement négatif sur la chimie : il décrivait seulement le procédé essentiel de la chimie organique, en 1840, qui était celui de l'analyse, selon le programme que Dumas et Liebig avaient lancé à travers l'Europe, dans la continuation de l'entreprise lavoisienne ; méthode que Thénard avait mis en place et que les chimistes suivants amélioreraient. Ce procédé consistait effectivement à brûler la substance, à l'air ou à l'aide d'un oxyde. Auguste Laurent, dont Gerhardt s'inspirait pour établir une classification chimique – car tel était le but de l'affaire – avait eu la prudence de ne pas employer de mots aussi lourds de sens. Il décrivait : en général, les chimistes « *emploient des agents qui font converger les substances organiques vers des combinaisons de plus en plus simples.* » Et il nommait, en plus de la chaleur, l'acide nitrique, le chlore, la potasse. Mais il avait déjà bien remarqué un corps, tel que l'ammoniaque, « *qui joue un rôle tout opposé.* »

Sommes-nous à une position où le balancier est tel que nous le dit R.-E. Eastes ? On nous dit quand même, d'ici, de là, que certaines des molécules préparées et formulées sont mieux adaptées à soigner précisément là où il le faut, au moment où il le faut, dans les proportions où il le faut. On entend aussi que certains textiles sont mieux adaptés à certain usage, certain effort ou certaine température. Et ne faut-il pas aussi avoir en mémoire, lorsqu'est évoquée telle ou telle catastrophe chimique, le nombre de nos mineurs vivant après l'âge de 40 ans (la galerie de la mine est-elle un site naturel ?), non encore emportés par la silicose ou par quelque explosion ?

Notes

- (1) Voir les chroniques « Communication de la chimie » et notamment : Eastes R.-E., Naturel ET chimique ?, *L'Act. Chim.*, **2008**, 325, p. 3.
- (2) voir Blondel-Mégrelis M., Justus Liebig (1803-1873), tout est chimie, *L'Act. Chim.*, **2003**, 268, p. 50.
- (3) Dans une lettre à Berzélius datée du 22 février 1828, où Wöhler annonce : « *Je ne peux plus me retenir ... Il faut que je te dise : je peux faire de l'urée sans avoir besoin de reins... qu'ils soient d'un animal, d'un homme ou d'un chien* », il ajoute : « *un philosophe de la Nature dirait que, tout comme dans le charbon animal, l'organique n'a pas disparu de cette combinaison cyanée ; on peut donc en tirer à nouveau un corps organique.* »



Marika Blondel-Mégrelis*

est ingénieur (ESCIL), ingénieur-docteur (physique), docteur en philosophie et historienne de la chimie. Elle a cessé ses activités dans le cadre de l'IHPST (CNRS/Paris 1).

* Courriel : marika.blondel@club-internet.fr

Goût, saveur, odeur, arôme ?

Hervé This

Le 29 avril dernier s'est tenue à l'Académie d'agriculture de France une séance publique où les mots du goût ont été discutés. À l'origine de cette rencontre, deux observations et une idée.

La première observation : lors de journées plénières du club ECRIN « Arômes et formulation », des collègues, pourtant spécialistes des « arômes » ou de l'analyse sensorielle, ont désigné par le même mot « arôme » des objets différents. Pour certains, il s'agissait de l'odeur perçue par la voie rétro-nasale, qui relie le nez à l'arrière de la bouche ; pour d'autres, il s'agissait de la sensation donnée par les molécules odorantes ; pour d'autres encore, le terme désignait un mélange de sensations données par les récepteurs olfactifs et par les récepteurs des papilles, sur la langue et dans la bouche ; pour d'autres encore... Quelle confusion !

La seconde observation : nombre d'articles, notamment dans le *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, une des revues importantes dans le champ de la « chimie des aliments et du goût », étudient les saveurs en conservant le point de vue de la théorie des quatre saveurs [1]... alors que l'on sait cette théorie fautive depuis des décennies : l'acide glycyrrhizique [2], l'éthanol, le bicarbonate de sodium, l'acide glutamique [3]... ne sont ni salés, ni sucrés, ni acides, ni amers ; l'aspartame n'a pas la même saveur que le saccharose [4], et les cellules qui réagissent au benzoate de dénatorium (un composé « amer ») ne réagissent pas à d'autres composés pourtant également considérés comme amers [5].

Au total, il y a donc beaucoup de confusion, notamment parce que les termes sont insuffisants. Or le père de la chimie moderne, Antoine-Laurent de Lavoisier, a bien mis en avant une idée importante dans l'introduction de son *Traité élémentaire de chimie* [6] : « L'impossibilité d'isoler la nomenclature de la science, et la science de la nomenclature, tient à ce que toute science physique est nécessairement fondée sur trois choses : la série des faits qui constituent la science, les idées qui les rappellent, les mots qui les expriment [...] Comme ce sont les mots qui conservent les idées, et qui les transmettent, il en résulte qu'on ne peut perfectionner les langues sans perfectionner la science, ni la science sans le langage. » La « chimie des aliments et du goût » doit donc assainir sa terminologie pour progresser.

Les molécules odorantes

Évidemment, en matière sensorielle, ce sont les récepteurs qui doivent imposer les mots [7], et c'est la raison pour laquelle beaucoup de science est à faire. Depuis longtemps, on sait que le nez comporte des récepteurs olfactifs [8], qui peuvent se lier, directement ou indirectement, à des molécules présentes dans l'air. Directement, par un mécanisme clé-serrure, ou indirectement, puisque l'on a découvert des *olfactory binding proteins*, auxquelles des molécules odorantes se lient avant de se lier aux récepteurs [9].

Quel que soit le détail de la stimulation des récepteurs, on perçoit une « odeur », et cela justifie que les molécules qui suscitent une odeur soient dites « odorantes ». Pas « aromatiques », toutefois, puisque l'arôme – c'est sa

définition – est l'odeur d'une plante aromatique, dite encore aromate ! De ce fait, il faut sans doute corriger nos pratiques... et nos législations, puisqu'elles nomment très abusivement « arômes » des choses qui n'en sont pas, que l'on parle des odeurs ou bien des produits obtenus par assemblage de composés (synthétisés ou extraits de matières végétales ou animales). Insistons, d'ailleurs, pour refuser à tous ces produits, qu'ils contiennent ou non des composés de synthèse, le qualificatif de « naturel » : n'est naturel que ce qui n'a pas fait l'objet de transformation par l'être humain. Ces « compositions odoriférantes » ou ces « extraits odoriférants » ne sont pas naturels, et c'est tromper le consommateur que de le lui laisser croire. Experts, n'oublions pas que la base d'un commerce sain, ce sont des produits « loyaux, marchands et francs » !

La saveur, les sensations trigéminales

La question de la saveur semble plus simple, à cela près que l'on vient de découvrir, en plus des récepteurs des papilles, auxquelles se lient des molécules qui peuvent se dissoudre dans la salive, des récepteurs qui captent les acides gras insaturés à longue chaîne [10]. La découverte est tout à fait remarquable, car elle s'accompagne de la mise en évidence de toute une chaîne physiologique qui pourrait faire conclure à l'existence d'une saveur particulière des acides gras insaturés à longue chaîne. Cette découverte impose-t-elle l'introduction d'un terme nouveau, sachant que, contrairement aux autres molécules sapides que nous reconnaissons plus classiquement, il n'y a pas de saveur reconnaissable comme les autres ?

D'autre part, comment nommer le sens correspondant à la perception des saveurs ? On parle encore parfois de « gustation », mais la gustation devrait être la perception du goût... or nous parlons ici de saveurs. Doit-on plutôt parler de « sapiction », par exemple [11] ? Et de papilles « sapictives » ?

D'autres molécules ont des récepteurs qui ne sont ni olfactifs ni « sapictifs », mais associés à une voie nerveuse spécifique, le nerf trijumeau. C'est ainsi que nous percevons le piquant [12], le frais [13]... D'ailleurs, il faut indiquer que les molécules peuvent stimuler les récepteurs de plusieurs façons. Par exemple, le menthol sent la menthe, certes, mais il suscite aussi la sensation de fraîcheur. L'éthanol a une odeur, mais pas seulement, etc.

D'ailleurs, nous avons omis d'évoquer l'astringence, qui, pendant longtemps, a fautivement été considérée comme une saveur, et qui correspond à une sensation d'assèchement de la bouche, notamment quand des protéines salivaires se lient à des composés phénoliques, tels ceux qui sont présents dans certains vins (et qui sont d'ailleurs souvent abusivement nommés tanins [14]).

Le goût dans tout cela ? C'est un fait de langage classique de dire que, quand on mange un aliment, on sent son goût. Le goût est donc la sensation synthétique que nous avons quand nous mangeons [15], et ce goût résulte donc de la stimulation de tous les récepteurs à la fois : olfactifs, sapictifs, trigéminaux... mais aussi des récepteurs mécaniques, qui



Illustration : montage de M.-T. Dinh-Audouin, langue : © OOZ - Fotolia.com.

nous donnent la sensation de la consistance, des récepteurs thermiques, etc.

Perçoit-on un « goût de banane » quand on boit un vin ? Ce goût résulte à la fois des sensations olfactives, sapictives, trigéminales, etc.

À bas la flaveur

Faut-il parler de « flaveur », comme cela a été proposé [16] ? Une norme ISO la définit comme « l'ensemble complexe des sensations olfactives, gustatives et trigéminales perçues au cours de la dégustation »... mais nous devons critiquer la norme ISO. Ne définit-elle pas la couleur comme « la sensation produite par la stimulation de la rétine par des ondes lumineuses de longueurs d'onde variables » ? Quoi, des longueurs d'onde variables ? Ce serait une belle découverte si la lumière, en se propageant, pouvait changer de longueur d'onde ! D'ailleurs, les incohérences abondent dans cette norme puisque, par exemple, les « saveurs élémentaires » seraient des saveurs « reconnues », ou que l'on nommerait « renforçateur de flaveur (ou de goût) les substances intensifiant la flaveur de certains produits sans posséder cette flaveur. » Ici, les deux mots « flaveur » et « goût » sont confondus ! Achéons avec la définition de « transparent », qui évoque, comme il y a plusieurs siècles, des « rayons lumineux » !

Faut-il vraiment supporter ces définitions idiotes ? Et devons-nous admettre le terme de « flaveur » ? Je crois que non, et voici quelques raisons. D'une part, il faut savoir que le mot « flavour » existe en langue anglaise, où il désigne... la sensation synthétique... qu'est donc le goût [17]. Pas besoin d'invoquer la flaveur, par conséquent, pour désigner ce qui a déjà un nom en langue française. Faut-il réserver le nom de « flaveur » à l'ensemble des « sensations olfactives, gustatives et trigéminales » ? Il faut savoir que cet ensemble de

sensations n'est d'abord pas perceptible, puisque l'on ne saurait les séparer des sensations de consistance ou de chaleur, d'une part. D'autre part, cette « flaveur » ne serait pas mesurable, puisqu'elle serait la résultante de stimulations de récepteurs différents.

Je propose de penser que quelque chose qui n'est ni mesurable ni perceptible n'existe pas ! Il faut donc abattre le mot « flaveur », le bannir de notre vocabulaire technique ou courant.

Un débat à organiser

Au total, puisque je sais que les collègues sont des personnes intelligentes auxquelles il est tout à fait maladroite de vouloir imposer une solution, je crois qu'il n'est pas inutile de poser la question des avantages et des inconvénients des choix terminologiques, afin que nous décidions collectivement.

La position qui consiste à penser que la flaveur existe, tout d'abord, et que c'est la somme de la saveur, de l'odeur et des sensations trigéminales, conduit à admettre que le goût serait la sensation donnée par les papilles. Le mot « saveur » est alors éliminé, bien que ce soit un mot de la langue française. L'avantage est que le mot « goût » est alors cohérent avec « récepteurs gustatifs » pour parler des papilles (mais ceux-ci sont encore mal connus : pensons aux acides gras insaturés à longue chaîne). En revanche, l'inconvénient de cette position, c'est que l'on élimine un mot classique, qui a sa place, pour introduire un mot inconnu, sauf de spécialistes. D'autre part, la flaveur désignerait alors quelque chose qui n'est ni mesurable, ni perceptible, dans toute sa pureté.

Évidemment, si l'on adopte maintenant la position qui stipule que le goût est la sensation synthétique, il y a l'inconvénient que les récepteurs des papilles doivent être nommés « sapictifs », ce qui est un mot nouveau, mais on retrouve alors dans « sapictif » le mot « saveur », qui est bien attesté pour désigner la sensation donnée par les papilles. De surcroît, on reste proche de la langue classique et de la langue populaire.

D'autre part, faut-il utiliser le mot « arôme » pour désigner les odeurs, et l'expression « composé d'arôme » pour désigner les molécules odorantes ? Il n'y a pas d'avantage à cette solution, mais il y a beaucoup d'inconvénients, comme on l'a vu déjà. Ajoutons seulement que, dans la discussion précédente à ce propos, on a omis d'autre part de signaler le qualificatif « aromatique » qui serait alors donné aux molécules odorantes et viendrait heurter le qualificatif « aromatique » donné par les chimistes au benzène et à ses cousins. Ajoutons aussi que l'emploi du mot « arôme » pour le vin est... faible, puisque le nom de l'odeur du vin est le « bouquet ». Et signalons enfin qu'il n'existe pas d'inconvénient à utiliser le mot « odorant », et non « aromatique », pour désigner les molécules qui stimulent les récepteurs olfactifs... avec en outre une cohérence avec le monde anglo-saxon, qui utilise aujourd'hui, dans les publications scientifiques, le terme « odorant », parlant d'« odorant molecules », ou simplement d'« odorants ».

Reste la question des « arômes » des sociétés qui font des extraits ou des compositions de molécules susceptibles de donner du goût aux produits alimentaires. Je ne crois pas utile de revenir sur l'emploi du terme « naturel », qui me semble tout à fait condamnable, notamment parce que l'on nomme « artificiel » (définition du dictionnaire) ce qui a fait l'objet d'une préparation par l'être humain. Or ces produits sont des

préparations et, de ce fait, ils ne sont certainement pas naturels, qu'ils contiennent exclusivement des composés extraits, ou bien qu'ils incluent des composés de synthèse.

Certes, le mot « arôme » correspond à une réglementation... mais je propose de changer les réglementations qui doivent l'être ! De surcroît, il y a une confusion de noms entre le produit, d'une part, et la sensation, d'autre part. Confusion, donc possibilité de tromperie... et le public ne s'y trompe pas, à critiquer l'emploi de ces « arômes », supportant à peine ceux qui sont dits « naturels ».

Quelle terminologie employer ? L'anglais distingue la « flavour », qui est le goût, et les « flavourings », qui sont ces compositions et extraits. Pourquoi ne pas faire aussi la distinction ? Introduire un nom nouveau et le proposer aux législateurs ? Ce n'est pas bien difficile, si la volonté est présente, de ne pas tromper. Je propose « compositions gustatives », et « extraits gustatifs ». Pourquoi pas « compositions odoriférantes » et « extraits odoriférants » ? Parce que, on le sait, nombre de molécules ne stimulent pas seulement les récepteurs olfactifs. Évidemment, au passage, on bannirait le mot « naturel »... et je crois que notre pays y gagnerait.

Références

- [1] Faurion A., Naissance et obsolescence du concept de quatre qualités en gestation, *J. d'Agric. et de Bota. Appl.*, **1988**, XXXV, p. 1.
- [2] Belitz H.D., Grosch W., *Food Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg, **1999**, p. 412.
- [3] Nelson G., Chandrashekar J., Hoon M.A., Feng L., Zhao G., Ryba N.J.P., Zuker C., An amino-acid taste receptor, *Nature*, **2002**, 416, p. 199.
- [4] Faurion A., MacLeod P., Sweet taste receptor mechanisms, *Progress in Sensory Physiology*, **8**.
- [5] Caicedo A., Roper S.D., Taste receptor cells that discriminate between bitter stimuli, *Science*, **2001**, 291, p. 1557.

- [6] de Lavoisier A.-L., *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet, Paris, **1793**.
- [7] Uziel A., Smadja J.G., Faurion A., Physiologie du goût, *Encycl. Med. Chir. Oto-Rhino-Laryngologie*, Ed. Techniques, Paris, **1987**, 20490 C10.
- [8] Raming K., Krieger J., Strotmann J., Boekhoff I., Kubick S., Baumstark C., Breer H., Cloning and expression of odorant receptors, *Nature*, **1993**, 361, p. 353.
- [9] Briand L., Eloit C., Nespoulous C., Bezirard V., Huet J.-C., Henr C., Blon F., Trotier D., Pernollet J.-C., Evidence of an odorant binding protein in the human olfactory mucus: location, structural characterization, and odorant-binding properties, *Biochemistry*, **2002**, 41(23), p. 7241.
- [10] Laugurette F., Passilly-Degrace P., Patris B., Niot I., Montmayeur J.-P., Besnard P., CD36, un sérieux jalon sur la piste du goût du gras, *M/S : médecine sciences*, **2006**, 4(22), p. 357.
- [11] This H., *Casseroles et éprouvettes*, Belin, Pour la Science, Paris, **2003**.
- [12] Calvino B., Conrat M., Pourquoi le piment brûle, *Pour la Science*, **2008**, 366, p. 54.
- [13] Daniëls S., Aroma, taste and texture drive refreshing perception: Study, 14 janv. **2009**.
- [14] Rawel H.M., Meidtnr K., Kroll J., Binding of selected phenolic compound to proteins, *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53(10), p. 4228.
- [15] Gardner J.W., Bartlett P.N., A brief history of electronic nose, *Sensors and Actuators B*, **1994**, 18-19, p. 211.
- [16] Pierson A., Le Magnen J., Étude quantitative du processus de régulation des réponses alimentaires chez l'homme, *Physiology & Behavior*, **1969**, 4(1), p. 61.
- [17] Mennella J.A., Beauchamp G.K., Early flavor experiences: when do they start?, *Nutrition Today*, **1994**, 29(5), p. 25.



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr
<http://sites.google.com/site/travauxdeherve>



FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

Chimie et Alimentation

pour le bien-être de l'Homme

7 octobre 2009

Maison de la Chimie – 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris



Que signifie « chimie et alimentation » pour le citoyen consommateur ?

Pour répondre aux questions qui passionnent mais aussi inquiètent le grand public, les medias, mais aussi beaucoup de scientifiques, nous avons réuni des experts chimistes, agronomes, médecins biologistes et éthologues pour faire le point.

PRÉ-PROGRAMME :

Introduction – B. Bigot et M. Guillou

Bienfaits et risques : la recherche de l'équilibre – Animation X. Lerverve et H. This

Les diverses dimensions de la notion de qualité – X. Lerverve

La construction des aliments, une question de chimie – M. Axelos

Fabrication d'un plat note à note (film) – H. This et P. Gagnaire





Remise du prix Moissan

Déjeuner autour d'un plat original conçu par Hervé THIS

Session I

Le chocolat est-il bon pour la santé ? – M. Barel

Pourquoi et comment ajouter de la couleur ? – S. Guyot

Des additifs : pour quoi faire ?

Au menu de nos cousins - Diversité, perception gustative et chimie des aliments des Primates – Sabrina Krief et Marcel Hladik

Enjeux agronomiques et environnementaux associés à la chimie en agriculture – Pierre Stengel

Session II

Science et technologie chimiques : une longue histoire – H. This

La chimie au service du goût – P. Etiévant

L'homme et son métabolisme : une usine chimique – M.-J. Amiot-Carlin



Programme et inscription gratuite, bientôt sur : www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-alimentation

La division de Chimie Physique récompense de jeunes chercheurs

La division de Chimie Physique (DCP), division commune à la Société Chimique de France (SCF) et à la Société Française de Physique (SFP), attribue chaque année le prix de la meilleure thèse de chimie physique de l'année précédente et le prix « Jeune chercheur ». Ce numéro de *L'Actualité Chimique* est consacré plus spécifiquement à la publication de travaux scientifiques de certains des lauréats du prix de thèse de ces dernières années. Deux des récents lauréats « Jeune chercheur » seront publiés le mois prochain. On constate avec satisfaction un attrait grandissant des jeunes docteurs et des jeunes chercheurs et enseignant-chercheurs pour cette saine compétition. Cet attrait est justifié par la qualité indéniable des candidats à ces prix. J'ai pu juger par moi-même, ayant siégé durant plusieurs mandatures au Comité national et au CNU, de la qualité des recrutés grâce au travail sérieux qui était de mise dans ces assemblées. Il est donc très satisfaisant que cette qualité se manifeste lorsque démarre une nouvelle campagne pour les prix.

Dans ce numéro, l'accent est mis sur l'apport grandissant de la modélisation dans de nombreux domaines de la chimie, mais aussi sur les capacités de techniques modernes d'analyse au niveau moléculaire : la diffusion dynamique de la lumière, la microscopie champ proche couplée à l'électrochimie et l'exaltation de la fluorescence moléculaire grâce à des films et des nanostructures métalliques. Le lecteur devrait ainsi constater que ces articles enrichissent le plaidoyer de Françoise Thévet sur l'enseignement de la chimie physique.

Puisqu'il est question de prix dans ce numéro, je profite de cette tribune pour lancer une réflexion sur deux points : 1) doit-on faire apparaître le nom des directeurs de thèses à côté de celui du lauréat au prix de thèse ? ; 2) la valeur d'un prix est-elle plus ou moins proportionnelle à la somme attribuée ?

1) La réponse à la première question qui a été adoptée dans ce numéro est : « pourquoi pas ! » La liberté est laissée au lauréat de faire figurer ou non les noms de ses mentors à côté du sien. L'argument avancé pour une réponse négative est que cet article est le premier papier que le doctorant peut publier seul. C'est effectivement un bon argument. Toutefois, le fait qu'un directeur de thèse joue le plus souvent un rôle non négligeable dans la conduite des travaux n'est un mystère pour personne, même si l'on a affaire à un candidat de qualité exceptionnelle (je dirais même « surtout »). En conclusion, je trouve que la décision prise par la Rédaction de *L'Actualité Chimique* est empreinte d'une certaine sagesse en évitant toute hypocrisie.

2) L'attribution d'un prix à un jeune docteur ou un jeune chercheur est considérée comme un tremplin pour une insertion ou une promotion future. Cette motivation est *a priori* dénuée de toute considération financière. Mais on pourrait fort bien concevoir que les sommes attribuées soient d'autant plus élevées que le prix s'adresse à un public jeune. Les jeunes ont besoin d'argent, surtout lorsqu'ils n'ont pas encore de situation stable. À la limite opposée, le prestige d'être lauréat Nobel est tel qu'aucune somme ne devrait accompagner le prix. Elle serait *a priori* superflue.

Voilà deux questions susceptibles de nourrir une discussion qui pourrait être intéressante. Le débat est ouvert.

Jean-Claude Rayez, le 11 juin 2009



Jean-Claude Rayez

est professeur à l'Université Bordeaux 1* et président de la division de Chimie Physique.

* ISM – UMR 5255, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.
Courriel : jc.rayez@ism.u-bordeaux1.fr



La simulation moléculaire

Un outil de choix pour prédire les propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures

Émeric Bourasseau

Résumé

La simulation moléculaire est en passe de devenir un moyen usuel pour déterminer les propriétés d'équilibre de phases des fluides. En effet, d'importantes améliorations ont été récemment apportées en matière de méthodologie et plusieurs algorithmes efficaces sont disponibles pour obtenir la courbe de coexistence liquide-vapeur d'un fluide. Cependant, la prédiction par simulation moléculaire n'est pas encore couramment employée dans le milieu industriel. S'inscrivant dans un projet de recherche du CNRS en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, l'objectif de ce travail a été de développer un ensemble d'outils basés sur la simulation moléculaire permettant la prédiction des propriétés d'équilibre de phases d'une grande partie des constituants de base des fluides d'hydrocarbures. De nombreuses simulations prédictives et fiables ont pu être effectuées, notamment pour les alcanes cycliques et les oléfines.

Mots-clés

Simulation moléculaire, méthode de Monte Carlo, équilibre de phases.

Abstract

Prediction of phase equilibrium properties of hydrocarbons using molecular simulation

The use of molecular simulation techniques is becoming a routine way to predict phase equilibrium properties of fluids. Indeed, in recent years, important improvements have been made in simulation methodology and several efficient algorithms are now available to obtain a liquid-vapour coexistence curve. Nevertheless, property prediction is not yet a standard practice in industrial applications. Consequently, this work is included in an important research program developed by the CNRS, in collaboration with the Institut Français du Pétrole, which aim is to predict equilibrium properties of all hydrocarbon molecules through molecular simulation techniques, and more precisely using the Monte Carlo method. Numerous simulations have been performed to predict equilibrium properties of cyclic alkanes and olefins, among others.

Keywords

Molecular simulation, Monte Carlo method, phase equilibria.

Dans le domaine du génie chimique, lorsqu'un industriel souhaite développer un nouveau procédé ou construire une nouvelle unité de production, la réussite de son projet tient beaucoup à la bonne connaissance qu'il a des propriétés thermodynamiques des fluides mis en cause. Dans l'industrie pétrolière en particulier, les propriétés d'équilibre de phases sont notamment très largement impliquées dans le dimensionnement des installations, du fait du large domaine de conditions thermodynamiques appliquées aux fluides durant l'extraction et/ou le raffinage. Aujourd'hui encore, dans l'industrie pétrolière comme dans l'industrie chimique en général, ces propriétés sont principalement calculées par des équations d'état empiriques, ajustées sur des données expérimentales. Si ces méthodes ont le mérite indéniable d'être très simples à utiliser et peu coûteuses, elles apparaissent cependant très peu prédictives, et il est donc nécessaire d'effectuer une étude expérimentale de chaque constituant impliqué. Ainsi, deux problèmes se posent : d'une part, certains constituants sont aujourd'hui reconnus comme étant toxiques pour l'organisme, à tel point qu'il est désormais interdit de les étudier de manière expérimentale ; d'autre part, l'étude expérimentale précise d'un constituant nécessite généralement de l'obtenir sous forme de composé pur, ce qui est d'autant plus difficile que la proportion naturelle du composé est faible. Finalement, certaines études expérimentales impliquent des coûts et des délais tels que les industriels se passent de données expérimentales fiables.

De ce fait, la simulation numérique est vite apparue comme une solution alternative pour prédire ces propriétés d'équilibre de phases. En effet, elle repose sur des bases théoriques solides et non pas empiriques, comme c'est le cas pour les équations d'état. Il est ainsi possible de développer des méthodes à caractère prédictif, permettant de calculer les propriétés de tous types de composés au sein d'un même cadre théorique, et ceci pour un coût aujourd'hui nettement inférieur à l'investissement consenti par les industriels pour une campagne de mesures expérimentales.

Cependant, la simulation moléculaire n'est pas encore utilisée de manière routinière dans le milieu industriel. En effet jusqu'à récemment, les algorithmes étaient encore peu adaptés à la simulation d'équilibres de phases de fluides complexes. De plus, le manque important de potentiels à la fois précis et simples pour modéliser les interactions entre molécules rendait ces méthodes peu efficaces. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail présenté ici. Deux axes de recherche ont été suivis, qui seront présentés à travers deux exemples. Nous avons d'abord développé des algorithmes adaptés aux fluides étudiés, tels que le biais d'insertion des molécules d'alcanes cycliques. En parallèle, nous avons proposé une méthode originale d'ajustement de potentiels qui nous a permis d'obtenir des potentiels simples, précis et transférables, entre autres pour les oléfines de faible poids moléculaire. Notons que les deux exemples présentés ici sont tirés de l'industrie pétrolière. Cependant, les développements effectués lors de ce travail ont par la suite été adaptés à

d'autres fluides dont l'utilité dépasse largement le domaine des hydrocarbures.

Algorithmes

Il existe aujourd'hui différentes méthodes pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides, reposant sur différentes théories. Les méthodes *ab initio* permettent bien évidemment de décrire précisément la matière et d'obtenir un grand nombre de propriétés avec un minimum d'approximations. Cependant, elles sont encore trop coûteuses en temps de calcul pour être utilisées de manière efficace pour des fluides complexes tels que ceux que nous étudions. La dynamique moléculaire classique permet de traiter des systèmes plus complexes, puisque les interactions entre atomes et molécules sont décrites de manière plus approximative. Il s'agit cependant d'une méthode particulièrement adaptée pour décrire des phénomènes dynamiques ou hors équilibre, mais moins efficace pour décrire un système à l'équilibre.

La méthode de Monte Carlo, quant à elle, utilise le même type de description pour modéliser les interactions entre particules et donne de très bons résultats pour déterminer les propriétés d'équilibre de systèmes complexes. Le principe est de construire un ensemble de configurations représentatives du système à l'équilibre, sur lequel on effectue une moyenne des grandeurs thermodynamiques recherchées (pression, énergie) en utilisant les formules de la mécanique statistique. Une configuration représentative du système est un ensemble de molécules constituant le système simulé, disposées dans une boîte de simulation et soumises aux contraintes thermodynamiques adéquates (volume, température). La méthode de Monte Carlo tire son nom du fait que chacune des configurations appartenant à l'ensemble statistique est construite de manière aléatoire, à partir des configurations déjà retenues, grâce à un ou plusieurs mouvements Monte Carlo qui modifient toutes ou partie des coordonnées des particules de la boîte. Chaque configuration ainsi créée est finalement acceptée ou rejetée en fonction de son énergie que l'on peut calculer précisément à l'aide de potentiels plus ou moins complexes modélisant les interactions microscopiques entre les diverses molécules du mélange. Metropolis *et al.* ont proposé un algorithme permettant de construire un tel ensemble de configurations, appelé chaîne de Markov [1].

La prédiction des propriétés d'équilibre de phases par le biais de simulations de type Monte Carlo nécessite une bonne description des interactions entre les deux phases à l'équilibre. Par conséquent, l'obtention de ces propriétés a longtemps semblé délicate. En effet, soumettre un échantillon de quelques centaines de molécules aux conditions d'équilibre liquide-vapeur dans une boîte de simulation implique nécessairement la création d'une interface entre les deux phases. Or les propriétés observées à l'interface ne sont pas du même type que celles rencontrées à l'intérieur d'une phase homogène. Par conséquent, simuler un équilibre avec interface explicite impose que le nombre de molécules situées à l'intérieur des phases soit grand devant celui des molécules situées à l'interface. En pratique, ceci revient à étudier des systèmes de taille nettement plus élevée que pour une simulation monophasique et implique des temps de calcul qui aujourd'hui encore ne sont pas raisonnables. Panagiotopoulos a proposé en 1987 l'utilisation d'un ensemble statistique permettant de s'affranchir de ces problèmes d'interface : l'ensemble de Gibbs [2]. Dans un tel ensemble, on réalise une simulation comportant deux boîtes, l'une tendant à

représenter la phase liquide et l'autre la phase gazeuse. Ainsi, les problèmes dus à la localisation des molécules à l'interface sont évités puisque aucune molécule dans une phase n'est en présence directe d'une molécule de l'autre phase. Chaque molécule, où qu'elle soit dans l'une des cellules de simulation, peut transiter vers l'autre boîte, et c'est ainsi qu'est assuré l'équilibre thermodynamique du système.

Dans une telle simulation, l'équilibre interne au sein de chacune des phases est assuré par des déplacements de particules (translations et rotations). L'égalité des potentiels chimiques, nécessaire pour simuler deux phases en équilibre, est assurée par un mouvement de transfert de particules d'une boîte vers l'autre. Enfin, l'égalité des pressions dans chacune des deux phases est assurée par des changements de volume. Ces mouvements sont utilisés pour construire une configuration à partir de l'une d'elles déjà construite en respectant l'algorithme de Metropolis. Le principe de la méthode de l'ensemble de Gibbs est décrit sur la figure 1.

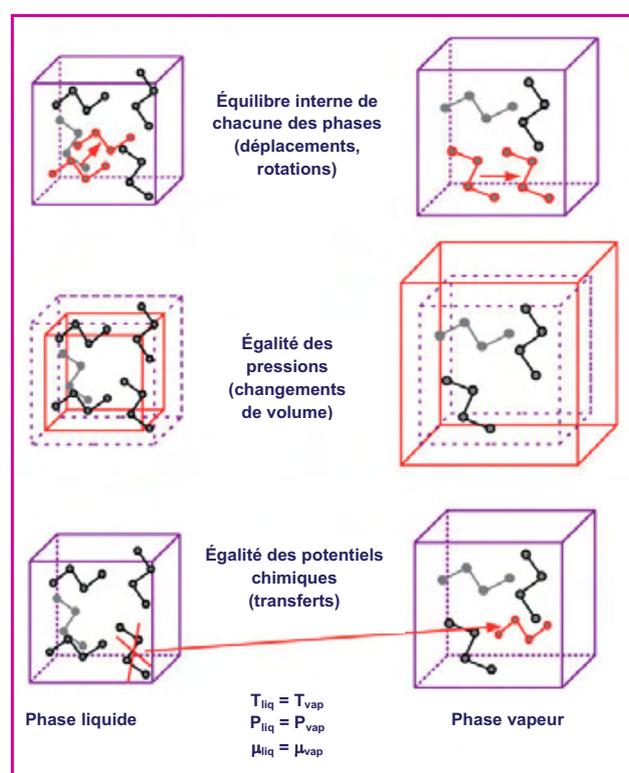


Figure 1 - Principe de la méthode de l'ensemble de Gibbs et description des trois types de mouvement.

La méthode de l'ensemble de Gibbs telle qu'on vient de la décrire donne de très bons résultats lorsqu'elle est limitée à l'étude des équilibres de phases de petites molécules, rigides ou monoatomiques. Par contre, elle est peu adaptée à la simulation de systèmes complexes. Ceci est principalement dû à l'inefficacité des mouvements en phase dense, et notamment du mouvement de transfert, qui implique une insertion dans la phase receveuse. En effet, si l'on considère un fluide complexe en phase condensée, le volume accessible qui est susceptible d'accueillir une molécule sujette à un mouvement de transfert apparaît largement inférieur au volume occupé par les molécules déjà en place. De plus, si la molécule transférée présente une géométrie complexe, comme c'est le cas pour les hydrocarbures, la probabilité d'insérer une molécule d'une géométrie donnée dans un *trou* de la bonne taille et

présentant la bonne géométrie est extrêmement faible. Par conséquent, il faut tenter un très grand nombre de mouvements pour qu'une quantité suffisante d'entre eux soit acceptée, ce qui limite la complexité des systèmes étudiés pour cause de temps de calcul rapidement démesuré.

En réalité, le problème vient du fait que lors d'un mouvement Monte Carlo, la nouvelle configuration doit être générée de manière aléatoire pour respecter les conditions établies par Metropolis *et al.* De fait, une manière d'augmenter la probabilité de réussite d'un mouvement est de favoriser la génération de la nouvelle configuration à partir de l'ancienne. Cependant, ce choix implique nécessairement que le caractère aléatoire du mouvement est perdu, ce qui modifie l'expression du critère de Metropolis qui doit être consciencieusement établi lorsqu'un tel algorithme est développé.

Les nouveaux algorithmes ainsi implantés pour améliorer les mouvements peu efficaces sont appelés algorithmes de biais statistiques. Leur introduction dans l'ensemble de Gibbs a permis d'étudier les propriétés d'équilibre de phases de molécules complexes, notamment flexibles et linéaires, grâce à la technique du biais statistique configurationnel CBMC (« configurational bias Monte Carlo ») [3], qui permet d'insérer une molécule en la reconstruisant atome par atome en suivant la géométrie du trou dans laquelle elle est insérée. Cependant, ces méthodes apparaissent peu adaptées pour traiter le cas de molécules cycliques flexibles telles que les alcanes cycliques. Ceci est principalement dû aux contraintes géométriques imposées par la fermeture du cycle en fin de reconstruction, expliquant le peu de travaux effectués à l'heure actuelle sur les propriétés d'équilibre de phases des alcanes cycliques [4-5].

Deux problèmes se posent une fois que nous avons constaté l'impossibilité d'insérer un cycle dans une phase dense atome par atome. D'une part, il faut réussir à insérer directement une molécule entière de grande dimension et de géométrie compacte (les cycles ne peuvent pas s'entrecroiser), et d'autre part, il faut réussir à tenir compte des différentes conformations internes que peut prendre un cycle lors de son insertion. Nous proposons ici une méthode de transfert en deux étapes, qui doit permettre l'insertion d'un cycle dans une phase dense de manière efficace.

Première étape : le biais de pré-insertion

La première étape consiste à trouver un trou dans la phase dense qui augmente la probabilité d'acceptation du transfert lors de la phase 2. La réussite de cette étape repose sur le fait qu'une molécule cyclique peut être en partie considérée comme rigide dans le sens où elle s'inscrit, quelle que soit sa conformation, dans une sphère de taille finie proche de la plus petite dimension de la molécule (contrairement à une molécule linéaire qui, dans sa conformation la plus allongée, occupe une sphère de taille démesurée par rapport à la taille d'un centre de force). Pour favoriser la découverte de ces trous, ou places libres, nous avons proposé d'utiliser un biais statistique. Il consiste à choisir aléatoirement différents endroits de la phase receveuse, à tester l'insertion d'une molécule à ces endroits, puis à en retenir un seul sur la base du calcul de l'énergie externe de la molécule à cet endroit précis. Le test d'insertion est réalisé en remplaçant pour cette étape la molécule cyclique par un centre de force unique, placé au centre de masse du cycle. Ceci entraîne un gain de temps d'un facteur équivalent au nombre de centres de force normalement contenus dans une molécule.

Deuxième étape : le biais du réservoir

Cette étape prend en compte le caractère flexible du cycle, en insérant à l'endroit sélectionné par le biais de pré-insertion une molécule dans une conformation interne choisie aléatoirement. Comme nous l'avons déjà vu, il est impossible de construire de manière efficace un cycle centre par centre, même si le lieu de l'insertion est favorable. Par conséquent, il est plus efficace de disposer de cycles déjà construits, stockés dans un réservoir préparé au préalable à cet effet, et dont les conformations sont représentatives de la molécule dans les conditions étudiées. Dans cette optique, nous avons proposé d'adapter à l'ensemble de Gibbs la méthode de réservoir proposée par Errington *et al.* pour l'ensemble « Grand Canonique » [5]. Pour augmenter les chances de succès du transfert, il est également possible de tester plusieurs conformations différentes du réservoir et de sélectionner celle qui s'adapte le mieux à la forme du trou déterminé auparavant. La construction du réservoir est évidemment le point crucial de cet algorithme et différentes méthodes peuvent être utilisées. Nous avons choisi d'utiliser une nouvelle fois les avantages de la méthode Monte Carlo pour construire et mettre à jour le réservoir à l'aide d'un algorithme de Metropolis. Ainsi, chaque conformation apparaît dans le réservoir selon sa probabilité de Boltzmann, et lors de l'insertion, toutes les conformations du réservoir peuvent être choisies aléatoirement. La figure 2 offre une illustration des deux biais présentés ci-dessus.

Dans le but de tester l'efficacité de ce biais de transfert, nous avons effectué des simulations de cyclopentane, cyclohexane et cyclooctane. La figure 3 montre les valeurs calculées de la densité liquide et de la pression de vapeur saturante pour ces trois molécules, comparées aux valeurs

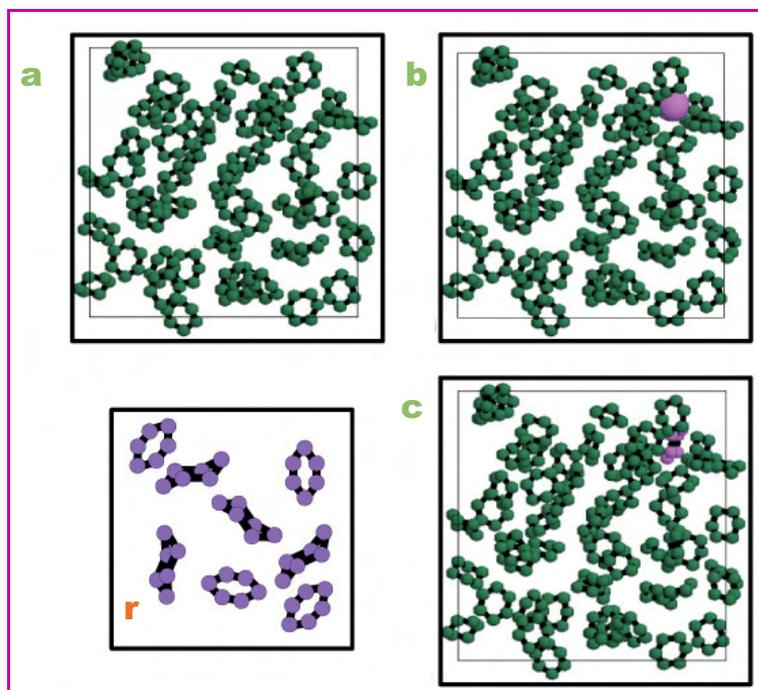


Figure 2 - Illustration du mouvement de transfert en deux étapes.

À partir d'une configuration de départ, plusieurs positions de pré-insertion sont testées dans la boîte receveuse (a), et l'une d'entre elles est retenue en raison de la faible interaction entre le centre Lennard Jones de pré-insertion et les molécules environnantes (b). À cet endroit favorable (en rose), une conformation choisie au hasard dans un réservoir (r), contenant un grand nombre de conformations représentatives de la molécule dans les conditions étudiées, est alors insérée. La boîte receveuse contenant la conformation choisie à l'endroit choisi (c) (en rouge) constitue, avec la boîte donneuse sans la molécule transférée, la nouvelle configuration.

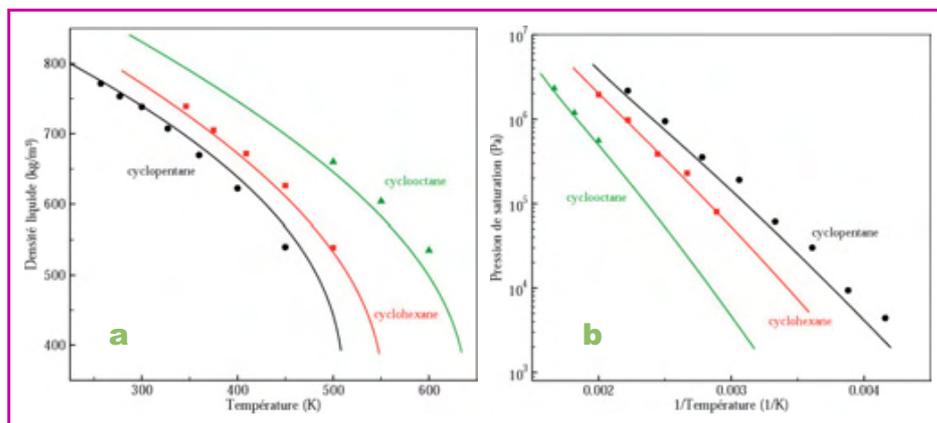


Figure 3 - Densités liquides (a) et pressions de vapeur saturante (b) obtenues par simulation (courbes) pour les trois alcanes cycliques étudiés, comparées aux valeurs expérimentales tirées de la Dortmund Data Bank [6].

● cyclopentane ; ■ cyclohexane ; ▲ cyclooctane.

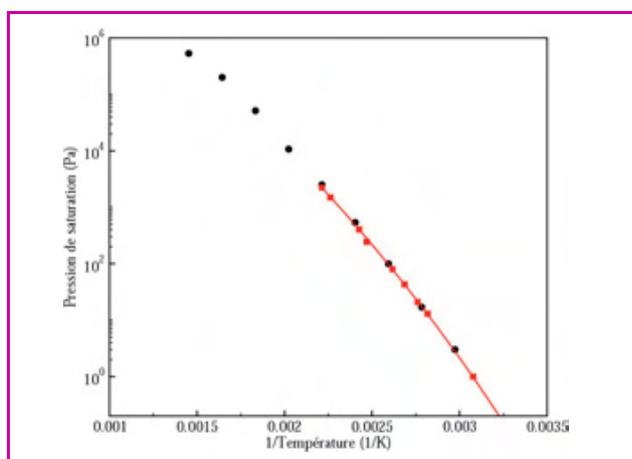


Figure 4 - Pressions de vapeur saturante du pristane obtenues par simulation (●).

Les mesures expérimentales (■) ont été effectuées par le Laboratoire de chimie analytique I à Lyon [8]. La courbe en rouge représente la loi d'Antoine ajustée sur l'expérience.

expérimentales des corrélations de la Dortmund Data Bank (DDB) [6]. Les trois températures les plus élevées ont été simulées pour chaque corps dans l'ensemble de Gibbs, et les autres dans l'ensemble NPT* monophasique. Sur la figure 3b, les pressions calculées pour les températures les plus basses ont été obtenues par intégration thermodynamique. Ces courbes montrent que la simulation est en assez bon accord avec les données expérimentales. On a aussi pu constater que les résultats obtenus avec l'algorithme proposé étaient globalement meilleurs que ceux déjà publiés [7]. Ce travail permet également une bonne prédiction des grandeurs critiques : les températures critiques sont prédites avec une erreur relative de moins de 1 %, et les densités critiques avec moins de 4 %.

À la suite de ce travail sur les alcanes cycliques, l'algorithme d'insertion à partir d'un réservoir de configurations a pu également être adapté pour améliorer la relaxation et le transfert de molécules flexibles linéaires branchées, pour lesquelles les algorithmes existants étaient incorrects. L'algorithme ainsi développé nous a permis d'étudier les propriétés d'équilibre de phases de molécules peu étudiées jusqu'à maintenant, telles que le pristane (2,6,10,14-tétraméthylpentadécane), dont la fraction massique constitue pourtant une part non négligeable d'un fluide de gisement. Les résultats de

calcul de pressions de vapeur saturante ainsi obtenus ont pu être comparés à des résultats expérimentaux effectués dans le même temps. La méthode de calcul est aussi innovante que l'appareil de mesure : le fait que les deux techniques aient donné des résultats cohérents est tout à fait remarquable (figure 4, [8]).

Potentiels d'interactions

En ce qui concerne les potentiels, le constat est à peu près comparable à celui dressé pour les algorithmes. De nombreux potentiels sont disponibles pour décrire les interactions entre plusieurs types de molécules constituant les fluides pétroliers. Deux modèles sont principalement utilisés : la description *All Atoms* (AA) où chaque atome est représenté par un centre de

force, et *United Atoms* (UA) où chaque centre de force représente un groupe d'atomes (figure 5). Dans la représentation UA, les atomes d'hydrogène sont généralement occultés. Même si les centres de forces unifiés sont alors plus gros et plus énergétiques, il en résulte souvent des écarts plus importants vis-à-vis de l'expérience. Ce défaut par rapport à la description AA est cependant compensé par le gain de temps notable qu'apporte la diminution du nombre de centres de forces. Quelle que soit la description utilisée, l'inconvénient de ces potentiels, lorsqu'on souhaite en faire une utilisation industrielle, est qu'ils sont généralement non transférables. La transférabilité est la faculté qu'ont des paramètres optimisés sur les données provenant de certaines molécules à bien décrire les propriétés d'autres molécules. Or d'un point de vue industriel, un potentiel n'est intéressant que s'il est utilisable pour une grande gamme de molécules sans être réajusté à chaque fois. Puisque le temps consacré à une optimisation est en partie fonction du nombre de données prises comme référence, il est difficile d'envisager une optimisation prenant en compte toutes les molécules d'une même famille, bien qu'elle donnerait à coup sûr un potentiel transférable. De plus, certains constituants étant très peu étudiés expérimentalement, le travail d'optimisation est impossible dans certains cas, alors que la transférabilité des potentiels est indispensable.

La deuxième amélioration concerne la méthode d'optimisation de ces paramètres. En 2000, Ungerer *et al.* [9] ont proposé une méthode globale permettant d'optimiser simultanément plusieurs paramètres du potentiel. Cette méthode consiste à minimiser une fonction d'erreur F calculant l'écart entre un grand nombre de grandeurs de référence de différents types et les mêmes grandeurs calculées par simulation. Pour minimiser cette fonction d'erreur, la méthode de Ungerer *et al.* nécessite d'établir un nombre important de dérivées partielles des grandeurs calculées par rapport aux paramètres de potentiel. Comme le calcul de ces dérivées est effectué par différence finie, en renouvelant plusieurs fois le calcul des grandeurs avec des jeux de paramètres légèrement différents, cette méthode apparaît vite limitée par le temps de calcul qu'elle implique, bien qu'elle donne de bons résultats en termes de précision et de transférabilité. Nous proposons ici une amélioration qui permet de réduire considérablement le temps nécessaire à une optimisation. Cette amélioration tire parti des avantages de la méthode de Monte Carlo pour déterminer les dérivées partielles de l'énergie totale par

rapport aux paramètres du potentiel lors d'une simulation grâce à une formule de fluctuations [10]. Ainsi, on peut montrer qu'une seule simulation permet d'obtenir plusieurs dérivées partielles. Le temps de calcul nécessaire à la minimisation de F est alors grandement réduit. Dans ce travail, nous avons proposé deux idées permettant d'adapter l'optimisation des potentiels aux problématiques industrielles. La première amélioration concerne la description moléculaire utilisée. Nous avons choisi ici d'utiliser le modèle *Anisotropic United Atoms* (AUA) (figure 5). Dans ce modèle, chaque centre de force représente un groupe d'atomes, ce qui permet de conserver le gain de temps réalisé par le modèle UA, mais cette fois-ci, le centre de force n'est plus situé sur l'atome principal du groupement (par exemple l'atome C pour les groupes alkyles), mais plus près du centre géométrique des atomes formant le groupement. Ainsi, dans le cas d'un groupe alkyle, les atomes d'hydrogène sont pris en compte de manière implicite et leur influence est mieux décrite.

Nous avons choisi d'illustrer l'application de cette méthode avec l'optimisation d'un potentiel adapté à la simulation des oléfines. Dans cet exemple précis, nous avons choisi d'introduire trente données expérimentales de référence dans la fonction d'erreur. Ces données sont de différents types (densités, pressions de saturation, enthalpies de vaporisation) et concernent cinq oléfines, dans une gamme de température et de pression assez étendue. La minimisation de la fonction d'erreur ainsi constituée a nécessité le calcul de 130 dérivées partielles, à l'aide de six simulations dans l'ensemble de Gibbs, et six dans l'ensemble NPT monophasique.

La figure 6 [11-14] montre les masses volumiques liquide et vapeur et la pression de saturation de cinq α -oléfines linéaires simulées. Nous pouvons remarquer que nos résultats de simulation sont en bon accord avec l'expérience. Plus précisément, l'erreur relative entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales ne dépasse pas 1,5 % pour les masses volumiques liquides, 3,7 % pour les enthalpies de vaporisation et 14 % pour les pressions de saturation. Il est important de noter que les résultats concernant les molécules de 1-hexène et de 1-octène constituent de pures prédictions, puisque ces molécules ne faisaient pas partie des références utilisées pour l'optimisation. En ce qui concerne la comparaison de notre modèle avec les modèles déjà existants, on peut noter que notre potentiel apporte globalement de nettes améliorations, d'un point de vue de la précision, dans la prédiction des propriétés d'équilibre – notamment de l'enthalpie de vaporisation et de la pression de saturation –, et aussi d'un point de vue du nombre de constituants étudiés. Rappelons que les résultats présentés ici sont calculés à l'aide d'un seul jeu de paramètres pour toutes les molécules, ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature. Le potentiel optimisé lors de ce travail a également permis de prédire les propriétés d'équilibre de phases d'oléfines β -insaturées [10]. On a pu

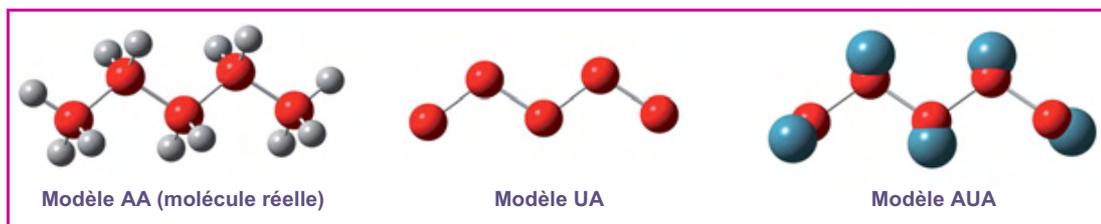


Figure 5 - Trois types de modélisation peuvent généralement être utilisés pour décrire une molécule.

Modèle AA : tous les atomes sont pris en compte (hydrogènes en gris, carbones en rouge) ; UA : des centres de forces (en rouge) centrés sur les carbones représentent les groupes CH_x ; AUA : des centres de forces (en bleu) décalés des carbones représentent les groupes CH_x .

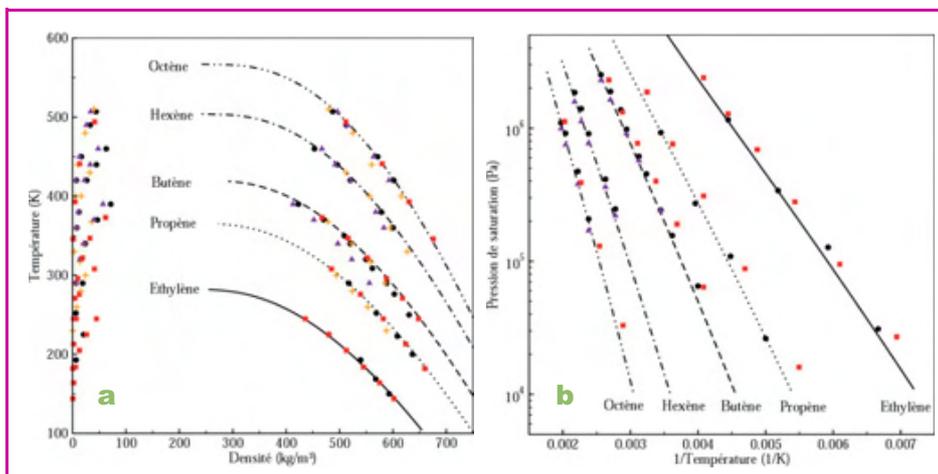


Figure 6 - Courbes de coexistence (a) et pressions de saturation (b) des cinq α -oléfines étudiées.

Résultats des calculs : ● effectués avec le nouveau potentiel ; ■ : par Wick *et al.* [11] ; ▲ : par Spyriouni *et al.* [12] ; + : par Nath *et al.* [13]. Les courbes représentent les données expérimentales provenant de la DDB [6] et de la DIPPR Data Bank [14].

constater de plus que le potentiel était suffisamment précis pour discriminer différents isomères de conformation.

Enfin, les paramètres de potentiel d'un grand nombre d'autres types de molécules ont été optimisés en utilisant cette méthode. L'article de P. Ungerer en dresse une liste quasiment exhaustive et présente également, outre des propriétés d'équilibre de phases, les nombreuses propriétés que ces potentiels permettent d'obtenir [15]. Notons pour finir que des potentiels pour des familles de molécules polaires ont également été optimisés grâce à cette méthode. Les propriétés d'équilibre de phases des alcools, entre autres, ont ainsi pu être déterminées par simulation moléculaire [16].

Conclusion

Cette étude avait pour but de mettre en lumière les deux axes selon lesquels des améliorations semblaient possibles concernant les méthodes de calcul des propriétés d'équilibre de phases par simulation Monte Carlo, et grâce auxquels ces méthodes pouvaient s'imposer dans le monde industriel. Voyons quelles conclusions peuvent être formulées pour chacun de ces deux axes.

Au niveau des algorithmes, plusieurs avancées majeures ont été acquises, en particulier concernant les molécules cycliques flexibles et les molécules flexibles longues et branchées. Les biais statistiques de pré-insertion et de réservoir mis en place pour favoriser l'insertion des cycles dans les phases denses se sont avérés très performants et ont permis de réduire le temps global des simulations d'un facteur trois. Ces nouveaux biais ont permis des simulations efficaces des équilibres de phases d'alcane cycliques, molécules peu

étudiées jusqu'à présent. Notons que ces algorithmes peuvent être utilisés dans divers autres cas que ceux étudiés ici, notamment le biais de pré-insertion. En effet, ce biais favorise l'insertion dans une phase dense de toute molécule rigide ou flexible dont la totalité des configurations internes s'inscrit dans une sphère de rayon réduit. L'étude menée sur la relaxation interne du pristane a révélé qu'en adaptant les algorithmes disponibles aux problèmes précis posés par la relaxation interne d'une molécule, il est désormais possible de prédire les propriétés d'équilibre de phases de molécules complexes de manière complémentaire avec les méthodes expérimentales les plus pointues. En effet, bien que nos méthodes soient encore moins précises et moins fiables que les méthodes expérimentales pour déterminer les propriétés thermodynamiques dans certains domaines, nous pouvons apporter des informations de qualité, quelquefois même inaccessibles par l'expérience. Ce travail est une preuve que la simulation moléculaire est désormais adaptée à la résolution des problèmes posés par l'industrie, dans des délais comparables à ceux de l'expérience et pour un coût nettement moindre. D'autres travaux récents poussent aux mêmes conclusions, en particulier ceux de Lagache *et al.* sur les propriétés dérivées des gaz à condensat et des composés organomercurés [17].

Plusieurs optimisations de paramètres Lennard-Jones AUA ont été réalisées et testées pour différentes familles d'hydrocarbures, notamment pour les oléfines et les alcools. Les potentiels développés lors de ce travail et des suivants (concernant les cétones, les molécules à cycles aromatiques, les thiophènes, les éthers, les amines...) [15] se sont révélés à la fois transférables, réalistes et précis. Cependant, malgré la réussite de la plupart de nos campagnes d'optimisation et le succès relatif de notre tentative à *théoriser* l'optimisation de potentiels, il reste un point que nous n'avons pas abordé. La méthode d'optimisation présentée ici repose en effet sur une minimisation locale de la fonction d'erreur et permet donc d'obtenir seulement un minimum local de cette fonction, proche du jeu de paramètres de départ. Une exploration plus systématique de l'espace des paramètres, permettant de déterminer la forme globale de l'hypersurface de la fonction d'erreur, serait probablement beaucoup plus efficace pour localiser le minimum absolu de la fonction. Des travaux récents montrent que malgré les temps de calcul très importants que nécessite cette exploration, cette voie est très intéressante [18-19].

Notons également que les travaux présentés ici ont servi de base à de nombreux autres travaux concernant, entre autres, le calcul de propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures lourds [20], la prédiction de constantes de Henry dans les alcools [16], la modélisation des équilibres liquide-vapeur d'hydrocarbures en présence de CO₂ ou H₂S [21], celle des équilibres d'adsorption dans les adsorbants microporeux [22], ou encore les calculs de tension interfaciale [23].

Enfin pour terminer, notons que pour preuve ultime que ce travail et ceux qui y sont associés ont permis de rendre ces méthodes bien utilisables dans le monde industriel, plusieurs industriels (pétroliers ou gaziers) et plusieurs instituts de recherche et développement utilisent aujourd'hui ces méthodes comme des outils de production pour déterminer les propriétés thermodynamiques de fluides divers. En outre, le logiciel GIBBS, dans lequel les méthodes présentées ici ont été implantées, est régulièrement utilisé comme outil de production dans des projets industriels et a permis à l'équipe des développeurs de remporter le Fluid Simulation Challenge 2004 [24].

Note et références

- * NTP : nombre d'atomes N, température T et pression P fixés.
- [1] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E., Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, p. 1087.
 - [2] Panagiotopoulos A., Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble, *Mol. Phys.*, **1987**, 61, p. 813.
 - [3] Smit B., Karaborni S., Siepmann I., Computer simulations of vapour-liquid phase equilibria of n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 120, p. 2126.
 - [4] Neubauer B., Boutin A., Tavitian B., Fuchs A., Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble, *Mol. Phys.*, **1999**, 97, p. 769.
 - [5] Errington J., Panagiotopoulos A., New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, p. 9731.
 - [6] Gmehling J., Dortmund Data Bank-basis for the development of prediction methods, *J. CODATA Bull.*, **1985**, 58, p. 56.
 - [7] Bourasseau E., Ungerer P., Boutin A., Prediction of equilibrium properties of cyclic alkanes by Monte Carlo simulation: New anisotropic united atoms intermolecular potential: New transfer bias method, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, p. 5483.
 - [8] Bourasseau E., Sawaya T., Mokbel I., Jose P., Ungerer P., Measurement and prediction of vapour pressures of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (pristane): Experimental and Monte Carlo simulation results, *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 225, p. 49.
 - [9] Ungerer P., Beauvais C., Delhommelle J., Boutin A., Fuchs A., Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, p. 5499.
 - [10] Bourasseau E., Haboudou M., Ungerer P., Boutin A., Fuchs A., New optimization method for intermolecular potentials: Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins: Prediction of equilibrium properties, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, p. 3020.
 - [11] Wick C., Martin M., Siepmann J., Transferable potentials for phase equilibria. 4. United-atom description of linear and branched alkenes and alkylbenzenes, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, p. 8008.
 - [12] Spyriouni T., Economou I., Theodorou D., Molecular simulation of α -olefins using a new united-atom potential model: Vapor-liquid equilibria of pure compounds and mixtures, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 3407.
 - [13] Nath S., Banaszak B., de Pablo J., A new united atom force field for α -olefins, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, p. 3612.
 - [14] Design Institute for Physical Properties Data, Technical report, *American Institute of Chemical Engineers*, **1987**.
 - [15] Ungerer P., Nieto-Draghi C., Bourasseau B., Ahunbay G., Lachet V., Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions, *J. Mol. Liq.*, **2007**, 134, p. 71.
 - [16] Perez J., Bourasseau E., Demachy I., Ridard J., Ungerer P., Mackie A., Anisotropic United-Atoms (AUA) potential for alcohols, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, p. 9853.
 - [17] Lagache M., *La simulation de Monte Carlo et l'industrie pétrolière*, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, **2003**.
 - [18] Desbiens M., Bourasseau E., Maillet J.-B., Optimization for the calculation of shocked liquid nitromethane properties, *Mol. Sim.*, **2007**, 33, p. 1061.
 - [19] Bourasseau E., Maillet J.-B., Parameter optimization for charge equilibration method in molecular simulations, Proc. APS conf. on shock compression of condensed matter, Baltimore (MD), 31 juil.-5 août, **2005**, 1, p. 565.
 - [20] Ahunbay G., Kranias S., Lachet V., Ungerer P., Prediction of thermodynamic properties of heavy hydrocarbons by Monte Carlo simulation, *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 224, p. 73.
 - [21] Ungerer P., Wender A., Demoulin G., Bourasseau E., Mougin P., Application of Gibbs ensemble and NPT Monte Carlo simulation to the development of improved processes for H₂S-rich gases, *Mol. Sim.*, **2004**, 30, p. 631.
 - [22] Pascual P., Ungerer P., Tavitian B., Boutin A., Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites. II. Prediction of alkenes adsorption and alkane/alkene selectivity in silicalite, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 393.
 - [23] Ibergay C., Ghoufi A., Goujon F., Ungerer P., Boutin A., Rousseau B., Malfreyt P., *Phys. Rev. E*, **2007**, 75, p. 1.
 - [24] Boutard Y., Ungerer P., Teuler J.-M., Ahunbay G., Sabater S.F., Perez-Pellitero J., Mackie A., Bourasseau E., *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 236, p. 25.



Émeric Bourasseau, prix de thèse 2004 de la division de Chimie Physique est chercheur au CEA, Département de physique théorique et appliquée*.

* CEA/DAM DIF, F-91297 Arpajon Cedex, France.

Courriel : emeric.bourasseau@cea.fr

La rhéologie de fluides complexes

Approche locale par diffusion dynamique de la lumière

Jean-Baptiste Salmon

Résumé La rhéologie permet de caractériser la relation entre contrainte et déformation au sein d'un matériau. Cependant, de nombreux fluides complexes présentent des hétérogénéités spatiales dans un écoulement de cisaillement simple (glissement, bandes de cisaillement...) que des mesures rhéologiques seules ne permettent pas de caractériser. Ce travail montre des mesures de diffusion dynamique de la lumière, qui permettent de mesurer les profils de vitesse dans un écoulement de Couette simultanément à des mesures de rhéologie. Le dispositif expérimental utilisé donne accès à des informations locales sur l'écoulement des fluides étudiés. Deux exemples de fluides complexes sont présentés. Les mesures locales permettent de mettre en évidence le phénomène de « shear-banding » dans le cas de micelles géantes, ainsi que le glissement et une contrainte seuil dans le cas d'une émulsion concentrée.

Mots-clés Rhéologie, vélocimétrie, diffusion dynamique de la lumière.

Abstract **The rheology of complex fluids: local measurements by dynamic light scattering**
Rheology gives access to the relations between imposed stresses and induced deformations in materials. However, many complex fluids display spatial heterogeneities in simple shear flow (slip, shear bands...) that rheological measurements only cannot probe. We show in this work a dynamic light scattering setup that permits to measure velocity profiles simultaneously to rheological measurements. This device allows to access to local data concerning complex fluids flows. Two examples are discussed. The local measurements reveal the "shear-banding" phenomenology for the flow behaviour of wormlike micelles, slip and yield stress in the case of a sheared concentrated emulsion.

Keywords Rheology, velocimetry, dynamic light scattering.

Rhéologie de fluides complexes

Le dentifrice, la mousse à raser ou encore le gel douche sont autant de fluides complexes que l'on retrouve dans une salle de bains. La liste ne s'arrête pas là : chantilly, ketchup, lave, neige et boue font aussi partie de cette grande classe de fluides. Leur seul point commun : ils ne s'écoulent pas « normalement », c'est-à-dire « pas comme les liquides simples » tels que l'eau ou l'huile. La mousse à raser par exemple ne s'écoule pas sous son propre poids mais s'étale lorsqu'une contrainte suffisante lui est appliquée ; quant au gel douche, il coule facilement sous l'action de la gravité mais redevient fortement visqueux lorsqu'il tombe au creux de la main. Pour les liquides simples, appelés aussi newtoniens, il n'existe aucun couplage entre leur structure interne et leur écoulement. Dans le cas de l'eau par exemple, l'écoulement ne modifie en aucun cas l'organisation moléculaire. Pour décrire les comportements de ces fluides, il existe une théorie, l'hydrodynamique, basée sur une description mécanique des milieux continus, qui permet de prédire les écoulements grâce à deux paramètres caractérisant entièrement leur nature : la viscosité η et la densité ρ [1].

Dans le cas des fluides complexes, de nouvelles questions surgissent. Tous ces matériaux sont en effet caractérisés par une structure interne qui conditionne leurs propriétés mécaniques [2]. Pour un tas de sable par exemple, c'est la taille du grain qui est en jeu, alors que pour une solution diluée de polymères, le rayon des pelotes de polymères est pertinent. Pour ces matériaux, la présence d'une architecture



Préparation d'une expérience de rhéologie.
© CNRS Photothèque/CHATIN Jérôme.

supramoléculaire influence les propriétés de déformation en réponse aux contraintes mécaniques imposées. Pour caractériser quantitativement ces comportements, il existe un outil : la rhéologie. L'objectif de la rhéologie est de mesurer et d'interpréter les relations entre contraintes et déformations mécaniques dans les matériaux. Une expérience classique consiste à confiner le matériau à étudier entre deux plaques et à appliquer une force tangentielle sur une des plaques afin de le déformer (*figure 1a*). On définit alors la contrainte comme la force appliquée normalisée par la surface de la plaque mobile. Dans le cas d'un liquide, la moindre contrainte appliquée déforme continuellement le matériau à un taux de

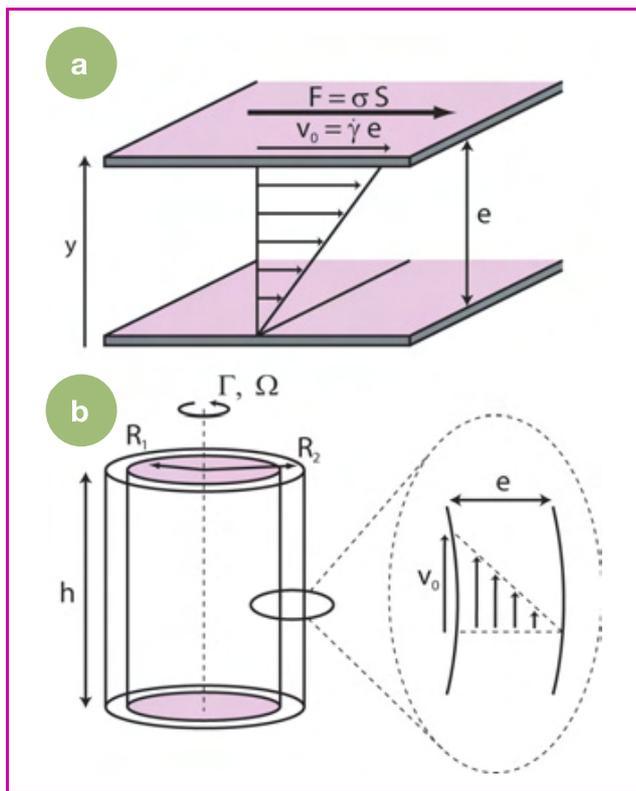


Figure 1 - (a) Expérience classique de rhéologie : le matériau est confiné entre deux plaques distantes de e . Une contrainte $\sigma = F/S$ est appliquée à l'une des plaques. S est la surface de la plaque mobile et F la force tangentielle appliquée. Dans le cas d'un liquide simple, le fluide s'écoule avec un taux de déformation constant $\dot{\gamma}$. Les flèches représentent le champ de vitesse $v(y) = \dot{\gamma}y$ au sein du fluide. La plaque mobile possède alors une vitesse $v_0 = \dot{\gamma}e$. (b) Géométrie de Couette : deux cylindres concentriques de rayons R_1 et R_2 génèrent un écoulement de cisaillement au sein de l'entrefer e lorsqu'un couple Γ est appliqué au cylindre intérieur. La mesure de la vitesse de rotation Ω de ce dernier permet d'estimer le taux de cisaillement.

déformation constant $\dot{\gamma}$: c'est une réponse visqueuse et $\dot{\gamma}$ est appelé le taux de cisaillement (figure 1). La notion de cisaillement permet d'introduire naturellement le temps $\tau = 1/\dot{\gamma}$, caractéristique de la déformation au sein de l'écoulement. Dans le cas des fluides simples, il existe une relation de proportionnalité entre la contrainte et le cisaillement : $\sigma = \eta\dot{\gamma}$, qui permet une mesure de la viscosité du fluide. Pour les fluides complexes, la présence d'une architecture interne (bulles d'air, polymères, membranes de tensioactifs...) modifie profondément les propriétés rhéologiques du matériau : on parle alors de comportements non newtoniens et la relation entre contrainte et taux de cisaillement est non linéaire.

Lors des expériences classiques de rhéologie, différentes géométries peuvent être utilisées pour créer un écoulement de cisaillement. La géométrie de Couette présentée sur la figure 1b correspond à deux cylindres concentriques, l'intérieur étant mobile (rotor), le second immobile (stator). Un couple de rotation Γ est appliqué au rotor et sa vitesse de rotation Ω est mesurée au cours du temps. Lorsque l'entrefer entre les deux cylindres est suffisamment petit pour négliger les effets de courbure ($e = R_2 - R_1 \ll R_1$), cette géométrie reproduit approximativement un écoulement de cisaillement simple (figure 1a).

Nécessité de mesures locales

Récemment, différents comportements étonnants ont été mis en évidence pour de nombreux fluides complexes. Il s'agit de structures spatio-temporelles de l'écoulement, que les mesures seules de rhéologie présentées sur la figure 1 ne peuvent explorer. De nombreux fluides présentent par exemple des hétérogénéités spatiales telles que des « bandes » de différents cisaillements coexistant au sein du même écoulement. D'autres fluides glissent aux parois des cellules rhéologiques et le taux de cisaillement ressenti par le fluide est donc surestimé. Enfin, certains matériaux présentent des comportements non stationnaires : à une contrainte donnée fixée, le cisaillement oscille au cours du temps sans jamais atteindre un état stationnaire [3]. Pour tous ces comportements, des mesures locales du profil des vitesses sont nécessaires. En effet, les expériences classiques de rhéologie font l'hypothèse fondamentale que le profil de vitesse au sein du matériau est linéaire et que le cisaillement constant est simplement donné par $\dot{\gamma} = v_0/e$ (dans le cas de l'écoulement de Couette, des relations permettent d'estimer contrainte et taux de cisaillement à partir du couple Γ appliqué et de la vitesse de rotation Ω mesurée). Dans les cas mentionnés précédents, les mesures classiques de rhéologie seules ne permettent pas de comprendre l'écoulement du fluide, mais des mesures locales de la vitesse peuvent permettre de comprendre les phénomènes observés.

La diffusion dynamique de la lumière : un outil de vélocimétrie

Depuis plus de vingt ans, de nombreux efforts ont été dédiés à la mise en place de techniques expérimentales de mesure locale dans le domaine de la rhéologie des fluides complexes [4]. De telles techniques, implémentées sur un rhéomètre standard, permettent en effet d'accéder simultanément à la rhéologie globale σ vs $\dot{\gamma}$ et locale grâce à la mesure des profils de vitesse. Ces techniques de mesure locale doivent être caractérisées par une bonne résolution spatiale, capable de distinguer et de mesurer les vitesses de deux volumes du fluide séparés par 50-100 μm . Une telle résolution spatiale permet en effet d'obtenir des profils de vitesse d'une vingtaine de points dans les cellules rhéologiques couramment utilisées (cf. figure 1b, $e = 1-3$ mm).

En général, les propriétés optiques des fluides complexes et les épaisseurs mises en jeu (quelques mm) ne permettent pas d'utiliser les techniques optiques pour mesurer des profils de vitesse. En effet, la plupart des matériaux sont opaques et diffusent fortement la lumière : il est donc difficile de suivre le mouvement d'une gouttelette dans une émulsion ou encore d'une particule fluorescente dans une suspension concentrée. Les techniques utilisées dans ce cas sont alors l'imagerie par résonance magnétique nucléaire [5], ou encore des mesures ultrasonores résolues en temps [6]. Dans le cas des fluides transparents, il est possible de mettre en place des techniques optiques comme la vélocimétrie laser Doppler (« laser Doppler velocimetry », LDV) [7], la spectroscopie de corrélation de fluorescence (« fluorescence correlation spectroscopy », FCS) [8], ou encore l'imagerie de particules (« particle imaging velocimetry », PIV) [9], qui peuvent avoir des résolutions temporelles et spatiales suffisantes pour accéder localement au profil de vitesse dans une cellule rhéologique. Au cours de

nos travaux, nous avons mis en place un montage spécifique de diffusion dynamique hétérodyne de la lumière dont le principe est détaillé ici [10].

La diffusion dynamique de la lumière (« dynamic light scattering », DLS) est un outil classique pour sonder les corrélations spatio-temporelles des fluctuations de permittivité diélectrique d'un matériau. Grâce à un modèle réaliste de ces fluctuations, la DLS permet d'accéder aux fluctuations dynamiques du matériau. Les fluctuations de permittivité diélectrique à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière peuvent avoir différentes origines, comme par exemple le mouvement brownien de particules diffusantes [11], la DLS permet alors une mesure du coefficient de diffusion de ces dernières, et donc une estimation de leur taille. Cependant, réaliser des mesures de diffusion dynamique de la lumière dans un écoulement est un défi majeur depuis les travaux pionniers de Ackerson et Clark [12]. Ces derniers ont en effet montré qu'il était impossible d'accéder aux fluctuations browniennes de particules dans un écoulement de Couette, car le cisaillement induit des décorrélations liées à la géométrie du volume diffusant. La *figure 2* présente de telles expériences dans un écoulement de Couette. Un laser est focalisé au sein de l'écoulement (vecteur d'onde incident k_i) et l'intensité $i(t)$ diffusée au vecteur d'onde $k_d = k_i + q$ est collectée. Au sein du volume diffusant présenté sur la *figure 2b*, les traceurs browniens qui diffusent la lumière sont convectés par le champ de cisaillement. Le traceur situé à la position x diffuse alors la lumière avec un décalage Doppler lié à sa vitesse qui s'écrit $\exp(iq_y v(x) \tau)$.

L'ensemble de ces termes de phases interfère et la fonction de corrélation mesurée par un tel montage est de la forme [12] :

$$C(\tau) = A + B \|g^{(1)}(\tau)\|^2$$

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(iq \cdot v \tau) F(\tau, \tau_y)^2$$

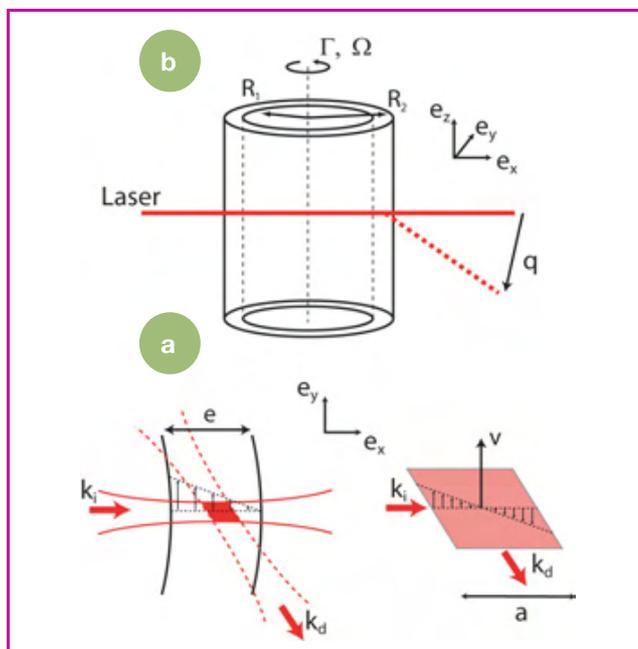


Figure 2 - (a) Diffusion dynamique de la lumière dans un écoulement de Couette. k_i correspond au vecteur d'onde incident, $k_d = k_i + q$ au vecteur d'onde diffusé collecté. (b) Zoom sur la géométrie du volume diffusant soumis à un écoulement de cisaillement γ dans l'entrefer e de la cellule de Couette, v est la vitesse moyenne dans le volume de mesure et $v(x) = v + \gamma y$.

où A et B sont deux constantes qui dépendent de la taille du volume diffusant et de l'aire de photodétection, et F une fonction nulle pour les temps supérieurs à $\tau > \tau_y = 1/(q_y \gamma a)$. C'est ce dernier temps qui reflète l'interférence des décalages Doppler sur l'ensemble du volume diffusant soumis à un écoulement de cisaillement γ à la vitesse moyenne v . Ces décorrélations permettent de mesurer le cisaillement local dans le volume sondé [12-13] et elles empêchent la mesure du temps de diffusion brownien $1/(Dq^2)$ où D est le coefficient de diffusion des traceurs. De telles mesures sont cependant difficiles à réaliser car la fonction F dépend de la forme précise du volume diffusant.

Il est cependant possible de mesurer le terme global Doppler $\exp(iq \cdot v \tau)$ grâce à un montage hétérodyne. Dans un tel montage, le champ diffusé interfère avec un oscillateur local (le faisceau incident) et les termes de phase peuvent être mesurés. En géométrie hétérodyne, la fonction mesurée permet d'accéder à la partie réelle de $g^{(1)}$ [11] :

$$C(\tau) \sim \text{Re}(g^{(1)}(\tau))$$

$$\text{et donc : } C(\tau) \sim \cos(q \cdot v \tau) F(\tau, \tau_y)$$

dans le cas de la *figure 2*. La fonction de corrélation hétérodyne présente des oscillations à la fréquence Doppler $q \cdot v$ permettant une mesure de la vitesse moyenne au sein du volume diffusant. Lors de nos travaux, nous avons développé un tel montage de diffusion dynamique hétérodyne pour mesurer la vitesse locale dans un écoulement de Couette [10]. La principale caractéristique du montage est l'utilisation de fibres monomodes permettant un fort contraste, mais surtout de réaliser l'hétérodynage facilement. La taille caractéristique du volume diffusant, et donc la résolution spatiale, est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$, et un profil est mesuré en déplaçant ce volume d'analyse dans l'écoulement de Couette. Un profil de vitesse est alors accessible en quelques minutes.

Exemples de mesures locales

Micelles géantes semi-diluées

Les tensioactifs sont des molécules caractérisées par une tête polaire et une longue chaîne hydrophobe. Elles ont la particularité de s'auto-assembler lorsqu'elles sont en solution. Parmi les diverses morphologies possibles, on trouve les micelles géantes [14]. Ces dernières sont de longues structures unidimensionnelles (diamètre 1-5 nm) dont la longueur peut atteindre quelques microns. Les micelles géantes sont aussi appelées « polymères vivants » car leur distribution de taille n'est pas fixée par une réaction chimique mais par l'équilibre thermodynamique et elles ont la possibilité de se couper et se recombinaison sous l'action de l'agitation thermique. Les propriétés rhéologiques des micelles géantes dépendent fortement de la température T , de la fraction massique en tensioactif et de la concentration en sel dans la phase aqueuse. À faible fraction massique, *i.e.* dans le régime dilué, les micelles ne sont pas enchevêtrées et la solution présente une viscosité proche de celle du solvant. Dans le régime semi-dilué ($> 1\%$), les micelles forment un réseau enchevêtré : la solution présente alors une forte viscoélasticité.

Le comportement sous écoulement de cisaillement des solutions de micelles géantes est particulièrement surprenant et a fait l'objet de nombreuses études expérimentales depuis plus d'une dizaine d'années [15]. La phénoménologie

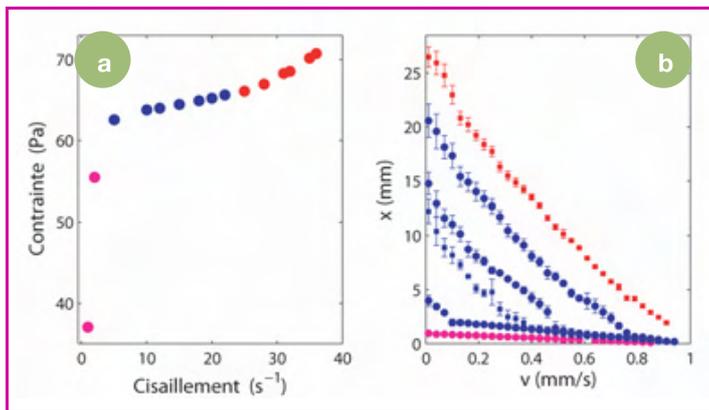


Figure 3 - (a) Courbe d'écoulement d'un système de micelles géantes mesurée au rhéomètre dans une géométrie de Couette ($e = 1$ mm). Les différentes couleurs correspondent aux différents régimes d'écoulement observés par vélocimétrie. (b) Profils de vitesse correspondant aux taux de cisaillements appliqués $\gamma = 1, 5, 12, 22$ et 28 s^{-1} . À faibles cisaillements, les profils sont linéaires. Pour $\gamma > 2,5$ s^{-1} , une bande fortement cisailée apparaît au rotor à $x = 0$ et croît au fur et à mesure que le cisaillement appliqué augmente. Les profils de vitesse sont à nouveau homogènes pour $\gamma > 26$ s^{-1} .

rencontrée de façon quasi universelle est la suivante, et la *figure 3a* présente la courbe d'écoulement globale correspondante mesurée par les outils de rhéologie classique pour un système modèle (CPCI/NaSal, $\phi = 6$ %, dans l'eau salée) :

- la solution est newtonienne pour de faibles cisaillements ;
- à partir d'un cisaillement $\gamma_A = 2,5$ s^{-1} , la solution est fortement rhéofluidifiante : la contrainte ne varie quasiment plus, *i.e.* σ est une constante ; on parle de plateau de contrainte ;
- on observe de nouveau une branche visqueuse pour des cisaillements $\gamma > \gamma_B = 2,5$ s^{-1} . Dans certains systèmes, des instabilités se produisent et l'écoulement devient instable : la solution est généralement expulsée du rhéomètre.

Les profils de vitesse mesurés sur le même système modèle (CPCI/NaSal, $\phi = 6$ %, dans l'eau salée) sont présentés sur la *figure 3b* [16]. Ces résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

- pour $\gamma < \gamma_A = 2,5$ s^{-1} , les profils de vitesse sont linéaires dans l'entrefer de la cellule de Couette ;
- pour $\gamma_A < \gamma < \gamma_B = 26$ s^{-1} , les profils de vitesse présentent clairement deux bandes de cisaillements distincts γ_A et γ_B , qui restent approximativement constants le long du plateau. La bande nucléée croît lorsque le cisaillement appliqué est augmenté, jusqu'à envahir la totalité de l'entrefer à $\gamma = \gamma_B$;
- pour des cisaillements $\gamma > \gamma_B$, le profil redevient homogène.

Cette phénoménologie couramment observée au voisinage de transitions induites par le cisaillement est celle du « shear-banding », littéralement « bandes de cisaillement ». Lors de la transition de structure du fluide complexe, au voisinage du cisaillement γ_A , l'écoulement se ségrège et présente deux bandes correspondant à différentes structures du fluide : une bande visqueuse pour les micelles enchevêtrées, une bande fluide pour les micelles alignées. Les mesures locales présentées ici permettent de remonter aux valeurs réelles de la rhéologie du fluide. Alors que le rhéomètre n'indique que les valeurs intégrées du taux de cisaillement, la vélocimétrie donne les valeurs locales. Ces mesures étant effectuées simultanément aux mesures rhéologiques, il est possible de les confronter à des modèles théoriques [16].

Cas d'une émulsion concentrée

Les émulsions sont des systèmes composés de deux fluides immiscibles et consistent en une assemblée de gouttelettes d'une phase dispersée dans une phase continue. Ces systèmes ne sont pas à l'équilibre thermodynamique car des phénomènes de coalescence et de mûrissement tendent à augmenter la taille moyenne des gouttelettes au cours du temps [2a]. Pour ralentir ces processus, on utilise généralement un tensioactif qui augmente la stabilité des gouttes de la phase dispersée. Les propriétés rhéologiques des émulsions dépendent fortement de la fraction volumique ϕ des gouttelettes. Si $\phi < \phi_C$, où ϕ_C est la fraction volumique d'une assemblée désordonnée et compacte de particules (« random close packing », $\phi_C = 0,64$), l'émulsion est newtonienne et présente une viscosité η proche de celle de la phase continue η_0 . Au-delà de ϕ_C , il n'y a plus d'espace libre entre les gouttelettes : ces dernières sont au contact les unes des autres et sont donc déformées. Pour de petites contraintes imposées, *i.e.* dans le domaine linéaire, le matériau se comporte comme un solide car les gouttelettes réagissent de manière élastique aux faibles contraintes appliquées. On parle alors d'état « pâteux ». Pour de grandes contraintes, des réarrangements microscopiques des gouttelettes permettent à l'émulsion de s'écouler : c'est le régime plastique [17]. Cette transition pâte/fluide a lieu à une contrainte donnée σ_0 dépendant de ϕ et appelée « contrainte seuil » [18].

Nous nous sommes principalement intéressés à une émulsion concentrée ($\phi = 75$ % $> \phi_C$) composée de gouttelettes d'huile silicone (polydiméthyl siloxane de viscosité 135 Pa.s) dispersées dans un mélange eau-glycérol. L'émulsion étudiée est monodisperse et le diamètre moyen des gouttelettes est environ 2 μ m. La quantité de glycérol est choisie de sorte que l'indice optique de la phase continue soit égal à celui de l'huile silicone. L'émulsion est donc transparente et diffuse faiblement la lumière [19]. À l'aide du montage décrit précédemment, des mesures de champ de vitesse ont été réalisées sur l'émulsion concentrée dans un écoulement de Couette d'entrefer d'épaisseur $e = 3$ mm. La *figure 4* présente les profils de vitesse de l'émulsion

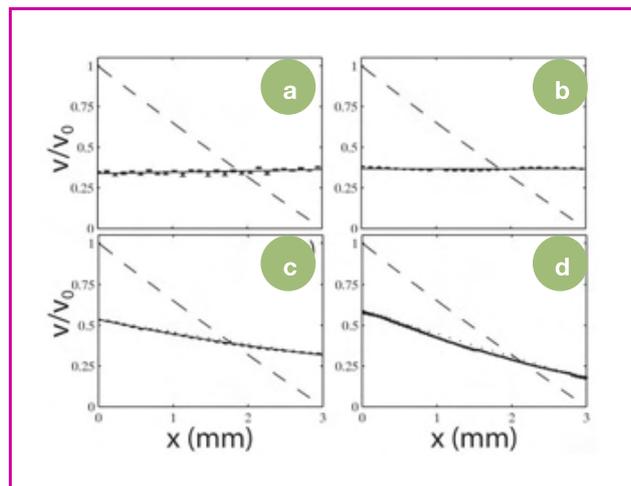


Figure 4 - Profils de vitesse normalisés d'une émulsion concentrée à différents taux de cisaillements appliqués : (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,4 et (d) 2 s^{-1} dans une géométrie de Couette ($e = 3$ mm). v_0 est la vitesse du rotor et les lignes pointillées indiquent le comportement attendu pour un fluide newtonien.

concentrée pour différents cisaillements appliqués. Deux types de comportements sont observés :

- pour de faibles cisaillements appliqués ($\gamma = 0,1$ et $0,2 \text{ s}^{-1}$), l'émulsion glisse aux parois et elle n'est pas cisailée en volume (cf. *figure 4a-b*) ;
- pour $\gamma > 0,4 \text{ s}^{-1}$, le glissement aux parois reste important mais l'émulsion est cisailée en volume.

On remarque aussi que les profils de vitesse présentent une courbure significative par rapport à ceux d'un fluide newtonien (cf. *figure 4c-d*).

Simultanément à ces mesures locales, le rhéomètre enregistre la courbe d'écoulement globale de l'émulsion. Vu l'importance du glissement, il est clair que les mesures de profils de vitesse sont indispensables pour connaître le comportement rhéologique de l'émulsion. Pour l'émulsion étudiée, le glissement aux parois masque le cisaillement réel dans l'émulsion. En réalité, ce glissement apparent dans ces matériaux ne correspond pas au glissement solide classique : il est lié à la présence au voisinage des parois d'une couche de fluide peu visqueux fortement cisailée [20].

Les mesures des profils de vitesse permettent de remonter au véritable comportement rhéologique de l'émulsion. On peut en effet définir un cisaillement effectif γ_{eff} correspondant au cisaillement réel de l'émulsion, *i.e.* sans la contribution des films de glissement. La *figure 5* présente la courbe d'écoulement globale indiquée par le rhéomètre ainsi que la courbe réelle déduite des profils. Les deux points sur l'axe $\gamma=0$ correspondent aux profils de vitesse de la *figure 4a-b*. La courbe d'écoulement effective révèle l'existence d'une contrainte seuil : si $\sigma > \sigma_0$, l'émulsion est cisailée. Encore une fois, les mesures locales s'avèrent particulièrement nécessaires pour décrire le comportement rhéologique de l'émulsion et les mesures effectuées permettent de décrire finement ces comportements à l'aide de modèles [19].

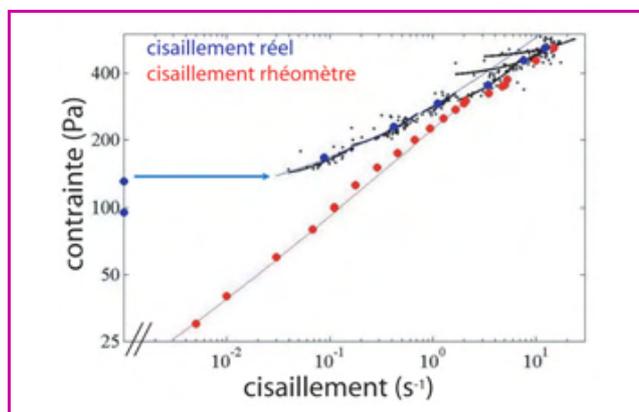


Figure 5 - Courbes d'écoulement indiquées par le rhéomètre (points rouges) et déduites des profils des vitesses (points bleus).

Les points noirs correspondent aux cisaillements locaux dans l'entrefer de la cellule de Couette. Les mesures locales permettent de révéler une contrainte seuil (proche de 100 Pa), ainsi que le glissement de l'émulsion.

Conclusions

Les travaux présentés ici ont permis, grâce à une méthode de vélocimétrie par diffusion hétérodyne de la lumière, de mettre en évidence des écoulements complexes de fluides que les mesures seules de rhéologie ne peuvent révéler. Depuis ces travaux, de nombreuses autres techniques et études ont vu le jour et semblent montrer

l'universalité de ces comportements [21]. De nouvelles approches théoriques, principalement phénoménologiques [22], permettent maintenant de bien caractériser ces écoulements. Les hétérogénéités spatiales proviennent d'un couplage fort entre structure du fluide et écoulement. Il est de plus en plus évident aujourd'hui que pour aborder la rhéologie d'un fluide complexe, des mesures locales sont indispensables.

Remerciements

L'auteur remercie tout particulièrement Annie Colin, Sébastien Manneville et Didier Roux, les trois principaux collaborateurs des études présentées ici.

Références

- [1] Guyon E., Hulin J.-P., Petit L., *Hydrodynamique physique*, EDP Sciences, CNRS Éditions, 2001.
- [2] Larson R.G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, 1999.
- [3] a) Bandyopadhyay R., Basappa G., Sood A.K., *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, p. 2022 ; b) Wunenburg A.-S., Colin A., Leng J., Arnéodo A., Roux D., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86, p. 1374 ; c) Salmon J.-B., Colin A., Roux D., *Phys. Rev.*, 2002, E 66, p. 031505.
- [4] a) Cruz F.D., Chevoir F., Bonn D., Coussot P., *Phys. Rev.*, 2002, E 66, p. 051305 ; b) Mair R.W., Callaghan P.T., *Europhys. Lett.*, 1996, 36, p. 719 ; c) Fischer E., Callaghan P.T., *Phys. Rev.*, 2001, E 64, p. 011501 ; d) Welch S.E., Stetzer M.R., Hu G., Sirota E.B., Idziak S.H.J., *Phys. Rev.*, 2002, E 65, p. 061511.
- [5] a) Britton M.M., Callaghan P.T., *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78, p. 4930 ; b) Coussot P., Raynaud J.S., Bertrand F., Mocheront P., Guilbaud J.P., Huynh H.T., Jamy S., Lesueur D., *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88, p. 218301.
- [6] Manneville S., Bécu L., Colin A., *Eur. Phys. J. AP*, 2003.
- [7] Yeh Y., Cummins H.Z., *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4, p. 176.
- [8] Wang J.J., Yavich D., Leal L.G., *Phys. Fluids*, 1994, 6, p. 3519.
- [9] a) Boltenhagen P., Hu Y.T., Matthys E.F., Pine D.J., *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79, p. 2359 ; b) Hu Y.T., Boltenhagen P., Matthys E.F., Pine D.J., *J. Rheol.*, 1998, 42, p. 1209.
- [10] Salmon J.-B., Manneville S., Colin A., Pouligny B., *Eur. Phys. J. AP*, 22, 2003, p. 143.
- [11] Berne B.J., Pecora R., *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, 1995.
- [12] Ackerson B.J., Clark N.A., *J. Phys.*, 1981, 42, p. 929.
- [13] Fuller G.G., Rallison J.M., Schmidt R.L., Leal L.G., *J. Fluid Mech.*, 1980, 100, p. 555.
- [14] Cates M.E., Fielding S.M., *Advances in Physics*, 2007, 55, p. 799.
- [15] a) Berret J.-F., Roux D.C., Porte G., *J. Phys.*, 1994, II 4, p. 1261 ; b) Rehage H., Hoffmann H., *Mol. Phys.*, 1991, 74, p. 933 ; c) Schmitt V., Lequeux F., Pousse A., Roux D., *Langmuir*, 1994, 10, p. 955.
- [16] Salmon J.-B., Colin A., Manneville S., Molino F., *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, p. 228303.
- [17] Hébraud P., Lequeux F., Munch J.P., Pine D.J., *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78, p. 4657.
- [18] Mason T.G., Lacasse M.-D., Grest G.S., Levine D., Bibette J., Weitz D.A., *Phys. Rev.*, 1997, E 56, p. 3150.
- [19] Salmon J.-B., Bécu L., Manneville S., Colin A., *Eur. Phys. J.*, 2003, E 10, p. 209.
- [20] Barnes H.A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1995, 56, p. 221.
- [21] a) Bécu L., Manneville S., Colin A., *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93, p. 018301 ; b) Degré G., Joseph P., Tabeling P., Lerouge S., Cloitre M., Ajdari A., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, p. 024104.
- [22] a) Aradian A., Cates M.E., *Phys. Rev.*, 2006, E 73, p. 041508 ; b) Fielding S.M., Olmsted P.D., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, p. 104502.



Jean-Baptiste Salmon, prix de thèse 2004 de la division de Chimie Physique est chargé de recherche au CNRS au LOF (Laboratoire du Futur)*.

* LOF, 178 avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Courriel : jean-baptiste.salmon-exterieur@eu.rhodias.com

Le LOF est une unité mixte CNRS/Rhodias/Bordeaux 1 créée en octobre 2004 qui vise à développer des outils et des technologies à haut rendement pour la caractérisation en physico-chimie hors d'équilibre.

D'un platine métallique vers un platine négatif

Suivi par microscopie à champ proche de la transformation cathodique du platine

Jalal Ghilane, Jacques Simonet et Philippe Hapiot

Résumé Cet article décrit le comportement cathodique du platine en milieu électrolytique. La réduction du platine dans ces conditions a été étudiée par électrochimie. Les changements morphologiques de la surface du métal au cours du traitement ont été observés par microscopie à force atomique couplée à l'électrochimie. Au-delà de la transformation topographique spectaculaire, ce processus électrochimique rend possible la formation d'un platine avec un degré d'oxydation négatif.

Mots-clés Platine, réduction, électrochimie, microscopie à force atomique, platine négatif.

Abstract **From platinum metal to reduced negative platinum. Cathodic modification of platinum: investigation using scanning probe microscopy**

This work describes the cathodic transformation of the platinum metal in organic solvent containing supporting electrolyte. The platinum reduction is studied using electrochemistry technique. The morphological change of the platinum during the cathodic treatment was observed using atomic force microscopy coupled with electrochemistry. The electrochemical treatment of platinum has as effect the transformation of platinum metal to negative oxidation state platinum.

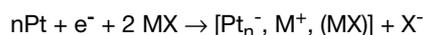
Keywords Platinum, reduction, electrochemistry, atomic force microscopy, negative platinum.

Le platine est considéré comme un métal noble et précieux par excellence. Il est très utilisé comme électrode et considéré comme inerte dans de nombreux processus électrochimiques. En effet, contrairement à d'autres métaux fortement susceptibles de se corroder (Fe, Cu...), les métaux nobles sont habituellement considérés comme inaltérables, notamment en présence de réducteurs ou d'oxydants.

Cependant, il a été montré que certains métaux nobles, comme le platine, peuvent s'altérer en milieu réducteur. Ainsi, leur exposition à des milieux fortement réducteurs conduit à la formation de nouvelles phases dites de Zintl qui sont connues depuis près d'un siècle. Ceci est surprenant car tout métal a au contraire la capacité de perdre un ou plusieurs électrons pour devenir un cation et participer à la formation de sels. En revanche, des métaux précieux comme le palladium ou le platine étaient jusqu'à présent connus pour être inaltérables en réduction. Des études récentes ont montré que la polarisation cathodique de ces métaux permet, dans certaines conditions, d'obtenir une corrosion en masse avec insertion de sels, utilisés comme électrolyte support. Ce processus conduit à la formation de nouvelles phases organométalliques, faisant participer le matériau de l'électrode et l'électrolyte support.

Même si la formation de phases solides sous réduction cathodique de métaux dans les solvants non aqueux, contenant des électrolytes supports organiques ou inorganiques, est un phénomène connu, une observation similaire était tout à fait imprévue pour un métal qui est communément utilisé en électrochimie comme matériau de cathode non corrosif. Toutefois, les travaux antérieurs

réalisés au laboratoire ont montré que le platine, sous polarisation cathodique et en présence d'un électrolyte support dans le diméthylformamide (DMF) anhydre, était fortement corrodé [1-2]. Il a alors été suggéré que ce phénomène est lié à la formation d'une nouvelle phase jusqu'alors inconnue qui, par analogie avec les phases de Zintl, fait participer à la fois le matériau de l'électrode et l'électrolyte support selon la réaction :



Ce processus électrochimique, qui correspond à la réduction de platine, implique un transfert d'électron concomitant avec l'insertion du cation de l'électrolyte M^+ et conduit à la formation de nouvelles phases organoplatiniques de formule générale $[\text{Pt}_n^-, \text{M}^+, \text{MX}]$ (où M^+ et X^- représentent respectivement le cation et l'anion de l'électrolyte support) [3]. Cette transformation du platine a été observée avec plusieurs électrolytes (iodures alcalins ou sels de tétraalkylammonium) dans le DMF et étudiée avec des techniques telles que la coulométrie, la microbalance à quartz (EQCM) et la spectroscopie d'impédance.

Le développement ces dernières années de la microscopie à champ proche (SPM) a ouvert de nouveaux horizons pour la réalisation des études morphologiques *in situ* de plusieurs systèmes électrochimiques. L'objectif du travail décrit ici est de rendre compte des changements morphologiques du platine après traitement électrochimique. De ce fait, des études de voltammétrie cyclique, d'électrochimie couplée à la microscopie à force atomique (EC-AFM) et de spectroscopie XPS ont été réalisées.

Étude électrochimique et suivi par EC-AFM de la réduction du platine

Le processus de la réduction a été étudié par des techniques d'électrochimie classiques telles que la voltammétrie cyclique. La *figure 1* présente la courbe intensité/potentiel, voltamogramme, enregistrée sur une électrode de platine dans une solution séchée de 0,1 M de NaI dans le DMF. Elle montre l'apparition d'un système redox quasi réversible avec un pic de réduction vers $-1,7$ V/SCE [3]. Ce nouveau système électrochimique est caractéristique de la transformation cathodique du platine, conduisant à la formation de la phase $[Pt^-, Na^+, NaI]$. Au cours de cycles répétitifs, l'intensité du courant diminue considérablement et devient quasi nulle après le quatrième cycle. Ce résultat indique que le traitement cathodique du platine conduit à un changement morphologique de la surface de l'électrode. Ainsi dans ces conditions, après polarisation cathodique, la surface se bloque et ne laisse plus passer l'électricité.

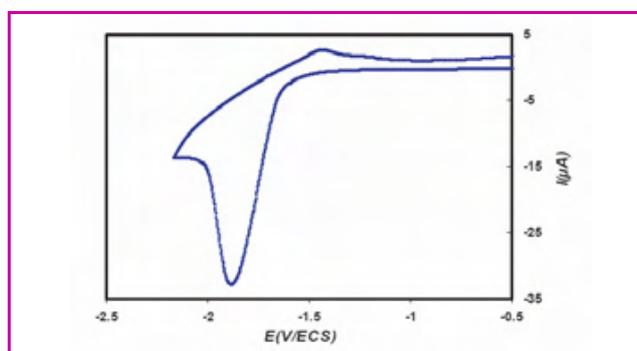


Figure 1 - Voltampéromètre enregistré sur une électrode disque de platine (diamètre 1 mm) dans une solution de 0,1 M de NaI dans le DMF. La vitesse de balayage est de $0,1$ V.s $^{-1}$.

Dans le but de répondre à plusieurs questions apparentées au processus de la modification cathodique du platine, à la réversibilité de ce procédé et à la reconstruction de la surface, un suivi des variations morphologiques du platine a été réalisé en utilisant le EC-AFM.

Les images AFM, enregistrées dans une solution contenant NaI dans le DMF anhydre, sont rassemblées dans la *figure 2*. Elles montrent l'évolution de la topographie de l'échantillon de platine avant et après polarisation cathodique. Les parties sombres et brillantes de la *figure 2a* correspondent respectivement aux trous et aux terrasses de platine, séparées de 10 nm en raison de la croissance par épitaxie des films de platine dans les conditions de déposition choisies.

Après polarisation cathodique du substrat de platine à $-1,4$ V/ECS, l'image AFM montre des petits grains apparaissant presque immédiatement sur les terrasses de platine (*figure 2b*). Quand le potentiel imposé devient plus négatif et que par conséquent la charge injectée dans l'échantillon augmente, des changements considérables apparaissent à la surface de platine (*figure 2c*). Les trous et les terrasses de platine spécifiques à la morphologie initiale de l'échantillon ont complètement disparu : il apparaît une nouvelle structure, formée par des sphéroïdes de diamètre d'environ 150 nm. De tels changements dans la morphologie, concomitamment à un accroissement de la surface, reflètent l'insertion d'espèce dans le platine. Ceci est compatible avec la formation d'une phase ionométallique $[Pt_n^-, Na^+, NaI]$, normalement associée à une augmentation de volume, et de la rugosité de surface.

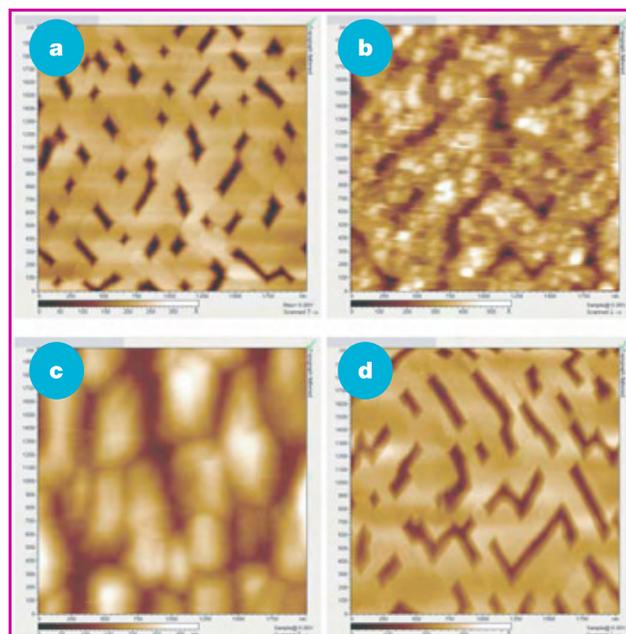


Figure 2 - Images EC-AFM *in situ* de la modification du platine dans une solution de NaI (0,1 M) dans le DMF : a) substrat de platine en solution avant traitement électrochimique ; b) après passage d'une densité de charge de $3,2$ mC.cm $^{-2}$; c) après passage d'une densité de charge de 70 mC.cm $^{-2}$; d) après exposition du substrat modifié à l'air. La taille du scan est de 4 μ m 2 .

Le réexamen de la surface par AFM, après contact avec l'air, montre la disparition de la modification et la reconstruction de la surface, qui retrouve sa structure initiale (*figure 2d*). La caractéristique la plus remarquable réside dans le fait que la morphologie initiale de l'échantillon est parfaitement retrouvée (*figure 2a* et *d*). Ce résultat démontre la réversibilité totale du processus de la modification [4]. Cette phase chimique de ré-oxydation peut également être induite par électrochimie (*figure 3*). Les *figures 3a* et *b* montrent respectivement les images AFM du substrat de

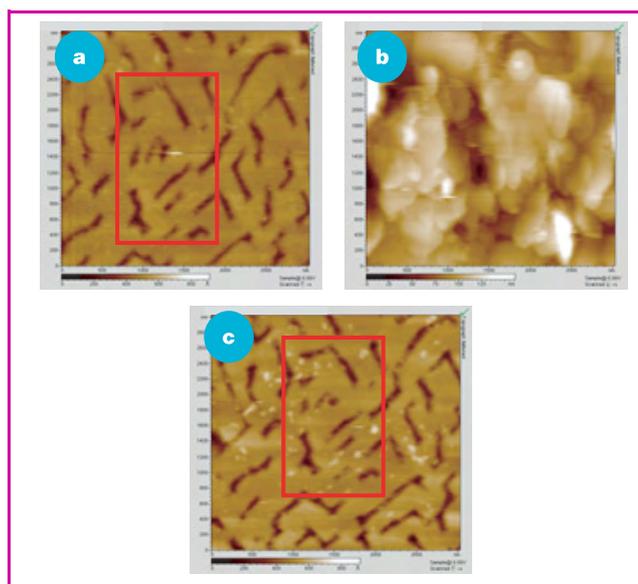


Figure 3 - Images EC-AFM *in situ* de la modification du platine dans une solution de NaI (0,1 M) dans le DMF : a) substrat de platine en contact avec la solution avant traitement électrochimique ; b) après injection d'une densité de charge de 120 mC.cm $^{-2}$; c) après ré-oxydation électrochimique. La taille du scan est de 9 μ m 2 .

platine dans la solution avant et après la modification cathodique. Sur la *figure 3b*, la morphologie initiale du substrat a complètement disparu et est remplacée par une nouvelle structure. Après la ré-oxydation électrochimique, l'image AFM montre que même dans ces conditions, la structure initiale de platine est retrouvée (*figure 3c*). De plus, la topographie résultante montre une parfaite similitude structurale entre l'image avant traitement cathodique et celle après ré-oxydation, comme le prouve la position des trous sur les deux images (zone en rouge *figure 3a* et *c*). Ce résultat révèle la réversibilité électrochimique et structurale du platine modifié. Le même résultat est obtenu lorsque d'autres électrolytes support sont utilisés, par exemple des iodures alcalins (KI, CsI, LiI) ou des iodures de tétraalkylammonium (Bu₄NI, Et₄NI, Oct₄NI) [5]. Ce comportement peut être d'un grand avantage dans des applications liées au stockage d'énergie, dans la mise en œuvre d'un tel processus avec d'autres métaux de transition, et même pour induire des stockages d'énergie localisés [6].

Analyse par spectroscopie de photo-électron X

La spectroscopie à photo-électron X (XPS) permet d'analyser la composition chimique d'une surface. Elle est basée sur la détermination de l'énergie de liaison d'un atome qui est corrélé à son environnement chimique.

Après avoir modifié l'électrode de platine par polarisation cathodique et pour différents temps de polarisation, les substrats de platine ont été analysés par XPS (*figure 4*).

L'analyse XPS montre deux événements qui apparaissent sur le spectre : une atténuation globale du signal du platine et une augmentation importante des intensités relatives du césium.

Avant traitement cathodique, le Pt(4f_{7/2}) apparaît à une énergie de l'ordre de 71,1 eV qui correspond à la valeur obtenue pour le Pt(0). Lorsque le substrat de platine est polarisé à un potentiel négatif, deux nouveaux pics apparaissent à des énergies élevées par rapport au doublet du Pt(4f), et leur intensité augmente avec le temps de la polarisation cathodique. Ces deux pics correspondent à l'élément Cs(3d). Leur apparition progressive au voisinage du Pt(4f) est indicative de l'insertion de l'ion césium dans le substrat de platine. Ensuite, les spectres montrent un déplacement progressif de l'énergie de liaison du Pt(4f_{7/2}) avec le temps de la polarisation vers les énergies faibles. Ce déplacement est plus prononcé quand le temps de la modification électrochimique est plus long (de 71,1 pour le

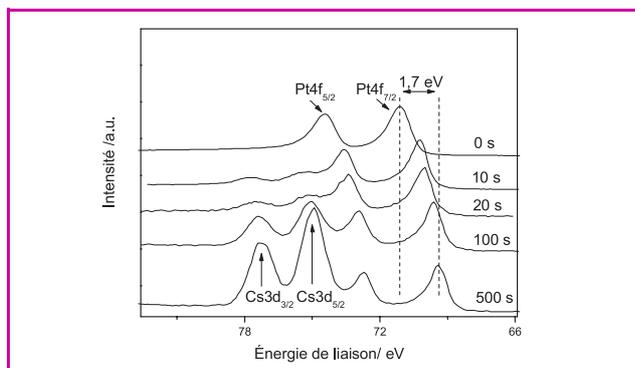


Figure 4 - Spectre XPS du Pt(4f) pour différents temps de polarisation : 0, 10, 20, 100 et 500 s, à un potentiel de -1,7 V.

Pt(0) à ~ 69,4 eV après 500 s de polarisation cathodique) et montre la présence d'une densité électronique élevée (négatif) autour de l'atome de platine. Ce résultat prouve incontestablement la présence de platine avec un degré d'oxydation négatif « Pt⁻ » après polarisation cathodique [7]. Enfin, l'électrode de platine réduit se comporte comme un réservoir à électrons et peut ainsi être utilisée pour amorcer des réactions de transfert d'électrons, en absence de toute polarisation extérieure [8].

Conclusion

Ces résultats montrent que la polarisation cathodique d'une électrode de platine, dans une solution anhydre d'iode alcalin ou de tétraalkylammonium comme électrolyte dans DMF, conduit à des changements morphologiques de la surface du platine. De plus, une réversibilité électrochimique et structurale du platine réduit a été observée. Ce processus de réduction engendre un changement de l'environnement chimique du platine après polarisation cathodique, conduisant à la formation de platine négatif Pt⁻. Enfin, l'ensemble de ces études remet en cause le degré de noblesse du platine ainsi que son utilisation comme matériau d'électrode en réduction.

Références

- [1] Cougnon C., Simonet J., Cathodic immobilization of π -acceptors such as aromatic ketones onto platinum interfaces under superdry conditions, *Electroanal. Chem.*, **2002**, 531, p. 179.
- [2] Simonet J., Cathodic reactivity of platinum interface in the presence of tetramethylammonium salts. A pro-base cathode material?, *Electrochem. Comm.*, **2003**, 5, p. 439.
- [3] Cougnon C., Simonet J., Cathodic reactivity of alkaline metal iodides toward platinum bulk. The formation of new reducing phases, *Electrochem. Comm.*, **2002**, 4, p. 266.
- [4] Bergamini J.-F., Ghilane J., Guilloux-Viry M., Hapiot P., *In situ* EC-AFM imaging of cathodic modifications of platinum surfaces performed in dimethylformamide, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, p. 188.
- [5] Ghilane J., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Hapiot P., Simonet J., Cathodic modifications of platinum surfaces in organic solvent: reversibility and cation type effects, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, p. 14925.
- [6] Ghilane J., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Simonet J., Hapiot P., Reactivity of platinum metal with organic radical anions from metal to negative oxidation states, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(20), p. 6654.
- [7] Ghilane J., Lagrost C., Guilloux-Viry M., Simonet J., Delamar M., Mangeney C., Hapiot P., Spectroscopic evidence of platinum negative oxidation states at electrochemically reduced surfaces, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, p. 701.
- [8] Ghilane J., Delamar M., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Mangeney C., Hapiot P., Indirect reduction of aryldiazonium salts onto cathodically activated platinum surfaces: formation of metal-organic structures, *Langmuir*, **2005**, 21, p. 6422.



J. Ghilane



P. Hapiot



J. Simonet

Jalal Ghilane, prix de thèse 2006 de la division de Chimie Physique (auteur correspondant) est chargé de recherche CNRS au Laboratoire ITODYS de l'Université Paris 7*.

Philippe Hapiot est directeur de recherche CNRS et **Jacques Simonet**, directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MaCSE**.

* ITODYS « Interfaces traitements organisation et dynamique des systèmes », Université Paris 7, UMR CNRS 7086, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean Baïf, 75205 Paris. Courriel : jalal.ghilane@paris7.jussieu.fr

** MaCSE « Matière condensée et systèmes électroactifs », Sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, UMR CNRS 6226, Bât. 10C, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes.

Courriels : Philippe.Hapiot@univ-rennes1.fr, Jacques.Simonet@univ-rennes1.fr

La théorie de l'état de transition

Un outil de dynamique réactionnelle appliqué à des réactions gaz-surface

Aurélie Perrier, Laurent Bonnet et Jean-Claude Rayez

Résumé

Les réactions de désorption associative, au cours desquelles une molécule, composée d'atomes séparément adsorbés, désorbe d'une surface métallique, constituent une étape fondamentale dans le processus de la catalyse hétérogène. La compréhension de ce mécanisme élémentaire peut apporter de précieuses informations dynamiques et cinétiques sur les réactions impliquant une molécule et une surface. Les approches statistiques reposant sur la théorie de l'état de transition ont été utilisées pour déterminer les distributions d'états des molécules formées. Pour des processus à barrière retardée, tels que $H_2/Pt(111)$, la théorie de l'état de transition fournit une description directe des distributions d'états de H_2 en phase gazeuse. À l'opposé, pour des réactions à barrière avancée, telles que $H_2/Cu(111)$, de forts transferts d'énergie entre degrés de liberté de H_2 ont lieu lors de la désorption. L'approche que nous avons baptisée « approche statistico-dynamique », reposant en partie sur la théorie de l'état de transition et prenant en compte les transferts d'énergie entre les mouvements de rotation et de translation, permet alors de décrire la distribution d'états rotationnels des molécules nouvellement formées. L'application des méthodes statistiques à ces deux types de processus conduit à des distributions d'états en très bon accord à la fois avec les calculs de dynamique classique et avec les résultats expérimentaux.

Mots-clés

Réactions gaz/surface, dynamique réactionnelle, théorie de l'état de transition, approche statistico-dynamique, catalyse hétérogène.

Summary

Transition state theory: a reaction dynamics tool applied to gas-surface reactions

Recombinative desorption of molecules from a metal surface is a fundamental step in heterogeneous catalytic reactions. Understanding this elementary mechanism can bring precious information on both the dynamics and the kinetics of gas-surface reactions. The aim of this work was to combine classical trajectory calculations and transition state theory based approaches to study the dynamics of molecular associative desorption. We were particularly interested in the description of state distributions in the products of associative molecular desorption. For late barrier processes such as $H_2/Pt(111)$, energy transfers between vibrational, rotational and translational motions of the departing molecule are too weak to alter its state distributions. Accordingly, transition state theory gives a straightforward description of final state distributions. On the opposite, for early barrier processes, such as $H_2/Cu(111)$, strong energy transfers occur in the exit channel. Therefore we must apply the so-called "statistico-dynamical approach". This method is partly based upon transition state theory and takes into account energy transfers which occur between rotational and translational motions en route to the gas phase. Therefore, the statistico-dynamical approach gives a description of rotational state distributions of desorbed molecules. For both processes under investigation, statistical methods were found to be in very good agreement with both classical trajectory calculations and experimental results.

Keywords

Gas/surface reactions, reaction dynamics, transition state theory, statistico-dynamical approach, heterogeneous catalysis.

Les réactions élémentaires molécule/surface

L'étude des réactions de molécules sur des surfaces métalliques présente un grand intérêt, car ces réactions interviennent dans de nombreux phénomènes physico-chimiques intéressant le monde industriel tels que la corrosion, la friction ou l'oxydation. Par ailleurs, pour certaines réactions, la surface peut jouer le rôle de catalyseur. Des processus industriels majeurs, tels que la synthèse de l'ammoniac, le raffinage du pétrole ou la réduction des oxydes d'azote dans les pots catalytiques, reposent ainsi sur la catalyse hétérogène. L'étude des mécanismes d'interaction molécule/surface amène également à une meilleure compréhension de processus naturels, notamment en chimie

atmosphérique. Ainsi, au niveau des nuages stratosphériques polaires, les espèces « réservoirs » de chlore normalement inertes ($ClONO_2$, HCl) deviennent réactives à la surface des particules de glace. Ces réactions conduisent à la formation d'espèces photochimiquement très actives qui libèrent, lors du printemps austral, le chlore sous forme atomique. Ce dernier s'attaque alors immédiatement à l'ozone stratosphérique dont 90 % peuvent disparaître en quelques semaines. Les réactions entre molécules en phase gazeuse et surfaces de glace sont donc directement impliquées dans le phénomène de disparition de la couche d'ozone au dessus de l'Antarctique et jouent, par là-même, un rôle déterminant dans la composition chimique de l'atmosphère [1].

En raison de la grande diversité des applications et des domaines concernés, l'étude des réactions entre molécule et

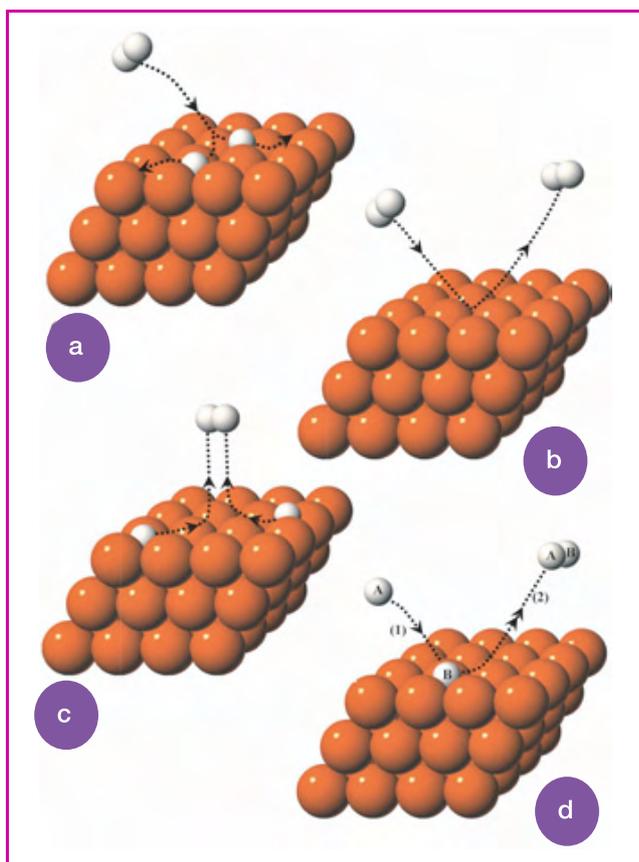


Figure 1 - Mécanismes d'interaction molécule/surface : (a) adsorption dissociative, (b) diffusion, (c) désorption associative de type Langmuir-Hinshelwood, (d) mécanisme de type Eley-Rideal.

surface constitue aujourd'hui un domaine de recherche en pleine expansion. En particulier, l'étude des mécanismes élémentaires, sur lesquels reposent les réactions complexes de catalyse hétérogène, apporte de précieuses informations sur la cinétique et la dynamique de ces réactions. Plusieurs types de processus élémentaires gaz-surface ont ainsi été identifiés et quatre d'entre eux sont représentés sur la figure 1. Lors de l'adsorption dissociative (figure 1a), une molécule issue de la phase gazeuse entre en collision avec la surface et se dissocie alors en deux fragments. Il y a cassure d'une liaison intramoléculaire et création d'une liaison chimique entre chaque fragment et la surface. Il s'agit donc d'un processus de chimisorption, par opposition au processus de physisorption qui, lui, met en jeu des forces à longue portée, telles que les forces de dispersion, d'intensité beaucoup plus faible. À l'approche de la surface, la molécule, suivant la valeur de son énergie initiale et la nature des interactions existant avec la surface, peut également être réfléchi (figure 1b). On parle alors de diffusion inélastique ou élastique selon que cette réflexion conduit ou non à un changement d'état rovibrationnel de la molécule. La désorption associative (figure 1c) peut être considérée comme la réaction inverse de l'adsorption dissociative. Deux atomes (ou fragments) adsorbés sur une surface diffusent sur cette dernière. Ils vont alors pouvoir se rencontrer et former une nouvelle molécule qui va s'échapper vers la phase gazeuse. Si la durée de collage sur la surface des atomes formant une nouvelle liaison est relativement longue vis-à-vis du temps de désorption moléculaire, on dira que l'on a affaire à un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. Ce mécanisme est à distinguer des processus

de désorption de type Eley-Rideal (figure 1d) au cours duquel un atome, issu de la phase gazeuse (atome A), entre directement en collision avec un atome adsorbé sur la surface (atome B). La nouvelle molécule formée AB s'échappe alors aussitôt de la surface.

Parmi ces mécanismes, la désorption associative conduit directement aux produits de la réaction de catalyse hétérogène. Ce processus peut également fournir des indications sur le processus inverse d'adsorption dissociative, ceci par l'application du principe de microréversibilité. Ainsi, la compréhension de ce mécanisme élémentaire apporte de précieuses informations dynamiques et cinétiques sur les réactions entre une molécule et une surface. Depuis cinquante ans, de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques ont été consacrées aux réactions de désorption associative. La plupart de ces travaux s'intéressent aux réactions de désorption de H_2 ou D_2 d'une surface métallique.

Expériences de désorption associative

D'un point de vue expérimental, ce domaine de recherche connaît depuis une dizaine d'années un essor important dû aux récents progrès des techniques d'analyse de surface et de détection laser. Les manipulations dites de « perméation » permettent aujourd'hui de déterminer les distributions d'états et d'énergie de molécules désorbant d'une surface cristalline. Dans ces expériences [2], un échantillon cristallin, d'une épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm, est maintenu à une température proche de 1 000 K. Les molécules, injectées sur l'une des faces, vont se dissocier et les atomes libérés traversent le cristal jusqu'à atteindre la face opposée. Ces derniers s'associent alors pour former une nouvelle molécule qui va pouvoir désorber de la surface. Le flux de molécules quittant la surface est ensuite sondé par la technique « REMPI » (« resonance enhanced multi-photon ionisation ») couplée à la spectrométrie de masse. Ce procédé de détection permet de déterminer à la fois l'état rovibrationnel et l'énergie cinétique (grâce à la mesure du temps de vol) des molécules formées. Les distributions d'états de H_2 et D_2 désorbant d'une surface de Cu(111) et Cu(100) ont ainsi été mesurées par Kubiak, Sitz et Zare [3] et par Michelsen, Rettner et Auerbach [4].

Les distributions d'états et d'énergie obtenues par ces expériences font partie des informations les plus détaillées disponibles sur la réactivité entre molécules et surfaces. La description, l'interprétation et la prévision de ces distributions constituent donc un but majeur en chimie théorique.

Simulation des réactions de désorption associative

Une première voie d'investigation théorique possible est la simulation susceptible de reproduire les résultats expérimentaux à partir des équations fondamentales [5].

Dans le cadre de l'approximation (séparation et adiabatisation) Born-Oppenheimer, le concept de surface d'énergie potentielle (SEP) qui est le fruit de cette approximation et qui représente l'énergie potentielle du système en fonction des positions des atomes, permet une analyse directe des mouvements nucléaires car les forces agissant sur les noyaux sont, au signe près, égales aux dérivées du potentiel par rapport aux coordonnées nucléaires. La réaction correspond alors au réarrangement d'atomes sous l'action de ces forces.

La première étape de toute simulation repose donc sur la détermination d'une surface d'énergie potentielle, en général celle d'énergie la plus basse qui gouverne les processus thermiques. Dans ce but, on calcule l'énergie électronique du système (la plus basse valeur propre de l'opérateur hamiltonien électronique) pour différentes configurations, c'est-à-dire pour différentes positions du centre de masse de la molécule par rapport à la surface cristalline et différentes orientations moléculaires. La détermination de la structure électronique du système est un sous-produit direct de ce calcul. Dans le cas des interactions molécule/surface, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la plus souvent utilisée, comparée aux approches purement *ab initio*. Comme la simulation nécessite une connaissance complète de la surface d'énergie potentielle fondamentale, on réalise ensuite un ajustement ou une interpolation des résultats obtenus dans le but de disposer d'une représentation analytique de cette surface d'énergie potentielle. Les valeurs *ab initio* ou DFT confèrent à cette représentation le statut d'une fonction de points.

Une fois cette fonction connue, il est alors possible de déterminer le mouvement des noyaux dans ce potentiel en utilisant soit une approche quantique, soit une approche classique.

Les approches quantiques consistent en la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire dépendante ou indépendante du temps. De façon générale, ces méthodes conduisent à de bons accords avec l'expérience mais le temps de calcul peut devenir excessif, dès que le nombre de degrés de liberté devient supérieur à 3 ou 4.

L'approche classique consiste à intégrer numériquement les équations du mouvement classique. L'état dynamique d'un système à N atomes correspond à un point dans un espace des phases à $6N$ dimensions ($3N$ variables de positions et $3N$ moments conjugués de ces positions). À partir d'un ensemble de valeurs initiales des $6N$ variables de l'espace des phases décrivant le système dans la région des réactifs, l'évolution temporelle du système est alors gouvernée par les équations de Hamilton. Ainsi, pour un jeu de $6N$ valeurs des positions et des moments conjugués, l'ensemble des points de l'espace des phases empruntés par le système au cours du temps constitue une trajectoire. Le choix de l'ensemble des jeux possibles dépend du processus réactif que l'on veut simuler et va engendrer un faisceau de trajectoires reliant la région des réactifs à celle des produits. Du faisceau de trajectoires aboutissant dans la région des produits, on va extraire les observables utiles que l'on comparera aux résultats expérimentaux. Cette approche, appelée « méthode des trajectoires classiques », fournit le plus souvent des résultats quantitativement corrects, s'il n'y a pas de changement de l'état électronique du système lors de la réaction, autrement dit si la réaction est électriquement adiabatique (une seule surface d'énergie potentielle mise en jeu), comme c'est souvent le cas dans des processus thermiques. Plusieurs groupes, s'intéressant aux réactions de désorption associative [6-8], ont ainsi utilisé la dynamique classique pour simuler ce processus, le plus souvent sur des représentations à dimensionnalité réduite obtenues en gelant certains degrés de liberté nucléaires *a priori* non pertinents.

D'une manière générale, les calculs de dynamique classique ou quantique s'accordent de manière satisfaisante avec les résultats expérimentaux. Toutefois, ces méthodes sont très coûteuses à mettre en œuvre (surtout les approches quantiques) en raison du grand nombre de

degrés de liberté à prendre en considération. De plus, elles n'offrent pas une mise en évidence directe des relations entre les caractéristiques du système (topologie de la surface d'énergie potentielle, paramètres mécaniques...) et les grandeurs observables réactionnelles (distribution d'états, probabilités de réaction, constantes de vitesse...). Aussi, avons-nous cherché à aller au-delà de ces expériences de simulation afin de tenter de comprendre et de prédire, à l'aide de modèles analytiques simples, la dynamique des réactions de désorption associative. L'utilisation des méthodes statistiques permet de mener à bien cet objectif. En effet, ces méthodes possèdent un grand pouvoir interprétatif elles offrent dans un certain nombre de cas des expressions analytiques simples mettant explicitement en évidence les paramètres influençant la dynamique de la réaction. Généralement moins précises que les simulations de dynamique réactionnelle, ces approches sont toutefois beaucoup plus commodes d'utilisation et moins coûteuses en temps de calcul.

Présentation de l'approche statistique : la théorie de l'état de transition

Au début du XX^e siècle, René Marcelin, un élève de Jean Perrin disparu prématurément à la bataille de la Marne en 1914, proposa, à partir d'une analyse à la fois mécanique et thermodynamique, une équation générale reliant la vitesse d'une réaction à la variation de l'enthalpie libre (baptisée « affinité » à cette époque) entre l'état initial des réactifs et un état « activé », intermédiaire entre les réactifs et les produits [9a]. Bien que cette notion d'état activé introduite par Marcelin n'ait pas encore à cette époque le statut que l'on connaît aujourd'hui (conforté par les expériences femtosecondes de A. Zewail [9b]), on peut considérer avec Laidler [9c-d] que Marcelin est bien à l'origine de la théorie de l'état de transition (notée TET dans nos figures et d'une façon générale « TST » pour les anglo-saxons). Avec l'avènement de la mécanique quantique et notamment celui du concept de surface d'énergie potentielle, les idées de Marcelin ont été reprises et précisées dans les années 30 par Eyring [10], Evans et Polanyi [11] et bien d'autres depuis [12], l'objectif étant à cette époque essentiellement la détermination des constantes de vitesse des réactions chimiques.

La théorie de l'état de transition repose sur la mécanique classique du mouvement des noyaux. Elle suppose donc que la séparation des mouvements électroniques et nucléaires et l'hypothèse adiabatique de Born-Oppenheimer soient valides, c'est-à-dire que la réaction n'implique qu'une seule surface d'énergie potentielle, en général celle correspondant à l'énergie fondamentale. Pour comprendre de façon satisfaisante cette théorie, partons de la description classique en termes de trajectoires dans l'espace des phases, évoquée dans le paragraphe précédent. Il est aisé de montrer (et c'est presque intuitif) que la constante de vitesse globale de disparition des réactifs est directement proportionnelle au flux des trajectoires qui partent des réactifs et qui aboutissent dans les produits (rappelons qu'un flux de vitesses est défini par l'intégrale de surface des vecteurs vitesses à travers une surface donnée). Un tel flux présente une divergence nulle en vertu du théorème de Liouville. Par suite, le calcul du flux net des trajectoires est indépendant de la position de la surface traversée par les trajectoires. La difficulté est que, pour effectuer ce calcul des trajectoires, il faut connaître la surface d'énergie potentielle

dans sa totalité, c'est-à-dire pour toutes les valeurs des 3N coordonnées d'espace des noyaux, ce qui est pratiquement irréalisable dès que le nombre de degrés de liberté devient supérieur à 3 ou 4. Comment éviter ce calcul inextricable ? C'est là tout l'intérêt de la théorie de l'état de transition.

Considérons une hypersurface séparant la région de l'espace des phases des réactifs de celle des produits. Cette surface divisante, qui va prendre le nom d'état de transition (ET), est indispensable car c'est à travers elle que l'on doit calculer un flux. Pour le moment, on ne sait pas précisément où se trouve cette surface. Sa localisation, qui est cruciale pour l'application de cette théorie, va apparaître au lecteur de façon très intuitive. Deux hypothèses fondamentales sont introduites [12].

Première hypothèse

Dans la région des réactifs, on va supposer qu'il existe une distribution microcanonique (pour un processus à énergie E fixée) ou canonique (si la température T est constante) des états du système dans l'espace des phases.

Rappelons que les états d'un système en mécanique classique sont des points de l'espace des phases visités par les trajectoires. Une distribution microcanonique des états dans une région de l'espace des phases associée à une énergie totale E donnée, suggère une densité de points homogène dans la dite région. Tous les états de cette région sont alors équiprobables. Par contre, une distribution canonique à une température T donnée suppose une densité de points compatible avec la distribution de Boltzmann de l'énergie des états à la température T .

Pour ce qui est des réactions de désorption associative, lorsque les deux atomes sont adsorbés et diffusent sur la surface métallique, cette dernière joue le rôle d'un thermostat : sa température est proportionnelle à l'énergie

cinétique moyenne des atomes de surface. Les deux atomes adsorbés sont alors en équilibre thermique avec la surface : nous avons affaire à une distribution boltzmannienne de l'énergie associée aux degrés de liberté de ces deux atomes. Le comportement de ces deux atomes étant quasi statistique, cette première hypothèse est satisfaite. Cette hypothèse se trouve également vérifiée dans le cas de processus bimoléculaires mettant en jeu au moins un complexe intermédiaire à longue durée de vie ou encore dans le cas de dissociations unimoléculaires.

Seconde hypothèse

La surface divisante (ou état de transition), qui sépare en deux parties l'espace des phases, est supposée n'être traversée qu'une seule fois par toute trajectoire la croisant dans le sens réactifs vers produits.

Cette hypothèse est appelée hypothèse de « non-recroisement » (ou « no-recrossing rule » en anglais). Par suite, chaque point (ou état) de cette surface est connecté avec un état des produits. Compte tenu de la première hypothèse (existence d'une distribution microcanonique ou canonique), on montre que le flux des trajectoires défini plus haut devient égal au nombre d'états localisés dans cette surface divisante (c'est-à-dire à l'état de transition). L'*encadré* illustre la relation maîtresse qui relie une constante de vitesse microcanonique au nombre d'états à l'état de transition dans le cas d'une réaction de dissociation unimoléculaire. Il suffit alors de compter le nombre d'états associés à cette surface pour avoir celui des états des produits et par suite une quantité proportionnelle à la constante de vitesse cherchée. L'*annexe** montre que le calcul d'un nombre d'états se ramène à celui d'un volume dans l'espace des phases en introduisant un statut cellulaire à l'espace des phases.

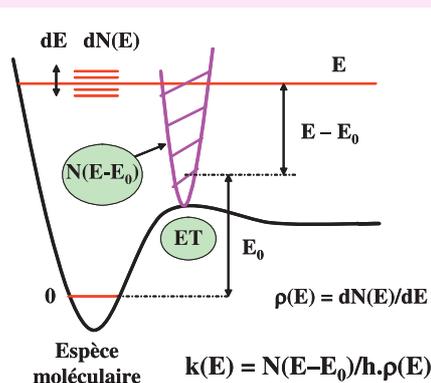
Relation entre la constante de vitesse, le flux et le nombre d'états à l'état de transition d'une réaction à énergie donnée

Considérons la dissociation unimoléculaire d'une espèce donnée à l'énergie E . La *figure* ci-dessous montre le profil d'énergie potentielle le long de la coordonnée de dissociation. L'état de transition (ET) est localisé dans la région de la barrière rencontrée le long de ce profil. Dans le cas présent, on a supposé que la surface divisante est exactement localisée à la valeur de la coordonnée réactionnelle correspondant au sommet de la barrière. La section de l'espace des phases, orthogonale au profil à l'état de transition, révèle l'existence d'états quasi liés dans les directions orthogonales au chemin réactionnel (schématisés en violet sur la *figure*). On montre que la constante de vitesse microcanonique de dissociation $k(E)$ est donnée par le rapport du flux $F(E)$ de

trajectoires traversant l'état de transition à l'énergie E sur le volume $\Omega(E)$ de l'espace de phase de l'espèce en question à E : $k(E) = F(E)/\Omega(E)$. À partir des hypothèses de la TET, l'explicitation du flux F et du volume Ω conduit au résultat suivant :

$$k(E) = \frac{N(E - E_0)}{h \cdot \rho(E)}$$

Dans cette formule, $N(E - E_0)$ est le nombre d'états à ET pour la différence d'énergie $E - E_0$, où E_0 est la différence d'énergie entre les niveaux 0 de vibration de l'espèce moléculaire et de la structure associée à ET et $\rho(E)$ est la densité d'états de l'espèce moléculaire à l'énergie E (voir dans l'*annexe** la définition mathématique d'une densité et d'un nombre d'états en mécanique classique). Il est important de noter que si l'énergie totale est inférieure au seuil E_0 , $k(E)$ est nul. La dissociation est *a priori* impossible (sauf éventuellement par effet tunnel). Cette constante de vitesse $k(E)$ prend brutalement la valeur $1/[h \cdot \rho(E)]$ dès que l'énergie atteint le seuil E_0 . C'est la plus petite valeur non nulle de $k(E)$ car $N(E - E_0) = 1$. Cette valeur reste constante jusqu'à ce que E atteigne le niveau d'énergie du premier état quantique suivant puis double de valeur car maintenant $N(E - E_0) = 2$ et ainsi de suite. La fonction $k(E)$ doit donc présenter une succession de marches correspondant à l'ouverture successive de nouveaux canaux réactifs. Ce comportement a été observé expérimentalement sur diverses réactions de dissociation comme la dissociation du cétène par Bradley Moore et son équipe à Berkeley [21], ce qui justifie le réalisme de ce formalisme.



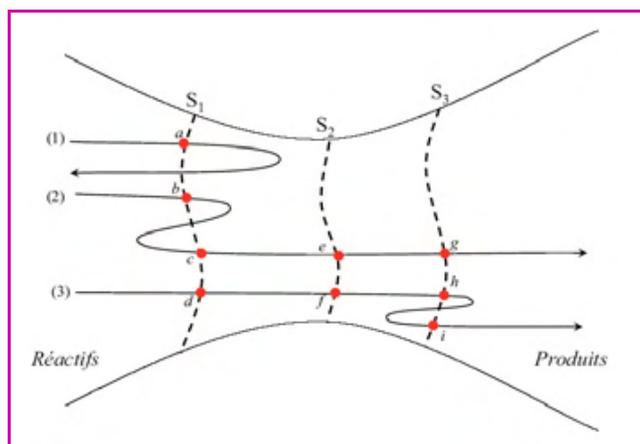


Figure 2 - Représentation schématique d'un ensemble de trajectoires issues de la région des réactifs dans une coupe de l'espace des phases selon l'espace des positions seulement.

Les deux lignes courbes entre lesquelles évoluent les trajectoires représentent une coupe du potentiel nucléaire à une énergie donnée. Ici, on suppose que se trouve la région de l'état de transition, le rapprochement des deux équipotentielles illustrant le goulet qui représente l'état de transition. C'est d'ailleurs la situation que l'on observe effectivement lorsque l'on a affaire à une réaction avec une barrière de potentiel le long du chemin réactionnel. Trois surfaces divisantes sont envisagées (S_1 , S_2 et S_3). Des surfaces quelconques (S_1 ou S_3) peuvent être traversées à la fois par des trajectoires rebrousant chemin vers les réactifs (trajectoire 1 pour S_1), par des trajectoires recroisant la surface plusieurs fois avant d'atteindre la région des produits (trajectoires 2 pour S_1 et 3 pour S_3) et par des trajectoires réactives ne traversant la surface considérée qu'une seule fois (trajectoires 3 pour S_1 , 2 et 3 pour S_2 , 2 pour S_3). Dans le sens réactifs \rightarrow produits, la surface S_1 est ainsi traversée quatre fois (points a , b , c et d) et la surface S_3 trois fois (points g , h et i). S_2 n'est, quant à elle, traversée que deux fois dans le sens réactifs \rightarrow produits (points e et f) : le flux est donc minimal au travers de cette hypersurface.

Bien entendu, toutes les trajectoires qui atteignent l'état de transition ne vont pas systématiquement vers les produits. Certaines ne sont pas réactives : par exemple, elles font demi-tour une fois la surface divisante traversée. Comme dans cette approche statistique, on ne détermine aucune trajectoire, mais seulement un nombre d'états (c'est-à-dire un nombre de points dans une portion de l'espace des phases), la théorie de l'état de transition en comptabilise trop. Elle conduit ainsi toujours à une valeur de la constante de vitesse globale supérieure à la valeur exacte (celle pour laquelle il n'y a aucun recroisement). Il est aisé d'introduire alors un statut variationnel pour cette théorie en cherchant la position optimale de l'état de transition qui correspond à un minimum du nombre de recroisements, c'est-à-dire à un minimum du flux réactif net. On a alors localisé le meilleur état de transition pour la réaction en question (figure 2). Cette hypothèse dite de « non-recroisement » fut déjà suggérée par Marcelin en 1914 [13] avant d'être reprise par Eyring et Wigner ([12] et références citées dans ces articles).

En ce qui concerne les réactions de désorption associative, nous nous sommes particulièrement intéressés aux processus activés, c'est-à-dire à ceux pour lesquels la réaction de désorption (et la réaction inverse d'adsorption) nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel. Pour ces systèmes, une bonne approximation de l'état de transition est alors l'hypersurface orthogonale au chemin réactionnel au voisinage du point selle (figure 3) car on montre que dans cette région, le flux réactif net est bien minimal.

Pour un système évoluant à température constante, les deux hypothèses de la théorie de l'état de transition

impliquent une distribution canonique du système lorsqu'il traverse l'état de transition. Ceci signifie que la distribution canonique existant au niveau des réactifs (hypothèse 1) est maintenue jusqu'au niveau de cet état.

Nous terminons cette présentation de la théorie de l'état de transition en mettant l'accent sur une aptitude complémentaire de cette théorie, celle peu connue d'être capable de décrire les distributions d'états des produits naissants en plus de la détermination des constantes de vitesse globales. En effet, la distribution des états à l'état de transition correspondant à une propriété spécifique des produits (par exemple, un état vibrationnel donné de la nouvelle molécule formée, un état rotationnel donné ou encore une vitesse de recul fixée entre les fragments) est proportionnelle au flux partiel (et non plus global) correspondant à ces états en question au travers de l'état de transition. Par ailleurs, s'il n'existe pas de couplages entre les différents degrés de liberté dans la voie de sortie (c'est-à-dire entre l'état de transition et les produits séparés), la nature des états du système se conserve au-delà de l'état de transition. Une telle situation est l'apanage des réactions gouvernées par la longue portée pour laquelle le potentiel d'interaction est de nature radiale, c'est-à-dire purement isotrope. C'est en général le cas des forces de dispersion associées à un potentiel attractif en $-R^{-6}$. Dans de telles situations, les distributions prédites par la théorie de l'état de transition peuvent être directement comparées aux résultats expérimentaux, les expérimentateurs ne pouvant *a priori* avoir accès qu'aux distributions d'énergie sur les fragments séparés. Dans ce cas, la théorie de l'état de transition prend alors le nom de « théorie de l'espace des phases » (« phase space theory », PST en anglais).

Dans le cas de processus gouvernés par des forces à courte portée nécessairement anisotropes, les couplages entre les différents degrés de liberté (de rotation, vibration et translation) de la molécule entre l'état de transition et les produits engendrent des transferts d'énergie entre ces différents modes. Ces transferts modifient les distributions d'états dans la voie de sortie entre l'état de transition et les fragments libres. La théorie n'est plus alors prédictive car les

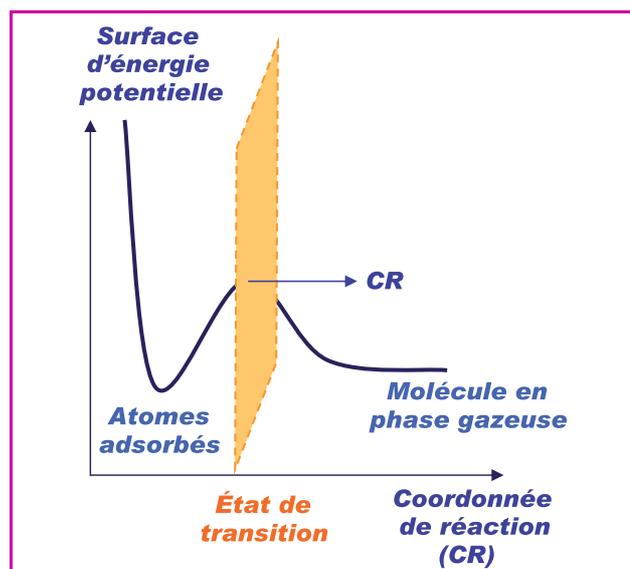


Figure 3 - Représentation de la surface d'énergie potentielle le long du chemin de réaction pour un système activé. L'état de transition correspond à la surface orthogonale au chemin réactionnel au voisinage de la barrière (surface orangée).

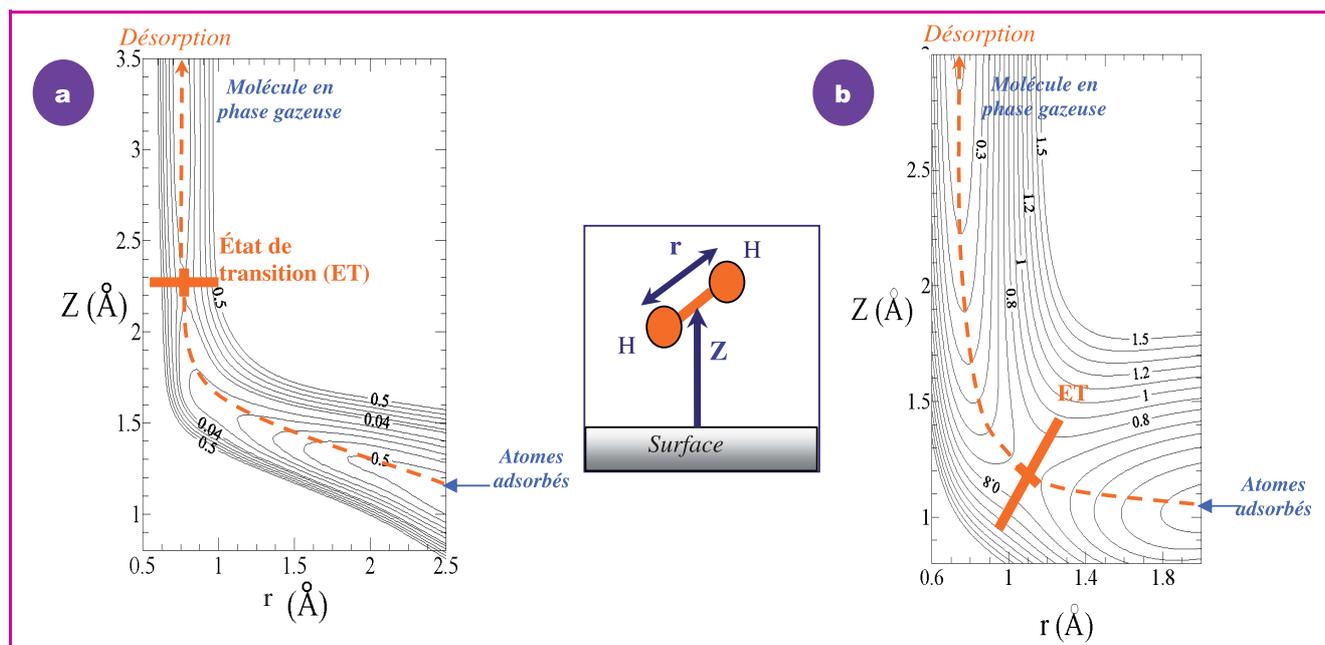


Figure 4 - Représentation en courbes de niveau des surfaces d'énergie potentielle pour les systèmes (a) H₂/Pt(111) [17] et (b) H₂/Cu(111) [18] en fonction des coordonnées r et Z (voir encart).

r est la distance entre les deux atomes, Z la distance entre le centre de masse de la molécule et la surface métallique. Les courbes d'isovaleurs sont en eV. Les positions des barrières de réaction sont matérialisées par un trait continu orange. Pour le système (a), la barrière est localisée dans la vallée des produits, on parle de *barrière retardée*. Pour le système (b), la barrière, située dans la zone d'approche des réactifs, est qualifiée d'*avancée*.

distributions calculées à l'état de transition n'ont rien à voir avec celles déterminées par les expérimentateurs.

En nous intéressant à deux types de comportement, nous avons donc cherché à savoir dans quels cas la théorie de l'état de transition pouvait prédire la distribution d'états des molécules H₂ et D₂ ayant désorbé d'une surface métallique et comment, en cas d'échec, nous pouvions aller au-delà de ce modèle. Pour cela, deux types de processus activés ont été successivement examinés : les processus dits à barrière retardée tels que H₂ désorbant d'une surface de Pt(111) et les processus dits à barrière avancée tels que le système H₂/Cu(111) (figure 4). Ces deux types de réactions présentent des surfaces d'énergie potentielle de topologies distinctes amenant à des comportements dynamiques très différents. En effet, selon la position de la barrière le long du chemin de désorption, les processus considérés sont gouvernés par des forces de portée différente. Suivant le type de système, quelle méthode statistique permet donc de reproduire et d'analyser les distributions d'états mesurées par les expériences de « perméation » ?

Processus à barrière retardée : H₂/Pt(111)

Concernant la réaction de désorption de H₂ d'une surface de Pt(111), des calculs de dynamique basés sur la méthode des trajectoires classiques ont tout d'abord été réalisés. Ils ont montré qu'au niveau de la barrière de désorption, l'énergie de la molécule pouvait s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes : l'énergie vibrationnelle, l'énergie rotationnelle et l'énergie non rovibrationnelle, cette dernière s'apparentant à l'énergie translationnelle de H₂ uniquement dans les produits. Pour ce système, en raison de la position retardée de la barrière, cette partition de l'énergie est conservée entre la barrière, l'état de transition et les produits. La théorie de l'état de transition peut alors être

utilisée : cette méthode statistique permet de prédire les distributions d'états au moment où le système franchit l'état de transition. Étant donné que les distributions d'états ne varient pas entre la barrière et les produits (comme l'ont montré les calculs dynamiques), la théorie fournit alors directement de manière simple et précise une description de la distribution d'états de la molécule libre. Les résultats obtenus par cette théorie statistique sont en très bon accord avec les résultats dynamiques, comme le montre la figure 5 [14].

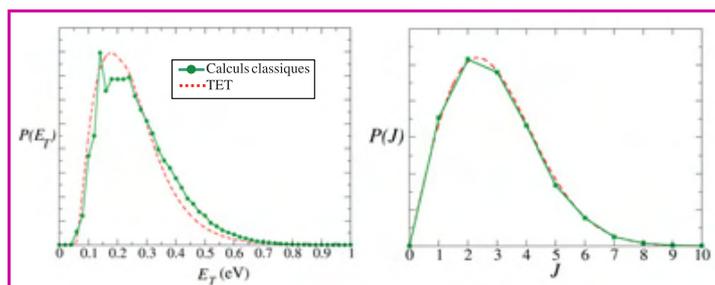


Figure 5 - Système H₂/Pt(111), température de la surface métallique : 850 K. Fonctions de distribution de l'énergie translationnelle E_T : $P(E_T)$ (a) et d'états rotationnels par le moment cinétique de rotation J de H₂ : $P(J)$ (b) obtenues par les calculs de dynamique classique et par l'application de la théorie de l'état de transition (TET) [14].

Processus à barrière avancée : H₂/Cu(111)

Pour les systèmes à barrière avancée H₂/Cu(111) et D₂/Cu(111), des simulations de dynamique classique ont tout d'abord permis de reproduire de manière fine et détaillée les distributions d'énergie translationnelle E_T et d'états rovibrationnels (ν , J) mesurées expérimentalement (la distribution d'états rotationnels $P(J)$ est donnée sur la figure 6). Les calculs effectués ont pour cela systématiquement pris en

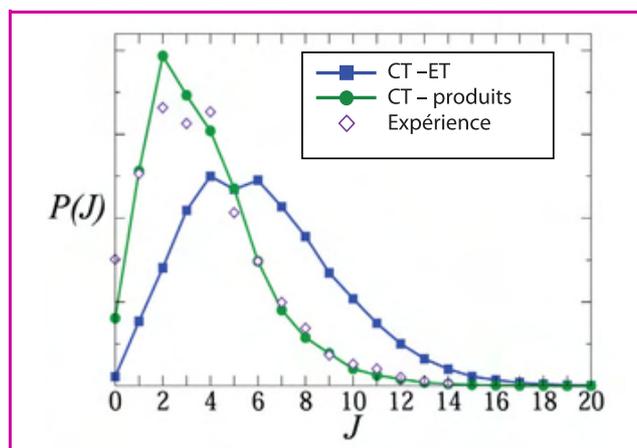


Figure 6 - Système $D_2/Cu(111)$, température de la surface métallique : 925 K.

Fonction de distribution des états rotationnels $P(J)$ caractérisés par la valeur du moment cinétique de rotation J de D_2 obtenue par les calculs de trajectoires (CT) à l'état de transition (ET) et dans les produits [19]. Les résultats expérimentaux obtenus par Michelsen et coll. [20] sont également représentés.

compte tous les degrés de liberté internes de la molécule dont la « corrugation » de la surface métallique, c'est-à-dire le fait que le potentiel d'interaction gaz-surface n'est pas constant lorsque la molécule se déplace parallèlement à la surface. Il est important de noter que les résultats théoriques précédemment obtenus par d'autres groupes étaient jusqu'à présent incomplets et/ou en désaccord avec les résultats expérimentaux. Ces simulations montrent également qu'il existe une forte variation des distributions d'états et d'énergie entre l'état de transition et la région des produits. Ceci est en particulier illustré par la *figure 6* pour la distribution d'états rotationnels. En effet, en raison de la position avancée de la barrière de réaction, il existe dans la voie de sortie des couplages entre les degrés de liberté internes de la molécule qui donnent lieu à de forts transferts d'énergie intramoléculaire. La théorie de l'état de transition sera donc incapable de prédire les distributions d'états mesurées expérimentalement (*figure 7*).

Nous nous sommes alors attachés à aller au-delà de cette théorie afin de décrire la distribution d'états rotationnels des molécules formées. La combinaison des approches statistiques et des analyses dynamiques nous a permis de mener à bien cet objectif. Pour cela, les couplages entre les mouvements de rotation et de translation existant entre la barrière de désorption et la région des produits ont été analysés puis modélisés, en prenant en compte deux considérations physiques assez simples. Au niveau de l'état de transition, lorsque la molécule est proche de la surface, sa rotation est perturbée (rotation à vitesse variable si l'interaction avec la surface est relativement modeste) voire empêchée (si l'interaction gaz-surface réduit le mouvement de la molécule à un mouvement d'oscillation par rapport à la surface métallique, mouvement appelé « bending » en anglais). À l'inverse, lorsque la molécule a atteint la phase gazeuse, elle peut tourner librement (c'est un rotateur libre car le potentiel d'interaction molécule-surface est devenu nul). Nous avons alors défini un potentiel modèle permettant de reproduire ces deux situations limites. Ce potentiel dépend de deux coordonnées : Z , la distance entre le centre de masse de la molécule et la surface, et θ , l'angle entre l'axe

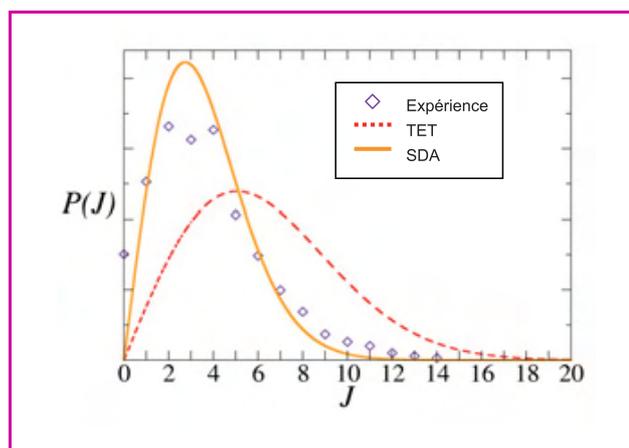


Figure 7 - Système $D_2/Cu(111)$, température de la surface métallique : 925 K.

Fonction de distribution des états rotationnels de D_2 $P(J)$ obtenues expérimentalement [20] par l'application de la théorie de l'état de transition (TET) et par l'application de l'approche statistico-dynamique (SDA) [16].

de la molécule et la normale à la surface. Ce potentiel, noté $V(Z, \theta)$ s'écrit :

$$V(Z, \theta) = V_Z(Z) + V_\theta(\theta) \cdot \exp[-\alpha(Z - Z^\ddagger)]$$

avec $V_\theta(\theta) = \frac{1}{2} C_\theta (\theta - \theta_e)^2$.

Le premier terme, $V_Z(Z)$, dépend uniquement de la coordonnée Z et le deuxième correspond au produit :

- d'une approximation harmonique en θ : C_θ est la constante de force et θ_e la valeur de l'angle θ à l'équilibre ;
- d'une exponentielle décroissante en Z : Z^\ddagger est la valeur de Z à l'état de transition et α est le coefficient de décroissance exponentielle.

Comme le montre la *figure 8*, nous avons alors un potentiel harmonique à l'état de transition qui représente le mouvement de « bending ». Au fur et à mesure que la valeur de Z augmente, nous avons une « ouverture » de ce potentiel qui permet de reproduire la situation de rotateur libre dans les produits.

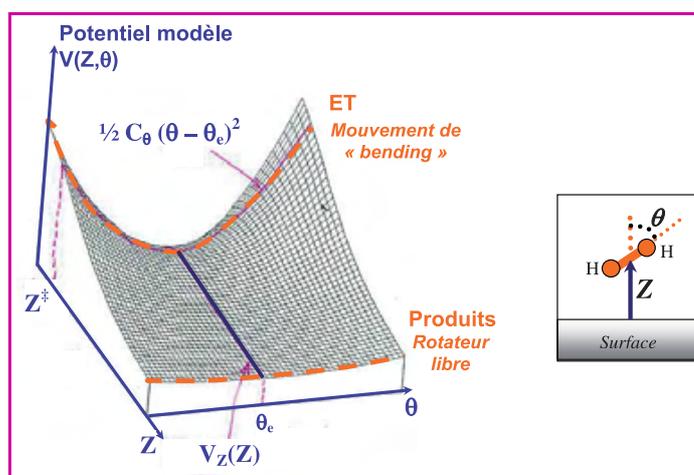


Figure 8 - Représentation en trois dimensions de la surface d'énergie potentielle $V(Z, \theta)$ en fonction des coordonnées Z et θ (voir l'encart).

Z est la distance entre le centre de masse de la molécule et la surface ; θ est l'angle entre l'axe de la molécule et la normale à la surface ; « ET » représente la position de l'état de transition pour lequel le mouvement de « bending » est décrit par la parabole en rouge.

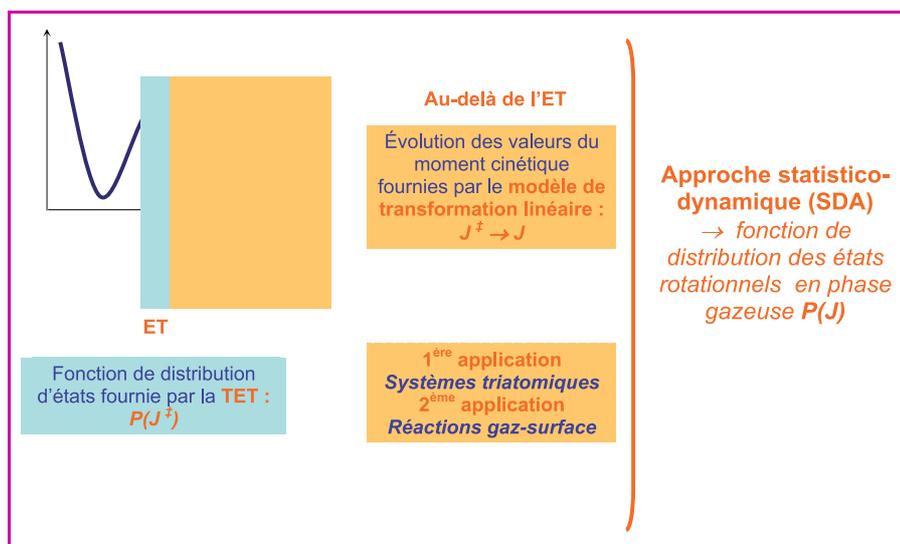


Figure 9 - Schéma explicatif de l'approche statistico-dynamique (SDA).

À l'état de transition (ET), les distributions des états rotationnels de H_2 caractérisés par la valeur du moment cinétique de rotation de H_2 (noté J^\ddagger) sont fournies par la théorie de l'état de transition (TET). Au-delà de l'état de transition, les évolutions de ces valeurs sont fournies par le modèle de transformation linéaire [15]. À partir de la valeur de l'état rotationnel, caractérisé par la valeur du moment cinétique de rotation de H_2 J^\ddagger à l'état de transition, ce modèle fournit de façon analytique la valeur de ce moment cinétique J de H_2 libre. La combinaison de ces deux informations, statistique et dynamique, forme l'approche statistico-dynamique qui fournit l'expression analytique de la fonction de distribution d'états rotationnels en phase gazeuse $P(J)$.

Après avoir défini ce potentiel modèle, il est alors possible de résoudre de façon analytique la dynamique entre l'état de transition et les produits. Précédemment, un modèle analytique permettant de rendre compte des transferts d'énergie entre mouvements de rotation et de translation dans les réactions de dissociations unimoléculaires triatomiques a été proposé : le « modèle de transformation linéaire » [15]. Celui-ci, couplé à la théorie de l'état de transition, permet alors de rendre compte de la distribution d'états rotationnels J de la molécule diatomique formée, lors des réactions de dissociations unimoléculaires triatomiques. Nous avons alors adapté cette approche baptisée « approche statistico-dynamique » (en anglais SDA pour « statistico-dynamical approach ») au cas des réactions de désorption associative [16] (figure 9).

Les distributions d'états rotationnels obtenues par cette méthode sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 7). Cette approche statistico-dynamique parvient à reproduire de façon très satisfaisante le décalage, observé par les calculs de dynamique classique, de la distribution d'états rotationnels entre l'état de transition et la région des produits. Elle met donc en évidence un transfert d'énergie de la rotation vers la translation : on parle de refroidissement rotationnel. Sur le plan quantitatif, on peut introduire un paramètre pertinent, baptisé paramètre de transfert, fonction des caractéristiques mécaniques du système [16]. Ce paramètre permet de quantifier les effets dynamiques au-delà de l'état de transition et, par là même, de prédire les distributions d'états rotationnels des molécules désorbant d'une surface de Cu(111). Ce paramètre possède un caractère relativement général : tous les processus arborant la même valeur du paramètre de transfert présentent la même dynamique.

Conclusion

Ce travail repose sur une approche originale, combinant à la fois calculs de dynamique et méthodes statistiques. Les

méthodes statistiques n'avaient auparavant jamais été utilisées pour la détermination des distributions d'états des molécules désorbant d'une surface. Ce travail constitue donc une authentique première dans ce domaine. De plus, les approches statistiques mises en jeu sont en elles-mêmes uniques puisqu'elles reposent à la fois sur la théorie de l'état de transition et sur la prise en compte des effets dynamiques existant dans la voie de sortie. Nous pouvons voir que les résultats obtenus par ces méthodes sont très prometteurs et ouvrent une nouvelle voie quant aux possibilités d'application des théories statistiques aux réactions de type gaz-surface. Ces systèmes impliquant de très nombreux degrés de liberté, ces théories représentent une alternative de choix face aux simulations dynamiques, difficiles et coûteuses à mettre en œuvre. Ce travail a ainsi montré qu'il est possible d'accroître le caractère prédictif des approches statistiques en leur adjoignant une modélisation dynamique *ad hoc*, traduisant de façon suffisamment générale les transferts d'énergie entre

l'état de transition et les fragments séparés. Ces méthodes statistiques modifiées présentent alors une adaptabilité très supérieure aux méthodes primitives. Elles pourront notamment être utilisées conjointement avec des approches cinétiques et dynamiques pour traiter de divers problèmes d'actualité (comme par exemple l'analyse du comportement chimique des matériaux constituant les boucliers thermiques de protection des véhicules spatiaux).

Note et références

- * **Annexe** : le complément à cet article est téléchargeable librement (format pdf) sur le site lactualitechimique.org, page liée à l'article.
- [1] Abbott J.P.D., Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: Adsorption and reaction, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, p. 4783.
 - [2] Rettner C.T., Auerbach D.J., Tully J.C., Kleyn A.W., Chemical dynamics at the gas-surface interface, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 13021.
 - [3] Kubiak G.D., Sitz G.O., Zare R.N., Recombinative desorption dynamics: Molecular hydrogen from Cu(110) and Cu(111), *J. Chem. Phys.*, **1995**, *83*, p. 2538.
 - [4] Rettner C.T., Michelsen H.A., Auerbach D.J., Quantum-state-specific dynamics of the dissociative adsorption and associative desorption of H_2 at a Cu(111) surface, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, p. 4625.
 - [5] Levine R.D., Bernstein R.B., *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, **1987**.
 - [6] Willigen W.V., Angular distribution of hydrogen molecules desorbed from metal surfaces, *Phys. Lett. A*, **1968**, *28*, p. 80.
 - [7] McCreery J.H., Wolken J.G., Atomic recombination dynamics on solid surfaces: Effect of various potentials, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, p. 2551.
 - [8] Yang K., Rahman T.S., Rotational cooling in associative desorption, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, p. 6834.
 - [9] a) Marcelin R., *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1913**, *157*, p. 1419 ; b) *Femtochemistry: With the Nobel Lecture of A. Zewail*, F.C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer (eds), Wiley-VCH, **2001** ; c) Laidler K.J., King M.C., Development of transition-state theory, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, p. 2657 ; d) Laidler K.J., *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2001**, p. 243.
 - [10] Eyring H., The activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.*, **1935**, *3*, p. 107.
 - [11] Evans M.G., Polanyi M., Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution, *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, *31*, p. 875.
 - [12] Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J., Current status of transition-state theory, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 12771.
 - [13] Marcelin R., *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1914**, *158*, p. 116.
 - [14] Perrier A., Liotard D.A., Bonnet L., Rayez J.-C., On the dynamics of H_2 desorbing from a Pt(111) surface, *Surf. Science*, **2005**, *581*, p. 189.

- [15] Larregaray P., Bonnet L., Rayez J.-C., On product state distributions in triatomic unimolecular reactions: Beyond phase space theory and the adiabatic assumption, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, p. 3349.
- [16] Perrier A., Bonnet L., Rayez J.-C., Statisticodynamical approach of final state distributions in associative desorptions, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, p. 194701.
- [17] Olsen R.A., Busnengo H.F., Salin A., Somers M.F., Kroes G.J., Baerends E.J., Constructing accurate potential energy surfaces for a diatomic molecule interacting with a solid surface: $H_2 + Pt(111)$ and $H_2 + Cu(100)$, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, p. 3841.
- [18] Dai J., Zhang J.Z.H., Quantum adsorption dynamics of a diatomic molecule on surface: Four-dimensional fixed-site model for H_2 on $Cu(111)$, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, p. 6280.
- [19] Perrier A., Bonnet L., Rayez J.-C., Dynamical study of H_2 and D_2 desorbing from a $Cu(111)$ surface, *J. Phys. Chem A*, **2006**, *110*, p. 1608.
- [20] Michelsen H.A., Rettner C.T., Auerbach D.J., Zare R.N., Effect of rotation on the translational and vibrational energy dependence of the dissociative adsorption of D_2 on $Cu(111)$, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, p. 8294.
- [21] Kim S., Lovejoy E., Moore C.B., Transition state vibrational level thresholds for the dissociation of triplet ketene, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, p. 3202.



A. Perrier



L. Bonnet



J.-C Rayez

Aurélie Perrier, prix de thèse 2006 de la division de Chimie Physique est maître de conférences à l'Université Paris Diderot (Paris 7)*.

Elle a effectué sa thèse au Laboratoire de physico-chimie moléculaire de l'Université Bordeaux 1 (aujourd'hui Institut des Sciences Moléculaires) sous la direction de Jean-Claude Rayez et Laurent Bonnet. Elle poursuit aujourd'hui ses recherches dans le domaine des calculs théoriques appliqués aux propriétés physico-chimiques de systèmes hybrides composés de molécules organiques conjuguées greffées sur des substrats inorganiques.

Laurent Bonnet est chargé de recherche au CNRS et **Jean-Claude Rayez**, professeur à l'Université Bordeaux 1, à l'Institut des Sciences Moléculaires**.

* Laboratoire ITODYS, UMR 7096, Université Paris Diderot – Paris 7, 15 rue Jean de Baïf, 75205 Paris Cedex 13.
Courriel : aurelie.perrier-pineau@univ-paris-diderot.fr

** Institut des Sciences Moléculaires, Université Bordeaux 1, 351 avenue de la Libération, 33401 Talence Cedex.
Courriels : l.bonnet@ism.u-bordeaux1.fr, jc.rayez@ism.u-bordeaux1.fr



STAGES 2009-2010

- Utilisation d'enzymes en synthèse organique 7 au 9 septembre
- Risques chimiques et prévention : évaluation, prévention, document unique 21 et 22 septembre
- Initiation à la chimie quantique pour la CAO de molécules et de matériaux 5 au 8 octobre
- Couleur : origine, physique et modélisation 15 et 16 octobre
- Couplages Chromatographie liquide - Spectrométrie de masse et Électrophorèse capillaire - Spectrométrie de masse 19 au 23 octobre
- Perfectionnement en spectrométrie de masse : méthodes d'ionisation, désorption - Spectrométrie de masse en tandem : applications analytiques 30 octobre au 4 novembre
- Spectrochimie organique - Introduction à la spectrométrie de masse organique et bioorganique 25 au 29 janvier 2010
- Géochimie de l'eau 1^{er} au 5 février 2010 17 au 21 mai 2010
- Initiation et perfectionnement aux techniques de moulage - Niveau 1 et 2 sur demande

Contact : Anne-Christine Pinchemel
01 53 10 43 20

Stages sur mesure :

Chantal Viger
chantal.viger@upmc.fr

Services personnalisés
d'accompagnement
à la reprise d'études et à la VAE

Contact : fc.reval@upmc.fr

www.fc.upmc.fr



Films et nanostructures métalliques pour l'exaltation de la fluorescence moléculaire

Eric Le Moal, Emmanuel Fort et Sandrine Lévêque-Fort

Résumé La fluorescence d'une molécule est sensible à son environnement électromagnétique immédiat. La présence d'une structure métallique modifie l'excitation et l'émission des fluorophores, par le jeu d'interférences et la présence de modes de surface tels que les plasmons de surface. Dans cette perspective, des films métalliques de différentes morphologies ont été élaborés et caractérisés. Leur influence sur la réponse optique des fluorophores a été étudiée par la modélisation puis l'expérience, en fonction de paramètres comme la distance fluorophore/métal et l'orientation moléculaire. Une amplification importante du signal détecté est observée, ainsi qu'une photostabilisation des fluorophores et une modification des transferts d'énergie intermoléculaires. Cet article démontre l'intérêt de cette technologie pour améliorer la sensibilité dans les puces à ADN et pour l'imagerie des cellules et des tissus.

Mots-clés Exaltation de fluorescence, substrat miroir, film métallique nanostructuré, plasmon de surface, puces à ADN, imagerie cellulaire.

Abstract **Metallic films and nanostructures for molecular fluorescence enhancement**

Molecule fluorescence is subject to the influence of its direct electromagnetic environment. Excitation and emission processes can be modified by the presence of a metallic structure, due to interference phenomena and coupling to surface plasmon modes. Metallic films ranging in morphology from nanoparticles to percolated, continuous, plane and rough films were designed and characterized. Their influence on the optical behaviour of the fluorophores was investigated by experiments and a theoretical model, as a function of fluorophore-to-metal distance and molecular orientation. The detected signal is found to be amplified by one to two orders of magnitude. Moreover, fluorophore photostabilization and the modification of intermolecular energy transfer processes are reported. This paper demonstrates the interest in this technology for sensitivity improvement of DNA chip and for applications in cell and tissue imaging.

Keywords Fluorescence enhancement, mirror substrate, nanostructured metallic film, surface plasmon, DNA-chip, cell imaging.

Les interactions entre lumière et matière sont à la base d'un grand nombre de méthodes d'analyse, en physique fondamentale comme en chimie ou pour les sciences de la vie. Elles permettent généralement de sonder un échantillon sans contact et de manière non destructive. La fluorescence est notamment couramment utilisée comme « outil » d'analyse spectroscopique pour étudier la structure électronique d'un composé chimique (voir encadré 1). Elle fournit également un contraste spécifique pour la microscopie, apportant des informations complémentaires aux contrastes d'absorption, de réflexion ou de diffusion. Cette technique d'imagerie s'est imposée avec le développement de sondes fluorescentes et de leur utilisation pour le marquage spécifique en biologie. Cependant, dans de nombreuses applications, ses possibilités sont limitées par la faiblesse du signal et la faible stabilité photochimique de ces sondes fluorescentes. L'une des solutions proposées pour résoudre ce problème, en complément du développement de nouvelles sondes plus performantes, est d'agir sur les « mécanismes » de la fluorescence, en modifiant les propriétés électromagnétiques de l'environnement local des sondes fluorescentes [1]. Cela peut notamment être fait en plaçant une structure métallique (un film ou une nanoparticule métallique) dans leur environnement proche. L'interaction des sondes fluorescentes avec des structures métalliques est particulièrement forte

lorsqu'elle met en jeu l'excitation résonante de modes de surface, nommés plasmons de surface. Ces modes, associés aux oscillations collectives des électrons de conduction, dépendent de la morphologie de ces structures métalliques. Ils peuvent ainsi être ajustés pour optimiser le couplage avec les entités fluorescentes (fluorophores) [2].

Élaboration et caractérisation de films et de nanostructures métalliques

Pour cette étude, nous avons élaboré des films métalliques d'or ou d'argent sur des lames de microscope standard en verre par évaporation thermique dans un bâti ultravide. Les caractéristiques des films métalliques ont été contrôlées précisément en modifiant la quantité de matériau déposée et les conditions expérimentales du dépôt, notamment la température du substrat. De cette façon, il a été possible d'obtenir une grande variété de morphologies (nanoparticules de taille et de forme bien définies, films d'îlots percolés, films continus plans ou rugueux...), chacune possédant des propriétés optiques différentes. La morphologie des films métalliques a été examinée par microscopie électronique en transmission et microscopie de force atomique, et leurs propriétés optiques par spectroscopie d'absorption visible. Pour les applications à l'exaltation de fluorescence, le film

Encadré 1

La fluorescence moléculaire

La fluorescence est la propriété qu'ont certaines molécules (fluorophores) d'absorber la lumière à une certaine longueur d'onde et d'émettre ensuite de la lumière à une longueur d'onde différente après un bref intervalle de temps nommé durée de vie de fluorescence. Les mécanismes de la fluorescence mono- et biphotonique sont décrits sur la figure. Ces deux mécanismes ne diffèrent que par le processus d'excitation du fluorophore. La fluorescence monophotonique est induite par l'absorption d'un seul photon et le taux d'excitation du fluorophore est proportionnel au flux de photons incidents. La fluorescence biphotonique implique l'absorption quasi simultanée de deux photons (processus non linéaire). Dans ce cas, le taux d'excitation du fluorophore dépend quadratiquement du flux de photons incidents. Ce phénomène est donc essentiellement observé lorsque le champ d'excitation est intense.

Les différents niveaux d'énergie du fluorophore impliqués dans l'absorption et l'émission de lumière sont conventionnellement représentés dans un diagramme simplifié de Perrin-Jablonski. Les lignes horizontales épaisses représentent les états électroniques singulets (S_0) et (S_1), tandis que les lignes fines correspondent aux états vibrationnels. Les transitions entre ces états sont schématisées par des flèches verticales. Immédiatement après l'absorption photonique, plusieurs processus peuvent intervenir, le plus probable étant la relaxation vers le niveau vibrationnel le plus bas du premier état électronique excité (S_1). Ce processus, dit de conversion interne, est relativement rapide : de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s). La molécule excitée reste ensuite dans cet état durant une période de l'ordre de la nanoseconde (10^{-9} s), puis relaxe vers l'état électronique fondamental (S_0). Si cette relaxation s'accompagne de

l'émission d'un photon, il s'agit alors d'un processus de fluorescence. D'autres voies de relaxation, avec différents degrés de probabilité, sont en compétition avec le processus d'émission de fluorescence. L'énergie de l'état excité peut être dissipée non radiativement sous forme de chaleur ou lors d'une réaction chimique. Le fluorophore excité peut également interagir avec une autre molécule et lui transférer son énergie par une autre voie de relaxation. La plupart des fluorophores peuvent répéter le cycle d'excitation/émission plusieurs milliers de fois avant que la molécule excitée dans un état hautement réactif ne soit photoblanchie (destruction de la fluorescence).

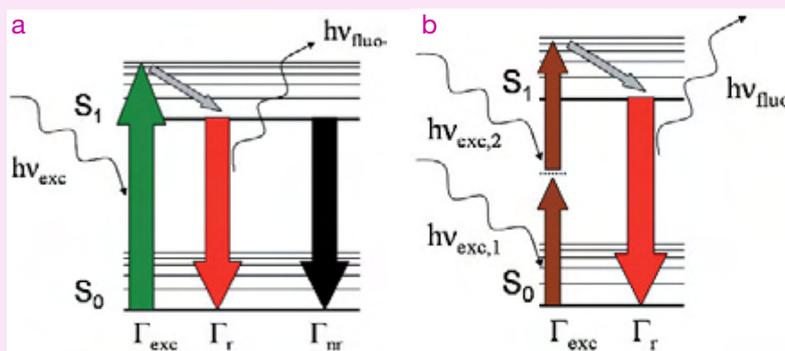


Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski pour les processus de fluorescence monophotonique (a) et biphotonique (b).

Légendes : niveaux électroniques, fondamental (S_0) et singulet excité (S_1) ; taux d'excitation (Γ_{exc}), d'émission radiative (Γ_r) et d'émission non radiative (Γ_{nr}) ; énergies des photons absorbés ($h\nu_{exc}$) et émis ($h\nu_{fluor}$).

métallique a été recouvert d'une couche mince d'alumine amorphe (Al_2O_3) permettant de contrôler la distance séparant la surface conductrice et l'échantillon déposé sur le substrat. Le dépôt d'alumine a été réalisé par ablation laser pulsée. Cette technique permet d'arracher de la matière à une cible solide par impulsions laser de grande puissance, tout en conservant la stœchiométrie du matériau ablaté.

Pour l'évaluation de leurs propriétés d'exaltation, les substrats ont été couverts d'un dépôt de colorant de faible densité (une fraction de monocouche), par évaporation thermique du colorant sous forme solide. L'interaction entre les fluorophores et le métal a été sondée en fonction de la distance les séparant grâce à un dispositif de microscopie de fluorescence multiphotonique comprenant un microscope inversé et une source laser impulsionnelle Ti:saphir. L'excitation par impulsions femto/picosecondes, à des taux de répétition élevés (MHz), donne la possibilité de réaliser des mesures de durée de vie de fluorescence. Elles consistent en la mesure statistique de l'intervalle de temps séparant l'impulsion d'excitation et la détection d'un photon de fluorescence (technique de comptage de photons uniques corrélés en temps). Les mesures résolues spectralement ont été réalisées au moyen d'un spectromètre de fluorescence et d'une source laser continue Ar. Un appareil commercial de type scanner a été utilisé pour la lecture des puces à ADN.

Contrôle de la fluorescence moléculaire

Films d'îlots métalliques

La présence d'un film d'îlots métalliques peut modifier les processus d'excitation et d'émission des fluorophores. C'est

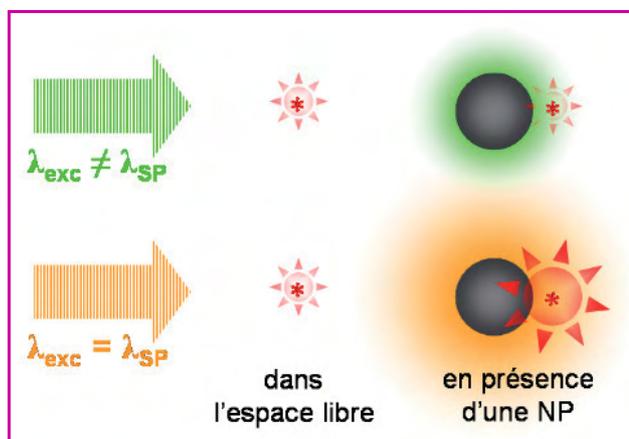


Figure 1 - Schéma d'un fluorophore (*) dans l'espace libre (1^{ère} colonne) et d'un fluorophore couplé à une nanoparticule (NP) métallique (2^{ème} colonne), excités par un champ électromagnétique à une longueur d'onde lointaine (1^{ère} ligne) ou proche (2^{ème} ligne) de la résonance plasmon (SP) de la nanoparticule. À la résonance plasmon, l'amplification locale du champ électrique autour de la nanoparticule exalte la fluorescence de la molécule.

le cas lorsque la distance séparant les molécules du film métallique est petite devant la longueur d'onde de la lumière incidente. Comme l'illustre la figure 1, l'excitation résonante des plasmons localisés dans les nanostructures du film induit une amplification du champ local, qui élève le taux d'excitation des fluorophores. Pour des particules de taille nanométrique, le champ électrique incident pénètre dans la nanoparticule et fait osciller les électrons de conduction. Les électrons sont soumis à une force de rappel qui tend à les

ramener vers les nœuds du réseau cristallin. Par conséquent, ce système se comporte comme un oscillateur amorti en oscillations forcées et possède une fréquence de résonance. Celle-ci dépend de la nature de la particule, de sa forme et de son environnement. L'effet d'amplification du champ n'est significatif qu'à la résonance plasmon (voir encadré 2). Il est donc nécessaire de pouvoir faire coïncider spectralement la résonance plasmon et le maximum d'absorption des fluorophores afin d'optimiser le couplage à l'excitation. En maîtrisant la morphologie du film par le contrôle de la quantité de métal déposé (d'une assemblée de particules sphériques à un film semi-continu), il est possible d'accorder la résonance plasmon sur une large gamme spectrale.

Comme le montre la figure 2, le pic d'extinction d'un film d'argent d'épaisseur nominale 14 nm ($\lambda = 570$ nm) présente un déplacement spectral $\Delta\lambda = +90$ nm par rapport à un film de 2 nm ($\lambda = 480$ nm). Ce déplacement peut être amplifié en augmentant l'indice optique n du milieu entourant les particules métalliques, avec une surcouche de 2 nm d'alumine ($n = 1,67$), $\Delta\lambda = +160$ nm.

L'amplification du champ local joue un rôle majeur dans l'exaltation de la fluorescence biphotonique (voir encadré 1), pour laquelle le taux d'excitation des fluorophores dépend quadratiquement de l'intensité du champ d'excitation [3-4]. Dans ce cas, une amplification d'un ordre de grandeur de l'intensité du champ électrique au niveau des fluorophores

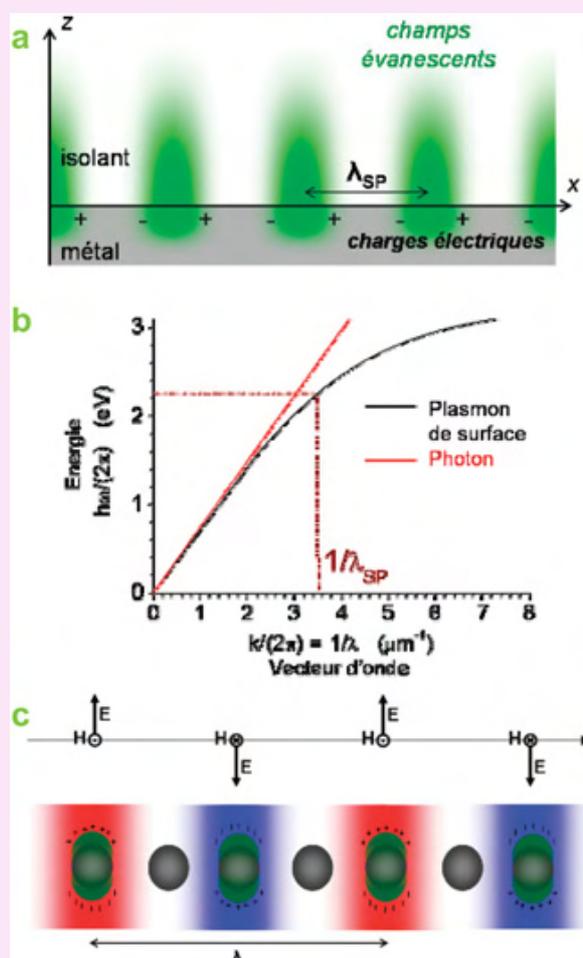
Encadré 2

Les plasmons de surface

Dans une approche classique, un métal peut être décrit comme un réseau tridimensionnel d'ions chargés positivement au travers duquel peuvent se déplacer les électrons de conduction. Ces derniers forment un gaz d'électrons que l'on nomme *plasma*. Les modes d'oscillations du plasma (appelés *plasmons*) jouent un rôle fondamental dans les propriétés optiques des métaux. Notamment, la réflexion de la lumière par une surface métallique est due à la réponse du plasma induite par les ondes électromagnétiques incidentes.

Certains de ces modes plasmons, désignés sous le terme *plasmons de surface*, restent confinés au niveau de la surface du métal [20]. Ils se propagent le long de l'interface métal/diélectrique. Les oscillations du plasma sont transversales à l'interface (voir figure a) et sont associées à un champ électromagnétique évanescent qui décroît exponentiellement de part et d'autre de l'interface suivant la direction normale. L'examen des courbes de dispersion associées aux plasmons de surface aide à comprendre les possibilités de couplages avec la lumière. Les courbes de dispersion représentent pour un mode donné la variation de l'énergie en fonction de l'impulsion, proportionnelle au vecteur d'onde. En raison du principe de conservation de l'énergie et de l'impulsion, les couplages ne sont permis qu'aux intersections des courbes de dispersion. La figure b représente la courbe de dispersion associée aux plasmons de surface à l'interface métal/diélectrique et la limite du cône de lumière associé aux modes électromagnétiques se propageant dans le milieu diélectrique. L'absence d'intersection interdit tout couplage : l'énergie des plasmons de surface ne peut pas être convertie sous forme de lumière, et réciproquement, une onde lumineuse plane ne peut pas exciter les plasmons de surface. Ce couplage reste néanmoins possible dans certaines configurations particulières, notamment en utilisant un film métallique déposé sur un substrat diélectrique et dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres seulement. Si l'indice optique du substrat diélectrique est supérieur à celui du milieu diélectrique de l'autre côté du film métallique, alors il est possible d'exciter les plasmons de surface en éclairant le film métallique à travers le substrat diélectrique (configurations de Kretschmann ou d'Otto). Un tel couplage peut également être réalisé en rendant la surface métallique rugueuse.

Les structures métalliques dont les dimensions sont petites devant la longueur d'onde de la lumière, comme par exemple les nanoparticules métalliques, possèdent également des modes plasmons, mais ceux-ci sont localisés et non propagatifs (confinés suivant les trois dimensions de l'espace). À certaines longueurs d'ondes, ces modes plasmons peuvent être excités de manière résonante par la lumière (voir figure c). En particulier, les nanoparticules d'argent et d'or présentent des pics d'absorption et de diffusion optique très intenses dans le spectre UV-visible et proche infrarouge associés aux résonances plasmons. Une amplification très importante du champ électromagnétique local est associée à ces résonances, les nanoparticules métalliques se comportant comme des *nano-antennes*. Son intensité est maximale à la surface des nanoparticules métalliques et décroît exponentiellement suivant la direction normale à cette surface.



(a) Schéma représentant les charges électriques à l'interface entre un métal et un isolant et les champs évanescents associés aux plasmons de surface. (b) Courbe de dispersion associée aux plasmons de surface à l'interface argent/alumine (ligne noire) et limite du cône de lumière associé aux modes électromagnétiques se propageant dans l'alumine (ligne rouge). Les traits en pointillés rouges indiquent l'énergie d'un photon de longueur d'onde $\lambda_0 = 550$ nm dans l'espace libre ($hc/\lambda_0 = 2,25$ eV). (c) Schéma représentant les oscillations des charges électriques induites par un champ électromagnétique dans des nanoparticules métalliques de taille petite devant la longueur d'onde de la lumière. Au niveau de chaque particule sont précisés la direction et le sens des vecteurs champ électrique \mathbf{E} et champ magnétique \mathbf{H} .

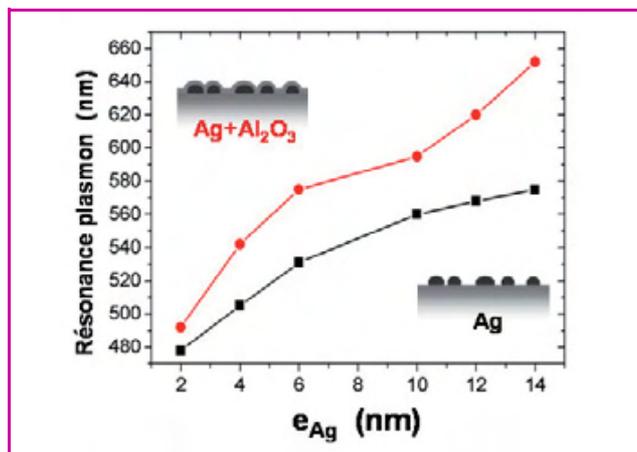


Figure 2 - Position spectrale du maximum d'extinction du film d'argent, déterminée par spectroscopie d'absorption optique en transmission, en fonction de son épaisseur nominale e_{Ag} . ■ : film nu ; ● : film couvert d'une couche de 2 nm d'alumine.

produit théoriquement une amplification de deux ordres de grandeur du flux de photons émis. Nous avons étudié expérimentalement la fluorescence biphotonique de molécules d'éosine déposées sur un film d'îlots d'or à différents stades de croissance du film. La figure 3 présente la variation relative du signal de fluorescence par rapport à un dépôt identique sur une lame de verre nue, en fonction de l'épaisseur nominale du film métallique. Une amplification d'un facteur 100 est mesurée lorsque le film est au seuil de percolation (voir figure 3), cette morphologie procurant les plus intenses exaltations de champ local [2]. Ce type de films nanostructurés est particulièrement intéressant car sa résonance plasmon est dans le domaine d'excitation biphotonique des colorants absorbant dans le visible (proche infrarouge).

En raison de la distribution du champ autour des îlots métalliques (voir encadré 2), les molécules les plus proches des îlots bénéficient du champ d'excitation le plus intense. Cependant, la proximité des structures métalliques est également source de pertes d'énergie [5]. Le couplage avec les plasmons de surface permet aux molécules excitées de transférer une partie de leur énergie au métal sans émettre de photons (transfert non radiatif). L'efficacité de ce processus augmente lorsque la distance au métal diminue. En raison de la compétition entre l'amplification du champ local et le transfert d'énergie non radiatif au métal, il existe une distance fluorophore/métal optimale pour l'exaltation du signal de fluorescence [6]. Pour un film d'argent proche du seuil de percolation (de 10 nm d'épaisseur nominale), cette distance optimale est d'environ 10 nm [7].

Lorsque l'épaisseur nominale du dépôt métallique augmente, sa morphologie et ses propriétés optiques tendent vers celles d'un film continu. Le film métallique ne se comporte plus comme une assemblée de nanostructures résonantes, mais comme un miroir. Ce cas de figure est traité ci-après.

Films métalliques plans

À température ambiante, un dépôt d'argent de 60 nm d'épaisseur nominale forme un film continu dont le coefficient de transmission est quasi nul pour la lumière visible. Sur une lame de verre sans défaut, ce film présente une rugosité de l'ordre du nanomètre (moyenne quadratique). On

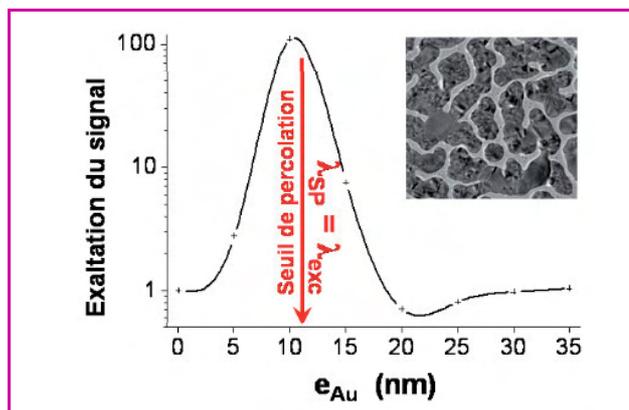


Figure 3 - Facteur d'amplification du signal de fluorescence d'un dépôt d'éosine sur un film d'îlots d'or, sous excitation à deux photons ($\lambda_{exc} = 833$ nm, $\lambda_{fluo} = 535$ nm), en fonction de l'épaisseur nominale du film métallique e_{Au} . Insert : cliché de microscopie électronique en transmission d'un film métallique proche du seuil de percolation.

peut alors négliger les phénomènes de diffusion optique et considérer la surface métallique comme un miroir, dont le coefficient de réflexion n'est limité que par l'absorption dans le métal (quelques pourcents seulement). Nous avons étudié, expérimentalement et par simulations, la fluorescence de molécules (cyanine 3, rhodamine B et fuchsine basique) déposées sur ce type de miroir, en contrôlant la distance fluorophore/métal grâce à une couche séparatrice d'alumine [8]. Une manière simplifiée de décrire une molécule fluorescente est de considérer uniquement le niveau fondamental et le premier niveau singulet excité (système à deux niveaux). La relaxation de l'état excité à l'état fondamental de la molécule s'apparente alors à une transition dipolaire et peut être mise en équations en utilisant le modèle d'un oscillateur dipolaire. Le champ électrique émis par un oscillateur dipolaire possède une composante radiative qui se propage dans l'espace et une composante évanescente qui reste confinée autour de l'émetteur. Cette composante évanescente joue notamment un rôle important dans les pertes d'énergie par couplage au substrat. Le modèle développé intègre également les variations locales du champ d'excitation et simule la collection de la lumière émise au moyen d'un objectif de microscope, afin d'évaluer le facteur d'amplification du signal détecté. La figure 4 présente les résultats théoriques et expérimentaux en fonction de l'épaisseur d de la couche séparatrice.

L'interférence entre les champs incidents et réfléchis forme un champ stationnaire à proximité de la surface métallique. Par conséquent, l'intensité du champ d'excitation varie en fonction de la distance au métal. Aux ventres du réseau d'interférences (i.e. là où les interférences sont constructives), le taux d'excitation peut être plus de six fois supérieur à celui de fluorophores adsorbés sur une lame de verre standard. D'autre part, l'interaction du dipôle d'émission avec son image dans le miroir modifie le taux d'émission. Pour la cyanine 3, le modèle prévoit une augmentation d'un facteur 2 du rendement quantique lorsque les molécules sont à une distance optimale du métal. Lorsque la fluorescence est détectée au moyen d'un objectif de microscope à air, la présence du miroir améliore également l'efficacité de collection, grâce à la redirection de la lumière émise vers l'ouverture de l'objectif : un gain d'un facteur 2,5 est attendu pour une ouverture numérique de 0,4. Expérimentalement, des

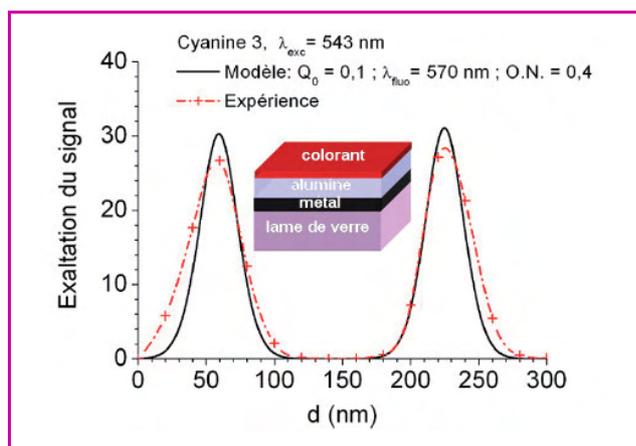


Figure 4 - Facteur d'exaltation théorique et expérimental. Signal de fluorescence calculé pour une assemblée de dipôles orientés aléatoirement, situés à une distance d de la surface d'argent.

La collection est réalisée au moyen d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 0,4. Le signal de fluorescence est normalisé par rapport à celui d'une assemblée de dipôles similaires directement adsorbés sur un substrat de verre. Les calculs théoriques (ligne continue noire) sont comparés aux mesures expérimentales (croix rouges et ligne en pointillés) lesquelles ont été obtenues pour un film de cyanine 3 évaporé sur un substrat miroir. Insert : schéma de l'échantillon.

facteurs d'exaltation $G = 26,7$ et $28,3$ ont été relevés pour les distances optimales respectives $d_1 = 59$ nm (premier pic, figure 4) et $d_2 = 225$ nm (second pic), en bon accord avec le modèle théorique [8].

La présence d'une surface métallique influence également les processus de photoblanchiment (voir encadré 1) [9]. Il est possible d'accroître la durée de photostabilité de la molécule (*i.e.* de diminuer le taux de photoblanchiment) en réduisant simplement la puissance d'excitation. Cependant, le nombre moyen de photons émis par la molécule avant photodestruction restant inchangé, l'efficacité de détection n'est pas meilleure. Par contre, le nombre moyen de cycles de fluorescence avant photodestruction est inversement proportionnel à la durée de vie de l'état excité. Celle-ci est indépendante du taux d'excitation mais est sensible aux interactions électromagnétiques de la molécule avec son environnement (elle dépend directement du taux d'émission) [10-11]. La figure 5 présente les variations relatives de la durée de vie, calculées pour un dipôle dont les propriétés d'émission sont celles de la rhodamine B, en fonction de sa position et de son orientation par rapport au substrat d'argent. Si l'on considère une orientation dipolaire aléatoire (moyenne sur un grand nombre de dipôles) à une distance $d = 60$ nm du métal, le modèle donne une durée de vie réduite d'un facteur 1,8. Expérimentalement, on mesure pour la rhodamine B dans les mêmes conditions une diminution de la durée de vie d'un facteur 2 ($\tau = 2,60$ ns sur le verre et 1,31 ns sur le substrat miroir). La photostabilisation des fluorophores, associée à l'amélioration de l'efficacité de collection, permet ainsi de détecter plus de photons de fluorescence avant leur photodestruction (près de cinq fois plus d'après le modèle). L'exaltation du signal de fluorescence permet en outre d'allonger la période d'observation des échantillons, puisqu'il est possible d'obtenir sur le substrat métallisé un signal de même intensité que sur le substrat standard tout en diminuant par ~ 30 la puissance d'excitation. Ces deux points sont d'un grand intérêt pour les applications biomédicales.

En outre, l'exaltation des processus d'émission radiative permet de compenser partiellement la baisse de rendement quantique habituellement observée lorsque la densité moléculaire devient grande. L'auto-extinction de la fluorescence (ou « self-quenching ») intervient dans un système de molécules fluorescentes identiques, lorsque deux molécules proches l'une de l'autre agissent comme un piège pour l'énergie d'excitation. Ce phénomène est dû au transfert d'énergie incohérent entre des molécules distribuées aléatoirement [12]. Il est possible de limiter cette baisse de signal en modifiant l'environnement électromagnétique des molécules. En effet, la réduction de la durée de vie de l'état excité, induite par la présence d'une surface métallique, permet de favoriser la relaxation des molécules par couplage aux modes électromagnétiques (photons, plasmons de surface) [13]. Nous avons étudié la fluorescence de films de colorants (fuchsine basique et cyanine 3) de différentes densités, déposés sur une lame de verre et un substrat métallisé, et comparé les facteurs d'exaltation de fluorescence (mesurés à la distance optimale $d = 60$ nm) (figure 6). Pour les deux colorants étudiés, on observe une hausse du facteur d'exaltation lorsque la densité surfacique ρ_s de fluorophores augmente (c'est-à-dire lorsque la distance intermoléculaire moyenne $r = 1/\sqrt{\rho_s}$ diminue). Pour la cyanine 3, on mesure une exaltation d'un facteur 19 pour $\rho_s = 2,1 \cdot 10^{-4}$ MC

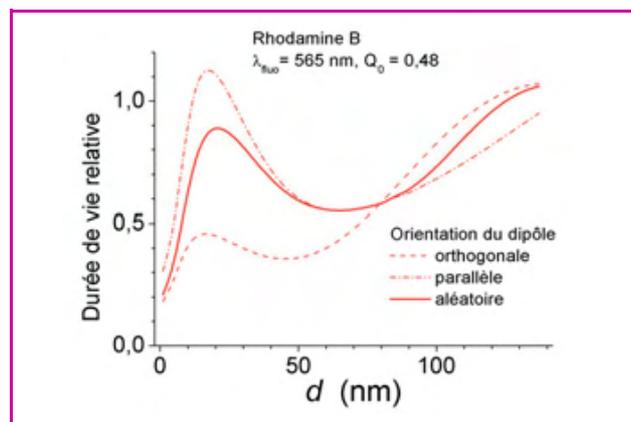


Figure 5 - Durée de vie de fluorescence calculée pour une assemblée de dipôles orientés parallèlement, orthogonalement et aléatoirement, situés à une distance d de la surface d'argent.

La durée de vie de fluorescence est normalisée par rapport à celle d'une assemblée de dipôles similaires directement adsorbés sur un substrat de verre.

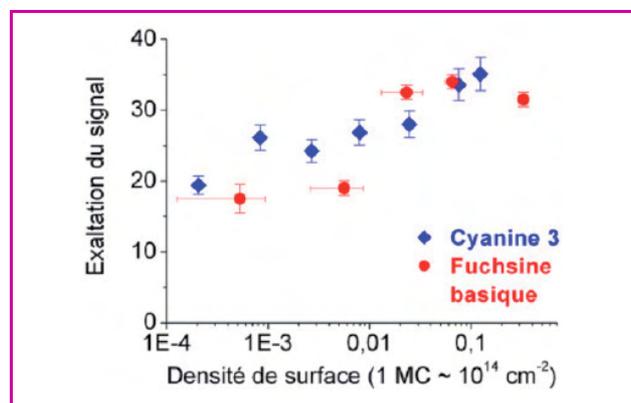


Figure 6 - Facteur d'exaltation de fluorescence d'un film de colorant (cyanine 3 et fuchsine basique) déposé sur un substrat métallisé (Ag 50 nm + Al₂O₃ 60 nm) pour différentes densités surfaciques de fluorophores.

Les densités surfaciques sont déterminées par mesure de l'absorption optique en transmission et sont exprimées ici en monocouches (MC), en supposant $1 \text{ MC} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

culaire devient grande. L'auto-extinction de la fluorescence (ou « self-quenching ») intervient dans un système de molécules fluorescentes identiques, lorsque deux molécules proches l'une de l'autre agissent comme un piège pour l'énergie d'excitation. Ce phénomène est dû au transfert d'énergie incohérent entre des molécules distribuées aléatoirement [12]. Il est possible de limiter cette baisse de signal en modifiant l'environnement électromagnétique des molécules. En effet, la réduction de la durée de vie de l'état excité, induite par la présence d'une surface métallique, permet de favoriser la relaxation des molécules par couplage aux modes électromagnétiques (photons, plasmons de surface) [13]. Nous avons étudié la fluorescence de films de colorants (fuchsine basique et cyanine 3) de différentes densités, déposés sur une lame de verre et un substrat métallisé, et comparé les facteurs d'exaltation de fluorescence (mesurés à la distance optimale $d = 60$ nm) (figure 6). Pour les deux colorants étudiés, on observe une hausse du facteur d'exaltation lorsque la densité surfacique ρ_s de fluorophores augmente (c'est-à-dire lorsque la distance intermoléculaire moyenne $r = 1/\sqrt{\rho_s}$ diminue). Pour la cyanine 3, on mesure une exaltation d'un facteur 19 pour $\rho_s = 2,1 \cdot 10^{-4}$ MC

($r \sim 70$ nm) et 35 pour $\rho_s = 0,12$ MC ($r \sim 3$ nm). La constance du facteur d'exaltation en fonction de la puissance d'excitation montre que l'influence de la surface métallique sur l'auto-extinction n'est pas liée à la saturation des fluorophores, mais uniquement à la compétition entre les processus d'émission par couplage aux modes électromagnétiques et les processus intermoléculaires de transfert d'énergie incohérent.

Jusqu'ici, nous n'avons pas pris en compte les propriétés particulières liées à la rugosité de surface des films métalliques continus. Dans la partie qui suit, nous montrons comment contrôler cette rugosité et utiliser ces effets au bénéfice de la détection de fluorescence.

Films métalliques rugueux

Lorsque la distance séparant les fluorophores d'un film métallique plan est petite devant la longueur d'onde, la partie évanescence du champ d'émission des molécules peut se coupler aux plasmons de surface (voir encadré 2) [14-15]. Le couplage aux plasmons de surface et le transfert d'énergie au métal diminuent considérablement l'émission de fluorescence. Cependant, ce processus peut devenir favorable à la détection de la fluorescence si l'on parvient à convertir l'énergie en photons. Une rugosité de surface à l'échelle nanométrique permet cette conversion [2] et le contrôle de cette rugosité est capital pour maîtriser le processus d'exaltation. En effet, les directions dans lesquelles l'énergie est réémise et l'efficacité du processus dépendent fortement des fréquences spatiales et de l'amplitude des variations du profil de la surface [16]. Nous avons développé et breveté une technique originale permettant d'élaborer des surfaces métalliques de rugosité contrôlée et optimisée pour l'exaltation de fluorescence [17].

Cette technique, qui consiste à déposer plusieurs couches métalliques à différentes températures du substrat, nous permet d'obtenir un film quasi continu d'une rugosité bien contrôlée et grande devant celle permise par une croissance en une seule étape. La figure 7 présente la topographie de surface d'un film d'argent, réalisée par microscopie de force atomique, et la distribution de fréquences spatiales calculée par analyse de Fourier de cette image topographique. La distribution de fréquences spatiales renseigne sur les possibilités de couplage entre la lumière et les plasmons de surface permises par la rugosité de la surface

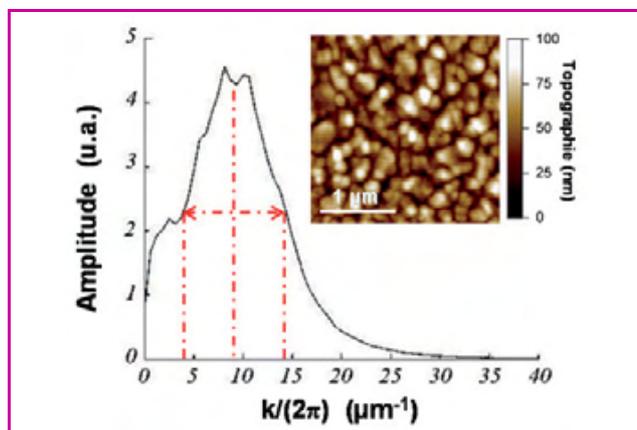


Figure 7 - Distribution de fréquences spatiales de la surface d'un film d'argent nanorugueux.

La fréquence spatiale $k/(2\pi) = 9,1 \mu\text{m}^{-1}$ correspond au maximum de la distribution. Les lignes en pointillés rouges permettent de visualiser la largeur à mi-hauteur de cette distribution.

métallique. La présence de périodicités (fréquences spatiales) sur la surface permet en effet de pallier le désaccord entre les vecteurs d'ondes associés aux photons et aux plasmons de surface en fournissant l'impulsion manquante [16]. Grâce à un large spectre de fréquences spatiales (centré sur $9,1 \mu\text{m}^{-1}$ et d'une largeur à mi-hauteur de $10,4 \mu\text{m}^{-1}$) et une importante amplitude de rugosité (16 nm en moyenne quadratique), la surface métallique présentée figure 7 permet une conversion radiative très efficace de l'énergie des plasmons de surface, sur tout le spectre visible et dans tout l'angle solide de collection de la lumière. La figure 8 présente une image de fluorescence (en fausses couleurs) d'un film de Rhodamine B déposé sur un film d'argent plan et un film d'argent rugueux, avec une couche séparatrice d'alumine variant en épaisseur de 0 à 120 nm. Un gain de signal d'un facteur 52 est mesuré à la distance optimale $d = 60$ nm sur le film rugueux, soit un gain supplémentaire d'un facteur 1,7 par rapport au film plan.

L'utilisation de cette technique pour l'exaltation du signal de fluorescence dans différentes applications biomédicales est présentée ci-après.

Applications biologiques

Puces à ADN

Les puces à ADN employant le marquage fluorescent (voir encadré 3) présentent actuellement un certain nombre de limites freinant leur utilisation routinière en laboratoire et en clinique. Le rendement de l'hybridation restant faible, une quantité relativement grande de matériel génétique est nécessaire pour obtenir des mesures valides. Ce problème provient d'une part de propriétés chimiques. L'encombrement autour des brins d'oligonucléotides, dû à leur arrangement sur la surface de la puce, réduit l'accessibilité des sondes. L'adsorption de cibles sur la surface (sans qu'il y ait hybridation avec une sonde complémentaire) dégrade également le rapport signal sur bruit lors de la lecture de la

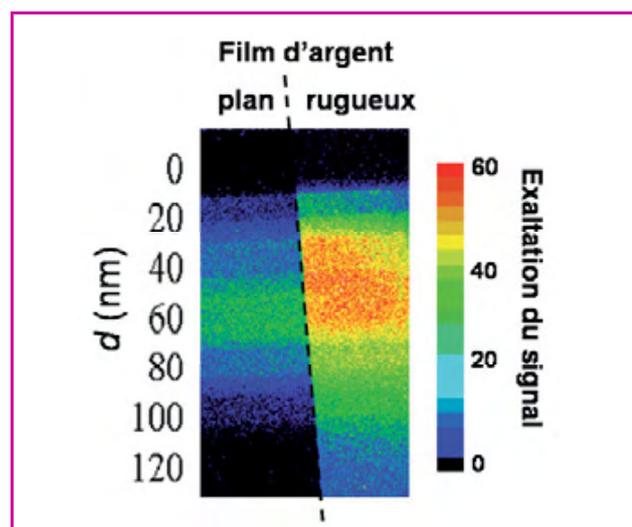


Figure 8 - Image de fluorescence d'un film de colorant (cyanine 3) évaporé sur un film d'argent plan (moitié gauche de l'image) et sur un film d'argent nanorugueux (moitié droite) préalablement recouverts d'une couche d'alumine d'épaisseur variant de 0 à 120 nm par pas de 20 nm.

Le film nanorugueux est préparé par dépôts successifs d'un film de 50 nm d'argent à $T_{\text{ech}} = 200$ °C et d'un film de 50 nm d'argent à température ambiante.

Encadré 3

Les puces à ADN

Cette technologie est conçue pour l'analyse parallèle d'acides nucléiques et permet d'identifier différentes séquences d'ADN présentes dans un échantillon [21]. L'une de leurs fonctions est de déterminer le niveau d'expression d'un gène dans la cellule, c'est-à-dire son abondance. Le substrat de la puce à ADN est généralement une surface plane (e.g. de verre ou de nylon) ou portant un réseau de réservoirs microscopiques appelés micropuits. Cette surface présente un grand nombre de « zones actives », appelées spots, au niveau desquelles un grand nombre d'oligonucléotides d'une séquence connue sont greffés à la surface par une liaison chimique. Ces brins fixés à la surface jouent le rôle de sondes. La puce est ensuite mise en contact avec une mixture d'acides nucléiques extraits d'un échantillon à analyser et conjugués à des marqueurs permettant leur détection. Ces acides nucléiques jouent le rôle de cibles. Chaque cible se lie préférentiellement à une sonde complémentaire pour former une double hélice. La composition de la mixture est déduite de la concentration de cibles hybridées en chaque spot [22]. Pour obtenir cette information, la puce est rincée pour éliminer les cibles non hybridées, puis la présence de cibles hybridées est détectée et quantifiée grâce aux signaux émis par les marqueurs. La méthode de détection des cibles hybridées dépend du type de marqueurs utilisés, les plus communs étant les fluorophores moléculaires, les isotopes radioactifs et les enzymes. Les marqueurs fluorescents sont généralement détectés dans des systèmes automatisés d'imagerie à balayage laser (scanners). La figure ci-dessous résume les différentes étapes du traitement d'une puce à ADN utilisant un jeu de deux marqueurs fluorescents différents pour comparer l'expression des gènes dans deux échantillons cellulaires.

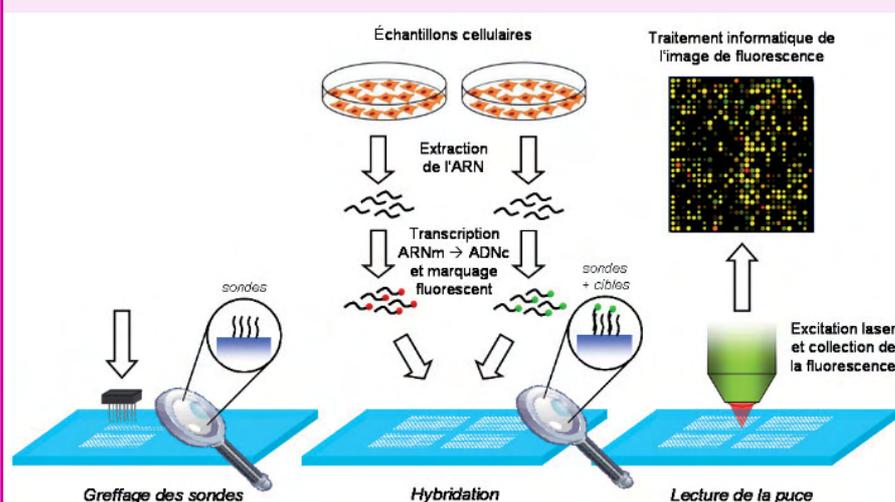


Schéma de principe d'une puce à ADN utilisant un marquage fluorescent bicolore (e.g. cyanine 3/cyanine 5) permettant de comparer le niveau d'expression de gènes dans deux échantillons cellulaires différents.

puce. D'autre part, la configuration optique utilisée dans la plupart des lecteurs de puces commerciaux (détection en épifluorescence avec un objectif à air) est caractérisée par une faible efficacité de collection. Par conséquent, l'utilisation des puces à ADN nécessite généralement une préamplification biochimique par réplication *in vitro* du matériel génétique (« polymérase chain reaction », PCR). Cette étape est longue et coûteuse, et il est difficile de pouvoir obtenir un résultat autre que qualitatif, ou semi-quantitatif, après amplification du matériel initial.

En collaboration avec l'entreprise Genescore, nous avons développé des puces à ADN sur des substrats métallisés. La figure 9 présente les images de fluorescence (en fausses couleurs) de séries de spots identiques d'ADN marqués cyanine 3, réalisées dans des conditions d'observation similaires sur trois substrats différents (substrat standard, films d'argent plan et rugueux). Nous avons mesuré une amplification du signal d'un facteur 24 sur le film d'argent plan et d'un facteur 42 sur le film d'argent rugueux. Des facteurs d'exaltation similaires ont été mesurés avec le

marquage cyanine 5. Nous avons également démontré le caractère linéaire de l'exaltation de fluorescence sur ces substrats métallisés, condition nécessaire à la reproductibilité des mesures quantitatives de l'expression de gènes. Le gain en sensibilité de détection sur les puces à ADN permet de réduire les quantités de matériel génétique nécessaires à l'analyse. Lorsqu'une amplification d'un facteur 40-50 est suffisante, la technique proposée peut également se substituer aux coûteuses méthodes biochimiques d'amplification des gènes. L'utilisation de ces substrats rugueux fournit un gain de signal deux à trois fois plus grand que celui obtenu à l'aide des substrats métallisés actuellement disponibles dans le commerce [18].

Imagerie cellulaire

Nous avons montré, par des travaux expérimentaux et théoriques, que l'utilisation de substrats miroirs (lames de microscope couvertes d'un film plan continu d'or ou d'argent) permet d'accroître le signal et le contraste en microscopie de fluorescence appliquée à l'analyse des cellules et tissus biologiques [8, 19]. Dans ce type d'applications, les échantillons fluorescents sont généralement d'épaisseur micrométrique. De manière générale, la taille des cellules biologiques est comprise entre 1 et 10 μm pour les cellules procaryotes, 10 et 100 μm pour les cellules eucaryotes. En clinique, les microtomes électriques servant à préparer les sections de tissu biologique permettent typiquement de réaliser des coupes de 2 à 25 μm d'épaisseur.

En présence d'un substrat métallisé, le taux d'émission d'un fluorophore varie en fonction de la distance qui le sépare de l'interface réfléchissante. Cependant, l'amplitude de ces variations décroît avec la distance, en raison de la portée limitée de l'interaction du dipôle avec son image dans le miroir. Par conséquent, l'exaltation à l'émission joue surtout un rôle pour les échantillons de faible épaisseur (petite devant la longueur d'onde d'émission). Pour les échantillons d'épaisseur micrométrique, l'amélioration de la sensibilité à la détection est principalement liée à l'augmentation du taux d'excitation des fluorophores et de l'efficacité de collection de la fluorescence. Les contributions de ces deux effets sont plus modestes que pour un émetteur ponctuel car moyennées sur toute l'épaisseur de l'échantillon, mais sont néanmoins significatives. Le principal avantage de cette technique est de compenser la faible efficacité de collection des objectifs de faible grossissement et de faible ouverture numérique. Ces derniers sont très utilisés en laboratoire et en clinique en raison du large champ d'observation et de la grande profondeur de champ qu'ils procurent. Ces caractéristiques permettent en effet, contrairement aux objectifs à immersion, de sonder la totalité de l'épaisseur de l'échantillon sans modifier la focalisation de l'objectif et de disposer en une image d'une population statistique de cellules plus importante (donc plus représentative). De plus, l'absence de liquide d'immersion assure facilité d'emploi et compatibilité avec l'automatisation des tâches.

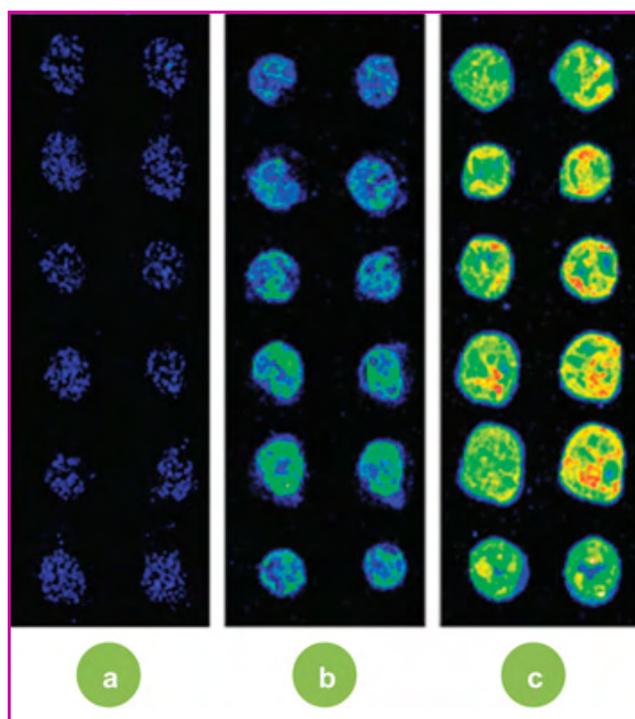


Figure 9 - Images de fluorescence (détails, fausses couleurs) d'une puce à ADN, réalisées dans les mêmes conditions de détection (même puissance d'excitation laser et même sensibilité à la détection), pour trois différents types de substrat : lame de verre standard (a), film d'argent plan (b) et film d'argent nanorugueux (c).

En collaboration avec l'Institut Curie d'Orsay, nous avons appliqué cette technique à l'étude statistique d'une culture de cellules épithéliales modèles (lignée MDCK) [8]. La figure 10 présente la configuration dans laquelle l'échantillon est observé (a) et une image de fluorescence d'un échantillon cellulaire sur un substrat de verre dont la moitié droite est couverte d'un film d'argent (b). Trois types d'organelles sont marqués avec des fluorophores spécifiques et l'image de fluorescence en fausses couleurs est la superposition des signaux correspondant à chacun de ces organelles : microtubules (rouge), appareils de Golgi (vert), mitochondries (bleu). Une amplification moyenne d'un facteur 2,5 à 4,5 est observée sur l'ensemble du spectre de réflectivité du substrat miroir. Une localisation plus précise des structures subcellulaires est rendue possible par le gain de contraste.

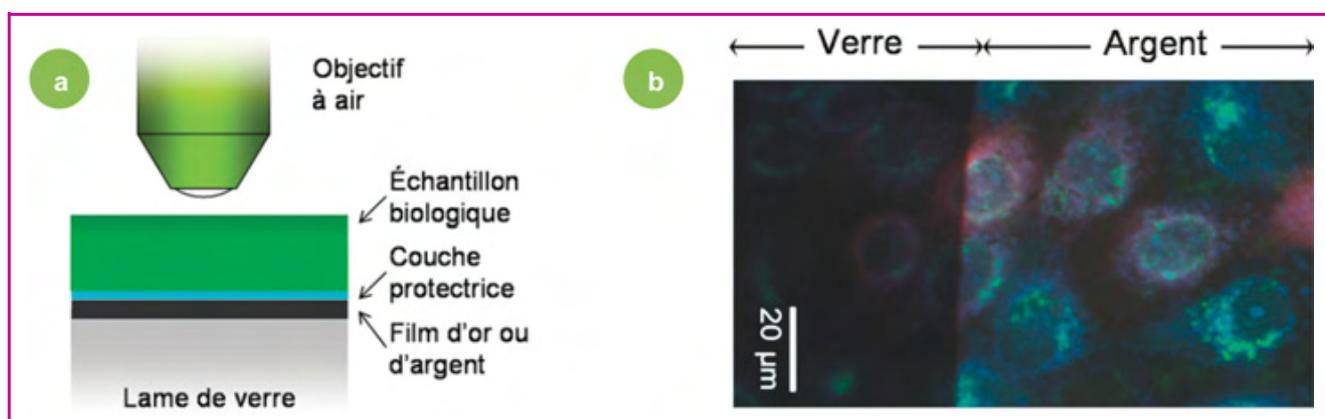


Figure 10 - (a) Schéma d'utilisation des substrats miroirs pour la microscopie d'épifluorescence en biologie. (b) Image de fluorescence (détail) de cellules épithéliales sur un substrat miroir d'argent (le métal est retiré sur la partie gauche de l'image). Marquage fluorescent : microtubules (rouge), appareils de Golgi (vert), mitochondries (bleu).

L'observation simultanée d'un grand nombre de cellules (large champ d'observation) est ici la garantie d'une analyse statistique fiable et rapide. Une application en clinique, développée en collaboration avec l'Hôpital Saint-Louis de Paris, a également mis en évidence l'intérêt de cette technique pour l'analyse cytogénétique et histologique pour le diagnostic médical [19].

Conclusion

Les techniques de fluorescence ont bénéficié d'un nouvel essor depuis que l'on sait modifier et contrôler les propriétés des fluorophores en agissant physiquement sur leur proche environnement. Une véritable ingénierie des processus d'excitation et d'émission s'est développée, utilisant une large gamme d'« outils » (surfaces miroirs, films nanostructurés, nanoparticules métalliques, etc.). Dans ce travail, nous avons démontré l'efficacité des substrats métallisés pour amplifier le signal de fluorescence. Nous avons mis en évidence la pertinence de leur utilisation pour améliorer la sensibilité à la détection dans un contexte biomédical. Pour les puces à ADN, cette technique apporte un gain de signal supérieur à 40 sans qu'aucune modification du dispositif de mesure ou du protocole de préparation de l'échantillon ne soit nécessaire. Pour l'imagerie des cellules et des tissus biologiques, l'utilisation des substrats métallisés avec les objectifs de microscope à air permet une amélioration du contraste des images, tout en conservant les avantages de ce type d'objectifs (largeur et profondeur de champ, absence de liquide d'immersion).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier leurs collaborateurs sans l'aide desquels ces travaux n'auraient pas pu être menés à bien : F.P. Cordelières (Plateforme d'imagerie, Institut Curie, Orsay), A. Janin et H. Murata (Laboratoire d'Anatomie Pathologique, Hôpital Saint-Louis, Paris), D. Le Clerc, F. Richard et L. Talini (Genescore, ESPCI, Paris), R. Briandet et J.-M. Herry (UBHM, INRA, Massy). Pour leur aide tout au long de sa thèse de doctorat, E. Le Moal remercie C. Ricolleau, M.-P. Fontaine-Aupart et J.-P. Lacharme. Ces travaux ont été réalisés grâce aux financements de la Ville de Paris (ESPCI), du CNRS (Programme « Pucés à ADN »), du ministère de la Recherche (ACI « Nanosciences-Nanotechnologies ») et de l'Université Paris-Diderot (Paris 7).

Références

L'intégralité du rapport de thèse rapportant plus en détail les travaux présentés ici est disponible sur <http://pastel.paristech.org/2727>.

- [1] Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W., Surface plasmon subwavelength optics, *Nature*, **2003**, 424, p. 824.
- [2] Fort E., Grésillon S., Surface enhanced fluorescence, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, 41, p. 013001.
- [3] Glass A.M., Wokaun A., Heritage J.P., Bergman J.G., Liao P.F., Olson D.H., Enhanced two-photon fluorescence of molecules adsorbed on silver particle films, *Phys. Rev. B*, **1981**, 24, p. 4906.
- [4] Moskovits M., Surface-enhanced spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, 57, p. 783.
- [5] Anger P., Bharadwaj P., Novotny L., Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, p. 113002.
- [6] Wokaun A., Lutz H.-P., King A.P., Wild U.P., Ernst R.R., Energy transfer in surface enhanced luminescence, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, p. 509.
- [7] Kümmerlen J., Leitner A., Brunner H., Aussenegg F.R., Wokaun A., Enhanced dye fluorescence over silver island films: analysis of the distance dependence, *Mol. Phys.*, **1993**, 80, p. 1031.
- [8] Le Moal E., Fort E., Lévêque-Fort S., Cordelières F.P., Fontaine-Aupart M.-P., Ricolleau C., Enhanced fluorescence cell imaging with metal-coated slides, *Biophys. J.*, **2007**, 92, p. 2150.
- [9] Vasilev K., Stefani F.D., Jacobsen V., Knoll W., Kreiter M., Reduced photobleaching of chromophores close to a metal surface, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, p. 6701.
- [10] Drexhage K.H., Interaction of light with monomolecular dye layers, *Prog. Opt.*, **1974**, 12, p. 163.
- [11] Amos R.M., Barnes W.L., Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions close to a thin metal mirror, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, p. 7249.
- [12] Knoester J., Van Himbergen J.E., On the theory of concentration self-quenching by statistical traps, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, p. 3571.
- [13] Philpott M.R., Effect of surface plasmons on transitions in molecules, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, p. 1812.
- [14] Chance R.R., Prock A., Sylbey R., Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces, *Advances in Chemical Physics*, I. Prigogine, S.A. Rice (eds), Wiley Interscience, New York, **1978**, 37, p. 1-65.
- [15] Barnes W.L., Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density, *J. Mod. Opt.*, **1998**, 45, p. 661.
- [16] Andrew P., Barnes W.L., Molecular fluorescence above metallic gratings, *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, p. 125405.
- [17] Fort E., Lévêque-Fort S., Le Moal E., Fontaine-Aupart M.-P., Ricolleau C., Fluorescence detection device, Brevet WO 2006/092735 A1, **2006**.
- [18] Le Moal E., Lévêque-Fort S., Pottier M.-C., Fort E., Nanoroughened plasmonic films for enhanced biosensing detection, *Nanotechnology*, **2009**, 20, p. 225502.
- [19] Le Moal E., Fort E., Lévêque-Fort S., Janin A., Murata H., Cordelières F.P., Fontaine-Aupart M.-P., Ricolleau C., Mirror slides for high-sensitivity cell and tissue fluorescence imaging, *J. Biomed. Opt.*, **2007**, 12, p. 024030.

[20] Raether H., *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer tracts in modern physics, Springer-Verlag, **1988**, 111.

[21] Brown P.O., Botstein D., Exploring the new world of the genome with DNA microarrays, *Nat. Genet. Suppl.*, **1999**, 21, p. 33.

[22] Pirrung M.C., How to make a DNA chip, *Angew. Chem. Int.*, **2002**, 41, p. 1276.



E. Le Moal



S. Lévêque-Fort

Eric Le Moal, prix de thèse 2007 de la division de Chimie Physique (auteur correspondant)

est post-doctorant dans l'équipe « Films organiques » de l'Institut de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Bonn¹, boursier de la Fondation Alexander-von-Humboldt et docteur de l'UPMC (Paris 6).

Les travaux présentés dans cet article ont été menés dans le cadre d'une thèse de doctorat au Laboratoire de Physique du solide (ESPCI, Paris), dans l'équipe « Matériaux nanostructurés et nanoplasmonique » (Paris 7) et en collaboration avec le Laboratoire de Photophysique Moléculaire de l'Université d'Orsay (Paris-Sud).

Emmanuel Fort

est maître de conférences de l'Université Paris Diderot (Paris 7) et mène ses travaux de recherche au Centre d'Imagerie Plasmonique Appliquées de l'Institut Langevin².

Sandrine Lévêque-Fort

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de Photophysique Moléculaire de l'Université Paris-Sud, dans l'équipe « Biophotonique »³.



E. Fort

¹ Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstr. 12, D-53115 Bonn (Allemagne).

Courriel : Eric.LeMoal@pc.uni-bonn.de

² Institut Langevin, ESPCI ParisTech, CNRS UMR 7587, Université Paris Diderot, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

³ Laboratoire de Photophysique moléculaire, UPR 3361 CNRS, Université Paris-Sud, Bât. 210, 91405 Orsay Cedex.

www.lactualitechimique.org

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4€)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !

La chimie physique, une science charnière

Son intérêt dans l'étude des sciences pharmaceutiques et biologiques

Françoise Thévet

Résumé La chimie physique étant une science en évolution permanente, elle permet non seulement la circulation de concepts déjà connus mais également l'émergence de nouvelles idées. Cela entraîne une interdisciplinarité féconde grâce à un échange ou à une coopération entre différentes disciplines. Cet article montre d'une part l'intérêt d'acquérir une solide formation en chimie physique, et d'autre part, la nécessité de faire intervenir le caractère interdisciplinaire de cette science charnière dans les sciences pharmaceutiques et biologiques. En outre, il est remarquable de constater qu'aujourd'hui, les avancées spectaculaires de la science n'ont pas lieu dans les disciplines traditionnelles mais dans les « sciences carrefours ».

Mots-clés Chimie physique, biologie moléculaire, nanosciences, structures « dissipatives », interdisciplinarité.

Abstract **Physical chemistry: a science at the turning-point. Relevance to the study of pharmaceutical and biological sciences**

Physical chemistry, being a science in permanent development, allows not only the movement of already known concepts but also the emergence of new ideas. This leads to a fruitful interdisciplinarity using an exchange or a cooperation between various sciences. This paper proves on the one hand, the significance to obtain a strong education in physical chemistry, and on the other hand, the necessity to take into account interdisciplinary character of this science at the turning point in pharmaceutical and biological sciences. Moreover, it is striking to note that today, the most spectacular progress does not take place in classical sciences but in "junction point sciences".

Keywords Physical chemistry, molecular biology, nanosciences, "dissipation" structures, interdisciplinarity.

Une nouvelle réforme des études conduisant aux professions de santé prévoit un tronc commun pour la première année. Il semblerait préjudiciable à la formation des pharmaciens de ne pas suffisamment approfondir l'enseignement de la chimie physique. En effet, ce cursus universitaire ne peut être fructueux sans l'acquisition de solides bases en chimie, dont la chimie physique, qui autorisent une bonne maîtrise des sciences pharmaceutiques et biologiques.

La chimie physique est la discipline de transition qui permet d'expliquer la chimie à l'aide de la physique et des mathématiques. Dans le domaine scientifique actuel, elle occupe une place primordiale ; on peut d'ailleurs rappeler que dès 1921, le chimiste français Georges Urbain l'avait annoncée comme « science de l'avenir ».

La chimie physique étudie la structure de la matière en faisant appel à la mécanique quantique, la thermodynamique et la cinétique, avec à chaque fois le double aspect macroscopique et microscopique ainsi que la notion d'énergie indispensable pour expliquer les transformations de la matière. Cette discipline s'avère donc essentielle dans les domaines de la biologie moléculaire, la synthèse des médicaments, l'enzymologie, ou encore l'imagerie médicale.

Par ailleurs, on dispose d'outils de choix pour étudier la structure de la matière. D'une part, les rayons X qui, depuis

le début du XX^e siècle, sont à la base de la cristallographie indissociable de la structure de certains médicaments. D'autre part, le magnétisme, aussi bien atomique que moléculaire, est très important puisqu'il a donné accès à la découverte du phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) dont une application médicale récente est l'imagerie par résonance magnétique (IRM).



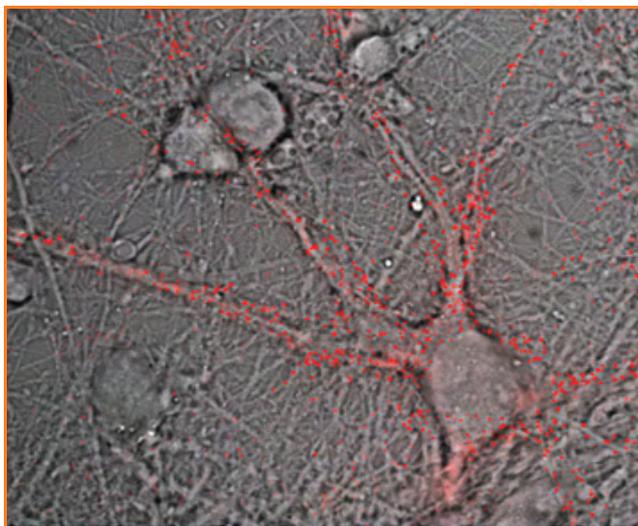
Image d'une coupe sagittale de cerveau humain obtenue en IRM anatomique.

© CNRS Photothèque/DURAND Emmanuel.

Depuis 1924, la mécanique quantique avec les travaux de Louis de Broglie, Werner Heisenberg et Erwin Schrödinger a ouvert une nouvelle voie pour l'étude des atomes et des molécules. En 1929, John Lennard-Jones, Robert Mulliken et Friedrich Hund mettent au point la théorie des orbitales moléculaires, complétée ultérieurement par la théorie des orbitales frontières, qui conduit à la structure électronique des molécules ainsi qu'à leur réactivité.

La biologie moléculaire a pris son essor dès 1935 grâce à la collaboration entre Schrödinger, physicien et philosophe, et Max Delbrück, physicien devenu biologiste après avoir écouté les réflexions philosophiques de Niels Bohr sur la biologie lors d'une conférence à Copenhague en 1931. Ainsi, Schrödinger et Delbrück ont postulé une identité absolue des lois qui régissent la mise en forme de la matière, qu'elle soit inerte ou vivante. Ils pensaient que la partie la plus essentielle d'une cellule vivante, la fibre chromosomique, pouvait être qualifiée de « cristal aperiodique ». Cette cellule vivante, alors considérée comme un cristal liquide, met en évidence l'existence d'états mésomorphes, états qui paraissent les mieux adaptés aux fonctions biologiques car ils associent la fluidité et la diffusibilité des liquides aux caractéristiques de la structure des solides cristallins. Ceci revient à faire disparaître la frontière entre le monde vivant et le monde non vivant.

En 1953, Francis Crick, physicien, et James Watson, biologiste, découvrent la structure en double hélice de l'acide désoxyribonucléique (ADN) : c'est un exemple frappant de la synergie entre la chimie physique et la biologie moléculaire. Il est tout à fait remarquable que le prix Nobel de médecine ait été attribué en 1962 à Crick et Watson et en 1969 à Delbrück. De plus, en 1960, Bohr a donné une conférence à Copenhague lors du Congrès international des sciences pharmaceutiques dans laquelle il souligne la complexité de la limite entre la physique et la biologie.



Observation de protéines du système nerveux grâce à des nanocristaux semi-conducteurs (en rouge). Afin de mieux comprendre le fonctionnement des cellules, il est essentiel de déterminer la dynamique des processus biologiques. Certains nanocristaux semi-conducteurs peuvent être assez facilement accrochés à des molécules biologiques et ce sont des émetteurs de lumière que l'on peut suivre individuellement. Grâce à cette technique, des chercheurs ont pu observer avec une netteté sans précédent le mouvement de protéines impliquées dans la transmission du signal nerveux.

© CNRS Photothèque/Inserm/DAHAN Maxime, LEVI Sabine.

Une illustration de la complexité de cette limite est constituée par les biomatériaux (polymères, métaux, céramiques ou encore composites). L'étude des biomécanismes, interactions entre les tissus vivants et les biomatériaux, fait appel aux relations existant entre les structures et les propriétés tant dans le domaine physique que dans le domaine biologique.

Aujourd'hui, les nanosciences autorisent une grande avancée en biologie moléculaire puisque la chimie du vivant est quantique. Les biochimistes ont longtemps utilisé des substances colorantes ou fluorescentes. Ces marqueurs fluorescents permettent de suivre sélectivement le fonctionnement des structures moléculaires, celui des protéines et celui des enzymes. On dispose maintenant de nanocristaux sphériques de semi-conducteurs, appelés « boîtes quantiques », dotés de propriétés intermédiaires entre les molécules et les solides, et qui entraînent une fixation moléculaire spécifique. Ces nanocristaux possèdent des propriétés optiques supérieures à celles des marqueurs fluorescents.

Un exemple de l'importance de l'interdisciplinarité est la tomographie par émission de positron (TEP) qui utilise le marquage du glucose métabolisé par différents tissus. Les cellules cancéreuses en étant très avides, on leur injecte du glucose marqué au fluor 18. Ce 18-fluorodésoxyglucose (¹⁸FDG) va pénétrer dans les cellules cancéreuses et le fluor 18 radioactif se désintègre en émettant un positron. La TEP, associée à un scanner, va alors donner une véritable cartographie de l'état des cellules cancéreuses. Ce résultat

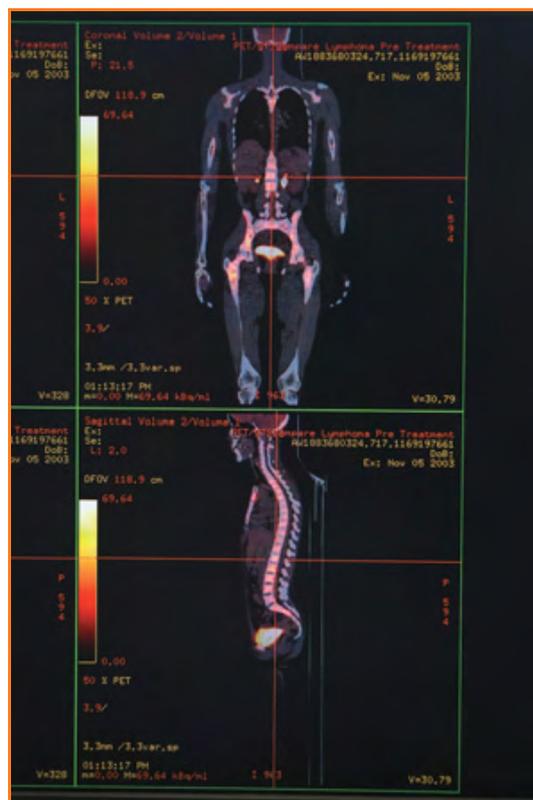


Image obtenue grâce à la technique TEP (tomographie par émission de positons), technique de visualisation en mode corps entier en oncologie. Deux images en visualisation coronale et sagittale avec le mode scanner + TEP pour le dépistage de foyers cancéreux par fixation du traceur radioactif FDG (18 fluorodésoxyglucose). Superposition SCAN et TEP (anatomie et fonctionnelle).

© CNRS Photothèque/RAJAU Benoit.

est très utile pour le diagnostic et pour en déduire la stratégie des traitements. Cette imagerie biomédicale permet des mesures quantitatives *in vivo* de l'hémodynamisme, du métabolisme, de la biochimie et de la pharmacocinétique.

Le domaine de la réaction chimique est commun à la chimie physique et à la biologie. La thermodynamique, les équilibres et la cinétique font appel à la même grandeur : l'avancement de la réaction. Introduit en 1920 par Théophile De Donder, cet avancement de réaction mathématise l'étude de la réaction chimique ; cette notion capitale est utilisée en thermochimie, dans le critère d'évolution spontanée d'un système réactionnel fermé, dans les équilibres chimiques, les équilibres acido-basiques, les équilibres d'oxydoréduction et en cinétique chimique. Comme le facteur temps intervient dans l'avancement de réaction, celui-ci permet de déterminer le rendement d'une réaction chimique à tout instant.

La thermodynamique et la cinétique chimique, combinées avec les phénomènes d'adsorption et de catalyse, homogène ou hétérogène, ont un rôle indispensable dans l'application aux réacteurs chimiques, qu'ils soient à lits fixes ou à lits fluidisés. Ceci a une importance primordiale dans l'industrie chimique, en particulier dans la fabrication des médicaments. Le génie des procédés, science-clef de l'ingénieur, utilise largement les notions précédentes pour l'élaboration et le traitement des matériaux solides dans les applications à l'alimentaire et aux biotechnologies.

Le monde du vivant est lui aussi régi par la thermodynamique ; deux grandeurs essentielles le caractérisent : l'énergie et l'entropie. L'énergie provient du rayonnement solaire utilisé par les végétaux qui sont au début de la « chaîne de fabrication » des biomolécules en élaborant par photosynthèse les molécules indispensables comme les protéines. L'entropie est une mesure thermodynamique du désordre ; or l'évolution entraîne l'apparition de systèmes organisés, c'est-à-dire une augmentation de l'ordre et, par suite, une diminution de l'entropie. Ceci est en conformité avec la théorie de l'information qui relie la notion d'entropie et celle d'information. Si l'entropie du système en voie d'organisation diminue, cela signifie bien que l'information le concernant augmente.

La thermodynamique envisagée jusqu'ici ne fournit des expressions quantitatives que lorsque les systèmes étudiés sont soit à l'équilibre, soit soumis à des évolutions réversibles. Pour les transformations irréversibles qui se produisent effectivement dans le monde réel, il faut faire appel à la thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI) pour réaliser une étude quantitative. Depuis les travaux de Pierre Duhem (1911), de Théophile De Donder (1927), de Lars Onsager (1931) et de Ilya Prigogine (1947), on peut calculer de façon précise les productions d'entropie lors de phénomènes irréversibles. La TPI est caractérisée par la notion de flux exprimant la vitesse à laquelle varie un paramètre du système : le facteur temps va alors jouer un rôle essentiel. Un des avantages de la TPI est qu'elle s'applique à des systèmes ouverts, c'est-à-dire capables d'échanger de la matière avec le milieu extérieur.

L'étude de la stabilité des systèmes thermodynamiques montre qu'il peut se former des structures dites « dissipatives », lesquelles, soumises aux flux de matière et d'énergie, sont capables de provoquer des altérations significatives de la configuration du système lui-même. De telles situations se vérifient surtout dans les systèmes d'intérêt biologique comme les cycles métaboliques et les processus de transport dans les membranes. L'apparition

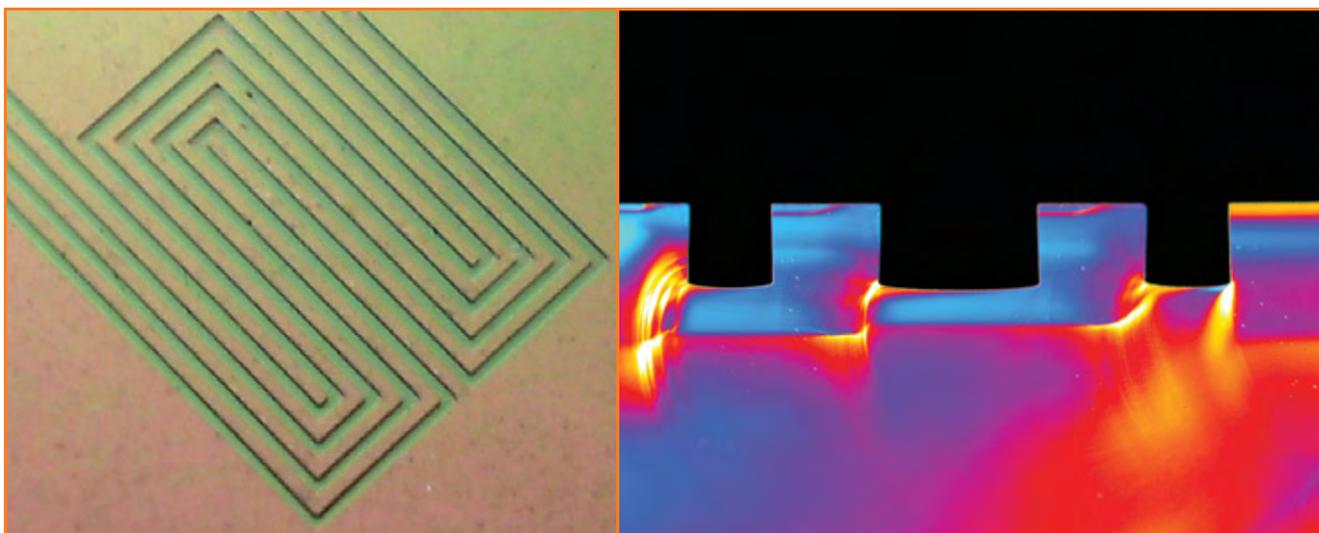
brutale de ces structures dissipatives est caractéristique des structures très éloignées de l'équilibre. Une structure dissipative peut être une structure dans le temps (phénomène périodique comme les réactions chimiques oscillantes, par exemple la réaction de Belousov-Zhabotinsky) aussi bien qu'une structure dans l'espace. L'apparition d'un tel ordre spatial, tout comme celle d'une structure d'équilibre (cristallisation par exemple), s'accompagne d'une diminution soudaine de l'entropie du système. L'intérêt de ces structures dissipatives dans le monde vivant a été nettement montré par Prigogine lors de sa communication « Structure, dissipation and life » à la conférence internationale « Physique théorique et Biologie » qui eut lieu à Versailles en juin 1967.

L'énergie, notion générale, intervient sous différentes formes dans de nombreux domaines. Les moteurs sont des appareils qui fournissent de l'énergie mécanique sous une forme directement utilisable et qui permettent ainsi d'entraîner des machines, c'est-à-dire de leur communiquer un mouvement. Les moteurs ne créent pas d'énergie, mais ils transforment une certaine forme d'énergie non utilisable directement en énergie mécanique. Les réactions chimiques exothermiques dégagent de la chaleur (énergie thermique) que certains moteurs vont convertir en énergie mécanique. L'activité de la cellule vivante met en jeu une importante quantité d'énergie qui est utilisée dans les « moteurs moléculaires ». Ces moteurs, ou nanomoteurs, sont des acteurs indispensables au fonctionnement des organismes vivants : contraction musculaire, polarité cellulaire, transport cellulaire. Par suite, la matière vivante a un comportement dynamique.

L'utilisation d'outils issus des nanotechnologies (micropiles à combustible obtenues grâce à la microtechnologie du silicium) et de la biologie devrait pouvoir aboutir à une nouvelle génération de piles à combustible biologiques. On emploie déjà certaines bactéries ou des enzymes sur des membranes nanostructurées pour produire de l'hydrogène. L'intérêt est bien sûr de parvenir à faire fonctionner ces piles dans des organismes vivants, en particulier l'organisme humain. Pour cela, ces piles à combustible biologiques devront « ponctionner » le carburant dont elles ont besoin dans les cellules vivantes et constitueront ainsi de véritables mitochondries artificielles.

Les avancées notables de la science ont lieu dans les disciplines traditionnelles (physique, chimie, biologie). Néanmoins, les avancées les plus spectaculaires se produisent dans les « sciences carrefours », c'est-à-dire dans les domaines interdisciplinaires. En effet, les sciences de l'information, la physique, la chimie, la biologie et les nanotechnologies commencent à converger. Cette convergence de plusieurs disciplines permet d'introduire de nouveaux objets dans le monde quotidien et en particulier dans le domaine biomédical (capteurs biologiques, micropuces à ADN).

Les étudiants se destinant à la recherche, soit dans l'industrie pharmaceutique, soit en biologie moléculaire, ont donc le plus grand intérêt à acquérir de solides bases en chimie physique, discipline qui connaît aujourd'hui un développement très important. Le but de l'enseignant est évidemment d'assurer la transmission des connaissances, mais également d'intéresser l'étudiant en lui montrant qu'au fur et à mesure de la découverte de nouveaux faits expérimentaux, les théories actuelles, malgré leur fécondité, seront dans un avenir plus ou moins proche, remplacées par d'autres théories. René Descartes l'avait d'ailleurs bien



Microcanaux d'une micropile à combustible, usinés dans une plaquette de silicium par les techniques de « gravure sèche ». Les microcanaux ont une largeur de $50\ \mu\text{m}$, ils transportent le combustible, ici du méthanol. La surface de la pile d'à peine quelques mm^2 et sa puissance de $50\ \text{mW}/\text{cm}^3$ en font la plus petite et la plus performante pile à combustible du monde. De telles micropiles pourront être très utiles pour toutes sortes de micro- et nanosystèmes autonomes. À plus long terme, elles pourraient remplacer la batterie actuelle de nos baladeurs numériques et téléphones portables.

© CNRS Photothèque/IEMN.

compris quand il écrivit : « *Le but des études doit être de diriger l'esprit pour qu'il porte des jugements solides et vrais sur tout ce qui se présente à lui.* »

En effet, il arrive souvent qu'une théorie fructueuse à une certaine époque, puis devenue obsolète aujourd'hui, soit à l'origine de découvertes importantes. C'est le cas, entre autres, du modèle atomique établi par Bohr en 1913. En partant d'une conception révolutionnaire basée à la fois sur la mécanique classique et sur la théorie des quanta de Max Planck, il mit au point son fameux modèle qui expliquait le spectre de l'hydrogène atomique. Ce modèle, maintenant abandonné, a ouvert la voie à de nouvelles théories, comme celle de la mécanique quantique, qui permettent d'interpréter de façon optimale la structure des atomes et des molécules. L'esprit doit toujours rester en éveil de façon à perfectionner ce que l'on sait déjà et à améliorer sans cesse ses connaissances.

De nombreux travaux ont lieu actuellement pour élaborer une théorie unifiée des quatre forces fondamentales existant dans la nature (la force de gravitation, la force électromagnétique, la force nucléaire faible, la force nucléaire forte), qui soit valable aussi bien à l'échelle de l'infiniment petit (atomes) qu'à l'échelle de l'infiniment grand (univers). En 1967, Steven Weinberg et Abdus Salam élaborent une première théorie unifiée, le modèle électrofaible réunissant la force électromagnétique et la force nucléaire faible : c'est la théorie de l'électrodynamique quantique (QED). La force nucléaire forte est considérée comme une force de couleur responsable du confinement des quarks. En 1973, David Gross, David Politzer et Frank Wilczek développent ainsi la théorie de la chromodynamique quantique (QCD). Ces deux théories, QED et QCD, sont à la fois quantiques et relativistes.

En 1973 également, Sheldon Glashow et Howard Georgi associent cette théorie de la chromodynamique quantique au modèle électrofaible : les physiciens ont l'habitude d'appeler l'ensemble théorique ainsi formé le « modèle standard » qui a été présenté en 1974 par John Iliopoulos.

Bien que ce modèle standard soit très performant, il n'inclut pas la force de gravitation. Cette force de gravitation, qui est la plus faible des quatre forces fondamentales, a été décrite en 1687 par Isaac Newton ; en 1916, Albert Einstein publie les fondements de la théorie de la relativité générale. De 1925 à 1955, ce dernier chercha en vain une théorie unifiée qui décrirait toutes les forces de la nature dans un cadre unique. Tandis que le modèle standard est une théorie quantique, la relativité générale est une théorie classique. Par suite, formuler une théorie quantique incluant à la fois la force de gravitation et les trois autres forces semble fondamentalement nécessaire : cette nouvelle théorie complète, qui reste à construire, s'appellerait la « théorie du tout » (« theory of everything », TOE), théorie quantique englobant toutes les forces et la matière.

La théorie des cordes semble être un excellent candidat puisqu'il s'agit d'une théorie quantique de la gravitation. À partir de 1970, Yoichiro Nambu, John Schwarz, Joël Scherk et Michael Green commencent à élaborer la théorie des cordes en postulant l'existence de dimensions spatiales supplémentaires, conformément aux idées des mathématiciens Theodor Kaluza (1919) et Oskar Klein (1926). Les particules ne seraient plus ponctuelles mais assimilées à des petits filaments, appelés « cordes », qui peuvent posséder jusqu'à 26 dimensions supplémentaires enroulées sur elles-mêmes. Les dimensions de ces cordes sont extrêmement petites, de l'ordre de la « longueur de Planck », $10^{-35}\ \text{m}$, c'est-à-dire 10^{20} fois plus petite qu'un noyau atomique. Cette théorie des cordes est d'une grande richesse conceptuelle, mais comment la mettre aujourd'hui à l'épreuve ? Aucun accélérateur de particules actuel n'est en mesure de réaliser une telle exploration dans le domaine de la « longueur de Planck ». C'est donc certainement d'une manière indirecte qu'il faudra la tester.

Dans quelques années, on peut envisager que cette théorie s'avèrera être la conséquence inévitable d'un principe fondamental qui reste à découvrir. Aussi, comme la chimie physique est une science en perpétuelle évolution, les enseignants et les étudiants doivent toujours être attentifs et

réceptifs à toutes les idées nouvelles et avoir présent à l'esprit cette pensée de Socrate : « Cesser d'apprendre, c'est commencer à vieillir. »

La conclusion est que la compartimentation en disciplines individualisées n'est plus adaptée au monde contemporain où science et technologie sont rapprochées de façon parfois inattendue. L'époque actuelle établit de nouvelles interactions entre les disciplines scientifiques ; en particulier, la complexité des systèmes étudiés caractérise les sciences du vivant par rapport à celle de la matière. Ainsi, une telle compartimentation ne permet plus d'élargir la connaissance et ne peut pas conduire à de nouvelles avancées du savoir. Au contraire, les modes de raisonnement et les acquis d'une discipline charnière comme la chimie physique sont très souvent applicables à une autre discipline, ce qui aboutit, de proche en proche, à un élargissement indispensable du champ de la connaissance.

Pour aller plus loin

- Prigogine I., Defay R., *Thermodynamique chimique (tome I)*, Desoer, Liège/Gauthier-Villars, Paris, **1944**.
- Guillemond A., Mangenot G., *Biologie végétale*, Masson, Paris, **1948**.
- Moore W.J., *Chimie physique*, Dunod, Paris, **1965**.
- de Rosnay J., *Les origines de la vie. De l'atome à la cellule*, Seuil, Paris, **1966**.
- Bruhat G., *Cours de physique générale. Thermodynamique*, Masson, Paris, **1968**.
- *Molecular orbital studies in chemical pharmacology*, A symposium held at Battelle Seattle Research Center, 20-22 oct. 1969, Lemont B. Kier (ed), Springer-Verlag, New York, **1970**.
- Barrow G.M., *Chimie physique (2 tomes)*, Masson, Paris, **1976**.
- Carrà S., *Introduzione alla termodinamica chimica*, Zanichelli, Bologne, **1979**.
- Park J.B., *Biomaterials. An introduction*, Plenum Press, New York, **1980**.
- Schrödinger E., *Ma conception du monde*, Mercure de France-Le Mail, Paris, **1982**.
- Atkins P.W., *Chimie physique (2 vol.)*, Tec & Doc Lavoisier/Vuibert, Paris, **1982**.
- Carrà S., Morbidelli M., *Chimica fisica applicata*, Ulrico Hoepli Editore, Milan, **1983**.
- Segrè E., *Les physiciens modernes et leurs découvertes*, Arthème Fayard, Paris, **1984**.
- Schrödinger E., *Qu'est-ce que la vie ?*, Christian Bourgeois, Paris, **1986**.
- Crozon M., *La matière première. La recherche des particules fondamentales et de leurs interactions*, Seuil, Paris, **1987**.
- Trinh Xuan Thuan, *La mélodie secrète*, Arthème Fayard, Paris, **1988**.
- Hawking S.W., *Une brève histoire du temps*, Flammarion, Paris, **1989**.
- Cohen-Tannoudji G., *Les constantes universelles*, Hachette, Paris, **1991**.
- Daudel R., *L'empire des molécules*, Hachette, Paris, **1991**.
- *Interdisciplinarité scientifique*, Actes du 114^e congrès national des Sociétés savantes (Paris 1989), Éditions du CTHS, Paris, **1992**.
- Bieuzunski M., *Histoire de la physique moderne*, La Découverte, Paris, **1993**.
- Roger J., *Pour une histoire des sciences à part entière*, Albin Michel, Paris, **1995**.
- Gruger A., *Thermodynamique et équilibres chimiques. Cours et exercices résolus*, Dunod, Paris, **1997**.
- Terré D., *Les dérives de l'argumentation scientifique*, Presses Universitaires de France, Paris, **1998**.
- Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes (2^e ed.)*, EDP Sciences-CNRS Éditions, Paris, **1999**.
- Greene B., *L'Univers élégant*, Robert Laffont, Paris, **2000**.
- Zwiebach B., *A first course in string theory*, University Press, Cambridge, **2004**.
- Kostelecky A., La relativité est-elle inviolable ?, *Pour la Science*, **2004**, 326, p. 55.
- Bouso R., Polchinski J., Le paysage de la théorie des cordes, *Pour la Science*, **2004**, 326, p. 133.
- Uzan J.-P., Les constantes fondamentales, *Sciences et Avenir*, **2004**, 141, p. 14.
- Bachas C., Sur la piste des supercordes, *Sciences et Avenir*, **2004**, 141, p. 38.
- Parizot E., Une physique à 26 paramètres libres, *Sciences et Avenir*, **2004**, 141, p. 44.
- Académie des sciences, *Les mathématiques dans le monde scientifique contemporain*, Rapport sur la science et la technologie n° 20, Tec & Doc Lavoisier, Paris, **2005**.
- Veneziano G., *Gravitation, relativité, mécanique quantique*, Leçon inaugurale du Collège de France n° 182, Collège de France/Arthème Fayard, Paris, **2005**.
- Fernandez B., *De l'atome au noyau, une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire*, Ellipses, Paris, **2006**.
- Nouailhat A., *Introduction aux nanosciences et aux nanotechnologies*, Hermès Sciences Lavoisier, Paris, **2006**.
- Gross D., Pourquoi les quarks restent invisibles, *Les Dossiers de la Recherche*, **2006**, 23, p. 28.
- Randall L., En quête d'une théorie ultime, *Les Dossiers de la Recherche*, **2006**, 23, p. 50.
- Nguyễn T.A., *Orbitales frontières (2^e ed.)*, EDP Sciences-CNRS Éditions, Paris, **2007**.
- Peruzzi G., Niels Bohr, dossier « Les génies de la Science », *Pour la Science*, **2008**, 34, p. 20.



Françoise Thévet

est maître de conférences honoraire de chimie physique et de chimie minérale à la Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques de l'Université Paris Descartes*.

* 37 avenue Mathurin Moreau, 75019 Paris.
Courriel : jerome.dugue@parisdescartes.fr

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !

La SCF : union de la science et de l'industrie ?

Marika Blondel-Mégrelis

Cet article fait suite à la conférence faite à la Société Chimique de France le 18 janvier 2008, à l'occasion de la sortie de l'ouvrage *Itinéraires de Chimistes**.

La Société Chimique de Paris, de France, Société Française de Chimie, nouvellement redevenue Société Chimique de France, aurait-elle été ou serait-elle une société de chimie pure ?

Cette question naïve pourrait engendrer une réponse immédiate et tranchée de beaucoup ; et surtout si l'on suit, au cours des âges, les efforts réitérés et quasi désespérés qui ont été faits dans le sens d'un « rapprochement », de la réparation d'une fracture existentielle, entre la chimie pure et la science appliquée, entre la science et l'industrie. Ce serait l'illustration, au sein de notre association, de l'absence de communication entre le chercheur du laboratoire et le manufacturier, de l'ignorance de l'un par l'autre, voire de l'hostilité et de la condescendance du premier pour le second, une situation souvent évoquée, déplorée et propre à la France.

Si l'on considère l'histoire à grands pas, on pourrait être enclin à considérer qu'effectivement la Société de Chimie est animée essentiellement par des chercheurs, membres du corps enseignant, professeurs d'université, plutôt conscients de la noblesse de leur discipline ; mais en même temps, elle louche vers les milieux industriels qui ont les moyens, eux, de faire évoluer une société. Tout se passe comme si, à travers les âges, des vagues d'efforts animaient la Société qui, périodiquement, « consolide et multiplie les ponts entre science et industrie », efforts qui sont d'ailleurs couronnés de succès... pour un temps. Mais on reconnaît aussi souvent, comme ce fut le cas pour le congrès SFC'07, que « nous aurions pu mieux faire pour les contributions industrielles. »

En France, aurait-on vécu et vivrait-on encore une situation diamétralement opposée à celle que dénonçait le grand Justus Liebig, à laquelle il réagissait vigoureusement, en Allemagne, en 1840 ? Il reconnaissait et s'indignait de ce que la chimie était la servante du médecin, à qui elle préparait des purgatifs et des vomitifs ; qu'elle était seulement une aide efficace à améliorer la fabrication du fer et de l'acier, la préparation des colorants, à la bonne fixation de ces colorants sur la laine et la soie. Il exhortait avec véhémence à l'enseignement de « la science chimique » et chantait la suprématie de « l'analyse chimique », alphabet nécessaire et premier si l'on veut connaître la signification des mots que la nature emploie pour nous parler.

Le plus haut devoir de la chimie est de rechercher la cause des changements que nous constatons, que nous proposons. C'est dans le laboratoire que l'on apprend la chimie, qui est le levier de l'industrie. Liebig allait jusqu'à citer plus d'un chimiste qui, familiarisé aux travaux de laboratoire, savait de lui-même trouver l'origine d'une erreur, supprimer les pertes, améliorer les appareils et perfectionner les procédés. Ce chimiste saura, dans la demi-heure, maîtriser

le procédé de fabrication de la soude. Celui qui est familiarisé avec les questions de la chimie pure saura s'adapter rapidement et facilement aux situations concrètes, et se hisser à la pointe de la fabrication de la soude, de l'acide sulfurique, des colorants et autres industries [1].

Oublie-t-on que nos grands chimistes du début du XIX^e siècle, ceux qui ont laissé une empreinte importante sur la science chimique – Gay-Lussac, Thenard et Berthollet, pour ne citer qu'eux – furent aussi des industriels à succès ? On oublie que les premiers membres de la Société étaient des manufacturiers « les plus distingués » (Arnaudon, Rosing...), que le *Répertoire de Chimie appliquée* créé par Barreswill « en accord avec la Société Chimique » naissante est antérieur au projet de *Répertoire de Chimie pure* de Wurtz. On oublie qu'à la Société, dans les toutes premières années, de nombreux produits de l'industrie étaient présentés aux réunions, que l'importance des expositions y fut grande au cours des temps et que les produits de l'industrie chimique française s'y distinguèrent. On oublie aussi qu'en 1856, on pouvait écrire : « À Paris, tout ce qui est science pure n'intéresse point et passe inaperçu. Il faut aujourd'hui se lancer dans les applications industrielles, de manière que l'homme de science tend à disparaître pour faire place à celui qui s'en sert, pour l'exploiter d'une manière quelconque. Nous sommes loin de cette époque passionnée et enthousiaste où la science suffisait seule pour nous intéresser... » [2].

La reprise en main de la Société Chimique par Jean-Baptiste Dumas après un an et demi d'existence, ce fameux « 18 Brumaire chimique », ne serait-elle pas alors, en même temps qu'une reprise en main de cette société de jeunes peu diplômés et très internationaux par la haute classe universitaire et académique, politiquement bien pensante, une reprise en main par la chimie pure ? C'est du moins ce qui ressort de la conférence que présente Dumas en 1861 devant cet « auditoire d'élite » : « sans écarter systématiquement les objets d'une application pratique immédiate, la Société Chimique a cherché surtout à honorer les découvertes de la science pure... »

Les appels lancés par la Société vers les ingénieurs et les industriels reviennent très régulièrement au cours de l'histoire. Il faut bien reconnaître que la mixité est loin d'être réalisée : si par exemple, on consulte au hasard la liste des membres et anciens membres du Conseil de la Société Chimique de France en janvier 1950, seule une petite dizaine de noms sur les 76 peuvent être répertoriés dans l'industrie (administrateur de société, directeur ou président-directeur général).

Et pourtant, de nombreux industriels, et pas des moindres, ont administré la société ou occupé sa présidence. Il y eut même des temps où les industriels furent

présidents en cascade : que l'on se souvienne de l'époque Pascalis, de Laire, Poulenc, par exemple – Pascalis intervenant d'ailleurs non pas tant comme directeur de l'entreprise de produits chimiques que comme « valeur symbolique », comme « lien entre la science et l'industrie », disait-il lui-même. Président de la Chambre syndicale des Produits chimiques, il était destiné essentiellement à intervenir auprès des organismes et des administrations.

Mais ces percées ont été trop célébrées et la société s'en est trop congratulée pour que de tels événements ne sonnent, finalement, comme étant exceptionnels.

Notre association a toujours émis des signaux destinés à provoquer un rapprochement : que ce soit en 1926 à l'occasion des cent ans de la découverte par Robiquet et Colin de l'alizarine, isolée de la racine de garance – M. Wahl devant faire une conférence sur l'histoire de l'alizarine, Urbain suggéra l'idée d'un banquet qui réunirait les membres des Conseils de la Société Chimique et de la Société de Chimie Industrielle – ; ou en 1946, en réponse aux « amis britanniques » qui avaient remarqué « d'ailleurs fort aimablement » que la relation entre « la science et la technique » ne leur apparaissait pas « très profonde chez nous »... Aux élections suivantes, « quatre représentants de l'industrie » seront élus.

Peut-on considérer que ce sont les manifestations d'un travail de fond, volontaire et persistant ? L'argument de Delépine en 1945, pour un retour à la présidence d'un an et non plus trois comme l'avait instauré Moureu, mérite d'être saisi avec ses nuances : « La présidence d'un an pourrait être assurée de temps à autre par un chef d'industrie : nous sollicitons les ressources industrielles, il n'est que juste de voir ses représentants à l'honneur ; ceux-ci ne refuseraient pas leur concours pour une année, alors qu'il leur est difficile d'accepter pour trois ans. » [3].

Entre la chimie pure et la chimie appliquée, entre le travail dans le laboratoire et dans les officines, entre les applications de la chimie, la chimie industrielle et l'industrie (les industries) chimique, bien des gradations seraient à préciser, qui ne rentrent pas dans le propos de cet article. Les quelques exemples qui suivent montreront qu'à la Société Chimique, toutes les étapes de la gradation ont été représentées, depuis le chimiste pur jusqu'à l'industriel de la grande industrie.

Je ne vois pas vraiment d'exemple de représentant de la chimie pure qui n'ait été au moins théoriquement intéressé aux applications de sa discipline. Les avancées de Fernand Gallais (1908-2002), universitaire et chercheur pur, le créateur de la chimie de coordination à Toulouse, ont donné lieu à de nombreuses applications en chimie fine, catalyse, matériaux et chimie bioorganique.

De nombreux chimistes universitaires ont pris fait et cause pour « la collaboration directe entre la science et l'industrie » et se sont montrés particulièrement actifs pour militer en faveur de « l'union de la science et de l'industrie. » Je citerai Victor Grignard (1871-1935), cet universitaire pur dont les travaux de laboratoire ont sans doute été, de tous les temps, ceux qui ont provoqué le plus de retombées industrielles, et qui tenait à « sauvegarder les droits de l'industrie et la dignité de l'université ». Je citerai Charles Moureu (1863-1927), titulaire de la chaire de chimie organique au Collège de France, porte-parole de la chimie, si fidèle aux réunions bimensuelles de la Société et qui fut particulièrement actif dans la création de la Société de Chimie Industrielle, la Fédération Nationale des Sociétés Chimiques et la Maison de la Chimie. Je citerai aussi le professeur Pierre Jolibois (1884-1954) qui, assurant efficacement ses fonctions de président de l'Administration Séquestre de la BASF après la Seconde Guerre mondiale, favorisa les contacts entre savants et techniciens de l'entreprise et de la Société. En créant le Comité National de la Chimie en 1951, il assurait également le rayonnement de la chimie française.

D'autres universitaires, chercheurs et chaires de la recherche ont tellement contribué à l'industrialisation : Charles Dufraisse (1885-1969), professeur à PC puis de chimie organique au Collège de France, qui a formé de très nombreux chercheurs, et dont la découverte avec Moureu de l'effet anti-oxygène a débouché sur de multiples applications industrielles. Pour lui, la priorité était de former des chimistes, nécessaires à notre industrie, le laboratoire de recherche étant la véritable école pour faire progresser la science et ses applications. Plus près de nous, Jean-Claude Balaceanu (1923-2004) a exercé des activités de recherche et des fonctions académiques : ses recherches en cinétique chimique appliquée, décisives pour le développement et l'industrialisation, ont placé l'IFP au 2^e rang mondial « parmi les bailleurs indépendants de procédés du raffinage et de la pétrochimie. » Ou encore Henri Moureu (1899-1978), chimiste universitaire (Collège de France, CNRS...), qui fut le père de très nombreux travaux de valeur théorique et expérimentale en chimie organique, physique, analytique. Il remplit un certain nombre de missions pour divers organismes, assurant une liaison étroite entre les chercheurs scientifiques et les ingénieurs de l'industrie.

Il faut citer aussi ces scientifiques de laboratoire dont la nature même de la discipline induit que les études théoriques et la recherche appliquée sont intimement liées : Jacques Tréfoüel par exemple (1897-1977) personnifie avec Fourneau ce cas particulier de l'alliance entre la recherche chimique et la pharmacie.



Quelques-uns des chimistes cités dans cet article, de gauche à droite : Charles Dufraisse, Georges Dupond, Aimé Girard, Victor Grignard, Pierre Jolibois, Charles Moureu et Camille Poulenc.

Il existe enfin des cas où est réalisée dans la même personne l'alliance intime, la non-fracture : Aimé Girard (1830-1898) par exemple qui, non manufacturier, a lancé de nombreuses pistes pour les applications de la chimie à l'industrie, excellent dans des recherches en chimie pure aussi bien à l'École polytechnique qu'à l'École Supérieure de Commerce. Il remporta même le prix Jecker (chimie organique) en 1874. Continuateur de l'esprit de Pelouze et ami de Barreswill, il effectuait des travaux de chimie appliquée tout en se consacrant à la chimie industrielle. Girard n'était pas un industriel, mais un chercheur (et un découvreur) en chimie industrielle : des marais salants au papier, au caoutchouc et à la bière, de l'industrie agricole à ses travaux sur la faïence fine, il accomplit le geste premier, essentiel, du chimiste, celui de convertir en gain exceptionnel un déchet encombrant et nocif. Les dangers provoqués par l'enfouissement des animaux morts de maladies contagieuses l'amènèrent à la fabrication des superphosphates.

Plus près de nous, Georges Dupont (1884-1958) est l'exemple idéal de la cohabitation possible et heureuse de l'intérêt théorique, au sens moderne du terme. Son intérêt pour la théorie de la valence devançait même l'intérêt des chimistes français, de la chimie la plus pure qui soit donc..., avec une contribution à l'amélioration de l'industrie résinière. C'est ainsi que ce spécialiste des glycols acétyléniques vrais (qu'il prépare en 1926) rêvait de « *ravitainer largement nos moteurs terrestres et aériens avec des produits uniquement nationaux.* »

Et puis il y a ces nombreux vrais industriels qui ont œuvré pour la Société Chimique, tels Camille Poulenc, Edgar de Laire (président en 1913), un industriel des matières colorantes, des parfums artificiels, des matières plastiques et de la pharmacie (solucamphre), ou Georges Thesmar (1887-1965), ingénieur coloriste, fabricant de mélinite à Saint-Chamas et directeur Général de la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, qui fut président de la Société Chimique en 1947, ou bien encore Léon Velluz (1904-1981) qui, selon l'expression de Chaudron, a représenté l'industrie chimique dans la succession fonctionnelle des présidents de la Société.

Il faut enfin citer Philippe Desmarescaux qui, entré à 25 ans chez Rhône-Poulenc, est devenu président de Rhône-Poulenc-Agrochimie puis directeur général du groupe. Très à la pointe de la découverte (nouveaux fongicides, herbicides et insecticides) et de l'innovation (bio-avenir, chimie-avenir), il a aussi œuvré à la coopération de la recherche fondamentale universitaire avec la recherche Rhône-Poulenc, travaillant efficacement à la reconversion du groupe. Président de notre Société en 1998 à la suite de Marc Julia, il s'est particulièrement intéressé à la question du journal.

Mais il ne faut pas se voiler la face ; ce qu'a souvent demandé la Société Chimique à l'industrie, c'est de l'argent. Ce fut le mobile de la « *croisade* » entreprise par Camille Poulenc qui procura à la Société une subvention de 115 605 francs ; ce qui conduisit à un rigoureux équilibre des dépenses et des recettes pour les comptes de l'exercice 1934, puis à un léger solde des recettes pour l'exercice 1935. En plus d'obtenir de nombreuses subventions (dont une de l'Exposition coloniale en 1932), susciter de nouvelles adhésions, provoquer de nombreux abonnements au *Bulletin* qu'il contribua vigoureusement à améliorer, Poulenc, « *notre avocat auprès de l'industrie* », innova aussi par le

recours à la publicité. Le Syndicat de la grande industrie chimique, suivi de 31 autres syndicats, puis l'industrie chimique pharmaceutique permirent ainsi une très sensible amélioration de la qualité du *Bulletin*. La Société se répendra en protestations de « *profonde gratitude* » envers nos « *généreux donateurs.* »

L'aide fournie par l'industrie se révélera d'ailleurs à double tranchant : si dans les années 1830, l'exemple donné par l'industrie de subventionner fortement la Société fut suivi par les organismes officiels, l'augmentation des recettes apportées par la publicité (ainsi d'ailleurs que la conjoncture) provoqua ensuite le mouvement inverse, avec une diminution des subventions du gouvernement. Dans les années 1950, il deviendra de plus en plus difficile d'obtenir la publicité des grandes sociétés industrielles, celles-ci ayant désormais des services ou des agents de publicité qu'il est difficile d'intéresser à la Société Chimique de France ! [4].

Les industriels marquaient pourtant de la considération à la Société, lui prodiguant un certain nombre d'attentions et de délicatesses. Par exemple en 1934, l'Union des Industries Chimiques, dont le lien était Thesmar, décida spontanément de faire une rente annuelle de 2 500 francs par société importante (soit au moins 12 500 francs) pendant dix ans à Madame Pied qui venait de perdre son époux, rédacteur en chef du *Bulletin* (à la suite de cela, la Société Chimique lancera une souscription).

Les industriels sont peut-être les premiers, au moins à certaines époques, à avoir eu conscience des répercussions qu'une recherche de chimie pure de valeur peut avoir sur l'évolution de l'industrie. C'est ainsi qu'en 1936, le Comité des industries chimiques créa « *pour encourager les recherches en chimie pure* », un prix annuel de 20 000 francs. La Société rendra hommage à ce « *geste noble* », dont les répercussions dans l'avenir de la chimie française « *peuvent être escomptés avec certitude.* »

Nous resterons sur cette impression bizarre que produit la lecture d'une histoire un peu éloignée, il faut le reconnaître, où dans le cadre de la Société, les chimistes aspirent éternellement à un rapprochement avec les industriels, si éloignés par leurs préoccupations, leurs intérêts et leurs modes de vie. Contradiction flagrante entre le discours tenu et la réalité des choses : la conscience d'une supériorité qui tient à l'être même de la chimie pure et la condescendance accordée à tout ce qui relève des « applications » ? Fascination, qui comme toute fascination porte son pesant d'ambiguïté ? La relation est pour le moins curieuse et les mots ne sont pas innocents pour décrire ce rapport de donateur puissant et généreux qui assure le salut, au donataire reconnaissant qui exprime sa profonde gratitude. Poulenc, en prenant son « *bâton de pèlerin* », n'a-t-il pas entrepris et mené à bien une « *croisade* » ? On pourra consulter la commission des finances de 1936.

En contrepartie de cet appui financier important, particulièrement dans les années difficiles (1933 par exemple), qu'offre la Société ? Elle bénéficie déjà, entre autres, des efforts considérables que faisait Camille Poulenc pour son administration, malgré son « *rôle industriel écrasant* » ? Certes, « *la publicité sera toujours intéressante pour l'industrie* » dit-on (sournoisement ?) et les « *sommes demandées sont peu importantes* » (au regard sans doute de ce que brasse, on le suppose, l'industrie).

En augmentant sensiblement la documentation chimique (la situation était grave et urgente), le journal met au service des chimistes des « *mises au point de questions*

scientifiques à l'ordre du jour.» La seule lecture de ces extraits ne peut que profiter largement aux acteurs de l'industrie chimique : ce n'est pas par hasard si l'un de ses plus augustes représentants, Camille Poulenc justement, « a forgé l'outil si précieux de la documentation intégrale dans notre pays. » Notons néanmoins que ces subventions devaient servir à augmenter considérablement le nombre des extraits de chimie pure, qui passera de 7 000 à 12 000.

La Société est et reste à travers les âges, une société essentiellement de chimie pure. Même Pierre Jolibois, qui a tellement œuvré pour le rapprochement, laissait passer que « pas une manifestation de chimie pure n'a eu lieu, en France, sans qu'elle y ait été étroitement liée. » Dans une lettre adressée en mars 1935 aux chefs de l'industrie chimique pour les inviter à se faire inscrire à la Société, il avoue franchement que c'est de « l'intérêt de la société » que s'y inscrivent ces patrons, « ainsi que vos ingénieurs. » Intérêt qui réside aussi dans le fait qu'ils « apporteront l'esprit réaliste qu'on rencontre si souvent parmi ceux qui produisent en vue d'un débouché pratique »... cet aspect n'a pas été si souvent signalé ! Il insistait aussi sur les « théories et les techniques nouvelles » de la science pure qui sont aujourd'hui un « aliment » dans lequel les chefs de l'industrie trouveront des « applications aux questions qui vous intéressent. »

Mais il insistait surtout sur la fécondité des contacts humains : aux séances du vendredi, les ingénieurs seront en rapport avec les savants des laboratoires scientifiques, « liaison de laquelle la science et l'industrie ne peuvent tirer que des profits. » La Société est un lieu de rencontre qui multiplie les occasions pour que les personnes, chimistes venant de l'industrie et de l'université, se connaissent, aient des contacts, prennent conscience des mobiles et des questions qui animent les uns et les autres : c'est un lieu d'échange.

Mais il est un autre service que tient à accomplir la Société. Après la Seconde Guerre mondiale, et sous l'impulsion première de Georges Dupont, la Société Chimique se donne une mission de formation des cadres. L'industrie ne doit plus se contenter d'exploiter des brevets étrangers, mais doit former des cadres de haute valeur.

La Société Chimique s'engage alors d'une façon très active, en particulier sous la houlette de Charles Dufraisse (président en 1949-50), qui est convaincu que l'on a de bons élèves mais que la pénurie est alarmante pour ce qui concerne les chimistes qualifiés. Un comité de travail est créé au sein de la Commission de l'Enseignement de la Société, présidée par Dufraisse, qui recueille l'avis de 107 personnes et réunit les informations afin de donner un avis sur la formation des aides-chimistes et chimistes [5], cheville ouvrière de l'industrie dont la profession doit être considérée comme une carrière à part entière. Il ne saurait être question de reconnaître comme chimistes (ou aides-chimistes) des élèves ayant été recalés à leur diplôme d'ingénieur-chimiste, car mieux vaut un bon aide-chimiste qu'un ingénieur peu capable.

Certes l'objectif est de défendre ce diplôme d'ingénieur-chimiste qui doit rester du ressort de l'enseignement

supérieur [6]. Mais face à la pénurie, il importe d'attirer à la chimie toutes les capacités et les vocations. La chimie étant affirmée en préambule comme science expérimentale, et ses progrès tenant avant tout à l'habileté manuelle de ceux qui la pratiquent, « l'homme habile de ses mains et entraîné à la pratique rendra de grands services, quelles que soient son origine et sa culture. » Il est ajouté : « c'est surtout de ce recrutement-là que l'on a besoin, dans l'industrie et les laboratoires. »

L'objectif était donc aussi de « réhabiliter l'expérimentation. » L'enseignement oral, sur lequel pèse « un risque particulier d'hypertrophie » étant plus facile, moins onéreux, moins compliqué à organiser que l'enseignement pratique, il présente un danger « insidieux ». Il faut donc réhabiliter le goût de la belle manipulation, la noblesse de l'expérience bien conçue et rigoureusement exécutée, la haute valeur intellectuelle de la virtuosité expérimentale. Il faut donc pour les laboratoires et l'industrie que l'enseignement technique forme des aides entraînés aux opérations de la chimie, et non des charges, des entraves dans la compétition avec nos rivaux étrangers.

Aujourd'hui, où le président de la Société Chimique de France est un représentant de l'industrie, où le président de la Société de Chimie Industrielle est notre ancien président, les choses se présentent de sorte que la « mixité » devrait être réalisée, et particulièrement pour ce qui concerne l'accueil des individus, un des rôles essentiels de notre association. La Société Chimique de France, de plus en plus impliquée dans les organismes de réflexion mais aussi de décision, comprend désormais une division de chimie industrielle, qui a « démarré de façon parfaite » et qui doit en particulier réhabiliter l'enseignement de la chimie industrielle ; elle comprend aussi un groupe de biotechnologie, prenant ainsi en compte l'évolution des techniques.

Notes et références

- * *Itinéraire de chimistes. 1857-2007 : 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC, SFC/EDP Sciences, 2008.* Les illustrations de l'article sont issues de cet ouvrage.
- [1] Liebig J., Der Zustand der Chemie in Preussen, *Annalen der Chemie und der Pharmacie*, **1840**, *34*, p. 97-136. Ce pamphlet, qui a fait sensation, a été réédité en opuscule séparé par Vieweg et traduit, notamment en norvégien (Christiana, 1840).
- [2] Lettre de Reynoso à Charles Gerhardt, 7 juillet 1857.
- [3] Séance du Conseil du 12 juin 1945.
- [4] Réunion du Conseil du 6 mars 1951.
- [5] Version adoptée le 8 février 1951.
- [6] Lettre du professeur Prettre.



Marika Blondel-Mégrelis*

est ingénieur (ESCIL), ingénieur-docteur (physique), docteur en philosophie et historienne de la chimie. Elle a cessé ses activités dans le cadre de l'IHPST (CNRS/Paris 1).

* Courriel : marika.blondel@club-internet.fr

depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels

...



la gratuité de
vos ouvrages



un studio de
design intégré



maquette, mise en page,
fabrication, impression,
édition, routage...



e dif
les éditions d'île de france

e dif
les éditions d'île de france

102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

Les prix Pierre Potier 2009

Le 24 juin, en présence de Christian Estrosi, ministre de l'Industrie tout récemment nommé, Armand Lattes, président honoraire de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, Bernard Chambon, président de l'Union des Industries Chimiques, s'est tenue au Ministère de l'Industrie la cérémonie de remise des 4^e prix Pierre Potier.

Créé en 2006, en partenariat avec la FFC et l'UIC, en mémoire de ce chimiste qui a tant œuvré pour « la science au service de l'Homme et du progrès », ce prix récompense des produits ou des procédés chimiques innovants qui contribuent au respect de l'environnement et de la santé. Depuis sa création, 115 dossiers ont été examinés, qui montrent bien la vitalité de l'industrie chimique française et de ses innovations en faveur du développement durable.

Cette année, parmi les 29 candidats, quatre innovations ont été récompensées :

- **Trophée à Dacral**, leader européen en revêtements anti-corrosion (5-7 μm) à base de zinc lamellaire pour pièces métalliques, principalement utilisées dans l'industrie automobile (disques de frein...), pour ses **nouveaux composés à base d'eau** (90 %), dont le liant de structure hybride (organo-minéral) est élaboré par un procédé innovant issu de la chimie douce (sol-gel). Avec de très faibles quantités de COV (3-5 %) et une nette réduction du volume de CO/CO₂, cette innovation vise à augmenter la durabilité des revêtements et la réduction de leurs impacts sur l'environnement.

- **Trophée à Rhodia** pour Rhodiasolv® IRIS, un **solvant plus écologique** et plus sûr. Biodégradable, non toxique, non inflammable et faiblement volatil, ce solvant qui a demandé quatre années de recherche est l'une des dernières innovations des laboratoires R & D du groupe. Par ailleurs, Rhodia a conçu un procédé de fabrication original qui permet d'utiliser un sous-produit de sa chaîne polyamide jusqu'alors détruit. Ce solvant respectueux de l'environnement, de la sécurité et de la santé des utilisateurs est utilisé dans de nombreuses applications (décapage des peintures, nettoyage de graffitis ou de résines, dégraissage industriel...).

- **Médaille à Roquette Frères** pour Polysorb® ID 37, un **plastifiant performant issu de produits naturels**, garanti **sans phtalates**. Composé de diverses substances chimiques (diesters d'isosorbide), à partir d'acides gras d'origine végétale et d'isosorbide obtenu par déshydratation d'un dérivé d'un sucre (le sorbitol), ce plastifiant est totalement issu de produits naturels renouvelables, biodégradable et non toxique. Il constitue grâce à ces propriétés plastifiantes une alternative aux phtalates utilisés classiquement pour la fabrication de PVC flexibles (polychlorures de vinyl).

- **Médaille à Pierre Fabre Médicament** pour Formulplex®, un **procédé plus économe en eau et en énergie** pour la réalisation de médicaments. Alors que la réaction de complexation classique (association du principe actif avec une molécule permettant sa solubilité) implique l'utilisation de grandes quantités d'eau, ce nouveau procédé consiste à utiliser comme solvant de réaction un mélange d'eau en très faible quantité et de CO₂ sous pression (état supercritique). La solubilité et l'absorption du médicament étant alors plus importantes, on obtient le même effet thérapeutique avec une dose moindre, ce qui entraîne moins d'effets secondaires pour le patient et moins de rejets dans la nature.

Comme l'a souligné Armand Lattes, les prix Potier sont comparables au « Green Chemistry Challenge Award » américain, créé dans le même esprit il y a dix ans. Recevoir un prix Potier est un gage de sérieux et il était intéressant de connaître, à travers deux exemples de sociétés primées présentes à cette cérémonie, ce que le prix leur avait apporté.

Récompensée en 2007 pour un traitement de revalorisation électrolytique du zinc, la start-up Trez, créée en 2001, est passée au stade industriel avec une augmentation de son capital et 5 millions d'euros d'investissements. Et ce n'est pas un incendie au mois de février dans son usine de valorisation de déchets démarrée en novembre dernier qui « freinera sa réussite » comme l'a affirmé son représentant. Quant à Derivery, primée en 2008 pour ses peintures écologiques « Natura », son chiffre d'affaires sur ces produits a été multiplié par 15, permettant le rachat d'une usine.

Ce prix, qui est un bon exemple de collaboration entre l'industrie, les chercheurs et les pouvoirs publics, est « en passe de devenir le prix de l'originalité », notait Yves Chauvin. Il est devenu un vrai label de reconnaissance pour ceux qui font la « chimie de demain » et dont les procédés ou les applications innovantes ont été récompensés.

Roselyne Messal

- Le trophée, en plastique biodégradable, contient un peu de « monnaie du pape », la première plante sur laquelle Pierre Potier a travaillé.



À côté d'Armand Lattes, Christian Estrosi remet le trophée Pierre Potier à Alain Chesneau (directeur R & D, Dacral).



Rhodiasolv® IRIS, le nouveau solvant de Rhodia pour effacer les graffitis.

Distinctions

Médailles d'argent 2009 du CNRS

- **Bruno Berge**, Varioptic, pour ses travaux sur l'électromouillage qui ont conduit à la création d'une entreprise devenue leader mondial des lentilles liquides à focale variable.
- **Sylvie Derenne**, ENSCP, pour ses recherches menées dans le domaine de l'analyse de la matière organique insoluble dans les environnements naturels, et plus particulièrement les récentes découvertes sur la datation de l'origine de la vie grâce à une méthode originale d'étude des sédiments.
- **Jieping Zhu**, ICSN, pour les résultats qu'il a obtenus dans le domaine de la synthèse multi-étapes de molécules naturelles à fort potentiel biologique.

Prix Galien Recherche 2009



© CNRS Photothèque/H. Raguet.

C'est à la France que revient l'initiative d'avoir créé il y a près de quarante ans un prix de la recherche pharmaceutique dont la notoriété et le rayonnement en ont fait la plus grande distinction mondiale en cette matière : le prix Galien. Ce prix récompense chaque année des innovations thérapeutiques récentes mises à la disposition du public ainsi que des travaux de recherche pharmaceutique effectués en France. La notoriété des membres du jury, leur rigueur scientifique, leur indépendance, ont permis d'affirmer auprès de l'industrie pharmaceutique et des pouvoirs publics le caractère institutionnel de ce prix.

Cette année, le prix a été attribué à **Patrick Couvreur**, directeur de l'unité « Physico-chimie, pharmacotechnie et biopharmacie » (CNRS/Université Paris-Sud, Châtenay-Malabry), figure emblématique des nanotechnologies médicales, en récompense de ses travaux sur la squalénisation, une technologie de rupture qui constitue une véritable avancée dans la vectorisation des médicaments*. Biopharmacien, il a été le premier avec son équipe à

introduire le concept de vecteur nanoparticulaire biodégradable pour l'administration de molécules pharmacologiquement actives. Ses recherches ont débouché sur la mise au point d'un médicament anticancéreux actuellement testé en clinique (phase II/III) et la création d'une start-up, entrée en bourse en 2005, la société Bioalliance. Son invention la plus récente porte sur la squalénisation. Le squalène est un lipide naturel, précurseur dans la biosynthèse du cholestérol, très répandu dans la peau humaine. P. Couvreur et son équipe ont eu l'idée de tirer partie de la dynamique moléculaire très flexible et compacte du squalène pour obtenir des nanoparticules et de le coupler à des analogues nucléosidiques à activité anticancéreuse ou antivirale. La « squalénisation » a conduit à des molécules beaucoup plus actives qui s'auto-assemblent spontanément sous forme de nanoparticules en milieu aqueux, permettant une administration par voie intraveineuse. L'élargissement de cette technique à des macromolécules nucléosidiques est en cours de recherche et pourrait avoir des applications exceptionnelles en thérapie génique. La squalénisation constitue donc une véritable innovation thérapeutique permettant de faire des nanoparticules avec le médicament lui-même. Elle a conduit à la création d'une nouvelle entreprise, la société Medsqual, qui développe les nanomédicaments issus de cette nouvelle technologie.

• www.prixgalien.com

* En 2003, il a co-publié un article intitulé « Nanotechnologies et nouveaux médicaments » dans le numéro spécial La chimie dans les sciences médicales (Andrieux K., Desmaële D., D'Angelo J., Couvreur P., 2003, 269-270, p. 135) que vous pouvez télécharger librement sur www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=726.

Prix Descartes-Huygens 2009



Pierre Braunstein, directeur de recherche au CNRS et membre de l'Académie des sciences, a reçu le prix Descartes-Huygens décerné par la Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences. Acteur de premier plan depuis plus de trente ans dans le domaine de la chimie inorganique et organométallique, il a notamment été le premier à synthétiser des clusters polymétalliques, petites particules métalliques dont le cœur est entouré de ligands organiques.

• Pour en savoir plus : <http://www.cnrs.fr/inc/communication/distinctions.htm>

9^e édition du prix Chéreau-Lavet

Appel à candidatures

Co-organisé par le CNISF (Conseil national des ingénieurs et scientifiques de France) et l'Association Marius Lavet, ce prix récompense chaque année un inventeur français dont l'innovation appliquée à l'industrie constitue une rupture technologique et commerciale reconnue et qui contribue à l'essor d'un progrès au service de l'Homme.

**Clôture des inscriptions :
15 octobre 2009.**

• www.lavet.org

Recherche et développement

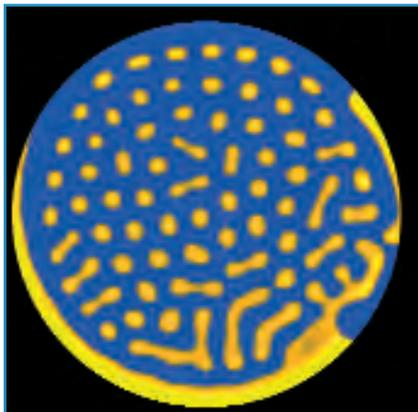
Un Institut de chimie séparative pour les réacteurs nucléaires de 4^e génération

Bernard Bigot, administrateur général du CEA, et Valérie Péresse, ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, ont inauguré le 11 juin à Marcoule l'Institut de Chimie séparative qui rassemble des compétences du CEA, du CNRS, de l'Université Montpellier 2 et de l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier. Destiné à étudier les phénomènes liés à la chimie des combustibles nucléaires, des recherches y seront menées afin de proposer des solutions techniques innovantes pour les réacteurs dits de « 4^e génération » : économies des ressources, optimisation des déchets et des rejets, séparation et recyclage des matières, avec pour objectif de produire 50 à 100 fois plus d'électricité avec la même quantité d'uranium que dans les réacteurs actuels.

Une centaine de chercheurs travailleront sur le site d'ici 2010-2011.

Faire apparaître des zébrures et d'autres formes dans une solution

La compréhension de la formation spontanée de structures organisées dans des systèmes chimiques revêt une importance particulière car ces réactions sont des modèles simplifiés de certaines étapes de la morphogenèse des êtres vivants. Après avoir réalisé expérimentalement, pour la première fois dans un système chimique, ce phénomène prédit par Turing en 1952, l'équipe « Systèmes et dynamique non linéaire » du Centre de recherche Paul Pascal (CRPP) (CNRS/Université



Motif stationnaire observé dans un système chimique. © Patrick De Kepper.

de Bordeaux) vient de proposer une méthode systématique permettant de faire apparaître des taches et des zébrures au sein de solutions réactionnelles.

Quarante ans après la publication de la théorie de Turing, cette équipe avait déjà fourni la première preuve expérimentale de la validité de cette théorie en observant la formation de telles structures dans des réacteurs constitués d'hydrogels. Ces matériaux, similaires à nos gelées alimentaires, permettent, par un apport permanent de réactifs à partir de leur surface, de maintenir en leur sein des processus réactionnels sans interférer avec la diffusion naturelle des espèces réactives à l'intérieur.

Il aura fallu 18 ans de travaux supplémentaires pour que J. Horváth et P. De Kepper du CRPP, en collaboration avec I. Szalai de l'Université L. Eötvös de Budapest (Hongrie), proposent une méthode systématique efficace, applicable à une vaste classe de réactions, permettant de faire apparaître des structures de Turing dans de nouveaux systèmes. En appliquant cette méthode, ils ont généré des structures stationnaires dans un système chimique différent et où tous les éléments physico-chimiques à l'origine du phénomène sont parfaitement compris et maîtrisés. La compréhension de la formation spontanée de ces structures organisées dans des systèmes chimiques revêt une importance particulière car ces réactions sont des modèles simplifiés de certains aspects de la morphogénèse des êtres vivants comme le développement dentaire ou celui de motifs pigmentés de la peau de certains poissons. Ce résultat ouvre la voie vers la mise en évidence de ces structures spatiales dans des réactions biochimiques telles que la glycolyse, moteur énergétique à la base du fonctionnement des cellules vivantes.

Ces travaux ont fait l'objet d'un article paru dans *Science* le 8 mai dernier*.

• Pour en savoir plus : www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/de_kepper.htm

* Horváth J., Szalai I., De Kepper P., An experimental design method leading to chemical Turing patterns, *Science*, 8 mai 2009.

Des nano-aimants multi-fonctions

Les nano-aimants moléculaires (ou molécule-aimants) sont des complexes de la chimie de coordination qui présentent une bistabilité (effet mémoire), c'est-à-dire qu'ils changent de propriétés magnétiques sous l'effet d'une perturbation extérieure (passage d'un état magnétique à un autre : état on/off). À l'heure actuelle, cette bistabilité a été mise en évidence à l'échelle des cristaux moléculaires contenant un très grand nombre de molécules. Une fois les molécules isolées les unes des autres, elles peuvent perdre cette propriété. Un des défis dans ce domaine était donc de conserver cet effet mémoire à l'échelle de molécules individuelles isolées, dans le but de réaliser des dispositifs modèles pour le stockage de l'information binaire (on/off) à l'échelle de la molécule unique.

Pour la première fois, une équipe de l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (CNRS/Université Paris 11), en collaboration avec l'Institut Lavoisier de Versailles (CNRS/Université de Versailles Saint-Quentin), le Laboratoire de chimie physique (CNRS/Université Paris 11), le Laboratoire d'électronique moléculaire (CEA-Saclay) et l'Institut Néel-Grenoble (CNRS/Université Joseph Fourier), a réussi à assembler une molécule aimant, le Fe₆-polyoxométallate, sur un nanotube de carbone, sans qu'elle soit chimiquement modifiée comme le montre l'étude électrochimique.

Ces nouveaux objets intéressent à la fois les physiciens car ils permettent de



Molécule aimant (à droite) assemblée à un nanotube de carbone (à gauche). © Talal Mallah.

stocker dans chaque molécule de très petite taille (~ 2 nm) une information binaire, mais aussi les chimistes, car ce système permet d'observer une accélération exceptionnelle du transfert électronique entre les électrodes et les polyoxométallates — composés principalement de métaux (molybdène et tungstène) et d'oxygène — qui laisse présager de nouvelles propriétés catalytiques.

Ces résultats ont fait l'objet d'un article dans *Angewandte Chemie**.

• Pour en savoir plus : www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/mallah2.htm

* Giusti A., Charron G., Mazerat S., Compain J.D., Mialane P., Dolbecq A., Rivière E., Wernsdorfer W., Biboum R.N., Keita B., Nadjó L., Filoramo A., Bourgoin J.-P., Mallah T., Magnetic bistability of individual single-molecule magnets grafted on SWNTs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.200901806, 2 juin 2009.

Industrie

Les élastomères auto-cicatrisants d'Arkema entrent en phase industrielle

En février 2008, Arkema annonçait la mise au point, en collaboration avec l'équipe de Ludwik Leibler (Laboratoire Matière molle et chimie — CNRS/ESPCI), d'un caoutchouc révolutionnaire auto-cicatrisant, basé sur le concept de la chimie supramoléculaire. Le groupe s'apprête aujourd'hui à produire à l'échelle industrielle les premiers matériaux haute performance





L'unité pilote de Feuchy (Pas-de-Calais) dispose d'une capacité de production annuelle de près de 100 tonnes.

issus de cette chimie : une gamme complète de matériaux et additifs supramoléculaires commercialisée sous la marque Reverlink™.

Ces matériaux supramoléculaires, produits à partir d'oligomères d'acides gras issus d'huiles végétales qui constituent au minimum 60 % de leur composition, s'inscrivent dans la stratégie du groupe visant à accroître l'utilisation de matières premières renouvelables. Ils présentent la particularité de comporter des liaisons dites « réversibles » (non permanentes), ce qui leur confère des propriétés en rupture complète particulières, notamment la faculté d'auto-cicatrisation. En effet, une fissure ou une cassure peut être réparée par simple contact sous une légère pression des deux surfaces de fracture, en récupérant en grande partie la résistance initiale et sans qu'il soit nécessaire de coller ou chauffer.

La technologie des élastomères auto-cicatrisants représente une voie de progrès chaque fois qu'une pièce en élastomère est susceptible de subir des dommages sous forme de microfissurations ou d'empreintes profondes. De multiples applications ont été explorées afin de répondre à l'intérêt manifesté par de nombreux secteurs industriels : bandes transporteuses, joints d'étanchéité, protections antichocs, isolations et couches d'amortissement, gants professionnels, revêtements anticorrosion des métaux, additifs pour formulations (adhésifs, bitumes, liants organiques, peintures, vernis, pâtes et mastics). À ce jour, plus de trente accords de confidentialité ont déjà été signés entre Arkema et des partenaires industriels.

• www.reverlink.fr

Saint-Gobain récompense trois start-up

Dans le cadre du Salon européen de la recherche et de l'innovation en juin dernier, Saint-Gobain a organisé la 2^e édition de son concours dédié à l'innovation pour l'habitat, l'énergie et l'environnement. Trois start-up ont été récompensées en 2009 : prix Habitat à M-Therm pour son film mural chauffant ; prix

Énergie à TVP Solar pour ses capteurs pour climatisation solaire ; prix Environnement à Shark Solutions pour sa technologie de recyclage de vitrage laminé.

Les start-up lauréates ont reçu chacune un prix de 15 000 € et travailleront avec l'équipe de NOVA External Venturing, la cellule de Saint-Gobain dédiée à la création de partenariats stratégiques (technologique et/ou commercial) entre le groupe et des start-up. Malgré le contexte de crise mondiale, Saint-Gobain, leader mondial de l'habitat, continue à investir dans des projets de R & D destinés à préparer des matériaux de l'habitat du futur, économes en énergie.

• Pour en savoir plus : www.saint-gobain.com

2009 : une année difficile pour l'industrie chimique française

Au premier trimestre 2009, la production a reculé de 9,5 % par rapport au dernier trimestre 2008 et de 16,5 % par rapport au premier trimestre 2008. Cette nouvelle baisse a touché quasiment tous les secteurs à l'exception des produits phytopharmaceutiques qui restent sur une tendance positive.

Évolution annuelle, en volume, en %	2008	2009	2010
Chimie minérale	- 9,7	- 17,4	- 1,5
Chimie organique	- 5,5	- 15	1,9
Spécialités chimiques	0,3	- 9,9	2,3
Savons, parfums et produits d'entretien	1,4	1	2,5
Industrie chimique France	- 2,9	- 7,5	2
Industrie chimique Europe (UE 27)	- 4,3	- 11,2	5,1

Perspectives de l'industrie chimique en France et en Europe.

Les autres spécialités chimiques ou les savons et parfums, qui avaient mieux résisté en 2008, n'ont pas échappé au mouvement récessif. La chute de l'activité reste toutefois plus marquée pour la chimie de base, en amont de l'ensemble des autres secteurs économiques, et notamment pour les produits utilisés dans les secteurs de l'automobile et de la construction.

Néanmoins, quelques signes de stabilisation (production, exportations), certes à des niveaux bas, sont apparus en fin du premier trimestre. Le mouvement de déstockage tant dans la chimie que chez ses clients pourrait prendre fin progressivement d'ici fin juin et la production pourrait alors légèrement remonter. Mais le manque de visibilité reste important et la demande finale faible. L'Union des Industries Chimiques (UIC) maintient donc sa prévision d'un recul de la production en volume de l'ordre de 7,5 % sur l'ensemble de l'année 2009 par rapport à 2008.

Dans ce contexte, l'UIC reste très mobilisée et compte sur les mesures qu'elle a présentées en mars dernier pour que l'industrie chimique sorte renforcée de la crise actuelle*. La mise en place de ces réformes nécessaires à la compétitivité du secteur permettrait à l'industrie chimique d'être en mesure de relever les défis du changement climatique et de poursuivre son engagement en faveur du développement durable.

Au niveau européen, en dépit d'une relative amélioration sur certains marchés depuis avril, l'activité restera à un niveau bas pour 2009. En moyenne annuelle, le Conseil européen de l'industrie chimique (Cefic) prévoit un recul de la production de 11,2 % en volume par rapport à 2008 et n'anticipe une amélioration progressive de la situation qu'en 2010.

• Source : Communiqué de l'UIC du 11 juin 2009.

* voir l'article de Jean Pelin et Catherine Herrero paru dans le numéro de juin (p. 49), téléchargeable librement sur : www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=2168.

Livres



Architectures de la matière molle Des films de savons aux membranes biologiques

J. Charvolin
202 p., 30 €
Belin, 2008

L'auteur nous invite à partager sa fascination pour de bien étranges constructions, celles que forment les matières « lipoïdes ». Au départ pourtant, rien que de très banal : un morceau de savon, un peu de cervelle desséchée et de l'eau. Mais cette vile matière est vite oubliée. En choisissant comme guides un poète, Francis Ponge, s'émerveillant de la « *confusion spontanée du savon dans les eaux tranquilles* », et un professeur à la Salpêtrière, Jean Nageotte, observant la croissance d'« *une végétation rapide d'innombrables figures tassées* » à partir d'extraits de cerveau, Jean Charvolin place son livre entre imaginaire et science. Il privilégie le rêve suscité par l'insolite et la luxuriance de l'observation macroscopique avant d'accepter de nous en révéler, comme à regret, l'origine physico-chimique et moléculaire.

Il commence par nous présenter, en hors d'œuvre, les diagrammes de phase des savons et autres « lipoïdes » et, brièvement, les structures de base, lamellaires, hexagonales, cubiques. Puis il introduit le caractère amphiphile des molécules concernées, qui possèdent une tête soluble dans l'eau et une chaîne alkyle hydrophobe. Mais le cœur de l'ouvrage est ailleurs : il s'agit de nous montrer que la raison d'être de ces molécules, leur « bonheur », est de s'auto-assembler en mono- ou bicouches fluides, en films – le mot est lâché – capables de former des interfaces aux propriétés remarquables. Pour un physicien comme J. Charvolin, le film a des propriétés quasiment magiques. On peut oublier sa composition chimique et le décrire comme une surface, « *objet immatériel infiniment mince* », comme un rêve Euclidien. La surface permet des jeux géométriques et topologiques infinis. Elle se courbe et

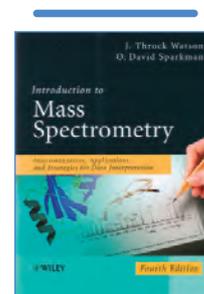
se replie en figures diverses, sphères, tores ou tubes qui, à leur tour, s'organisent en réseaux... Le concept de surface permet, en retour, le calcul des tensions, de l'énergie, des fluctuations thermiques et des interactions des films. Ces bases étant posées, J. Charvolin peut en arriver à ce qui fut à la fois une préoccupation majeure de sa vie scientifique : les architectures de la matière molle, et un titre de gloire : avoir montré que toutes ces architectures dérivent de l'empilement de films fluides et de leurs frustrations. Cette partie est l'occasion de montrer comment un passage dans l'hyperespace est une élégante façon de relaxer ces frustrations, ou d'analyser les liens entre surfaces minimales et structures cubiques. Quelques curiosités, observées dans les mélanges ternaires par exemple, imposent cependant de quitter la géométrie pour revenir au réel des molécules. Viennent ensuite les objets dispersés, vésicules aux formes et topologies diverses, objets emboîtés ou façonnés par le froid, jusqu'aux micelles, enfin. Les deux derniers chapitres sont consacrés aux applications au sens large. L'un commente comment le vivant a su utiliser les films pour en faire des membranes cellulaires fonctionnelles. L'autre nous rappelle que, si les savons et autres lipoïdes ont toujours eu tant d'importance, c'est que, depuis l'huile d'olive de l'Antiquité jusqu'au pétrole de nos sociétés modernes, savoir gérer la non-miscibilité de l'eau et de l'huile peut être bien utile, qu'il s'agisse de cuisine, de mécanique ou d'extraction. L'épilogue se termine en s'amusant, par des bulles !

On l'aura compris, plutôt que de matière, plus ou moins fluide, plus ou moins désordonnée, ce sont d'objets abstraits dont il est ici question, ceux créés par J. Charvolin pour, dans la grande tradition de la physique française de la matière molle, rendre compte de phénomènes sans s'arrêter aux molécules. Pour cet ouvrage, l'auteur s'est livré à un exercice original de vulgarisation : passer, dans un raccourci magistral, de la poésie au résultat scientifique. On voit bien les limites de ce choix. C'est faire l'impasse sur les précurseurs, physiciens, chimistes et biologistes, dont le travail a conduit à la compréhension de ces systèmes. Poésie, analogies, ou même observations macroscopiques sont inopérantes pour appréhender le réel microscopique sous-jacent. Pour qui veut comprendre, il faut revenir à un moment ou à un autre à l'aridité des techniques expérimentales, à la rigueur des concepts, au raisonnement logique.

Mais pour qui préfère le plaisir... place à la beauté des formes.

Ce livre constitue, pour un large public, une bonne introduction à la richesse et la complexité des architectures de la matière molle. Il est divisé en six chapitres, à l'iconographie abondante, qui sont parsemés, quand l'auteur le juge utile, de « compléments » divers : sur les techniques expérimentales, les concepts sous-jacents, les mathématiques nécessaires, parmi lesquels le lecteur peut choisir à sa guise ; chaque chapitre est suivi d'une courte série de références et commentaires. Les physiciens y trouveront, en outre, largement matière à approfondissement. Les chimistes et biologistes devront, pour leur part, élargir leurs connaissances par d'autres ouvrages.

Annette Tardieu



Introduction to mass spectrometry (4^e ed.)

**Instrumentation, applications
and strategies for data interpretation**
J.T. Watson, O.D. Sparkman
836 p., 92,90 €
Wiley, 2007

Vouloir résumer toute la spectrométrie de masse en un seul ouvrage, même à des fins d'initiation, est aujourd'hui un formidable défi, tant la technique touche de multiples domaines en chimie, biochimie, physique, pharmacie... Cet ouvrage le relève admirablement, étant rédigé par deux acteurs chevronnés. J. Throck Watson était déjà actif en GC-MS au milieu des années 60 et la première édition de son ouvrage en 1976 était déjà considérée en son temps comme un texte de référence pour les étudiants et les chercheurs. Pour cette 4^e édition, il s'est adjoint David Sparkman, autre excellent pédagogue des questions de spectrométrie de masse et également auteur de nombreux textes et chroniques dans plusieurs revues.

Cette édition n'a plus beaucoup de traits en commun avec la première qui comptait 379 pages, hormis son titre. Cet ouvrage en impose dès sa prise en main : 836 pages, en un format plus gros d'environ 10 % que la plupart des

ouvrages habituels, pour un poids de 2 kg. Il dépasse des autres ouvrages d'un rayon de bibliothèque, et on ne le transporte pas facilement pour le lire dans le train ! L'autre surprise est la taille inhabituellement grande des caractères du texte, là aussi 10 % plus larges que d'habitude. Les figures et les reproductions de photographies sont nombreuses et également très lisibles. On ne peut s'empêcher de rapprocher ces choix éditoriaux de l'image de couverture où figurent une paire de lunettes posée sur un spectre de masse dessiné et un crayon au bout de la main d'un opérateur invisible, autant de messages subliminaux pour indiquer que l'ouvrage est facile à lire et s'adresse à des débutants. Passé ces détails de forme, l'examen du contenu se révèle impressionnant par la diversité des questions traitées, tant les aspects instrumentaux, avec la description minutieuse des différents éléments réunis dans un appareillage moderne, que l'interprétation des résultats selon les différents modes d'ionisation classiques, ionisation électronique et ionisation chimique, mais aussi les plus récentes telles l'electrospray ou le MALDI. Le livre est subdivisé en 12 chapitres, chacun clairement structuré en sous-chapitres sur trois niveaux et terminé par une bibliographie combinant des références anciennes, mais toujours valables, et celles d'articles très récents. Le nombre total de références citées dans le livre dépasse 3 000. Il serait trop long et sans doute fastidieux de passer en revue les différents chapitres d'un ouvrage que l'auteur de ces lignes a beaucoup apprécié.

Un débutant en spectrométrie de masse y trouvera les raisons et les explications des choix techniques retenus par les constructeurs de spectrométrie de masse, concernant la production et la mesure du vide, les différents analyseurs, y compris les plus récents tels l'Orbitrap, les méthodes de couplages aux différentes méthodes séparatives, les principales applications en biochimie, entre autres pour l'analyse des protéines ou des sucres. Même ceux déjà expérimentés en spectrométrie de masse trouveront certainement des sujets d'intérêt. Pratiquement tous les appareils actuels sont livrés d'office avec les programmes de recherche dans la bibliothèque NIST, accompagnés d'outils d'interprétation, tels MS Search, et d'un programme de déconvolution de pics chromatographiques insuffisamment séparés, AMDIS32 ; mais la documentation sur ces outils est rare ou difficile à appréhender. Le mérite

revient certainement à D. Sparkman, qui a œuvré avec les personnels du NIST pour l'élaboration de ces programmes, d'avoir introduit dans le livre plusieurs sections relatives à la compréhension et à l'utilisation de ces outils, sujets que l'on ne retrouve dans aucun autre texte introductif à la spectrométrie de masse.

Des erreurs, des omissions, des imperfections, il s'en trouve naturellement dans un texte de cette longueur. Je laisse le soin au lecteur de les trouver lui-même, car il faut pour cela parcourir longuement les paragraphes, autant d'occasion de s'informer utilement et d'apprécier toutes les qualités de l'ouvrage. Je le recommande sans réserve aux enseignants et aux étudiants, mais également à tous ceux qui souhaitent remettre à jour leurs connaissances, tant la spectrométrie de masse continue d'évoluer à un rythme effréné.

Patrick Arpino



Chémogénomique Des petites molécules pour explorer le vivant

E. Maréchal, S. Roy, L. Lafanechère
(coord.)

257 p., 29 €
EDP Sciences, 2007

Malgré un titre sacrifiant à la mode du « omique » et assez ésotérique, cet ouvrage doit être très vivement recommandé. Il présente en 250 pages seulement tout ce qui permet au chimiste ou au biochimiste, en particulier du monde académique, de comprendre ce qu'est le criblage pharmacologique et ce qu'il peut apporter non seulement dans la recherche de candidats médicaments, mais aussi et même surtout au niveau de la recherche fondamentale, pour enrichir nos connaissances des mécanismes biologiques. Il est à ma connaissance le seul ouvrage en français qui rende accessible une technologie longtemps considérée du domaine quasi exclusif de l'industrie pharmaceutique. La plupart des chapitres sont courts et clairs, certains sont particulièrement didactiques. On peut cependant regretter

une certaine austérité dans la présentation (peu d'illustrations).

Le livre est divisé en trois parties : « le criblage pharmacologique automatisé », « le criblage à haut contenu d'information et les stratégies pour la génomique chimique », « vers une exploration *in silico* des espaces chimique et biologique. »

La première partie est la plus pratique, puisqu'elle décrit en détail le processus de criblage pharmacologique, les tests et les cibles, les affinités et activités, les mesures et leur exploitation. Les chapitres 1, « le processus de criblage pharmacologique : la petite molécule, la cible biologique, l'automate, le signal et l'information », et 3, « l'essai biologique miniaturisé : contraintes et limites » sont particulièrement réussis. Le suivant, « le signal, aspects statistiques, normalisation, analyse élémentaire », un peu aride, est absolument indispensable puisqu'il met l'accent sur les erreurs inhérentes aux expériences de criblage, dont la prise en compte insuffisante peut engendrer bien des inexactitudes dans les conclusions. Le chapitre 5, qui traite de la formalisation des mesures d'affinité et d'activité sera utile aux chimistes peu habitués à l'enzymologie. Les chapitres 6 et 7 sont un peu plus formels mais attirent l'attention sur l'importance du contrôle de la qualité dans l'exécution d'essais de criblage.

Le titre de la seconde partie définit parfaitement son rôle : il s'agit de l'apport du processus de criblage à la recherche fondamentale. Le chapitre 8 est particulièrement clair et décrit ce que l'on appelle la « génétique chimique » ; le suivant le complète parfaitement. Le chapitre 10, « quelques principes sur la synthèse orientée vers la diversité », est un des points forts de l'ouvrage : ici l'iconographie est particulièrement abondante et pertinente.

La troisième partie est sans doute la plus difficile à aborder. Elle débute de façon assez ardue par un chapitre « descripteurs moléculaires et indices de similarité » assez peu pratique. Quelques mots sur les techniques statistiques qui permettent de sortir quelque chose des descripteurs seraient bienvenus. Ce chapitre est bien complété par le suivant, consacré aux aspects de « la lipophilie des molécules ». Les chapitres 13 et 14, « l'annotation et la classification de l'espace chimique pour la chémogénomique » et idem pour « l'espace biologique », bien que souffrant comme les précédents d'un manque d'illustrations, sont bien conçus. L'ouvrage se termine par deux chapitres intitulés

« apprentissage artificiel et données de criblage » et « criblage virtuel par docking moléculaire ». Ils sont clairs et aisés à lire malgré l'abondance des données qu'ils apportent au lecteur ; celui-ci doit donc en profiter pour découvrir sans douleur ce que recouvrent ces termes, en particulier celui de criblage virtuel, si riche d'informations.

Enfin on trouve un lexique qui donne en outre la traduction anglaise des termes les plus utilisés dans le domaine, ce qui aidera les nouveaux lecteurs à faire le lien avec la terminologie utilisée dans les publications en anglais.

Nicole Moreau



**Oh, la chimie !
Quiz, tours de magie et autres anecdotes chimiques extraordinaires !
(2nd ed.)**

P. Depovere
233 p., 19,90 €
Dunod, 2008

La première édition de ce livre en 2004 était déjà un beau recueil d'expériences, tours de magie, devinettes et autres curiosités chimiques. Dans cette deuxième édition, l'auteur complète son ouvrage d'une quinzaine de pages, avec de la gastronomie moléculaire et un petit cabinet de curiosités.

Le chimiste professionnel pourra y (re)découvrir des expériences bien classiques de démonstrations spectaculaires, utilisant cependant des réactifs difficiles à se procurer, sauf en laboratoire. Il y trouvera aussi un divertissement intellectuel certain, parfois d'un haut niveau. Les jeunes lecteurs et non chimistes seront dépassés par les explications théoriques et, pour ceux qui le souhaitent, déçus de ne pouvoir trouver dans le commerce les produits nécessaires à la réalisation des expériences ; c'est peut-être

mieux ainsi car certains sont vraiment dangereux (dichromate de potassium, benzène, tétrachlorure de carbone...) ! Ce lectorat appréciera sans doute le style d'écriture agréable et humoristique et les nombreuses anecdotes historiques ou interdisciplinaires qui viennent parsemer chacun des paragraphes.

Tous les domaines de la chimie sont traités (accompagnés d'un zeste de physique, nécessairement), depuis les états de la matière jusqu'aux matériaux aux comportements les plus étranges : réactions en lien avec la lumière, les couleurs, les odeurs, le son, les transferts d'énergie, les formes d'évolutions, etc. Bref, une chimie qui éveille et émerveille les sens et l'imaginaire et qui, dans son récit prenant, rappelle la *Chimie exocharmique*, du même auteur (éditions De Boeck, 1993), mais aussi *Molécules au quotidien* (Peter Atkins, InterÉditions, 1989), remanié en 2005 sous le titre *Le parfum de la fraise* (Dunod), ou encore, pour ses expériences de chimie, le *Chemical Curiosities* de Herbert W. Roesky et Klaus Möckel (VCH, 1996, en anglais). Cependant, l'ouvrage de Paul Depovere reste singulier dans la diversité d'amusements qu'il propose et attise l'envie d'en savoir plus.

Une critique, puisqu'il en faut une : on reste parfois frustré par l'absence de références bibliographiques d'anecdotes ou de *nota bene* annonçant des descriptions de variantes d'expériences dans la littérature ; l'avant-propos nous invite à consulter le site de l'éditeur, mais aucune bibliographie n'a pu y être trouvée. Des références dans le livre lui-même seraient indispensables au lecteur avide d'élargir ses connaissances. La même critique avait été formulée dans ces mêmes colonnes pour la première édition.

En résumé, si le « tout public » risque de s'égarer dans les passages très techniques, il s'agit là d'un livre qui fera le bonheur des lycéens et étudiants, des enseignants et des chercheurs, à condition d'être des curieux de science. Les lecteurs de *L'Actualité Chimique* devraient aimer !

Clovis Darrigan

À signaler

Science of synthesis

Version 3.6

Cette nouvelle version électronique rassemble une information critique sur les méthodes de synthèse en chimie organique. Comprenant 215 000 réactions, dont 20 000 nouvelles correspondant aux volumes 36, 37, 39 et 44 des ouvrages de Thieme Publishing Group, elle permet notamment une recherche par structures et sous-structures *via* les logiciels Infochem.

• <http://www.thieme.de/connect/en/product-type/reference-works.html>



CD COMSOL Conference

L'édition 2009 du CD des conférences COMSOL de Boston et Hanovre présente les travaux de plus de 800 participants. Articles, présentations, modèles et films illustrent la simulation en multiphysique au travers de toutes les disciplines en science, industrie, ingénierie et enseignement (applications biomédicales, automobile, énergie propre, recherche en matériaux...). C'est une source unique pour tous les ingénieurs et chercheurs. Les débutants y trouveront de nombreux exemples illustrant l'intérêt de la simulation pour leurs applications et les plus experts disposeront des techniques les plus pointues utilisées dans de nombreux domaines : électrochimie, dynamique des fluides, transferts de chaleur, nanotechnologies, physique des plasmas, procédés et génie chimique...

• Disponible gratuitement sur : www.comsol.fr/conference2008/cd

Retrouvez la suite de cette rubrique sur www.lactualitechimique.org, en téléchargement libre sous format pdf, *via* le sommaire en ligne de ce numéro.

Vous y trouverez une analyse de *Liquid chromatography – Mass spectrometry*, par P. Arpino et de *Mineral components in food* par H. This.

21-25 août 2009

ICSC 2009

31st International conference
on solution chemistry

Innsbruck (Autriche)

• <http://www.icsc2009.org>

30 août-2 septembre 2009

GDCh Chemistry forum

Francfort (Allemagne)

• <http://www.gdch.de>

5-9 septembre 2009

ISOC 09

International school
of organometallic chemistry

Camerino (Italie)

• <http://web.unicam.it/discichi/isoc/isoc2009/index.htm>

9 septembre 2009

ECME 2009

European conference
on molecular electronics

Copenhague (Danemark)

• <http://ecme09.ku.dk/>

9-11 septembre 2009

8th Green chemistry conference

Zaragoza (Espagne)

Environmental quality and climate
stability through chemistry

• <http://8gcc.unizar.es>

9-11 septembre 2009

Organic process research and development

Lisbonne (Portugal)

• <http://www.scientificupdate.co.uk>

20-23 septembre 2009

ECSSC XII

European conference
on solid state chemistry

Münster (Allemagne)

• <http://www.gdch.de/ecssc2009>

21-22 septembre 2009

JEP 2009

Journées européennes
de la photocatalyse

Bordeaux

• <http://jep2009site.teamresa.biz>

23-25 septembre 2009

Photomed 2009

Médicaments photoactivables,
photochimiothérapie

Limoges

• <http://www.gdr-photomed.cict.fr/spip.php?article85>

24-26 septembre 2009

XVII International conference on bioencapsulation

Groningen (Pays-Bas)

• http://impascience.eu/bioencapsulation/XVII_ICB

28-29 septembre 2009

BATIL-2

Biodegradability and toxicity
of ionic liquids

Frankfurt/Main (Allemagne)

• <http://events.dechema.de/batil2.html>

29 septembre-1^{er} octobre 2009

Eurocoat 2009

Know-how and innovation
in the coatings industry

Barcelone (Espagne)

• <http://www.eurocoat-expo.com>

29 septembre-2 octobre 2009

ICCA-11

11th International conference on
the chemistry of antibiotics and
other bioactive compounds

Saint-Sébastien (Espagne)

• http://www.kongresuak.ehu.es/p275-content/en/contenidos/informacion/icca11/en_not/icca11.html

4-6 octobre 2009

Frontiers in medicinal chemistry

Barcelone (Espagne)

Emerging targets, novel candidates and
innovative strategies

• <http://www.lidorganisation.com>

7 octobre 2009

Chimie et Alimentation pour le bien-être de l'Homme

Paris

• www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-alimentation

13-15 octobre 2009

International rubber conference 2009

Pittsburgh (PA, États-Unis)

• <http://www.rubber.org>

13-16 octobre 2009

Glucidoc 2009

2^e Congrès pluridisciplinaire
sur les glucides

Autrans

De la cellulose aux vaccins, du déve-
loppement durable aux biotechnologies

• <http://glucidoc.2009.free.fr>

14-16 octobre 2009

SFGP 2009

12^e Congrès de la Société Française
de Génie des Procédés

Marseille

À la croisée des sciences et des cultures
pour relever les défis industriels du
XXI^e siècle

• <http://www.sfgp2009.com>

18-22 octobre 2009

JACC'09

Journées André Collet de la chiralité

Dinard

• <http://www.jacc.univ-rennes1.fr>

18-22 octobre 2009

JFJPC10

10^e Journées francophones
des jeunes physico-chimistes

Ambleteuse

• <http://lasir.univ-lille1.fr/jfjpc10>

19-23 octobre 2009

EPM 2009

6th International conference on electro-
magnetic processing of materials

Dresde (Allemagne)

• <http://www.epm2009.de>

20-22 octobre 2009

Eau et polluants émergents

Apport des biotechnologies
à l'analyse des polluants émergents

Romainville

• <http://www.adebiotech.org>

24-27 octobre 2009

57^e Congrès de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)

Toulouse

De l'infiniment grand à l'infiniment petit

• <http://toulouse2009.udppc.asso.fr>

25-28 octobre 2009

11th International symposium on catalyst deactivation

Delft (Pays-Bas)

• <http://www.catdeact2009.com>

27-29 octobre 2009

2nd International carbon composites conference

Arcachon

• http://www.avantage-aquitaine.com/conferences/carbon09/carbon_2009.pdf

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.sfc.fr>, rubrique Manifestations.

Grands prix SCF 2009

• **Prix Le Bel** : **Janine Cossy**, professeur à l'ESPCI et directrice de l'unité mixte 7084 CNRS-ESPCI, pour ses importantes contributions à la méthodologie et à la synthèse en chimie organique et pour son activité au sein de notre association.

• **Prix Süe** : **Clément Sanchez**, directeur de recherche au CNRS et directeur de l'UMR 7574 CNRS-UPMC, pour ses contributions à la chimie du solide et les belles avancées dans le domaine des matériaux, et **Ludwik Leibler**, directeur de recherche au CNRS et professeur associé à l'ESPCI, directeur de l'unité mixte CNRS-ESPCI, pour sa contribution à la physico-chimie des polymères et les avancées tant scientifiques qu'industrielles qu'ont permis ses travaux.

Prix internationaux 2009

• **Prix franco-britannique** : **Robin N. Perutz**, professeur à l'Université de York, pour ses très importantes contributions à la chimie des organométalliques et ses collaborations avec la communauté française de chimie.

• **Prix franco-italien** : **Gabriele Centi**, professeur à l'Université de Messine, pour ses travaux remarquables en chimie industrielle pour l'environnement et une chimie durable, et pour ses collaborations avec la communauté française de catalyse.

• **Prix franco-polonais** : **Marek. C. Chmielewski**, professeur à l'Institut de chimie organique de Varsovie, pour son œuvre scientifique en chimie organique et ses partenariats avec la communauté française de chimie moléculaire.

La rédaction félicite les lauréats. Nous reviendrons sur ces prix et sur ceux des divisions de la SCF très prochainement.

Prix des divisions 2009**Catalyse**• **Frédéric Meunier**

Frédéric Meunier, 40 ans, est actuellement chargé de recherche au CNRS au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS) à Caen. Après son stage de fin d'étude à

Strasbourg, où il a mis au point une nouvelle méthode de synthèse du carbure de vanadium à haute surface spécifique sous l'encadrement de J. Guille et M. Ledoux, il a ensuite réalisé une thèse de doctorat européen sur la valorisation des alcanes légers par la catalyse hétérogène au sein du même laboratoire, en collaboration avec le groupe de J. Ross à Limerick. Ces travaux de thèse ont mené à six publications et un brevet mondial. Il s'est consacré ensuite à l'étude de mécanismes réactionnels durant des stages post-doctoraux à Limerick et à Munich, où il était boursier de la fondation von Humboldt chez J. Lercher. On peut souligner sa contribution importante dans la compréhension de la réduction sélective des oxydes d'azote sur les catalyseurs à base d'argent supporté sur alumine, dont plusieurs de ces travaux ont été cités plus d'une centaine de fois chacun. De 2000 à 2007, il a été maître de conférence à la Queen's University de Belfast et chercheur dans le groupe de

catalyse dirigé par R. Burch, où il a notamment développé une approche quantitative de la spectroscopie IR en réflexion diffuse qui permet de différencier des espèces spectatrices et les intermédiaires de réaction.

Arrivé au LCS fin 2007, il y développe de nouvelles thématiques operando avec ses collègues et en particulier avec M. Daturi. Frédéric Meunier est actuellement membre du comité éditorial de *Catalysis Today* et *Applied Catalysis B: Environmental*.

Chimie de coordination• **Stéphane Bellemin-Laponnaz**

Chargé de recherche de 1^{ère} classe au sein de l'UMR CNRS 7177 à l'Université de Strasbourg, Stéphane Bellemin-Laponnaz a été l'un des derniers étudiants du regretté

John Osborn, avec qui il a publié ses premiers travaux sur l'isomérisation des alcools allyliques catalysée par des complexes oxo du rhénium. Ces catalyseurs homogènes sont maintenant régulièrement appliqués dans des synthèses totales de produits naturels (Amphidinolide B1, Apratoxin A, Leucascandrolide A...). Après sa thèse, soutenue en 1998 et récompensée par le Prix Aderus 1999, il a effectué un post-doctorat au MIT sous la direction de Gregory C. Fu, avec qui il a travaillé sur le dédoublement cinétique d'amines et d'alcools par

réactions d'acylation. Entré au CNRS en 2000, il est devenu le premier collaborateur de Lutz Gade qui venait d'intégrer l'Université Louis Pasteur. Promu CR1 en 2004, il a soutenu brillamment son habilitation à diriger des recherches et a rapidement obtenu la médaille de bronze du CNRS en 2005⁽¹⁾. Au moment de la nomination de Lutz Gade à l'Université de Heidelberg, il est resté seul à la tête de l'équipe, co-encadrant le travail des doctorants encore localisés à Strasbourg. Plus récemment, il a rejoint l'équipe de Richard Welter tout en conservant son indépendance scientifique. Sa collaboration scientifique avec Lutz Gade s'est prolongée par plusieurs thèses dirigées en co-tutelle, tandis que l'obtention d'une ACI jeune chercheur (2004-2007) lui a permis de diriger seul une nouvelle thèse et de publier 15 articles en totale indépendance scientifique depuis 2004. Il est à ce jour co-auteur de 56 publications.

Ses recherches ont pour thème central la catalyse asymétrique, avec trois orientations principales : 1) ayant découvert une stratégie de synthèse de ligands chiraux polydentés de haute symétrie, les tris-oxazolines, il a développé la chimie de coordination de ces ligands avec les métaux les plus divers et mis à jour des applications catalytiques originales de ces complexes ; 2) il a décrit une synthèse modulaire de carbènes N-hétérocycliques fonctionnalisés par une oxazoline chirale et étudié l'application des complexes de ces ligands pour l'hydrosilylation catalytique des cétones, réaction pour laquelle il a proposé un nouveau mécanisme faisant intervenir un intermédiaire silylène. Sa revue avec V. César et L. Gade sur les carbènes N-hétérocycliques chiraux est son article le plus cité⁽²⁾ ; 3) il a imaginé une nouvelle méthodologie permettant le dédoublement cinétique d'un mélange racémique par utilisation d'un polymère comme support privilégié de l'un des énantiomères – cette approche permettant une séparation aisée en fin de réaction.

Le travail accompli à ce jour par S. Bellemin-Laponnaz est parmi les plus élégants réalisés en France dans le domaine des applications des composés de coordination en catalyse asymétrique, et l'originalité et la rigueur de son approche scientifique sont déjà au meilleur niveau mondial.

Son prix lui sera remis dans le cadre des Journées de la division (Palaiseau, 28-29 janvier 2010) où il présentera l'une des conférences invitées.

(1) voir *L'Act. Chim.*, 2007, 307, p. 16.

(2) *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, p. 619.

Chimie industrielle

Appel à candidatures

La division de Chimie industrielle et les groupes qui lui sont associés – « Chimie-Écologie » et « Analyse en milieu industriel » – font appel à candidatures pour leur premier prix annuel. D'un montant de 1 500 €, ce prix est destiné à récompenser un travail scientifique sanctionné par une application industrielle dans les deux ans qui précèdent la demande. Seront pris en considération les travaux liés au développement durable et au respect de l'Homme et de l'environnement, comme par exemple :

la mise au point de nouveaux procédés ou l'amélioration de procédés existants, le développement de nouvelles molécules, de nouvelles matières premières ou de produits finis, la mise au point de méthodes de contrôle de produits ou de suivi de procédés... Les candidatures devront émaner de personnes membres de la Société Chimique de France et le prix sera attribué au maximum à deux personnes ayant collaboré sur le sujet présenté. Le dossier comprendra : un bref CV du ou des candidats (1 p. max.), un dossier scientifique (4-5 p. environ) dans lequel seront développés les points suivants : définition du domaine de

l'innovation et des motivations ; description de l'innovation et de sa position par rapport à l'art antérieur (brevets, publications) ; description de l'implantation industrielle ; description de l'impact économique. Préciser enfin si l'innovation a fait l'objet de prix ou de soutiens divers (OSEO, ANR, bourse de thèse...).

Les dossiers devront être adressés **avant le 1^{er} octobre 2009** à Véronique Nardello-Rataj (Université Lille 1, Sciences et Technologies, Bât. C6, rez-de-chaussée, 59655 Villeneuve d'Ascq).

• veronique.rataj@univ-lille1.fr

La chimie, une ambition pour la France et l'Europe

Dans l'éditorial du mois dernier, nous vous annonçons la signature d'une charte signée le 18 mai à la Maison de la Chimie par la Société Chimique de France, l'Académie des sciences, la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, l'Institut de Chimie du CNRS, l'Union des Industries Chimiques, la Fédération française pour les Sciences de la Chimie et la Fédération Gay-Lussac, charte par laquelle les principaux acteurs de la chimie affirment leur volonté commune et déclinent leurs actions futures. En voici le texte intégral :



« Aujourd'hui, on associe souvent chimie et risques, chimie et pollution, chimie et maladie... On associe moins souvent chimie et responsabilité, chimie et préservation de l'environnement, chimie et médicaments, chimie et innovation... Et pourtant, la chimie est une des clefs du futur ! La chimie est au cœur des grands défis que doit relever notre société. En réponse aux impératifs d'aujourd'hui, mais surtout aux attentes de demain, les acteurs de la chimie apportent des solutions aux enjeux planétaires liés à l'énergie et au changement climatique, à l'eau et à l'alimentation, à l'accroissement démographique et à la santé, à la préservation des ressources et à l'environnement ; Source d'innovations, la chimie contribue fortement par sa recherche et son industrie à l'amélioration de notre quotidien ; elle est aussi un moteur de développement économique dans tous les secteurs d'activité ;

Chercheurs, enseignants, industriels, utilisateurs, consommateurs, citoyens, nous sommes tous concernés par la santé, l'environnement et la sécurité, et soucieux de construire ensemble notre futur.

Afin de faire de la chimie durable une ambition pour la France et l'Europe, les principaux acteurs de la chimie affirment leur volonté commune de :

Partager toujours davantage savoirs et savoir-faire pour relever, ensemble, les grands défis sociétaux, économiques et environnementaux, en multipliant les interactions entre les partenaires, et proposer à tous les niveaux une formation scientifique adaptée aux nouvelles attentes de la société ;

Promouvoir l'innovation dans ses dimensions fondamentale et appliquée, ainsi que l'innovation technologique et agir de manière responsable pour évaluer, maîtriser et minimiser la part de risque que comporte toute innovation ;

Améliorer constamment la connaissance de l'impact des substances chimiques sur la santé et l'environnement, et améliorer simultanément l'information des utilisateurs et consommateurs sur les risques éventuels et sur les bonnes pratiques d'utilisation (au travers par exemple d'initiatives telles que la réglementation européenne REACH) ;

Rechercher toujours davantage le dialogue : permettre à tous de participer aux débats sur les enjeux scientifiques, économiques et sociétaux de ces recherches en développant des lieux, des structures et des actions visant à favoriser les échanges avec les citoyens et leurs représentants (pouvoirs publics, associations, ONG...) pour mieux répondre à leurs questionnements et à leurs nouvelles exigences ;

Contribuer au développement de la France et de l'Europe comme le fer de lance du développement durable, en étant un acteur majeur de la recherche scientifique, des nouvelles technologies et de l'industrie. Mettre en œuvre les actions nécessaires en cohérence avec les conclusions de la Commission européenne pour la chimie.

En phase avec l'ONU qui a décidé le 30 décembre 2008, au cours de sa 63^e Assemblée générale, de proclamer 2011 « Année internationale de la Chimie », les signataires posent aujourd'hui la première pierre de cette démarche commune. Ils s'engagent à publier régulièrement l'état d'avancement des actions qui en résulteront. Un comité ad hoc sera mis en place à cet effet. »

Bernard Bigot (président de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie), Gilberte Chambaud (directrice scientifique de l'Institut de Chimie du CNRS), Bernard Chambon (président de l'Union des Industries Chimiques), Gérard Férey (membre de l'Académie des sciences, président du Comité National de la Chimie), Olivier Homolle (président de la Société Chimique de France), Maurice Leroy (président de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie) et Joël Moreau (président de la Fédération Gay-Lussac).

• Pour suivre ces résolutions, consulter le site ambitionchimie.eu

Bernard Bigot
Président de la Fondation Internationale
de la Maison de la Chimie

Gilberte Chambaud
Directrice scientifique de l'Institut de Chimie
du CNRS

Joël Moreau
Président de la Fédération Française
pour les Sciences de la Chimie

Bernard Chambon
Président de l'Union des Industries
Chimiques

Maurice Leroy
Président de la Fédération Française
pour les Sciences de la Chimie



Abonnement 2009 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

France	<input type="checkbox"/>	95 €	Particuliers	Étranger	<input type="checkbox"/>	100 €	Particuliers
	<input type="checkbox"/>	110 €	Lycées		<input type="checkbox"/>	130 €	Lycées
	<input type="checkbox"/>	195 €	Institutions		<input type="checkbox"/>	205 €	Institutions

Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (février-mars 2009) : 32 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juillet 2008) : 32 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2006 ; 20 € à partir de 2006

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Bon de commande

Nom Prénom Fonction

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

.....

.....

Code Postal Ville Pays

Tél. Fax Courriel

Montant total de la commande :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87

CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

L'Union des professeurs de physique et de chimie et la Société Chimique de France *Un pont entre l'enseignement et la recherche*

Pour connaître nos activités,
le bulletin, le forum...

<http://www.udppc.asso.fr/>
secretariat.national@udppc.asso.fr

ADHÉREZ

**REJOIGNEZ
L'ASSOCIATION**

**ABONNEZ-VOUS
AU BUP**

**PARTICIPEZ
AU CONGRÈS**

Toulouse
24-27 octobre 2009

**ENVOYEZ
DES
ARTICLES**

ichup.secretaire@udppc.asso.fr

**CONSULTEZ
BUPDOC
SUR LA TOILE**

<http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php>

Siège social et courrier

42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05

Le site de l'Udppc (adhésion et abonnement à partir du site)

<http://www.udppc.asso.fr/>

Secrétariat administratif (adhésion et abonnement)

Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

