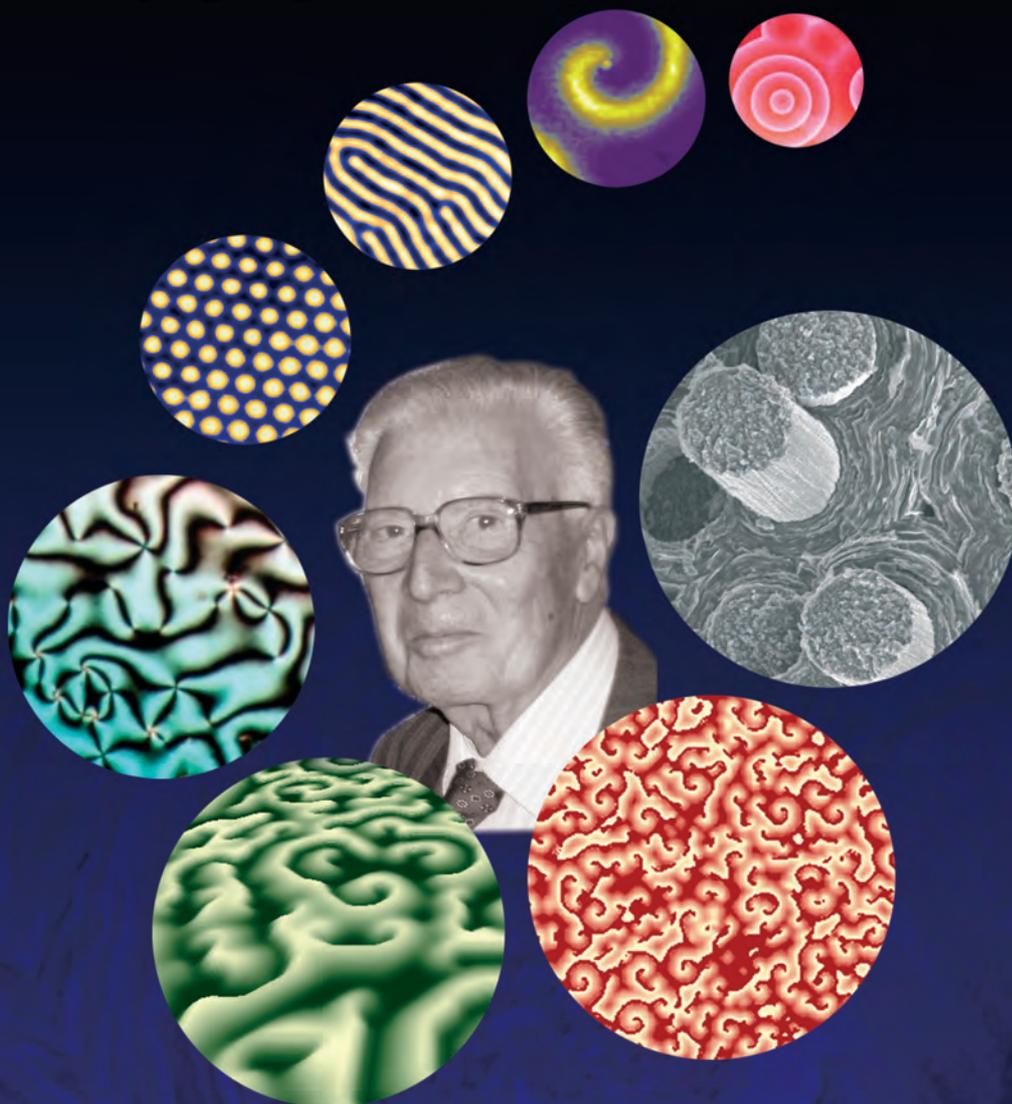


l'actualité chimique

Mensuel - Décembre 2009 - N° 336

Adolphe Pacault

Un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France



Société Chimique de France

Édité par la Société Chimique de France



La Société Chimique de France (SCF) est une association (loi 1901) à but non lucratif, reconnue d'utilité publique, dont l'objectif est de promouvoir la chimie dans ses aspects scientifiques, éducatifs et appliqués. Elle a pour vocation de rassembler toutes les personnes physiques et morales – quels que soient leurs secteurs d'activité (organismes publics ou privés) – concernées par les sciences de la chimie et leurs applications, de représenter leurs intérêts et de promouvoir le rôle des sciences chimiques aux niveaux régional, national et international. Elle facilite les liens avec le grand public, les instances politiques et les autres disciplines scientifiques. Depuis sa création, c'est un lieu d'échanges et de débats.



Une vieille dame de 152 ans...

La SCF est née en 1857 grâce à trois jeunes étudiants : deux Italiens et un Norvégien, qui se retrouvaient dans un café parisien du quartier latin pour parler chimie... Très vite, de nombreux autres chimistes ont rejoint ses rangs, à Paris puis dans toute la France, et certains parmi les plus illustres l'ont présidée, comme Louis Pasteur et Marcellin Berthelot.

... encore très dynamique...

Actuellement, la SCF œuvre avec tous les acteurs de la chimie pour montrer que celle-ci est une science de vie, une science d'avenir, qu'elle est une ambition pour la France et l'Europe, car les chimistes sont décidés :

- à relever les grands défis sociétaux face aux problèmes d'énergie, de développement durable et de santé ;
- à promouvoir une innovation responsable ;
- à veiller encore plus à l'impact des substances chimiques sur la santé ;
- à renforcer encore le dialogue avec les citoyens ;
- à être à la pointe du développement durable.



... avec les moyens de diffuser l'information scientifique

La SCF contribue à diffuser l'information scientifique et technique non seulement par le canal des manifestations scientifiques ou des journaux européens de recherche auxquels elle participe, mais aussi par :

- son site internet, www.societechimiquedefrance.fr, qui propose de nombreuses ressources documentaires, des actualités, une plate-forme de l'emploi, etc. ;
- sa revue mensuelle, *L'Actualité Chimique*, qui aborde tous les thèmes de société pour lesquels les sciences chimiques contribuent à des avancées innovantes, de la démarche fondamentale à l'enseignement et aux applications industrielles ;
- son journal électronique SCF-info en ligne, qui relaie l'information du monde de la chimie deux fois par mois ;
- la coédition d'ouvrages (avec la maison d'édition scientifique EDP Sciences), dont certains sont orientés vers le grand public, comme le dernier paru : *La Chimie et la mer*, qui connaît déjà un certain succès !

D'autre part, la SCF décerne chaque année, en son nom ou conjointement, des prix et médailles, parfois dotés par les industriels. Ils récompensent les chimistes ayant contribué au progrès d'un champ de recherche pure ou appliquée. Ces prix sont aussi attribués à de jeunes chercheurs en témoignage de l'originalité de leurs travaux et de leur enthousiasme.

2011 : la chimie à l'honneur !

L'Unesco a déclaré 2011 « Année internationale de la chimie » et la SCF sera l'un des premiers acteurs de ce moment phare pour notre discipline !

Société Chimique de France
secretariat@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr

L'Actualité Chimique
redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org



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 Fajerwerg,

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, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdager, 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 63

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 version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

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 : décembre 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 collective 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@societechimiquedefrance.fr

Prix de vente au numéro : 24 € (port inclus)



Éditorial

Le mandarin éclairé et la prime administrative, par **P. Rigny**

2

2

Adolphe Pacault (1918-2008)

Un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France

Coordinateur : Pierre Delhaes

Témoignages et souvenirs

3

Adolphe Pacault (1918-2008), un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France, par **P. Delhaes**

3

Hommages au professeur Adolphe Pacault, par **P. Bothorel, P. Richetti, J. Jousot-Dubien, J.-B. Donnet, A. Oberlin, M. Inagaki et P.A. Thrower**

4

Domaines de recherche

10

Évolution des systèmes

Irréversibilité et mécanique quantique, par **I. Prigogine**

10

La chimie non linéaire : acquis et promesses, par **A. De Wit et G. Nicolis**

10

Des structures de Turing à la chimiomécanique, par **J. Boissonade, E. Dulos et P. De Kepper**

17

Les cristaux liquides et la dynamique cellulaire, par **J. Prost**

22

Magnétisme et carbones

Du magnétisme aux solides carbonés, par **P. Delhaes**

26

Les fibres nanocomposites de nanotubes de carbone, par **S. Moisan, P. Poulin et A. Derré**

31

Les phases moléculaires du carbone : des fullerènes au plan de graphène, par **A. Penicaud et P. Delhaes**

36

Du diamagnétisme à la chimie théorique, par **J. Hoarau et J.-C. Rayez**

41

Culture scientifique et transfert des connaissances

46

Interaction industrielle et transfert de technologie au CRPP, par **D. Roux**

46

Une science ouverte au monde et à l'histoire : le choix exigeant d'Adolphe Pacault, par **P. Brouzeng**

49

Adolphe Pacault : penser et communiquer la science, par **A. Glykos**

54

En bref

58

Livres et médias

59

Agenda

60

Actualités de la SCF

61

Hommage

62

Jacques Jousot-Dubien (1928-2009). De la photochimie à la chimie de l'environnement et au bioélectromagnétisme : l'épopée d'un chercheur infatigable

62

Index 2009*

65

* L'index est disponible uniquement en format pdf, téléchargeable librement sur le site de *L'Actualité Chimique* (lien dans le sommaire en ligne du numéro de décembre).

Index des annonceurs

| | | | |
|----------------------------|-------------------------|--------------------|-------|
| Bayer | 4 ^e de couv. | EDP Sciences | p. 16 |
| CNRS Formation Entreprises | p. 45 | Graine de Chimiste | p. 53 |
| Culture Sciences-Chimie | p. 40 | Ineris | p. 9 |
| EDIF | p. 64 | | |



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>



Couverture :

Composition graphique Mag Design. 1 - Composite carbone-carbone, photo issue de l'article de X. Bourrat *et al.* (*L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 57). 2 et 3 - Avec l'aimable autorisation de Petri Leskinen (<http://pixeler.worldpress.com>). 4 - © Minutemen. 5, 6 et 7 - Avec l'aimable autorisation de Jacques Boissonade et Patrick De Kepper.



Le mandarin éclairé et la prime administrative

En se penchant sur le demi-siècle que le professeur Pacault a consacré à la chimie bordelaise, qu'il a contribué à placer au premier niveau, on voudrait trouver un qualificatif à la hauteur. On serait peut-être tombé sur le mot de « mandarin » si celui-ci n'avait été disqualifié en 1968. Quarante ans après, on peut tout de même dire que cette disqualification est largement le fruit d'un amalgame. Ce qu'on n'a pas pardonné au « mandarin », c'est qu'il avait du pouvoir, et même un double pouvoir. C'est lui qui fixait les orientations scientifiques de ses collaborateurs, guidait leurs travaux à travers les difficultés et... évaluait leur qualité scientifique. Il n'y a probablement pas tant à redire à ces activités ; d'ailleurs les récits des chercheurs sur leurs débuts les montrent souvent attachés de façon très profonde à leur ancien directeur et manifestent souvent un respect considérable au « patron ».

Mais les « mandarins » avaient aussi, à un deuxième niveau, un pouvoir collectif dans l'institution (obtenir des moyens et des postes), et dans cette tâche, chacun jouait son jeu. Certains, comme Adolphe Pacault, construisaient une œuvre, bien conçue, bien conduite, pour qu'elle dure pour le bien de la science. Il a ainsi développé cette remarquable chimie physique de Bordeaux en attirant les meilleurs dont plusieurs s'expriment dans ce numéro, à commencer par la belle personnalité de Jacques Joussot-Dubien qui nous a quittés l'année dernière – ce qu'on ne réalise encore pas vraiment tant il était jeune de caractère. Mais ailleurs, dans l'université en général, d'autres « mandarins », moins talentueux, poursuivaient des buts plus égoïstes et ont disqualifié le concept de « mandarin ». Que cela n'empêche pas de reconnaître l'efficacité d'un système qui permettait à une personnalité éclairée de construire la meilleure qualité pour les générations futures. Bien sûr, il n'est pas question de dire qu'on ne construit plus aujourd'hui, mais à regarder de près : quel gain d'efficacité et quelle pertinence quand un Adolphe Pacault est en mesure de prendre les choses en mains !

Ce petit retour sur l'institution d'antan jette une lumière crue sur les jeux de l'évaluation de la qualité scientifique aujourd'hui : on dirait que par la création de la prime d'excellence scientifique⁽¹⁾ (bravo pour le terme), le mandarinat laisse place au byzantinisme. Il faut plusieurs décrets et notes d'explications du Ministère pour entrevoir le système qui se met en place pour les

chercheurs. Depuis plusieurs années, les enseignants-chercheurs peuvent bénéficier, sous condition, d'une « prime » de recherche (dite d'encadrement doctoral). Symétrie, symétrie... on ouvre aux chercheurs la possibilité d'une prime équivalente s'ils font de l'enseignement. Bravo ; on avance dans un objectif très ancien : encourager les chercheurs à s'impliquer dans les activités d'enseignement – c'est positif.

Mais cette logique n'est pas suivie de façon pure : ainsi si vous êtes « jugé bon » scientifiquement, vous avez la prime mais vous pouvez vous faire... dispenser d'enseignement (!). Et si vous êtes médaillé du CNRS, vous avez la prime – enseignement ou pas. Et qu'est-ce que le « jugé bon » ? La lecture des décrets montre qu'une grande latitude est laissée aux établissements pour le décider mais qu'une « instance nationale », composée de 437 professeurs, surveille le processus.

Pas très communicant, dirait-on, mais des éclaircissements viendront sûrement. Cependant, un point fait que le bât blesse vraiment : ce système, subrepticement et certainement sans que cela ne résulte d'un dessein, détruit la notion de « médaille CNRS » telle que vécue très positivement depuis les origines. Car ce n'est pas « une prime » que les lauréats de l'excellence scientifique vont recevoir, c'est un conséquent complément de salaire pour de nombreuses années (par périodes de quatre années renouvelables) quelle que soit leur activité. Les vives réactions d'un médaillé d'argent prêt à sacrifier sa récompense⁽²⁾, les motions des sections du Comité national de la recherche scientifique, qui soulignent le coup qu'on porte de facto à l'esprit d'équipe au sein des laboratoires, montrent que « l'instance nationale » n'a pas de temps à perdre pour définir vite des règles comprises et respectées. Sinon gare ! Ils ne seront peut-être pas loin les slogans « prime à l'excellence ? ou prime à la casse ! »

Paul Rigny
Rédacteur en chef

(1) www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid28501/prime-d-excellence-scientifique-pour-les-enseignants-chercheurs-et-les-chercheurs.html

(2) Des chercheurs refusent les primes d'excellence, *Le Monde*, 25 octobre 2009.

Adolphe Pacault (1918-2008)

Un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France

Il y a un an environ, nous avons entrepris avec Jacques Jousot-Dubien l'élaboration de ce numéro spécial en l'honneur d'Adolphe Pacault. La question immédiate a été comment rendre compte de l'activité et de l'impact scientifiques de cette forte personnalité qui a œuvré pendant un demi-siècle localement à l'Université de Bordeaux et plus généralement contribué à l'évolution de la chimie physique. Cet homme a fait partie de la génération de scientifiques qui, après la Seconde Guerre mondiale, ont été des bâtisseurs à l'origine de la renaissance de l'activité scientifique dans notre pays, la création du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) en étant le témoignage vivant.

Dans le champ des connaissances scientifiques, Adolphe Pacault s'est intéressé à plusieurs domaines de recherche, avec toujours une approche personnelle pour une science plus humaine et plus responsable. Ainsi dans ce numéro, nous avons essayé de rendre compte de cette diversité grâce à la participation de collègues que nous remercions vivement pour leur contribution. Une première partie historique rassemble des témoignages et souvenirs qui montrent son installation comme professeur à Bordeaux et le rayonnement national et international qu'il a apporté. Ensuite les principaux domaines, sur lesquels il a travaillé ou bien qu'il a initiés, sont rappelés en montrant leur caractère intergénérationnel : d'une part le

magnétisme et les solides carbonés, et d'autre part le comportement des systèmes chimiques loin de l'équilibre thermodynamique. Cette série d'articles permet de montrer le rayonnement actuel de travaux démarrés il y a plusieurs décennies et leur prolongement aussi bien vers la biophysique qu'en chimie théorique ou photochimie. Enfin, dans une dernière partie, sont retracés certains aspects qui lui tenaient à cœur, relatifs à la culture scientifique et au transfert des connaissances, comme l'histoire des sciences et l'épistémologie.

La disparition rapide de Jacques Jousot-Dubien survenue fin mai 2009*, un de ceux qui l'avaient suivi de Paris à Bordeaux, a été un élément perturbateur dans ce travail de mémoire.

À travers sans doute un prisme déformant et réducteur, nous souhaitons avoir rendu compte de cette personnalité exemplaire de la science française de la fin du XX^e siècle. Nous espérons que les plus anciens reconnaîtront Adolphe Pacault, l'homme et le collègue, et les plus jeunes son rôle et son apport dans leur activité actuelle.

Pierre Delhaes
Coordinateur du numéro

* Un hommage lui est rendu dans ce numéro (page 62).

Adolphe Pacault (1918-2008)

Sa carrière

- Docteur d'État ès sciences à Paris (Sorbonne, 1946)
- Chargé puis maître de recherche au CNRS
- Professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chaire de Chimie physique (1950)
- Co-fondateur (avec M. Letort) et président du Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC)⁽¹⁾
- Créateur et directeur de l'Institut de magnétochimie (1965) devenu Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)⁽²⁾ après 1968
- Membre correspondant de l'Académie des sciences (1964)
- Co-fondateur (avec G. Cristofini et M. Cuzin) et président de l'Association pour le développement de l'enseignement et des recherches auprès des universités, des centres de recherche et des entreprises d'Aquitaine (ADERA)⁽³⁾
- Membre de l'Académie royale de Belgique
- Créateur et directeur du Service de formation continue de l'Université Bordeaux 1

Prix scientifiques

- Lauréat de l'Institut de France, Fondation C.A. Girard (1946)
- Lauréat de l'Institut de France, prix Cahours (1956)
- George Skakel Award de l'American Carbon Committee (1973)

Distinctions

- Commandeur des Palmes académiques (1974)
- Officier de la Légion d'Honneur (1982)
- Commandeur dans l'Ordre national du Mérite (1985)

Ouvrages publiés en librairie

En tant qu'auteur ou éditeur, A. Pacault a publié beaucoup de livres, car il a toujours été passionné par la transmission des connaissances par tous les moyens techniques (il a également participé à la réalisation de films scientifiques avec le service audiovisuel du CNRS).

Travail d'auteur ou co-auteur

- *Éléments de thermodynamique statistique*, A. Pacault (Masson, Paris, 1962)
- *À chacun son temps*, A. Pacault et C. Vidal (Flammarion, Paris, 1975)
- *La thermodynamique mot à mot*, A. Marchand et A. Pacault (De Boeck Université, Lausanne, 1995)
- *Du feu*, A. Pacault (Hachette, Paris, 1995)
- *Rythmes et formes en chimie*, A. Pacault et J.-J. Perraud (collection Que sais-je ?, PUF, 1995)

Rôle d'éditeur

- La reprise et l'actualisation de l'énorme collection des Pascal (Éditions Masson) couvrant la chimie de tous les éléments de la classification périodique, en collaboration avec G. Pannetier entre 1960 et 1970
- La publication du livre *Les carbonés* (deux tomes, 1 400 p., Masson, 1963 et 1965), écrit collectivement par les membres du Groupe Français d'Études des Carbones ; il a également rédigé deux chapitres de cet ouvrage en collaboration principale avec J. Uebersfeld et A. Marchand
- Compte rendu de colloques organisés à Bordeaux : *Far from equilibrium* (1978), *Non-linear phenomena in chemical dynamics* (1981), *Non-equilibrium dynamics in chemical systems* (1984), A. Pacault et C. Vidal (Springler-Verlag)

- (1) www.gfec.net
- (2) www.crpp-bordeaux.cnrs.fr
- (3) www.adera.fr

Hommages au professeur Adolphe Pacault

Merci Monsieur Pacault

par **Pierre Bothorel** (ancien directeur du Centre de Recherche Paul Pascal)

Extrait de l'allocution prononcée lors des obsèques qui eurent lieu à Ayguemorte les Graves près de Bordeaux, le 23 janvier 2008.

C'est dans l'immédiat après-guerre que le doyen Brus décida de renouveler l'encadrement de la chimie bordelaise en sollicitant des candidats venus d'ailleurs : les professeurs Calas, Pacault, M^{elle} Josien et plus tard, le professeur Hagenmüller. Venant de Paris, le professeur Pacault trouva dans la Faculté des sciences de Bordeaux le lieu où il allait pouvoir combiner son talent extraordinaire d'entraîneur d'hommes et son ambition de construire une œuvre durable. Mais quelle audace lui a-t-il fallu pour voir l'amorce d'un grand laboratoire de recherche dans les deux pièces délabrées et le laboratoire de travaux pratiques datant du XIX^e siècle que le doyen Brus avait pu difficilement lui attribuer. Et quelle force de persuasion pour convaincre ses premiers étudiants bordelais, dont j'étais, de tenter l'aventure avec lui, alors que pour rejoindre son bureau il fallait éviter



Adolphe Pacault dans son bureau des locaux de l'ancienne Faculté des sciences situés cours Pasteur à Bordeaux, au début des années 1960.

de tomber dans un immense trou donnant directement sur les égouts bordelais. Quel chemin parcouru depuis...

Le professeur Pacault a formé des générations de chercheurs et aidé ceux qui le souhaitaient et le méritaient à créer leurs propres thèmes de recherche et à former de nouvelles équipes. Il est souvent sorti des sentiers battus. Pour lui, il n'y avait pas d'opposition entre recherche fondamentale et appliquée ; l'une doit épauler l'autre et vice versa. Il n'oubliait pas qu'il avait commencé ses recherches à la vieille Sorbonne sous la direction de son maître spirituel, le professeur Pascal, puis lors de ses débuts bordelais, grâce à des contrats industriels [...].

J'ai vu le professeur Pacault pour la première fois il y a cinquante cinq ans. Mes derniers mots seront simplement : merci Monsieur.

Un guide éclairé

par **Philippe Richetti** (directeur du Centre de Recherche Paul Pascal)

Extrait de l'allocution prononcée lors des obsèques qui eurent lieu à Ayguemorte les Graves près de Bordeaux, le 23 janvier 2008.

J'aimerais ici rendre hommage à Monsieur Pacault, au nom du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), de tous ses personnels passés et présents, et témoigner de toute notre gratitude et de notre profonde affection à celui qui est le père fondateur de notre laboratoire (figure 1).

Monsieur Pacault a non seulement fondé le laboratoire et lui a donné corps, il lui a également donné une âme, une identité à laquelle il nous fut facile de nous identifier.

Homme de réflexion et de convictions, il a construit le CRPP selon des principes qui lui tenaient à cœur, des principes devenus aujourd'hui très actuels. Il voulait le laboratoire comme un lieu d'ouverture, de rencontres, où des chercheurs, des équipes de différentes origines, de différentes disciplines cohabitent, échangent pour une plus grande créativité. Il voulait que la recherche fondamentale cohabite avec la recherche à finalité, sans préjugés de valeurs, que les deux soient tirées vers la qualité. Il voulait que les moyens soient partagés pour une plus grande efficacité de gestion, mais aussi pour encore plus d'échanges.

Le CRPP, lieu d'ouverture, de rencontres, d'échanges, de partage, d'épanouissement, voilà comment il concevait son laboratoire, mais aussi d'une façon plus générale la recherche, la science. C'est l'héritage qu'il nous laisse, c'est notre identité, c'est la culture de notre laboratoire, de son laboratoire.

Il a été un guide éclairé, un guide de confiance sur lequel nous nous sommes reposés. Il a conduit le laboratoire au meilleur niveau et il souhaitait que nous en profitions. Il répétait souvent aux étudiants, aux jeunes chercheurs : « *Je veux que vous vous amusiez, la recherche se pratique en*



Figure 1 - Le Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux (CRPP).

s'amusant. » Et nous nous sommes passionnément amusés, merci Monsieur Pacault.

Monsieur Pacault était un leader naturel à l'autorité tout aussi naturelle qu'il savait parfaitement canaliser pour mieux nous la faire accepter. Il avait le verbe aisé, le sens de la formule, la répartie facile et ses bons mots sont toujours des délices très appréciés à l'heure de la conversation. Il avait fait sien le principe de Paul Pascal qui dit : « *On commence à diriger les autres quand on ne sait plus se diriger soi-même.* » En recherche, Monsieur Pacault n'était pas dirigeant ; sa méthode était de guider, d'encourager. Merci Monsieur Pacault de nous avoir fait confiance.

Monsieur Pacault a toujours été très à l'aise sur les chemins balisés mais tourmentés du monde de la recherche, de l'université, des institutions et de leur administration. Il savait s'y déplacer, y manœuvrer avec aisance. Mais en homme curieux, d'instinct et passionné, il aimait aussi s'aventurer sur des chemins nouveaux, aller vers de nouvelles connaissances, de nouvelles disciplines vers lesquelles il essayait de nous entraîner avec patience. Il disait : « *Il faut du temps pour convaincre* » et d'ajouter après un silence : « *et de plus en plus.* » Mais il ne renonçait pas devant les difficultés, même quand il fallait nous initier à l'épistémologie, discipline à laquelle nous étions naturellement réfractaires par nos formations initiales. Et pourtant, il a su nous intéresser, nous nous sommes même questionnés, encore merci Monsieur Pacault.

Bien que professeur des universités très distingué, il avait son côté rebelle, frondeur. Il était toujours prêt à partir guerroyer contre ce qu'il appelait la *bureautechnocratie*. Il le faisait souvent sur le ton de la farce, ce qui lui valait une grande popularité au laboratoire et dans son entourage. Des nombreuses réformes qu'il avait vécues, il disait : « *La bureaucratie pense que les structures changent les esprits alors qu'ils s'épuisent à échapper aux contraintes qu'elle impose.* »

Nous l'avons également beaucoup aimé pour l'homme fidèle qu'il était. Fidèle à celui qu'il considérait comme son maître, Paul Pascal ; fidèle au CNRS, institution en laquelle il croyait et qu'il défendait ; fidèle à son université pour laquelle il a beaucoup œuvré ; fidèle à son laboratoire et ses personnels. Jusqu'à ces derniers mois, ces dernières semaines, il a toujours répondu présent quand nous l'avons sollicité pour participer à une manifestation, sociale ou scientifique. Il venait manifestement avec beaucoup de plaisir et ne manquait jamais de s'inquiéter des uns et des autres, de l'état de marche du laboratoire.

Monsieur Pacault, scientifique cultivé, chercheur passionné, enseignant et formateur tout aussi passionné, esprit curieux et ouvert, homme de conviction et de principes, homme d'initiative et d'action, leader éclairé, homme de raison et de cœur, voici quelques-unes des facettes de cet homme si singulier que nous avons beaucoup apprécié.

À vous sa famille, ses amis, ses proches, au nom de tout un laboratoire, au nom de ses élèves, au nom de ceux et celles qu'il a initiés, formés aux différents métiers de la recherche, je vous adresse toute notre sympathie en ce moment bien triste.

Un itinéraire scientifique de Paris à Bordeaux

par Jacques Jussot-Dubien⁽¹⁾

Adolphe Pacault est décédé dans sa 90^e année, le 18 janvier 2008. Avec lui disparaît un Maître de la chimie physique française. Il a redonné ses lettres de noblesse à cette discipline de la chimie qui avait quasiment disparu du paysage universitaire français entre les deux guerres au profit de la physique, avec notamment Jean Perrin, Paul Langevin, Edmond Bauer.

Il fut un homme fidèle dans ses amitiés. Dans une notice sur ses titres et travaux, il rend hommage à ses parents qui n'ont jamais contraint ses choix, aux remarquables instituteurs qui ont formé sa pensée et aux professeurs qui influencèrent si heureusement ses orientations. Grâce à eux, il a accédé à une profession qu'il a aimée et qui l'a comblé. Ses premiers pas en recherche furent conduits sous la direction du professeur Léopold, juste avant la guerre. Malheureusement, celui-ci devait disparaître, déporté en Allemagne.

Mobilisé en 1939 au début du conflit, il est remobilisé à la fin des hostilités. En 1944, il est accueilli au Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne par le professeur Paul Pascal, grande figure de cette discipline, auteur de nombreux ouvrages et bien connu pour ses travaux en magnétochimie. Il y rencontra Nicole Mury qu'il épousa ; trois enfants naîtront de cette union.

Le professeur Pascal ne dirigeait pas les recherches de ses jeunes collaborateurs. Il les encourageait à découvrir par eux-mêmes, leur laissant une très grande liberté, de sorte que seuls les passionnés continuaient leurs travaux. Tout en travaillant au laboratoire, A. Pacault s'initia aux aspects quantiques de la chimie que l'on découvrait après la longue hibernation des années de guerre et d'occupation. Il se plongea dans le livre de Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, que l'on découvrait en France. Il suivit les cours de Louis de Broglie, de Raymond Daudel, d'Edmond Bauer, entretenant des relations suivies avec les Pullman. Curieusement, ce mouvement d'idées, pourtant déjà bien établi par de Broglie, Schrödinger et Heisenberg durant les années 20, n'atteignit, semble-t-il, qu'une audience limitée, principalement parisienne. Les cours de la licence d'enseignement à la Sorbonne en faisaient à peine mention en 1950.

Ses premiers pas en recherche ont porté sur le magnétisme moléculaire et la notion de mésomérie. Il s'intéressa tout particulièrement au diamagnétisme de composés aromatiques polycycliques dont certains sont cancérigènes, établissant l'extension de la systématique magnétochimique établie par Pascal. Il soutint sa thèse fin 1946 à la Sorbonne sur ce sujet. Mais l'établissement de

relations systématiques telles que celle entrant dans la notion de parachor ou pour les moments dipolaires et le diamagnétisme vivaient leurs derniers feux.

Immédiatement après sa thèse, il fit un stage au Polytechnicum de Zurich, pratique peu courante à l'époque, qui s'est beaucoup généralisée par la suite et qu'il a encouragée.

Malgré la grande différence d'âge entre le maître et le disciple, des liens durables et une amitié profonde s'établirent entre eux qui perdurèrent tout au long de la vie du professeur Pascal. Chargé de recherches au tout jeune CNRS de l'époque, il est rapidement promu maître de recherches en 1949. Il engagea ses premiers élèves dans des recherches sur des sujets les plus variés, par exemple sur le magnétisme moléculaire avec Jean Hoarau, sur les dérivés de la cellulose utilisés dans l'industrie pétrolière avec Michel Bouttemy, sur la décomposition électrolytique du bois avec Georges Sauret. Survint alors une rencontre heureuse avec le professeur Georges Brus, doyen de la Faculté des sciences de Bordeaux. À cette époque, bon nombre de Facultés des sciences de province, dont celle de Bordeaux, ne brillaient pas par leur rayonnement. Or le doyen Brus souhaitait donner de la vigueur à son établissement et arrêter la valse des professeurs qui prenaient leur premier poste d'enseignant à Bordeaux comme marchepied pour retourner le plus rapidement possible à Paris. Il recherchait une personnalité scientifique dynamique pour occuper la chaire de chimie physique et minérale vacante, capable de créer un laboratoire et une équipe de recherche stable et bien reconnue dans son domaine. A. Pacault accepta le défi : il hérita d'un laboratoire en complet abandon, illustrant la grande misère de ces laboratoires de province encore mal remis des suites de la guerre. La chimie physique semblait être boudée par les chimistes français, seules quelques Facultés de sciences l'enseignaient à un niveau international.

L'accueil à Bordeaux fut enthousiaste, aussi bien par ses collègues R. Calas, A. Rousset et R. Gay qui, comme lui nouvellement arrivés à Bordeaux, étaient bien décidés à réussir le pari du doyen, mais aussi par les étudiants qui appréciaient son enseignement moderne et vivant ainsi que ses expériences de cours, souvent spectaculaires, aidé de son fidèle garçon de laboratoire qui effaçait le tableau au fur et à mesure que le maître le remplissait. A. Pacault fut un enseignant accompli, préparant soigneusement ses cours et attentif aux besoins des étudiants. Jamais il ne négligera son métier de professeur et il encouragea toujours ses élèves, devenus à leur tour professeurs, à ne jamais se désintéresser de leur enseignement. Le laboratoire, remis en état, accueillit d'abord quelques élèves parisiens qui le suivirent à Bordeaux : Georges Sauret, Michel Bouttemy et moi-même, tous chercheurs au CNRS. Il attira des collaborateurs bordelais, assistants de travaux pratiques séduits par ce pédagogue dynamique et attachant : Bernard Lemanceau et Robert Pointeau. Ils furent suivis par de nombreux autres élèves bordelais, comme Pierre Bothorel, Jean Baudet et bien d'autres.

La période 1958-1968 vit une grande expansion de l'université française. Les Facultés, débordées par l'afflux d'étudiants, émigrèrent en proche banlieue. La Faculté des sciences de Bordeaux quitta le centre ville pour s'installer à Talence, dans les locaux neufs et spacieux d'un nouveau campus, adaptés à l'accueil des nombreux étudiants qui frappaient à sa porte. Des postes d'enseignant furent créés à l'université. Ainsi Jean Hoarau et André Marchand, ses

élèves parisiens, furent les premiers nommés maîtres de conférences. A. Pacault scinda alors sa chaire, ne gardant que la partie chimie physique. La partie chimie minérale fut confiée au professeur Marie-Louise Josien qui créa un laboratoire de spectroscopie infrarouge avec Jean Lascombe. Cette chaire sera par la suite occupée par Paul Hagenmüller en 1960 qui créa le Laboratoire de Chimie du solide⁽²⁾.

Adolphe Pacault était conscient que le renom d'une discipline comme la chimie dans une Faculté n'est pas le fait d'une seule personne, aussi charismatique soit-elle, mais résulte de la collaboration de tous ceux qui concourent à la développer. Il mit un point d'honneur à s'entendre avec ses collègues chimistes organiciens et minéralistes afin que toutes les sous-disciplines puissent se développer harmonieusement, à assurer des bases solides pour les étudiants et ainsi concourir au renom de l'établissement. Au moment de la création des troisièmes cycles d'enseignement supérieur au début des années 60, il collabora activement avec les physiciens Auguste Rousset et Robert Gay, établissant un diplôme d'études approfondies (DEA) alliant chimie et physique moléculaire.

À son arrivée en Aquitaine, A. Pacault résida à Arcachon, où son épouse aimait naviguer sur le Bassin. De temps à autre, les membres du laboratoire, lorsqu'il était encore de taille raisonnable, étaient conviés chez eux pour un pique-nique et une journée détente. A. Pacault était une force de la nature. Il fatiguait tout son monde à la nage, au volley-ball et à divers jeux de plage. On repartait le soir épuisé, mais ravi de la sympathique ambiance de respect et d'amitié qui régnait autour de lui. Revenu habiter dans l'agglomération bordelaise, il créa un club hippique et un manège sur le campus universitaire de Bordeaux qu'anima sa femme, Nicole.

C'était un rassembleur et un meneur, sachant toutefois toujours respecter l'évolution de chacun de ses élèves : J. Hoarau en chimie théorique, B. Lemanceau en résonance magnétique nucléaire (RMN), moi-même en photochimie, P. Bothorel en diffusion de la lumière et plus tard sur les microémulsions. Le professeur André Marchand sera son très fidèle collaborateur dans le domaine de recherches sur les carbones et en thermodynamique. Une photographie des membres du Laboratoire de chimie physique, prise en 1963 lors d'une visite du professeur Paul Pascal à l'occasion de la thèse d'Élisabeth Poquet, permet de montrer la vitalité du groupe et les principaux initiateurs des futurs développements à Bordeaux (figure 2).

Ses centres d'intérêt étaient très variés : l'histoire des sciences et l'épistémologie le passionnaient. Il créa et développa le service de formation permanente à l'Université de Bordeaux. Il ne négligea pas les aspects industriels de la chimie, étant conseiller dans différentes grandes entreprises. Il a été membre, à plusieurs reprises, du Comité national du CNRS et du Comité national des universités. Lorsqu'en 1965, le Préfet lui demanda de présider la section « Sciences exactes de la commission régionale pour le développement de la recherche », il saisit l'occasion pour créer avec Christophini et Cuzin, industriels aquitains, une association pour le développement de l'enseignement et des recherches auprès des universités, des centres de recherche et des entreprises d'Aquitaine (ADERA) dont il fut l'un des premiers présidents, association toujours très active en Aquitaine, l'une des très rares ADER encore en activité actuellement. Conscient du rayonnement de la francophonie en général et de la Faculté des sciences de Bordeaux au Maroc et en



Figure 2 - Le Laboratoire de chimie physique, « Dream team » de l'Université de Bordeaux en 1963, avec en première ligne de gauche à droite : Michel Destriau, Pierre Bothorel, André Marchand, Adolphe Pacault, Élisabeth Poquet, Paul Pascal, Robert Pointeau, Jacques Jousset-Dubien et Bernard Lemanceau.

Côte d'Ivoire, où certains de ses élèves furent nommés professeurs, il mena de nombreuses missions d'enseignement en Afrique.

En conclusion, A. Pacault a été le principal artisan du renouveau de la chimie physique à Bordeaux dans la seconde moitié du dernier siècle en tant qu'acteur ou organisateur. Forte et attachante personnalité présentant de multiples facettes, il restera une grande figure de la chimie physique française du XX^e siècle.

- (1) Professeur émérite à l'Université de Bordeaux 1 et membre correspondant de l'Académie des sciences, Jacques Jousset-Dubien est décédé le 29 mai 2009 à Gradignan (Gironde) à la suite d'une courte maladie. Un hommage lui est rendu par ses collaborateurs dans ce numéro (p. 62).
- (2) Voir le dossier « Paul Hagenmüller : itinéraire de l'enfant terrible de la chimie du solide française », *L'Act. Chim.*, **2008**, 319.

Adolphe Pacault et le Groupe Français d'Étude des Carbones

par **Jean-Baptiste Donnet** (professeur émérite à l'Université de Haute-Alsace à Mulhouse et ancien président de la Société Française de Chimie et du Groupe Français d'Étude des Carbones) et **Agnès Oberlin** (directrice honoraire de recherche au CNRS et membre fondateur du GFEC)

Dans l'après-guerre de 1945, la recherche scientifique et l'université de notre pays ont connu un développement et un épanouissement qui n'étaient pas un hasard ; en effet, non seulement des établissements scientifiques particulièrement féconds et actifs ont grandi ou sont apparus comme le CNRS, le CEA, le CNES..., mais aussi de nombreuses universités et de grandes écoles. De fortes personnalités, sachant s'entourer et constituer des équipes enthousiastes, se sont alors imposées au niveau national puis international, en faisant des choix thématiques judicieux et en suscitant des moyens tant publics que privés. À cette époque sont nés plusieurs grands laboratoires en province, parmi lesquels il faut citer dans le monde de la chimie le centre de recherche sur la catalyse du professeur M. Prettre à Lyon et

le centre de recherche sur les polymères du professeur C. Sadron à Strasbourg. Bien d'autres personnalités ont été les animateurs de ce renouveau et de cet épanouissement, et parmi eux, A. Pacault a incontestablement été l'un des acteurs éminents de cette renaissance qui doit être rappelée dans un paysage actuel devenu moins porteur, où les soutiens et encouragements aux jeunes équipes naissantes sont devenus plus rares et limités.

A. Pacault fit ses études supérieures à la Sorbonne, sa thèse ayant été dirigée par le professeur P. Pascal auquel il demeura très attaché et qui l'aidera à ses débuts à Bordeaux. Au cours de sa thèse soutenue en 1946, il était devenu un spécialiste de la magnétochimie, très intéressé par les propriétés des électrons π délocalisés dans les systèmes aromatiques, ce qui l'amena aux carbones graphitiques. Nommé en 1950 à la chaire de chimie physique et de chimie minérale de l'Université de Bordeaux, il eut à recruter des collaborateurs, au début en provenance de Paris, qui vont constituer l'ossature du Laboratoire de chimie physique. Parmi ceux qui le rejoignirent, il faut mentionner le normalien André Marchand dont la brillance caustique et spirituelle venait compléter la rigueur et la droiture de Pacault dont la performance et l'autorité naturelle, la grande clarté de conception et les dons d'exposition en faisaient un leader incontestable. C'est à cette époque que furent lancées au CNRS les recherches coopératives sur programme avec la création en 1960 de la RCP n° 3 « Physico-chimie des carbones », qui fut renouvelée deux fois en 1965 et 1968. Cette RCP et son financement léger permirent de lancer le Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC), avec l'actif soutien de Maurice Letort, à cette époque directeur scientifique des Charbonnages de France, et la coopération de tous les laboratoires français impliqués, universitaires et industriels. A. Pacault fut le premier président du GFEC et il proposa un fonctionnement original basé sur l'existence d'un « groupe des trente » recruté par cooptation scientifique et organisant chaque année les « journées du GFEC », mises en place par une équipe de recherche locale. C'est ainsi que les premières journées eurent lieu en septembre 1961 à Bordeaux et Arcachon et se poursuivent depuis presque un demi-siècle dans tous les coins de France (figure 3), les prochaines se confondant avec le congrès international du carbone qui s'est tenu en juin 2009 à Biarritz et pour lequel 700 scientifiques de tous les continents étaient attendus. L'action et l'influence scientifiques du GFEC dans les années 60 ont été grandes dans ce domaine des matériaux et peuvent être résumées par deux actions spécifiques. La première fut la création d'une banque nationale de composés avec la préparation d'échantillons de référence représentatifs des principaux types de carbones



Figure 3 - Séance inaugurale du congrès sur les noirs de carbone organisé en 1963 à Mulhouse par le professeur Jean-Baptiste Donnet (de gauche à droite : G. Riess, A. Pacault, W. Smith et J.-B. Donnet).

graphitiques (charbons d'antracène et de saccharose, cokes de brais, pyrocarbones à différents stades de graphitisation), qui ont permis une étude commune complémentaire par plusieurs laboratoires. La seconde a été, sous l'impulsion de Pacault, la rédaction d'un ouvrage collectif (35 co-auteurs) à caractère encyclopédique, *Les carbonnes*, comprenant deux tomes et 1 400 pages, édité chez Masson en 1963 et 1965 à Paris. Cet ouvrage écrit en français a établi la somme des connaissances sur les carbonnes graphitiques ; il fut un outil de travail pour des générations d'étudiants et de chercheurs, aussi nécessaire pour ces spécialistes que le traité de cristallographie de Guinier pour les minéralogistes.

Dès le début de son activité, le GFEC s'est rapproché sur le plan international des groupes homologues américains, britanniques et allemands, et il a participé aux premiers congrès internationaux tenus à Buffalo (États-Unis) en 1957 et 1959, ensuite organisés à Paris en 1960 et 1968. De grandes personnalités scientifiques comme S. Mrozowski et P. Walker aux États-Unis, R. Ubbelohde en Grande-Bretagne, E. Fitzer en Allemagne et A. Pacault en France se sont imposés sur la scène internationale. Cette organisation a permis d'acquérir à cette époque, tant sur le plan fondamental qu'appliqué, une grande notoriété internationale dans ce domaine de recherche et de développement.

La curiosité et la créativité scientifique d'A. Pacault ne se limitaient pas aux structures et propriétés des carbonnes. Il fut également très intéressé par la thermodynamique des phénomènes irréversibles loin de l'équilibre, en particulier par l'étude des oscillations spatiales et temporelles dans des systèmes chimiques dont plusieurs preuves expérimentales ont été apportées par les travaux du CRPP dont il est le fondateur. Ainsi, A. Pacault savait écouter et aider, mais aussi accueillir et organiser. Élu dès 1965 membre correspondant de l'Académie des sciences, il fut honoré de nombreuses distinctions et prix : il fut en particulier le premier Français à recevoir le prix Georges Skakel, « memorial award » de l'American Carbon Society en 1973. C'est l'un des grands acteurs d'une époque où notre pays a joué un rôle prééminent en science qui nous a quittés début 2008.

Professor Pacault in my memory

par **Michio Inagaki** (professeur émérite de l'Hokkaido University, Japon)

I saw Professor A. Pacault for the first time in 1964 during the International symposium on carbon, which was the first international conference held in Japan, if my memory is correct. I just started to work at the University after getting PhD on carbon materials. I knew already his name before through his papers studied during my PhD work. His work on kinetics of graphitization, particularly his idea of a step-wise graphitization, attracted me because I was also involved on graphitization process. For me, he was one of the respectable foreign professors who attended to Japanese symposium with in particular Professor S. Mrozowski from USA and Professor A. Ubbelohde from Great Britain. Unfortunately at that moment I could not talk with him, but frankly speaking I did not have any confidence to have a chat with him. Later, I saw him many times in several biennial carbon conferences hold in USA. I had an impression that he was very severe for carbon science and he was one of the most impressive persons for me. Still I remember that he was often with Professor A. Marchand from the same laboratory

at Bordeaux University, namely the CRPP and often, one of them asked questions and gave comments after oral presentations. They were discussing together in French and sometimes Professor Marchand translated his questions in English. Once, one Japanese speaker could not answer his question in English and then he suddenly asked me to translate in English; I had to discuss and eventually to answer to him instead of the speaker, even though I was not concerned by the presented paper.

In 1973, he visited Japan and at that time I had many chances to talk with him. During our dinner conversation, he asked me why I did not come to France to do some carbon research and proposed me to apply to the exchange program between Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) and CNRS, which was just started. I spent therefore several months in France, from December 1974 to August 1975; I got a chance to work in CRPP at Bordeaux and also in Laboratoire Marcel Mathieu (LMM) at Orléans, under this exchange program. During my stay at CRPP, I discovered his research field was not only carbon materials but much broader than that and also that he was a warm-hearted person in the day life, although severe in research.

During this visit in France, I could get acquainted with many French researchers as A. Marchand, P. Delhaes and S. Flandrois in CRPP Bordeaux and also Mme A. Oberlin in LMM at Orléans with great benefits. After my first stay in France, I could organize different joint seminars on carbon materials between Japan and France under the support of JSPS and CNRS administrations. During the following years, I could get many cooperative research programs with French researchers inside the active carbon group, always represented by Professor Pacault for me. In particular the book *Les carbonnes* published by the French carbon group in 1965, for which A. Pacault gave a great impulsion, forced me to read French, even though I did not have any education on French language before; it learnt me the fundamental knowledge on carbon science and technology.

Indeed Professor A. Pacault had a strong influence on my research carrier, not only on carbon research but also on my international activities during several decades of my professional life.

Adolphe Pacault and Carbon journal

par **Peter A. Thrower** (rédacteur en chef de Carbon)

While it is a great pleasure to be asked to contribute to this special issue of *L'Actualité Chimique* devoted to Professor Pacault, I cannot pretend to have really known him well. As a young scientist I was certainly aware of his work and recognized him at carbon conferences that I attended. In those years he was probably regarded as the "voice" of French carbon science, and it was for this reason that, when the *Carbon* journal was founded in 1963, Professor Mrozowski, the founding Editor in Chief, asked Pacault to join him as an associate editor. At that time Mrozowski chose his associates based not only on their scientific expertise, but also on their geographical location. There were seven associate editors, from Japan (Akamatu), Germany (Boehm), USSR (Dubinin), France (Pacault), England (Ubbelohde) and two from the USA (Studebaker and Walker). The journal was sponsored by The American Carbon Committee (later the American Carbon Society), hence the greater USA representation. Pacault was clearly the French man of carbon

science. In his "Chief Editor's farewell", Mrozowski referred to them all as "undisputed leaders in carbon research".

Geographical location was very important in those days because, with no electronic communication, papers were submitted to the nearest editor in order to reduce mail costs. In addition, the journal published papers in English, French and German and it was therefore essential to have a French editor. Pacault was to remain as editor for twenty years and retired at the same time as Mrozowski in 1982. He was replaced by André Marchand at the same time that I replaced Mrozowski as Editor in Chief. Hence our tenures as editors did not overlap. During those first twenty years of the journal the editors sometimes struggled to keep it going, with one or two issues being too thin to have an imprinted spine. However, their dedication has paid off and I doubt that any of them envisaged the journal enjoying the reputation it does today. The latest issue [47(3)] has 400 pages and is around 1.5 cm thick!

There is no disputing the debt that carbon scientists throughout the world owe to these pioneers in the journal's history. Without them we would not exist! Pacault's contribution was especially significant because of his responsibility for papers published in French. The first volume of the journal contained sixty articles and eight of those were in French. I am sure that, especially without the benefit of electronic word processing, the time dedicated to these articles was significant.

The photograph published here was taken at 1967 carbon conference in Buffalo, the first that I attended (figure 4). Pacault is standing in the centre talking to Uebbersfeld, who was one of the founding members of the journal's Editorial Advisory Board. Standing at the left of the

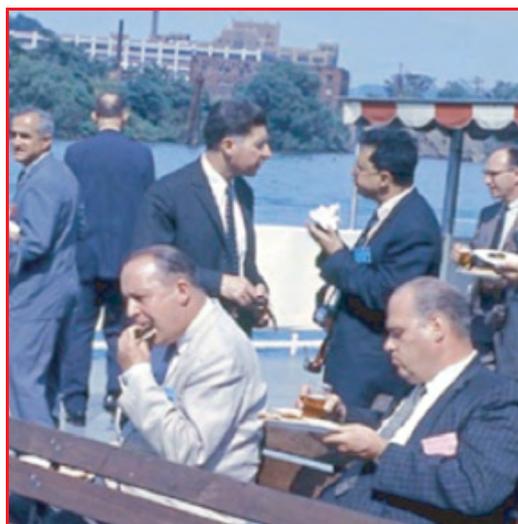


Figure 4 - Adolphe Pacault (debout au centre), lors des conférences sur le carbone (1967).

picture is Sabri Ergun who was later to become an associate editor of the journal. Seated are Ubbelohde (left) and Studebaker (right), two of the other founding editors of the *Carbon* journal. Perhaps Pacault and Uebbersfeld are discussing the first four years of *Carbon*? Who knows! Whatever the topic of discussion there is no doubt that these people played a major role in carbon science and the journal. We are grateful to them all, but on this occasion especially to Adolphe Pacault. Many of us are greatly in his debt.

Questions posées à Pierre Toulhoat,
Directeur Scientifique de l'INERIS



Quelles sont les missions de l'INERIS ?

L'INERIS est un établissement public à caractère industriel et commercial, sous tutelle du Ministère en charge de l'Écologie. Il a pour mission d'évaluer et prévenir les risques que les activités économiques font peser sur la santé, sur la sécurité des personnes et des biens et sur l'environnement. Il contribue à développer les connaissances scientifiques et techniques et accompagne les industriels dans le développement d'innovations propres et sûres. Créé en 1990, il rassemble près de 600 collaborateurs.

Quelles sont les valeurs portées par l'INERIS ?

L'INERIS est un acteur engagé en faveur du développement durable. Son travail repose sur des principes déontologiques, notamment la qualité scientifique et technique, la transparence et par ailleurs l'indépendance de jugement.

Quelles sont les activités de l'institut ?

Celles-ci sont majoritairement orientées vers l'appui aux pouvoirs publics et la recherche. A cela s'ajoute l'expertise-conseil, la formation ou encore la certification au service des acteurs économiques et des collectivités. Les travaux de l'INERIS sont d'application directe sur le terrain.

Pouvez-vous nous donner quelques exemples de travaux réalisés par l'INERIS dans les domaines de la chimie et du génie des procédés ?

Les compétences en chimie et génie des procédés sont omniprésentes dans les travaux de l'institut. A titre d'exemple, nous pouvons citer :

- L'évaluation et la prévention des risques des nouvelles technologies de l'énergie (hydrogène, batteries, biocarburants, captage - stockage géologique du CO₂, valorisation de la biomasse, etc)
- La sécurité de la réaction chimique (emballage, intensification des procédés).
- L'évaluation des dangers des substances chimiques (lien entre structure chimique et activité, caractérisation des produits en laboratoire).
- L'évaluation des risques industriels et sanitaires sur le cycle de vie des nanomatériaux.
- Ou encore la chimie analytique pour la surveillance de la qualité des milieux (air et eau).

En savoir plus sur nos activités et nos offres d'emplois : www.ineris.fr

INERIS
maîtriser le risque
pour un développement durable

Irréversibilité et mécanique quantique

Ilya Prigogine⁽¹⁾

Cet extrait est l'introduction d'un article écrit par Ilya Prigogine en 1987, paru dans un numéro spécial du Journal de Chimie Physique lors de la retraite officielle d'Adolphe Pacault⁽²⁾.

C' est un plaisir de contribuer à ce volume publié en l'honneur de mon collègue et ami Adolphe Pacault. Je garde un souvenir très vivace des conversations que nous avons eues à Stockholm en 1967, à l'occasion d'une conférence Nobel. Je crois que c'est à ce moment-là qu'Adolphe Pacault a opéré sa conversion à la thermodynamique non linéaire, aux horloges chimiques et aux structures de non-équilibre. À l'élucidation de tous ces mystères, le Professeur Pacault et son équipe du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux ont apporté une contribution décisive. Un autre souvenir me revient à l'esprit : une conférence de la Société Chimique de France qui se tenait à Dijon. Je me rappelle l'effet de surprise qu'obtint Pacault lorsqu'après avoir expliqué les horloges chimiques et la réaction de Belousov-Zhabotinsky⁽³⁾, il ouvrit le boîtier d'une pendule de grande époque pour en extraire un réacteur chimique qui occupait la place du mouvement à échappement que chacun s'attendait à y trouver.

Après le recul des années, je continue à penser que l'expérience de Belousov-Zhabotinsky, ou de manière plus générale la découverte expérimentale des structures de non-équilibre, constitue un des points tournants de l'histoire des sciences de ce siècle. L'impact de la découverte des réactions oscillantes égale en importance celle des particules instables ou celle du rayonnement résiduel du corps noir. Dans chaque cas les idées les mieux établies et les schémas les plus définitifs ont dû être révisés.

Que le non-équilibre conduise à un ordre supramoléculaire, à une cohérence d'un type nouveau, voilà une nouveauté dont nous sommes seulement en train d'explorer quelques conséquences. En ce qui me concerne, j'en ai surtout tiré une leçon qui est celle de la réalité du temps. Lorsque j'ai commencé à m'intéresser à ces questions, l'existence d'un schéma théorique dynamique intemporel, sous-jacent à la phénoménologie du temps exprimée par le second principe, étant universellement acceptée. Les idées ont évolué de manière radicale depuis [...].

(1) Ilya Prigogine (1917-2003), physicien et chimiste belge d'origine russe, prix Nobel de chimie en 1977.

(2) *Journal de Chimie Physique*, 1987, 84(11/12), p. 1275.

(3) Le chimiste russe Belousov découvrit en 1950 la première réaction dite « oscillante ». En mélangeant cinq composés courants dans l'eau, à température ambiante, on n'atteint pas directement l'état d'équilibre ; la solution oscille entre deux états, avec une grande régularité, et ce pendant près d'une centaine de cycles, jusqu'à épuisement d'un des réactifs.

La chimie non linéaire : acquis et promesses

Anne De Wit et Grégoire Nicolis

| | |
|------------------|--|
| Résumé | Les origines, les fondements et l'état actuel de la chimie non linéaire sont passés en revue à la lumière des étroites synergies entre développements théoriques et expérimentaux qui se sont forgées au fil des années. |
| Mots-clés | Chimie non linéaire, thermodynamique de non-équilibre, réaction-diffusion, oscillations, chaos, structures spatiales. |
| Abstract | Nonlinear chemistry: achievements and prospects Origins, foundations and the state of the art of nonlinear chemistry are reviewed in light of the synergies developed over the years between theoretical and experimental advances in the field. |
| Keywords | Nonlinear chemistry, irreversible thermodynamics, reaction-diffusion, oscillations, chaos, patterns. |

Au cours des dernières décennies, des développements tant théoriques qu'expérimentaux ont mis en évidence les limites de la description traditionnelle des phénomènes naturels suivant laquelle dans des conditions bien définies, un système suivra un parcours unique, et qu'un léger changement dans ces conditions induira un tout aussi léger changement dans la réponse. Des disciplines qui semblaient être parvenues à un état de maturité définitive, comme la mécanique classique, ont vu leurs bases profondément bouleversées sous l'impact du phénomène universel de l'instabilité du mouvement, accompagnant l'évolution de classes très larges de systèmes rencontrés dans notre expérience quotidienne [1]. Comme l'instabilité implique une

sensibilité accrue où de petites causes peuvent engendrer de grands effets, la dynamique perd désormais son unicité et acquiert un caractère non linéaire marqué.

À son tour, la chimie a été profondément affectée par ce mouvement d'idées. Mais loin de s'y être simplement laissée entraîner, elle y a joué un rôle majeur et a apporté des contributions d'une grande originalité. Il est vrai qu'elle jouissait déjà d'un statut spécial parmi les différentes disciplines, puisque l'événement chimique fondamental par excellence – la réaction chimique – est un processus foncièrement non linéaire mettant en jeu une succession de processus fort complexes au niveau moléculaire suite à une collision impliquant, au minimum, deux molécules.

Mais en dépit de cette complexité inhérente, l'expérience courante du chimiste suggérait qu'à l'échelle macroscopique, le comportement devenait remarquablement simple et déterministe : sous des conditions ambiantes données, un mélange réactif loin de tout point de transition de phase devrait évoluer inéluctablement vers un état unique indépendant du temps, caractérisé par une distribution uniforme des constituants en présence.

Depuis les années 1960, un nombre croissant d'exemples défiant cette façon de voir la chimie a vu le jour, bouleversant les bases de la cinétique chimique telle qu'on la connaissait depuis des années : les lois de la cinétique chimique opérant dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique sont à l'origine de phénomènes d'instabilité et de transition associés à des comportements tels que la coexistence entre plusieurs états, l'amorce de rythmes temporels ou encore la structuration spontanée dans l'espace. Le non-linéaire, la multiplicité et la mise en échec qu'elle implique de la vision déterministe au sens strict s'installent définitivement dans la chimie [2].

À cette époque, Adolphe Pacault s'était profondément investi dans l'étude des propriétés électroniques des carbones en tant qu'éléments de matériaux composites. *A priori*, ce type de préoccupation le prédisposait peu à se lancer dans un domaine de la chimie où le volet « dynamique » prendrait le dessus sur le volet « structure ». Pourtant, il saisit très rapidement l'importance de l'avènement de la chimie non linéaire loin de l'équilibre et son potentiel futur. C'est ainsi que dès le début des années 1970, son collaborateur Christian Vidal effectue un séjour à l'Université Libre de Bruxelles où il réalise une synthèse entre le phénomène de la bistabilité et les structures spatiales à symétrie brisée, à l'époque au centre des préoccupations des chercheurs bruxellois, travail rejoint et amplifié par la suite par Jacques Boissonade. Ce fut le début d'une longue et fructueuse collaboration entre les équipes de Bordeaux et de Bruxelles. Très rapidement, A. Pacault devient l'un des principaux protagonistes d'un véritable renouveau de la chimie. Son penchant vers la démarche méthodologique l'amène à promouvoir dès 1975-76, en collaboration avec Patrick De Kepper, le réacteur ouvert bien mélangé intégrant dans le même cadre les contraintes thermodynamiques et la cinétique proprement dite, ouvrant ainsi la voie à la réalisation d'expériences contrôlées. Parallèlement, il se lance dans un programme de coopération internationale et de promotion du sujet, marqué par une série de conférences fort réussies inaugurées en 1978 [3], ainsi que par la réalisation du célèbre film *Loin de l'équilibre*. Enfin, il devient l'un des rares chercheurs dans le domaine à s'intéresser aux aspects épistémologiques et à tenter d'intégrer la chimie non linéaire dans l'évolution de la pensée scientifique [4]. Le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) devient de la sorte un pôle d'attraction majeur pour les spécialistes de la chimie non linéaire, rôle qu'il garde encore aujourd'hui.

Dans ce qui suit, quelques aspects de la chimie non linéaire parmi les plus marquants sont résumés tels qu'ils sont apparus au fil des années, et ses perspectives futures sont dégagées.

La phénoménologie de la chimie non linéaire

Les premières observations faisant état de comportements transitoires non triviaux engendrés par des réactions chimiques en milieu homogène, en récipient fermé sous forme

d'oscillations amorties ou de fronts d'onde, datent du tournant du XX^e siècle. Considérées pendant longtemps comme de simples curiosités, elles ont acquis la crédibilité qu'elles méritaient à partir des années 1950-1960, suite aux perspectives nouvelles ouvertes par les travaux d'Ilya Prigogine et ses collègues en thermodynamique du non-équilibre [5]. À la même époque, l'étude plus fouillée des oscillations dans la réaction de Belousov-Zhabotinsky et l'élaboration d'un premier mécanisme plausible fournissant une explication qualitative de ce phénomène [6] ont amplifié la conviction que la chimie se trouvait près d'un véritable tournant. Cependant, aussi longtemps que les réactions chimiques étaient réalisées dans des réacteurs fermés, l'expérimentateur n'avait pas accès à une analyse systématique, puisqu'en vertu même du second principe de la thermodynamique, le système devrait tôt ou tard atteindre l'état d'équilibre.

Un développement majeur ouvrant des horizons nouveaux dans l'étude expérimentale des réactions chimiques tout en stimulant, en parallèle, des développements théoriques a été l'utilisation systématique de réacteurs ouverts où le système peut être maintenu à souhait dans un état de non-équilibre, grâce à l'apport continu de réactifs (dont le taux d'injection détermine la distance de l'équilibre) et l'élimination des produits. La première génération de dispositifs de cette sorte comportait des réacteurs bien mélangés, où une agitation vigoureuse assurait le maintien d'une quasi-homogénéité spatiale. Elle a donné lieu à des développements majeurs [3] :

- la construction de diagrammes d'état quantitatifs fournissant des domaines dans l'espace des paramètres où différents comportements sont réalisés : état stationnaire unique extrapolant l'état d'équilibre thermodynamique ; coexistence de plusieurs états stationnaires simultanément stables ; oscillations périodiques ; excitabilité, où un système perturbé initialement effectue un long détour avant de revenir à son état de départ ;
- la découverte d'oscillations multi-périodiques et de chaos chimique déterministe ;
- la mise en évidence du rôle de l'agitation dans le diagramme d'état, suite au couplage non trivial entre modes chimiques et modes hydrodynamiques ;
- la découverte de nouvelles familles de réactions donnant lieu à des comportements non linéaires complexes, au-delà des réactions du type Belousov-Zhabotinsky.

Une deuxième génération de réacteurs ouverts, mise au point vers la fin des années 1980, a permis de s'affranchir de l'agitation et de mettre ainsi en valeur les degrés de liberté spatiaux du système concerné. On leur doit la mise en évidence de structures spatiales stationnaires à symétrie brisée [7] (voir l'article de J. Boissonade, E. Dulos et P. De Kepper p. 17) près de 40 ans après l'article historique d'Alan Turing où leur existence était stipulée [8], ainsi que de toute une variété de motifs spatiaux composites affiliés à ces structures dont nous parlerons plus amplement dans le chapitre suivant.

Il est actuellement bien établi que les phénomènes que nous venons de passer en revue ne sont pas limités à la chimie, mais se retrouvent dans des domaines et dans des contextes extrêmement diversifiés tels que la mécanique des fluides, l'optique, les circuits électroniques ou encore la science des matériaux. Cependant, loin d'avoir simplement été un exemple parmi d'autres illustrant le caractère générique du non-linéaire dans le mode naturel, la chimie a joué un rôle de premier plan dans son développement et dans celui des domaines connexes de la thermodynamique

et de la mécanique statistique grâce à certains traits qui lui sont propres, comparativement à d'autres branches de la science où le non-linéaire joue aussi un rôle décisif.

La chimie réalise la non-linéarité dans sa forme la plus simple, à savoir comme une propriété engendrée par des événements coopératifs d'origine interne se produisant localement au sein du système. À titre de corollaire, en chimie, des comportements complexes apparaissent même en l'absence de degrés de liberté spatiaux, contrairement à la mécanique des fluides et aux domaines connexes. Ceci a été à l'origine de progrès substantiels, grâce à l'élimination d'effets susceptibles d'obscurcir les mécanismes à l'origine de certains phénomènes. En particulier, la chimie fournit des exemples particulièrement transparents montrant comment le chaos déterministe peut apparaître dans des systèmes à petit nombre de variables.

Ajoutons que les réactions chimiques sont des processus purement dissipatifs, contrairement à la mécanique classique ou à la mécanique des fluides où l'inertie joue le rôle le plus important dans l'amorce de comportements complexes. Comprendre comment des systèmes purement dissipatifs parviennent à composer avec le second principe et s'auto-organiser a stimulé des développements intéressants en thermodynamique et en mécanique statistique. Il a aussi conduit à la conception de modèles canoniques, utilisés avec succès pour tester des idées et évaluer les limites de validité des différentes hypothèses.

Enfin, la chimie engendre des processus possédant des temps et des longueurs intrinsèques comme on les observe notamment dans les réactions oscillantes et les structures de Turing. Par opposition, en dynamique des fluides, c'est tout un continuum d'échelles de temps et d'espace qui est activé, toute sélection éventuelle étant assurée par des facteurs extrinsèques comme les conditions aux bords ou la taille du système. À ce titre, la chimie non linéaire sert de référence pour l'analyse des rythmes et structures endogènes observés notamment en biologie, depuis l'échelle métabolique et génétique jusqu'à l'échelle des populations au sein d'un écosystème.

Les fondements de la chimie non linéaire

L'interprétation théorique des phénomènes non linéaires de la chimie est basée sur les équations de réaction-diffusion [2, 9] :

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = v_i(\{x_j\}, \lambda) + D_i \nabla^2 x_i \quad (1)$$

où x_i représente les variables de composition (concentrations, titres molaires...) et la température, λ est un ensemble de paramètres phénoménologiques tels que les constantes de vitesse ou les chaleurs de réactions et D_i sont les coefficients de diffusivité massique ou thermique. Les deux termes de droite décrivent respectivement l'effet des réactions chimiques et l'effet des processus de transfert de masse ou de chaleur par diffusion. Nous n'avons pas pris en compte les écoulements hydrodynamiques ni les effets croisés dans le transport. De plus, nous avons supposé que les lois de Fick ou de Fourier décrivent les processus de transport d'une manière adéquate. Ces conditions sont amplement remplies dans les expériences effectuées en réacteur ouvert non mélangé (voir le chapitre précédent).

La description basée sur des lois d'évolution telles que les équations (1) est connue sous le nom de description de

« champ moyen ». Elle anticipe le découplage entre l'évolution des observables macroscopiques et la dynamique à l'échelle microscopique, qui fournit simplement les valeurs des paramètres λ . Dans cette description, les fluctuations engendrées par les processus élémentaires au niveau microscopique sont ignorées. Néanmoins, la cinétique garde une trace de l'origine microscopique des phénomènes de réaction et du transport en imposant des conditions sur les variables et les paramètres : d'une part, dans un schéma composé de réactions élémentaires, les vitesses de réaction sont données par la loi d'action de masse, faisant apparaître des combinaisons de produits de concentrations pondérées par les coefficients stœchiométriques ; et d'autre part, à l'équilibre thermodynamique (vu ici comme un cas limite), la vitesse de chaque processus élémentaire est contrecarrée par celle du processus inverse (condition de microréversibilité ou de bilan détaillé). Ceci entraîne des relations à satisfaire par les concentrations des produits initiaux et finaux ainsi que par les constantes de vitesse (qui ne dépendent pas explicitement de l'écart à l'équilibre), indépendamment des concentrations des produits intermédiaires figurant dans les équations (1). Il s'ensuit que le terme de réaction dans ces équations est, typiquement, non linéaire. La forme la plus représentative de non-linéarité susceptible d'engendrer des comportements complexes est l'apparition de boucles de rétroaction, où la présence d'un constituant influence (positivement ou négativement) sa propre évolution et/ou celle de certains autres constituants. Une autre source de coopérativité est fournie par la dépendance des constantes de vitesse en la température (loi d'Arrhenius) et joue un rôle capital en chimie de la combustion. Par opposition, le terme de transport dans les équations (1) garde, dans une excellente approximation, une structure linéaire. Le formalisme de la mécanique statistique confirme la validité de l'ensemble de ces propriétés et de la description champ moyen elle-même, pour autant que (i) le nombre de particules et le volume occupé par le système sont de rang macroscopique (limite dite « thermodynamique ») ; et (ii) les contraintes agissant sur le système varient sur des échelles de temps et d'espace nettement plus longues que celles associées aux processus microscopiques [10]. Soulignons que la structure du terme v_i est spécifique au schéma réactionnel considéré, alors que celle du terme de transport est universelle.

Une autre série de conditions à satisfaire par les équations (1) pour qu'elles soient en mesure de fournir une interprétation satisfaisante des résultats expérimentaux réunis dans le chapitre précédent est que toute auto-organisation spatio-temporelle doit nécessairement prendre naissance au-delà d'une instabilité. La principale raison en est que l'équilibre et les états avoisinants qui l'extrapolent lorsque les contraintes augmentent progressivement (états qui constituent la branche dite « thermodynamique ») sont stables, en vertu des propriétés extrémales des potentiels thermodynamiques et du théorème de production d'entropie minimum [5]. Évoluer vers des états qualitativement différents tout en respectant scrupuleusement cette propriété ne peut se réaliser que grâce à la naissance spontanée de branches nouvelles de solutions bifurquant de la branche thermodynamique au-delà de l'instabilité de celle-ci, lorsque les contraintes dépassent une valeur seuil λ_c .

Comme les lois d'évolution à l'échelle d'une description champ moyen sont dissipatives, les états émergents sont des attracteurs, étant atteints par des familles entières de conditions initiales occupant un volume fini dans l'espace des phases [11]. Faire en sorte que l'instabilité et la

bifurcation puissent avoir lieu lorsque certaines conditions sont réunies tout en respectant les contraintes imposées par les lois de la chimie résumées plus haut, impose des critères sévères dans la conception de modèles représentatifs, différenciant des modèles comme celui de Lotka-Volterra (historiquement important mais présentant des défauts) des modèles comme le Brusselateur et ses variantes [12].

L'étude analytique et numérique des équations de réaction-diffusion conduit à une interprétation satisfaisante des résultats expérimentaux résumés dans le chapitre précédent. Comme il a déjà été souligné, la plupart des comportements observés ont un caractère générique, en dépit de la dépendance de la forme analytique du terme de réaction v_i en les détails du schéma réactionnel considéré. L'universalité qui sous-tend les phénomènes d'instabilité et de bifurcation permet de lever cette opposition apparente. On montre ainsi qu'au voisinage des points de bifurcation, la dynamique se réduit à un nombre limité de variables collectives, les paramètres d'ordre obéissant à des équations dont la structure est indépendante des détails du schéma considéré, les formes normales (ou équations d'amplitude). Cette universalité a cependant ses limites : elle n'est plus garantie lorsque le système fonctionne loin du point de bifurcation ou lorsqu'il met en jeu des interactions entre différents mécanismes d'instabilité, suite à l'intrusion de phénomènes à caractère global comme le chaos déterministe.

À la limite du réacteur bien mélangé, les équations (1) se réduisent à un ensemble d'équations différentielles non linéaires couplées. En réacteur non mélangé, elles constituent un ensemble d'équations différentielles non linéaires couplées de type parabolique et doivent être complétées par des conditions aux bords adéquates. Nous résumons ci-après quelques propriétés parmi les plus représentatives des solutions de ces équations [2, 11, 13-15]. La liste ne peut qu'être partielle. En règle générale, on ne dispose en effet pas d'une classification exhaustive de l'ensemble complet de comportements pouvant prendre naissance au sein d'un système non linéaire :

- naissance de chaos déterministe *via* les mécanismes de dédoublement de période, d'intermittence et de quasi-périodicité. Lien entre le chaos déterministe et les oscillations multimodales *via* un mécanisme impliquant la présence d'orbites homoclines dont l'existence a été établie au niveau de modèles des réactions de la famille Belousov-Zhabotinsky [16] ;
- fronts d'onde à travers lesquels un état stationnaire stable de la cinétique envahit dans l'espace un autre état stationnaire à la manière d'un front de flamme. Ces fronts qui résultent du couplage entre chimie non linéaire et diffusion constituent la manifestation la plus simple d'auto-organisation spatio-temporelle ;
- ondes dans les milieux excitable pouvant donner lieu à des structures spatio-temporelles en forme de cibles ou de spirales ;
- structures stationnaires à symétrie brisée. Ainsi que l'a prédit A. Turing en 1952 [8], le couplage entre une activation locale et une inhibition à longue portée peut donner lieu à une brisure spontanée de la symétrie spatiale du système. Les concentrations s'organisent alors spontanément en des motifs réguliers dont la longueur d'onde est intrinsèque au système et ne dépend que des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion. La première visualisation expérimentale de structures de Turing dans un réacteur ouvert spatialement étendu a été obtenue au CRPP dans le groupe

de P. De Kepper et J. Boissonade [7]. Cette découverte a ouvert la voie à un renouveau dans la comparaison entre développements théoriques et expérimentaux dévolus à l'étude des structures réaction-diffusion [17]. Ainsi, dès que les dimensions du réacteur sont plus grandes que la longueur d'onde de Turing, la multiplicité des solutions s'élargit de manière importante comme l'atteste par exemple l'obtention de structures de Turing tridimensionnelles organisées selon des surfaces minimales (*figure 1*) [13, 18] ;

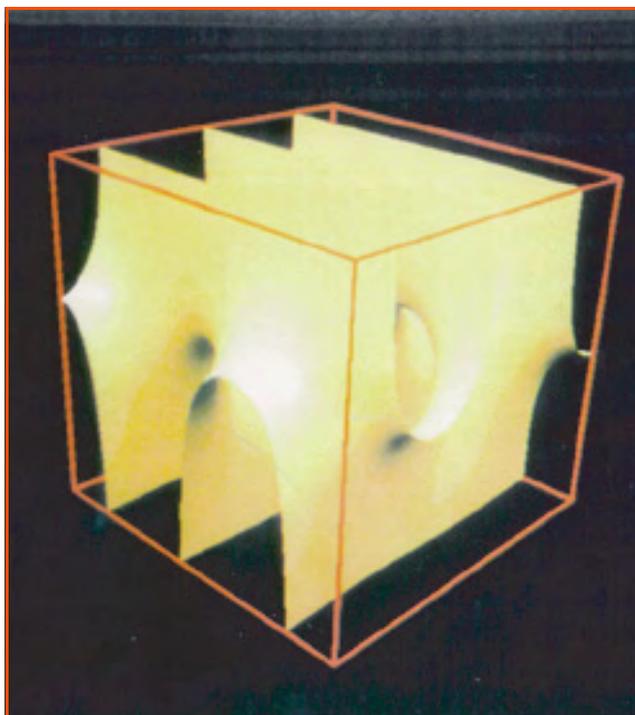


Figure 1 - Structure de Turing tridimensionnelle organisée selon une surface minimale dite de Scherck [18].

- motifs composites, nés de l'interférence entre au moins deux mécanismes d'instabilité. Les systèmes chimiques pouvant par essence se déstabiliser soit vers des oscillations temporelles soit vers des structures spatiales stationnaires, il est possible de considérer des conditions expérimentales pour lesquelles les seuils de ces deux instabilités sont suffisamment proches pour que les modes temporels et spatiaux interagissent. De nombreuses dynamiques spatio-temporelles non triviales peuvent alors être obtenues [19]. La *figure 2* montre la carte espace-temps d'une dynamique couplant un mode oscillant à une fréquence donnée à un mode spatial de nombre d'onde fixé. Le couplage excite le mode spatial sous-harmonique, si bien que la dynamique se caractérise *in fine* par une fréquence temporelle et deux longueurs d'onde différentes. Dans certains régimes, ces couplages peuvent donner lieu à des dynamiques plus complexes, voire du chaos spatio-temporel [13].

La chimie non linéaire à l'échelle mésoscopique

L'apparition des comportements complexes auto-entretenus à l'échelle macroscopique décrits jusqu'ici sous-tend que différentes parties du système considéré, se trouvant à des distances macroscopiques les unes par rapport aux autres, agissent de façon concertée. En d'autres termes, il apparaît au sein du système des corrélations à

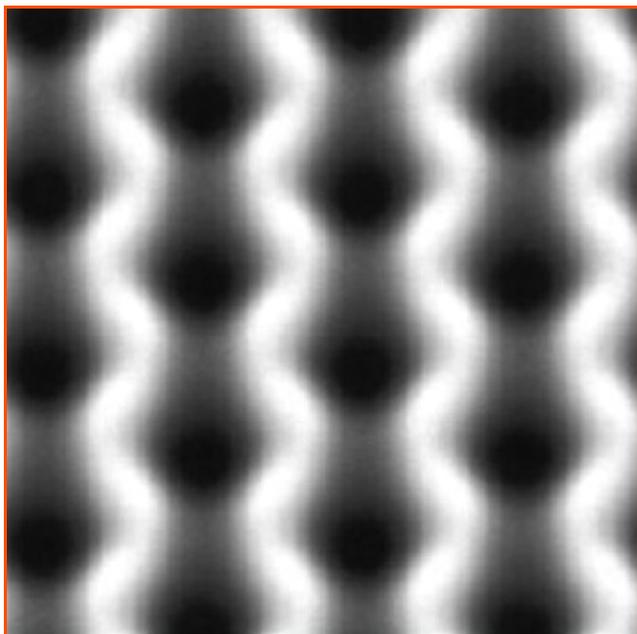


Figure 2 - Carte espace-temps d'une dynamique spatio-temporelle complexe résultant du couplage entre une instabilité conduisant à des oscillations temporelles et une instabilité brisant la symétrie spatiale [19].

longue portée, induites par l'écart à l'équilibre, et ce en dépit du caractère à courte portée des interactions au niveau moléculaire.

Pour comprendre l'origine de ce phénomène, il est nécessaire d'élargir la description champ moyen fournie par les équations (1) afin d'incorporer l'effet des fluctuations thermiques sur l'évolution des observables macroscopiques. Cette généralisation fait appel aux outils de la mécanique statistique et de la théorie des processus stochastiques. Elle conduit à des lois d'évolution telles que l'équation maîtresse ou l'équation de Fokker-Planck régissant les distributions de probabilité des variables impliquées dans le processus qui deviennent désormais les principales grandeurs d'intérêt. L'analyse de ces équations qui, contrairement aux équations (1), sont linéaires et admettent un seul attracteur (la distribution d'équilibre) conduit à une interprétation nouvelle du phénomène de la bifurcation vu comme une transition de phase de non-équilibre, généralisant ainsi le concept de transition de phase au-delà de son cadre traditionnel de l'équilibre thermodynamique [2, 20].

Cependant, un système chimique dans lequel les mécanismes réactionnels sont capables de produire des instabilités et des bifurcations ne produira pas forcément des corrélations à longue portée et des comportements complexes auto-entretenus. Il faut, en plus, que le couplage entre ses différentes parties – assuré par les phénomènes de transport – soit suffisamment efficace. Cette propriété peut être compromise lorsque le processus se déroule dans un milieu à géométrie restreinte telle une surface catalytique ou une micelle : des fluctuations inhomogènes anormales reflétant l'impossibilité de se déplacer ou de former des liaisons adéquates prennent alors naissance et provoquent la ségrégation de particules homologues dans de petits domaines incapables de se mélanger efficacement entre eux. Au niveau de la vitesse globale de réaction, ces comportements se traduisent par des cinétiques anormales, différentes de la cinétique préconisée par la loi d'action de masse [21].

Dans un autre ordre d'idées, la dynamique de réaction-diffusion dans des systèmes à petit nombre de particules revêt quelques caractéristiques surprenantes. Cette classe de systèmes, dont la taille caractéristique est de l'ordre du nanomètre, inclut les processus de régulation, de biosynthèse et de transduction d'énergie en biologie à l'échelle sub-cellulaire ou même macromoléculaire. Des travaux récents ont mis en évidence la présence à cette échelle de régularités d'un type nouveau, telles que :

- l'existence de processus de transport induits par les fluctuations et opposés à la direction des forces extérieures, prenant naissance grâce à la présence d'asymétries associées à la conversion de réactifs énergétiquement riches en produits énergétiquement déficients. Des principes analogues régissent le fonctionnement de dispositifs connus sous le nom de moteurs moléculaires, comme les protéines de polymérase qui réalisent la réplication de l'ADN [22] ;
- l'existence de relations exactes, auxquelles on se réfère en tant que théorèmes de fluctuation liant, hors de l'état d'équilibre, la probabilité d'un processus « direct » (flux aligné à la force extérieure) et celle de son « inverse » (flux opposé à la force extérieure). Traduites en termes de production d'entropie, ces relations constituent le point de départ d'une nouvelle approche en vue de l'interprétation microscopique du phénomène de l'irréversibilité [23].

La chimie non linéaire au-delà de son cadre traditionnel

Ces dernières années, les développements de la chimie non linéaire se sont enrichis de couplage de processus réaction-diffusion avec des degrés de liberté supplémentaires dans la dynamique. Ces degrés additionnels sont introduits par la complexité du milieu dans lequel se produit la réaction ou encore par un couplage avec des effets hydrodynamiques ou mécaniques. Citons par exemple :

- **les milieux complexes** : classiquement, les réactions oscillantes ont été étudiées en solution monophasique ou par ailleurs, sur des surfaces catalytiques. Récemment, plusieurs travaux ont multiplié l'analyse expérimentale et théorique de dynamiques chimiques non linéaires dans des milieux plus complexes tels des milieux poreux, des systèmes biphasiques, voire des émulsions. Ces géométries particulières peuvent influencer les propriétés de diffusion ou de partage des réactifs entre phases et affecter ainsi la dynamique spatio-temporelle des concentrations. Par exemple, la vitesse et les instabilités transverses d'un front chimique s'avèrent typiquement dépendantes de la porosité d'un poreux dans lequel il se propage ou encore la réaction de Belousov-Zhabotinsky a pu donner lieu à des structures spatiales stationnaires de Turing (entre autres dynamiques plus exotiques) lorsque les réactifs sont initialement dispersés dans des émulsions eau-huile [24] ;

- **les transitions de phase et effets mécaniques** : l'étude expérimentale de structures réaction-diffusion n'aurait pu se comparer avec succès aux prédictions théoriques basées sur l'étude d'équations réaction-diffusion (1) sans l'usage de gels utilisés afin d'éviter tout mouvement hydrodynamique perturbateur. Ces gels doivent idéalement ne pas jouer de rôle dans la dynamique réaction-diffusion. Cependant, des recherches ont récemment mis en évidence de nouvelles dynamiques induites par un couplage chimio-mécanique où le gel peut devenir partenaire actif de la dynamique. Une propriété bien connue des gels est en effet de pouvoir présenter une transition « gonflement-dégonflement », au

cours de laquelle leur volume peut varier de plusieurs ordres de grandeurs sous l'action de divers agents comme la température, des contraintes mécaniques, ou la variation de la concentration des espèces chimiques présentes dans le solvant, particulièrement le pH. Des réactions oscillantes d'oxydoréduction conduisant à de fortes variations périodiques du pH de la solution peuvent dès lors entraîner le gel dans leur dynamique oscillante. Ainsi des études expérimentales ont montré qu'un gel de polyacide peut présenter des variations périodiques de volume s'il est plongé dans un tel système chimique oscillant [25]. Le CRPP est de nos jours particulièrement actif dans ce domaine de recherche visant à l'élaboration de matériaux intelligents tels des senseurs et valves chimiques ou encore des systèmes autonomes de délivrance pulsatile de médicaments [26]. L'objectif est de concevoir des dynamiques nouvelles résultant du couplage chimio-mécanique en soi.

- **les écoulements** : en l'absence de gel, la diffusion n'est plus le seul processus de transport autorisé dans le système. Il faut alors distinguer deux cas de figures selon que la réaction chimique influence les propriétés physiques de la solution ou non. Si ce n'est pas le cas, les réactifs sont advectés, c'est-à-dire emportés, par un flux imposé au système et agissent comme des scalaires passifs. En présence d'un flux laminaire, diverses nouvelles structures spatio-temporelles peuvent être observées résultant de la possibilité d'instabilités convectives des solutions réaction-diffusion inhérentes au système chimique [27]. Si l'écoulement est plus complexe voire turbulent, la chimie et l'hydrodynamique se combinent pour donner lieu à de nouveaux motifs artistiquement particulièrement attractifs [28]. D'un point de vue mathématique, ceux-ci relèvent de solutions non linéaires de modèles réaction-diffusion-advection où la complexité naît de l'entraînement du système réactif sous-jacent à un flux lui-même hautement non trivial ;

- **les instabilités et motifs chimio-hydrodynamiques** : la situation la plus complexe s'obtient cette fois lorsque la réaction chimique couplée à la diffusion fournit non seulement une interface auto-organisée mais aussi une variation de propriétés physiques de la solution (densité ou tension de surface par ex.) au travers de cette interface. Des gradients de densité peuvent en effet donner lieu à des mouvements hydrodynamiques dans le champ de gravité tandis que des gradients de tension de surface sont susceptibles de générer des effets convectifs. Ceux-ci en retour modifient les champs de concentration et un couplage hautement non linéaire s'établit alors entre réactions chimiques, diffusion et modes hydrodynamiques [29-30]. La quintessence de ce type de couplage s'obtient lorsque les réactions chimiques sont susceptibles de déclencher des instabilités hydrodynamiques dans une solution initialement au repos alors que le système resterait stable en l'absence de réaction [31]. Des progrès tant théoriques qu'expérimentaux ont été réalisés en ce sens récemment.

Conclusions et perspectives

Au cours de ses quarante ans d'existence, la chimie non linéaire a accompli nombre de réalisations d'une importance capitale. Elle a été à l'origine d'un véritable renouveau de la chimie ; elle a contribué au développement de la science du non-linéaire dans son ensemble en fournissant des prototypes parmi les plus représentatifs des phénomènes d'oscillation, de chaos déterministe et de structuration spatiale, qui ont permis de mieux comprendre les

mécanismes à leur origine. Elle a de plus servi de véritable plaque tournante pour le transfert d'idées et de techniques en vue de l'analyse et la modélisation de phénomènes non linéaires complexes au-delà du cadre strict de la chimie.

L'avenir de la chimie non linéaire repose, d'une part, sur sa représentativité continue en tant que branche majeure de la chimie et, d'autre part, sur la mise en valeur d'interfaces privilégiées avec d'autres disciplines scientifiques. Dans la première filière, la découverte et l'analyse de comportements non linéaires complexes dans des classes très larges de réactions chimiques sur des surfaces catalytiques, mettant en jeu des échelles spatiales de l'ordre de nanomètre [32], est particulièrement prometteuse. En dehors du fait que la catalyse hétérogène est à la base de l'industrie chimique moderne, le rôle croissant des nanosciences en recherche tant fondamentale qu'appliquée est désormais une réalité incontournable. Ceci nous amène d'ailleurs à prendre en compte des phénomènes restés longtemps en arrière plan, où la dynamique microscopique interfère de façon décisive avec le comportement collectif [33-34] et qui restent encore largement inexplorés [35-37].

Nous avons déjà évoqué dans le chapitre précédent quelques interfaces privilégiées de la chimie non linéaire avec des disciplines telles que la dynamique des fluides et la science des matériaux. Dans ce contexte, l'étude approfondie du couplage entre phénomènes non linéaires hors d'équilibre, processus physico-chimiques d'équilibre comme les transitions de phase et propriétés mécaniques, devraient ouvrir la voie non seulement à la réalisation de matériaux nouveaux mais aussi à une meilleure compréhension de processus biologiques de grande importance impliquant, entre autres, la chromatine ou le cytosquelette. Par ailleurs, l'étude de dynamiques réaction-diffusion dans des géométries complexes ou celle de structures réaction-diffusion-convection illustre également le potentiel de dynamiques chimiques non linéaires dans des applications industrielles ou environnementales.

Références

- [1] Kolmogorov A., *Dokl. Akad. Nauk.*, **1954**, SSSR 98, p. 527 ; Arnold V., Avez A., *Ergodic problems of classical mechanics*, Benjamin, New York, **1968** ; Moser J., *Stable and random motions in dynamical systems*, Princeton University Press, Princeton, **1973**.
- [2] Nicolis G., Prigogine I., *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, **1977**.
- [3] Pacault A., Vidal C., *Far from equilibrium*, Springer, Berlin, **1979** ; Vidal C., Pacault A., *Nonlinear phenomena in chemical dynamics*, Springer, Berlin, **1981** ; Vidal C., Pacault A., *Nonequilibrium dynamics in chemical systems*, Springer, Berlin, **1984**.
- [4] Pacault A., Perraud J.-J., *Rythmes et formes en chimie*, Presses Universitaires de France, Paris, **1997**.
- [5] Glansdorff P., Prigogine I., *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, **1971**.
- [6] Zhabotinsky A., *Biofizika*, **1964**, 9, p. 306.
- [7] Castets V., Dulos E., Boissonade J., De Kepper P., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 64, p. 2953 ; Ouyang Q., Swinney H., *Nature*, **1991**, 52, p. 610.
- [8] Turing A., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, **1952**, B237, p. 37.
- [9] Nicolis G., De Wit A., Reaction-diffusion systems, *Scholarpedia*, **2007**, p. 20349 ; Grindrod P., *The theory and applications of reaction-diffusion equations*, Clarendon Press, Oxford, **1996** ; Aris R., *Mathematical modeling techniques*, Dover, New York, **1994**.
- [10] De Groot S., Mazur P., *Nonequilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, **1962**.
- [11] Nicolis G., *Introduction to nonlinear science*, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**.
- [12] Prigogine I., Lefever R., *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, p. 1695 ; Lefever R., Nicolis G., Borckmans P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1988**, 84, p. 1013.
- [13] De Wit A., *Adv. Chem. Phys.*, **1999**, 109, p. 435.
- [14] *Faraday Discussions*, **2001**, 120.
- [15] Kuramoto Y., *Chemical oscillations, waves and turbulence*, Springer, Berlin, **1984** ; *Chemical waves and patterns*, R. Kapral, K. Showalter (eds), Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**.

[16] Gaspard P., Arneodo A., Kapral R., Sparrow C., Homoclinic Chaos, *Physica*, **1993**, D 62, p. 1.

[17] Borckmans P., Dewel G., De Wit A., Dulos E., Boissonade J., Gauffre F., De Kepper P., *Int. J. Bif. and Chaos*, **2002**, 12, p. 2307.

[18] De Wit A., Borckmans P., Dewel G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, 94, p. 12765.

[19] De Wit A., Lima D., Dewel G., Borckmans P., *Phys. Rev.*, **1996**, E 54, p. 261.

[20] Nicolis G., Nicolis C., *Foundations of complex systems*, World Scientific, Singapore, **2007**.

[21] Ovchinnikov A., Zeldovich Y., *Chem. Phys.*, **1978**, 28, p. 215 ; Kopelman R., *Science*, **1988**, 241, p. 1620.

[22] Reimann P., *Phys. Rep.*, **2002**, 361, p. 57 ; Jülicher F., Ajdari A., Prost J., *Rev. Mod. Phys.*, **1997**, 69, p. 1269.

[23] Gaspard P., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, p. 8898 ; *J. Stat. Phys.*, **2004**, 117, p. 599.

[24] Vanag V., Epstein I.R., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, p. 228301.

[25] Yoshida R., Kokufuta E., Yamaguchi T., *Chaos*, **1999**, 9, p. 260.

[26] Labrot V., De Kepper P., Boissonade J., Szalai I., Gauffre F., *J. Phys. Chem.*, **2005**, B 109, p. 21476 ; Boissonade J., *Chaos*, **2005**, 15, p. 023703 ; *Chemomechanical instabilities in responsive materials*, P. Borckmans, P. De Kepper, A.R. Khokhlov, Métens S. (eds), Springer, Dordrecht, **2009**.

[27] Andresen P., Bache M., Mosekilde E., Dewel G., Borckmans P., *Phys. Rev.*, **1999**, E 60, p. 297 ; Andresen P., Mosekilde E., Dewel G., Borckmans P., *Phys. Rev.*, **2000**, E 62, p. 2992.

[28] Paoletti M.S., Nugent C.R., Solomon T.H., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, p. 124101.

[29] De Wit A., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, p. 054502.

[30] Rongy L., Trevelyan P.M.J., De Wit A., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 084503.

[31] D'Heroncourt J., Zebib A., De Wit A., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, p. 154501.

[32] Ertl G., Norton P., Rustig J., *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, p. 177 ; Ertl G., Freund H.-J., *Phys. Today*, **1999**, 52, p. 32.

[33] Portnow J., *Phys. Lett.*, **1975**, A 51, p. 370 ; Boissonade J., *Phys. Lett.*, **1979**, A 74, p. 285.

[34] Baras F., Malek Mansour M., *Adv. Chem. Phys.*, **1997**, 100, p. 393.

[35] Provata A., Nicolis G., Baras F., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, p. 8361.

[36] Mc Ewen J.-S., Gaspard P., Visart de Bocarmé T., Kruse N., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2009**, 106, p. 3006.

[37] Gaspard P., *Chaos, scattering and statistical mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.



Anne De Wit et Grégoire Nicolis sont professeurs à l'Université Libre de Bruxelles* (ULB).



G. Nicolis

A. De Wit

* Université Libre de Bruxelles, Centre d'Étude des Phénomènes non

Linéaires et des Systèmes Complexes, CP 231, Faculté des Sciences, boulevard du Triomphe, 1050 Bruxelles (Belgique).
Courriels : adewit@ulb.ac.be, gnicolis@ulb.ac.be

Web of Conferences

Annoncez gratuitement vos prochaines manifestations sur
www.webofconferences.org



AGENDA INTERNATIONAL DE CONFÉRENCES

- Recherchez une conférence ou un congrès
- Annoncez gratuitement une manifestation

PUBLICATION ET DIFFUSION D'ACTES DE CONFÉRENCE

- Publication en ligne sur un site web dédié
- Libre accès à tous les documents
- Articles identifiables et citables (DOI, Crossref)
- Hébergement sans limite de temps
- Creation de collections
- Impression de livres et/ou de CDs



Web of Conferences est un service EDP Sciences

Des structures de Turing à la chimiomécanique

Jacques Boissonade, Étienne Dulos et Patrick De Kepper

Résumé Après avoir rappelé le rôle du Pr. Pacault dans le développement des études sur les structures dissipatives chimiques, l'article est consacré aux structures spatiales qui se forment dans des systèmes réactionnels monophasiques maintenues hors d'équilibre par un apport permanent de réactifs. L'accent est d'abord mis sur les structures résultant d'un différentiel de diffusion et particulièrement des structures de Turing. Enfin, l'article donne un bref aperçu des structures chimiomécaniques, sous forme de mouvements mécaniques spontanés induits par des réactions chimiques bistables dans des gels chimio-sensibles.

Mots-clés Structures dissipatives, réaction-diffusion, dynamique non linéaire, structures de Turing, structures chimiomécaniques, bistabilité, gels stimulables.

Abstract **From Turing structures to chemomechanics**
After reminding the role played by Pr. Pacault in the development of studies on chemical dissipative structure, the article focuses on spatial structures that form in single-phase chemical systems kept far from equilibrium by a permanent feed of fresh reactants. Emphasis is set on concentration patterns that result from differential diffusion and more specially Turing structures. Finally, the article gives a short survey of chemomechanic structures, e. g. spontaneous motions induced in responsive gels immersed in bistable reactive media.

Keywords Dissipative structures, nonlinear dynamics, reaction-diffusion, Turing structures, chemomechanics, bistability, responsive gels.

Enseignant la thermodynamique et passionné par les concepts liés au temps et à l'évolution des systèmes, le Pr. Pacault s'est très vite intéressé aux travaux sur les processus irréversibles menés par l'école de Bruxelles, fondée par le Pr. Prigogine, ainsi qu'aux premiers développements sur les réactions chimiques oscillantes. Dès le début des années 70, il fonde au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) un groupe d'étude qui va apporter plusieurs contributions décisives à la discipline. L'activité de ce groupe s'est poursuivie jusqu'à ce jour, contribuant aux importantes évolutions de ce domaine de recherche. Jusque vers la fin des années 80, cette activité reste essentiellement centrée autour des systèmes homogènes et des réactions oscillantes.

Le premier pas décisif sera de promouvoir l'usage systématique comme outil expérimental du réacteur continu agité (CSTR suivant l'acronyme anglo-saxon). Ce dispositif, bien connu des ingénieurs, était paradoxalement quasiment ignoré de chercheurs qui prétendaient étudier dans des réacteurs fermés des mécanismes supposés se dérouler loin de l'équilibre. Or en milieu fermé, le système évolue inexorablement vers l'équilibre. Au contraire, par un apport continu de réactifs et l'évacuation des produits, le CSTR permet de maintenir effectivement le système loin de l'équilibre de façon contrôlée. Grâce à ce dispositif, les travaux menés dès lors au CRPP sur les relations entre bistabilité et oscillations seront ainsi à l'origine de la découverte de nombreuses réactions oscillantes, non plus par le fait du hasard mais comme aboutissement d'un processus de construction systématique. Dans les années 80, le laboratoire va également jouer un rôle très important dans l'étude du chaos, en faisant de la réaction chimique l'un des meilleurs prototypes de système dynamique conduisant à ce phénomène alors très en vogue dans tous les domaines, des mathématiques jusqu'à la biologie. La discipline s'élargit, s'inscrivant dans le vaste

champ des sciences non linéaires. Organisateur de trois grands congrès internationaux, le groupe dirigé par Adolphe Pacault établit des collaborations suivies avec d'importantes équipes étrangères, en particulier avec les Universités américaines de Brandeis et du Texas à Austin, de Dortmund en Allemagne, avec plusieurs équipes hongroises et surtout avec le groupe bruxellois fondé par Ilya Prigogine, collaboration qui se poursuit encore aujourd'hui. Conscient de l'importance des solutions numériques dans l'étude des systèmes complexes, A. Pacault dote très tôt le laboratoire d'un équipement informatique performant qui permet de mener en parfaite symbiose expériences et simulations en prévoyant souvent des résultats majeurs.

À partir de la fin des années 80, sous l'impulsion de quelques-uns des derniers élèves du Pr. Pacault, l'activité s'oriente vers les structures spatiales, puis la chimiomécanique. C'est à ces aspects plus récents qu'est consacré le corps de cet article. Dans tout ce qui suit, nous excluons les ondes propagatives d'excitation telles que structures cibles ou ondes spirales produites par la réaction de Belousov-Zhabotinsky [1]. Ces ondes résultent de la propagation, sous l'effet de la diffusion, d'un pic d'excitation qui trouve sa source dans une dynamique temporelle. On exclura également les structures au sein de systèmes multiphasiques comme celles associées à des transitions de phase (anneaux de Liesegang) ou à des effets aux interfaces (effet Marangoni).

Les structures de Turing

Principes généraux

Dès 1952, Turing a prévu l'existence de structures stationnaires résultant de la seule compétition entre réaction et diffusion dans un système chimique maintenu loin de l'équilibre [2]. Elles se traduisent par une distribution des concentrations qui brise les symétries naturelles du système.

Elles reposent sur un paradoxe apparent car la diffusion devrait tendre à gommer toutes les fluctuations locales du système et à s'opposer au développement d'instabilités spatiales briseuses de symétrie. Turing a montré que lorsque certaines conditions sont remplies, le couplage réaction-diffusion ne conduit pas nécessairement à une telle homogénéisation.

La première est que le mécanisme réactionnel mette en jeu une boucle de rétroaction positive (processus dit « d'auto-activation »). Ce peut être une autocatalyse (lorsque la concentration d'une espèce accélère sa propre production) ou une inhibition par substrat (lorsque la diminution de sa concentration accélère sa propre consommation). La seconde condition est l'existence d'une rétroaction négative, comme la production d'un inhibiteur en concurrence avec l'espèce activatrice. Ces deux premières conditions sont précisément celles déjà nécessaires à l'apparition d'oscillations dans les systèmes homogènes. La troisième condition nécessaire à la formation d'une structure spatiale porte sur les coefficients de diffusion. On peut la comprendre aisément, sur la base d'arguments heuristiques, dans le cas d'un mécanisme activateur/inhibiteur. L'espèce inhibitrice doit diffuser plus vite que l'espèce activatrice : c'est une « inhibition à longue portée ». Dans ces conditions, une fluctuation locale correspondant à un petit excès d'activateur s'amplifie rapidement. En effet, puisque l'inhibiteur, produit simultanément par la réaction, diffuse rapidement en dehors de la zone de croissance de l'activateur, il ne s'oppose pas au développement d'un pic localisé de cette espèce et contribue même à ralentir la réaction autour de cette zone. De la sorte, le système devient instable vis-à-vis des perturbations spatiales (figure 1). Si cette instabilité précède celle qui conduit à des oscillations homogènes, les diverses fluctuations se développant dans l'espace, conjuguées au caractère non linéaire des interactions, peuvent conduire à une organisation stationnaire et périodique du champ des concentrations. Ces structures qui brisent spontanément la symétrie du système sont qualifiées de « structures de Turing ». Le raisonnement ne met en jeu ni la taille, ni la géométrie du système et, de fait, la longueur d'onde est intrinsèque : elle ne dépend que des concentrations, des constantes cinétiques et des coefficients de diffusion. Cette propriété a fait souvent invoquer ces structures comme source de morphogenèse dans les systèmes biologiques [3]. Si les mécanismes activateur/inhibiteur y sont nombreux et les différentiels de diffusion appréciables, la complexité de mécanismes mal compris et le contrôle très imparfait des processus n'ont pas permis de mise en évidence expérimentale convaincante dans le domaine biologique. *A contrario*, dans le domaine inorganique, si l'on connaît bien quelques réactions qui remplissent les conditions cinétiques, les coefficients de diffusion des petites molécules mises en jeu sont tous comparables ($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), le seul ion diffusant rapidement (H^+) jouant en outre généralement un rôle d'activateur. Par ailleurs, le maintien hors d'équilibre en tout point du système pose problème. C'est la raison

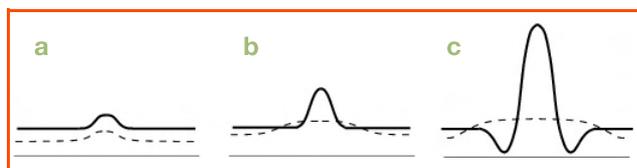


Figure 1 - Croissance d'une fluctuation dans l'instabilité de Turing. Ligne continue : activateur ; ligne pointillée : inhibiteur.

pour laquelle ces structures sont longtemps restées expérimentalement inaccessibles bien que de nombreux modèles plus ou moins formels aient été discutés [1, 3].

Mise en évidence expérimentale et modélisation

Les structures de Turing ont été mises en évidence pour la première fois fin 1989 au CRPP [4] avec la réaction [chlorite-iodure-acide malonique] et sa variante [dioxyde de chlore-iodure-acide malonique], traditionnellement désignées par leurs acronymes anglo-saxons CIMA et CDIMA. Afin d'éliminer la convection et de contrôler les conditions de non-équilibre, la réaction est mise en jeu au sein d'un hydrogel chimiquement inerte et très riche en eau (un gel d'agarose à 98 % d'eau). À partir de réservoirs constamment renouvelés, les réactifs diffusent depuis les bords vers l'intérieur du gel où ils réagissent. Des gradients de concentrations résultant du processus de réaction-diffusion s'établissent entre les faces d'alimentation du gel. Les structures de Turing se forment dans les régions du gel où les conditions nécessaires à leur apparition sont remplies. On utilise communément un mince disque de gel alimenté par ses deux faces circulaires opposées [5], tel que schématisé dans la partie gauche de la figure 2. Diverses structures, révélées par un indicateur coloré (ici l'amidon ou le polyvinylalcool), sont observées à travers l'épaisseur du gel et présentées sur la droite de la figure. Lorsque l'épaisseur de leur domaine de formation est de l'ordre de la longueur d'onde (typiquement 0,2 mm), les structures sont quasi bidimensionnelles. Les motifs de concentration présentent alors, à quelques défauts près, une distribution de symétrie hexagonale ou en bandes parallèles en accord avec les théories non linéaires (figure 2a, b, d). Lorsque l'épaisseur augmente, la structure devient tridimensionnelle. On n'observe alors que le résultat de l'absorption de la lumière à travers toute la structure, ce qui peut produire un motif apparemment non standard (figure 2c).

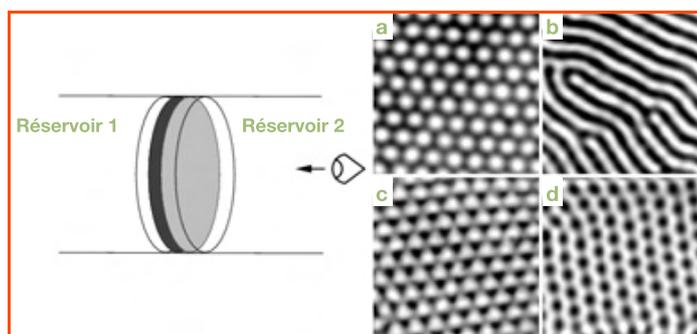


Figure 2 - Structures de Turing de la réaction CIMA observées dans un disque de gel alimenté par des faces opposées.

Partie gauche de la figure : schéma et direction d'observation. Partie droite, observations : a, d : structures hexagonales ; b : structures de bandes ; c : projection d'une structure de dimensionnalité plus élevée.

Par quel miracle le problème de la diffusion différentielle s'est-il trouvé résolu ? En fait, l'espèce jouant le rôle d'activateur, ici Γ , se trouve partiellement et réversiblement complexée par une macromolécule initialement insérée au sein du gel et trop grosse pour pouvoir y diffuser. L'agent complexant est ici l'indicateur coloré lui-même. À un instant donné, seule la fraction libre de Γ diffuse et le coefficient de diffusion effectif de cette espèce est fortement diminué. Le complexe réversible n'étant pas réactif, on peut montrer que,

au-delà d'une concentration critique en agent complexant, le seuil d'apparition des structures de Turing peut être favorisé par rapport à celui des oscillations homogènes. En tenant compte du fait que les concentrations des réactifs de départ varient très peu sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde, Lengyel et Epstein [6] ont montré que la dynamique la réaction DCIMA peut être correctement décrite par un modèle de réaction-diffusion à deux variables u et v , respectivement proportionnelles à $[I^-]$ et $[ClO_2^-]$:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\sigma} \left(a - u - 4 \frac{uv}{1+u^2} + \Delta_r u \right)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = b \left(u - \frac{uv}{1+u^2} \right) + d \Delta_r v$$

où les coordonnées de temps et d'espace ont été renormalisées et $d \sim 1$. Le rôle de l'espèce activatrice est tenu par I^- . Il s'agit en fait d'une inhibition par substrat comme le montre la première équation où, aux fortes valeurs de $[I^-]$, proportionnel à u , sa consommation varie comme $1/u$ et décroît quand u augmente. La diffusion effective de I^- est contrôlée par σ , une quantité proportionnelle à la concentration en agent complexant, supposé en large excès. Ce modèle permet des calculs analytiques et des développements perturbatifs en accord avec les observations. Sur la base d'un modèle cinétique légèrement plus développé, un accord quasi quantitatif a pu être obtenu entre des simulations numériques et des expériences menées dans un disque de gel alimenté par diffusion à partir d'une seule face placée au contact du contenu d'un CSTR [7]. Un temps de renouvellement court permet d'assurer de façon contrôlée les conditions de non équilibre à la limite CSTR/gel (figure 3).

Le mécanisme de complexation qui permet le contrôle de la diffusion est la clé du processus. Il est même possible par ce procédé de ralentir fortement la diffusion effective de l'ion H^+ dont la diffusion naturelle est pourtant la plus rapide. Une seconde structure de Turing pour laquelle l'espèce autocatalytique est précisément l'ion H^+ ralenti par complexation a ainsi été observée récemment avec la réaction [thiourée-iodate-sulfite] [8].

Les interactions des structures de Turing avec d'autres instabilités, notamment oscillantes, donnent lieu à des phé-

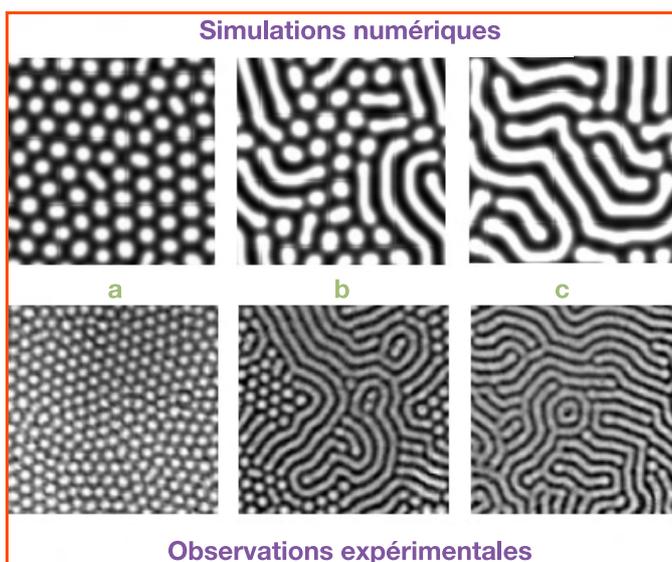


Figure 3 - Séquence de structures de Turing de la réaction DCIMA dans un réacteur à alimentation monoface, observations expérimentales et simulations numériques. La concentration d'acide malonique augmente de gauche à droite [7].

nomènes dynamiques complexes. On trouvera des développements plus exhaustifs dans la revue écrite par De Wit [9].

Au-delà de Turing

Structures associées à une dynamique de fronts

Les structures de Turing ne sont pas les seules structures spatiales effectivement observables. Les structures à grande amplitude associées à une dynamique de fronts constituent une autre classe très importante. Le système expérimental prototype est la réaction [ferrocyanure-iodate-sulfite] (FIS). Ces structures résultent de la propagation d'un état de non-équilibre dans un autre (instable ou de stabilité relative inférieure) sous forme d'un front raide. L'évolution est gouvernée à la fois par des effets de courbure et des interactions entre fronts. On peut ainsi observer des ensembles de taches qui croissent, se divisent, puis meurent (« self replicating spots ») ou encore, lorsque les fronts se repoussent fortement, la formation de systèmes de bandes croissant à partir de leur extrémité, la structure finale s'apparentant à un labyrinthe (« labyrinthine patterns ») [10-11]. Un exemple est donné dans la figure 4. Il est intéressant de noter qu'elles requièrent fondamentalement les mêmes ingrédients que les structures de Turing : autocatalyse et inhibition à longue portée. Le rôle d'une complexation dans le ralentissement du proton de la réaction FIS y a du reste été récemment mis en lumière [12]. Signalons au passage que remplacer, *a contrario*, l'inhibition à longue portée par une activation à longue portée (diffusion rapide de l'activateur) peut induire des oscillations dans des systèmes qui ne pourraient en présenter autrement.



Figure 4 - Structure labyrinthe dans la réaction FIS [11].

Bistabilité spatiale

Un dernier phénomène qui implique l'espace sans être une véritable structure mais qui mérite d'être mentionné en raison de son importance dans la suite de cet article est la bistabilité spatiale. Celle-ci implique seulement l'existence de l'autocatalyse, mais aucune condition sur la diffusion. On considère une réaction autocatalytique en X au cours de laquelle la production de l'espèce X s'accélère fortement lorsque sa concentration atteint un niveau suffisant. Le milieu réactionnel est maintenu très loin de l'équilibre, par exemple par l'utilisation d'un CSTR dont le temps de renouvellement est très court devant le temps de réaction t_R . On place un gel, support du processus de réaction-diffusion, au sein de ce milieu. Si la taille L caractéristique du gel est petite, t_R reste grand devant le temps de diffusion t_D qui caractérise les échanges entre le cœur du gel et son environnement. Le degré d'avancement de la réaction reste faible au sein du gel. Si, au contraire, la taille L est grande, les temps de diffusion vers le cœur du gel s'allongent ($t_R \ll t_D$) de sorte que la réaction a le temps de s'y effectuer presque complètement. Sous l'effet de l'autocatalyse et de la diffusion, les valeurs élevées de $[X]$ formées dans ce cœur s'étendent à l'ensemble du système, à l'exception d'une étroite couche limite qui assure la continuité des concentrations aux bords du gel. Aux tailles intermédiaires du gel, l'état final dépend de la situation initiale. Si la concentration $[X]$ est déjà significative au départ, le gel

basculer vers un fort degré d'avancement sous l'effet de l'autocatalyse. Sinon il reste dans un état peu réagi. Il existe donc un domaine de L pour lequel le système présente deux distributions de concentrations stables, la sélection s'opérant en fonction de l'histoire du système, ce qui définit une « bistabilité spatiale ». Expérimentalement, on pourra évidemment remplacer L par la concentration d'un réactif comme paramètre de contrôle mais, si l'on pouvait alternativement faire croître et décroître L continûment, on pourrait décrire un véritable cycle d'hystérèse en passant alternativement d'un état de faible avancement à un état de fort avancement. Cette potentialité sera mise à profit dans les processus chimio-mécaniques. La plupart des réactions autocatalytiques présentent une bistabilité spatiale pour un domaine de tailles approprié, ce qui n'implique pas que la réaction puisse être oscillante.

La chimio-mécanique

Jusqu'ici, nous avons utilisé des gels inertes. Il existe toutefois des gels polymères capables de gonfler ou dégonfler considérablement par absorption ou rejet de leur solvant en fonction de la composition chimique de ce solvant. C'est le cas de certains polyélectrolytes, comme les poly(NIPAAm-co-AAc), qui gonflent en fonction du pH sous l'effet de la pression osmotique due à un excès de charges libres, conformément à l'équilibre de Donnan [13]. Une idée de départ est d'utiliser des oscillations chimiques pour engendrer des oscillations mécaniques dans ces gels chimiosensibles.

Les oscillations forcées

Les groupes de Yoshida au Japon [14], puis de Ryan en Angleterre [15], obtiennent des oscillations mécaniques d'un ruban ou d'un petit cube de gel plongé dans un CSTR où se déroule une réaction produisant des oscillations de pH. Le ruban doit être assez mince (< 1 mm) pour que la réponse mécanique suive les variations de pH dont la période est typiquement d'une dizaine de minutes.

Une expérience un peu plus subtile est à l'origine de nombreux travaux de Yoshida *et coll.* [16]. Le milieu est constitué des réactifs de la réaction oscillante de Belousov-Zhabotinsky, mais le catalyseur nécessaire à l'obtention des oscillations, un complexe rubidium-bipyridine, n'est pas présent dans la solution ; il est greffé sur le squelette polymère du gel. Dans ces conditions, les oscillations chimiques ne sont présentes qu'au sein du gel, l'environnement restant stationnaire. Elles induisent à leur tour des oscillations mécaniques du gel en environnement chimique constant. Des variantes reposant sur le même principe permettent d'obtenir la propagation d'ondes mécaniques. Dans ce cas particulier, en l'absence de variations de pH, c'est la modification des interactions gel/solvant qui est responsable des changements de volume.

Dans les deux cas, il est néanmoins nécessaire d'utiliser une réaction oscillante et l'instabilité des états stationnaires est d'origine purement chimique. Le système mécanique est donc forcé par un élément extérieur.

Instabilités et oscillations chimio-mécaniques

On peut pourtant imaginer l'existence d'instabilités chimio-mécaniques résultant du couplage entre réaction-diffusion d'une part et propriétés de gonflement d'un gel

chimiosensible d'autre part. En effet, la distribution des concentrations au sein du gel dépend de sa taille et de sa forme, mais cette taille et cette forme sont elles-mêmes déterminées en retour par cette distribution. L'existence de cette rétroaction est une source potentielle d'instabilités qui peut entraîner l'émergence d'oscillations à la fois mécaniques et chimiques ou un changement de forme.

Nous avons proposé une source d'oscillations mécaniques à partir d'une réaction non oscillante en nous appuyant sur l'existence d'une bistabilité spatiale décrite précédemment. Les variations de taille qui permettraient de parcourir le cycle d'hystérèse entre les états de fort et faible avancement vont être spontanément assurées par le gonflement et le dégonflement du gel pilotés par ces états eux-mêmes. Prenons l'exemple d'une réaction à autocatalyse acide. Un état de faible avancement, correspondant à un état basique, entraînera le gonflement d'un gel polyacide. La taille augmentant, le système peut atteindre la limite d'existence de cet état et passer spontanément dans l'état acide à fort avancement de la réaction, ce qui va en retour entraîner une contraction du gel. Si celle-ci est d'amplitude suffisante, le système peut repasser dans l'état basique et le cycle se répéter indéfiniment [17-18]. Un cylindre de gel de (poly(NIPAAm-co-AAc)) immergé au sein d'un CSTR alimenté par la réaction chlorite-tétrathionate (CT), système non oscillant en CSTR, présente ainsi des oscillations spontanées de sa longueur (figure 5). Bien que ce comportement ne corresponde pas strictement au schéma précédent et ne soit pas complètement compris, ces résultats sont extrêmement encourageants [19]. La même réaction permet de mettre en évidence une excitabilité chimio-mécanique pour laquelle une perturbation chimique à l'extrémité du cylindre induit une onde de contraction qui se propage le long de ce cylindre [20]. D'autres dynamiques plus exotiques ont aussi été observées.

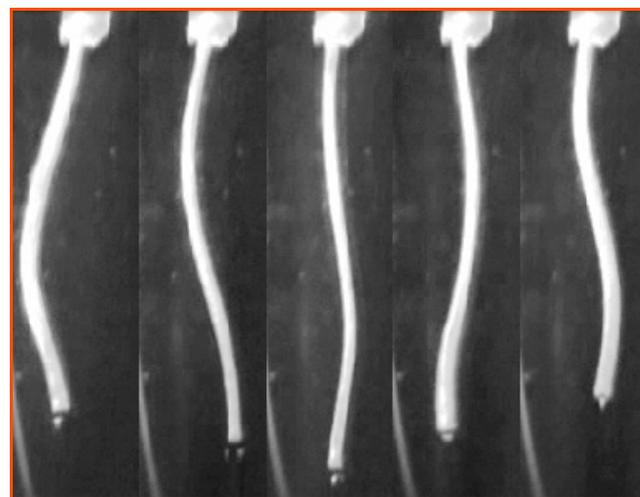


Figure 5 - Oscillations de volume d'un cylindre de gel sur une période.

Le cœur du cylindre étant très acide est effondré et turbide (laiteux). Les variations de longueur sont révélées par cette turbidité le long de l'axe, les bords du gel, transparents, étant ici peu visibles. Les variations de longueur sont de l'ordre de 20 % [19].

Ces études sont encore en plein développement. Les processus mis en jeu sont très complexes tant au niveau du gel (entropie de mélange, interactions électrostatiques, pression osmotique des charges libres, élasticité), que de la réaction (cinétique, déplacement de charges) et des

conditions aux bords. Un premier modèle, assez réaliste et prévoyant des oscillations pour la réaction spatialement bistable [bromate-sulfite], a été développé récemment [21], mais beaucoup de chemin reste à faire.

Conclusion

Ce qu'il est aujourd'hui convenu d'appeler la « chimie non linéaire », car elle exploite les propriétés non linéaires de la cinétique chimique, a pu apparaître à sa naissance, dans les années 60, comme un secteur un peu exotique. C'est grâce à la clairvoyance de ses promoteurs, parmi lesquels Adolphe Pacault, qu'elle est désormais au cœur de nombreux développements pluridisciplinaires.

Elle est d'abord un outil expérimental fondamental dans l'étude des systèmes physiques non linéaires. Elle a été l'un des principaux supports dans l'étude du chaos temporel. Les structures de réaction-diffusion sont également des prototypes remarquables d'auto-organisation dans les systèmes non linéaires étendus : les structures de Turing présentent de nombreuses analogies et partagent une bonne part de leur formalisme mathématique avec les structures convectives de Bénard ou les structures de l'optique non linéaire. C'est en association avec d'autres phénomènes physiques, comme la diffusion et les effets mécaniques présentés dans cet article, que cette chimie prend toute sa généralité, en étant potentiellement à l'origine de nombreux processus d'auto-organisation, notamment dans le domaine biologique [3]. Même lorsqu'elle n'est pas réellement impliquée dans ces processus, on peut la mettre à profit pour concevoir des systèmes biomimétiques puisque, comme dans les systèmes vivants, l'énergie est puisée dans l'environnement. La chimiomécanique permet par exemple d'imaginer des systèmes de valves de contrôle ou de micro-pompes auto-alimentées.

Enfin, à une époque où les concepts d'auto-assemblage sont souvent mis en avant, il convient de souligner leurs différences fondamentales avec les structures dissipatives chimiques tant au niveau des processus que des échelles mises en jeu. L'auto-assemblage repose sur des propriétés d'équilibre et d'interactions au niveau microscopique. Au final, les états obtenus minimisent un potentiel thermodynamique. Les structures dissipatives sont associées à des processus de non-équilibre régis par des lois dynamiques macroscopiques. Elles disparaissent dès que la contrainte de non-équilibre est interrompue et ne peuvent être rattachées à aucun potentiel.

On pourra trouver un ensemble de revues sur les structures dissipatives chimiques et la chimiomécanique

ainsi qu'une bibliographie plus complète dans les actes d'une école d'été tenue à Cargèse en 2007 [22].

Références

- [1] Pojman J.A., Eptein I.R., *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [2] Turing A., *Philos. Trans. R. S. London*, 1952, 327, p. 37.
- [3] Murray J., *Mathematical Biology I & II*, Springer, 2003.
- [4] Castets V., Dulos E., Boissonade J., De Kepper P., *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64, p. 2953.
- [5] Ouyang Q., Swinney H.L., *Nature*, 1991, 352, p. 61.
- [6] Lengyel I., Epstein I.R. *Science*, 1991, 251, p. 650.
- [7] Rudovics B., Barillot E., Davies P.W., Dulos E., Boissonade J., De Kepper P., *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, p. 1790.
- [8] Horvath J., Szalai I., De Kepper P., *Science*, 2009, 324, p. 772.
- [9] De Wit A., *Adv. Chem. Phys.*, 1999, 109, p. 435.
- [10] Li G., Ouyang Q., Swinney H.L., *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, p. 435.
- [11] Szalai I., De Kepper P., *Chaos*, 2008, 18, p. 026105.
- [12] Szalai I., De Kepper P., *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, p. 783.
- [13] Rika J., Tanaka T., *Macromolecules*, 1984, 17, p. 2916.
- [14] Yoshida R., Yamaguchi T., Ichijo H., *Mat. Sci. Eng. C*, 1996, 4, p. 107.
- [15] Crook C.J., Smith A., Jones R.A.L., Ryan J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, p. 1367.
- [16] Yoshida R., Takahashi T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, p. 5134.
- [17] Boissonade J., *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, p. 188302.
- [18] Boissonade J., *Chaos*, 2005, 15, p. 023703.
- [19] Gauffre F., Labrot V., Boissonade J., De Kepper P., *Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems*, Pojman J.A., Tran-Cong-Miyata Q. (eds), *ACS Symposium Series 869*, ACS, Washington, 2003, p. 80.
- [20] Labrot V., De Kepper P., Boissonade J., Szalai I., Gauffre F., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, p. 21476.
- [21] Boissonade J., *Eur. Phys. J. E*, 2009, 28, p. 337.
- [22] Borckmans P., De Kepper P., Kholkhov A., Métens S. (eds), *Chemomechanical Instabilities in Responsive Material*, NATO series A, Springer, 2009.



J. Boissonade



E. Dulos



P. De Kepper

Jacques Boissonade est physicien et directeur de recherche au CNRS, **Étiennette Dulos** est biochimiste et chargée de recherche retraitée au CNRS, et **Patrick De Kepper** est physico-chimiste et directeur de recherche au CNRS.

Les trois auteurs, membres de l'équipe « Structures et dynamique non linéaire » du Centre de Recherche Paul Pascal*, ont obtenu le prix Paul Pascal 2000 de l'Académie des sciences pour leurs travaux sur les structures de Turing.

* Centre de Recherche Paul Pascal, Université de Bordeaux, 115 avenue Schweitzer, 33600 Pessac.
Courriel : boisson@crpp-bordeaux.cnrs.fr



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 !

Les cristaux liquides et la dynamique cellulaire

Jacques Prost

Résumé Cet article retrace la naissance de l'activité « cristaux liquides » au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), en montrant l'influence positive qu'exerça alors Adolphe Pacault. Il montre ensuite comment cette activité a récemment conduit à élaborer une théorie permettant de décrire les aspects mécaniques de la dynamique cellulaire.

Mots-clés **Cristaux liquides, biophysique, systèmes actifs, dynamique cellulaire.**

Abstract **Liquid crystals and cell dynamics**

This paper describes the beginning of the "liquid crystals" activity at the Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), showing the positive role played by A. Pacault at that time. Then it shows how this activity led recently to the elaboration of a theory describing mechanical aspects of cell dynamics.

Keywords **Liquid crystals, biophysics, active systems, cell dynamics.**

C'est avec émotion que je repense à mes débuts au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et à ma première rencontre avec Adolphe Pacault, à la fin des années 1960. Sa manière passionnée et élégante d'expliquer ses recherches et plus généralement de présenter la science m'avait séduit. Il m'était clairement apparu que « Monsieur Pacault » avait construit un laboratoire de valeur dans lequel il était possible de faire de la bonne recherche. Dans son livre *Petit point*, Pierre-Gilles de Gennes s'amuse à épingler ses collègues. Il fait une belle exception pour ceux qui ont « remonté » la recherche en province dans la France d'après-guerre et leur rend hommage : A. Pacault figure évidemment en très bonne place parmi les initiateurs de ce renouveau.

Après une thèse de troisième cycle consacrée à l'étude des carbonés, j'avais souhaité, avec Henri Gasparoux, débiter une activité de recherche sur les cristaux liquides. Le domaine était en plein essor et nous étions convaincus de pouvoir contribuer de manière non négligeable à cette aventure. Lorsque nous avons annoncé notre intention à A. Pacault, celui-ci a d'abord vivement cherché à nous en dissuader : « Vous êtes fou mon vieux Prost ! Ne savez-vous pas qu'il y a un « type » génial à Orsay qui a déjà commencé depuis deux ans ? Vous n'existerez pas. » L'ignorance et la jeunesse aidant, j'avais persisté dans mes intentions.

A. Pacault était déjà un scientifique connu et il aurait très bien pu se désintéresser totalement de l'obscur débutant que j'étais. Cependant, ayant le souci de ses chercheurs, il s'était alors demandé ce qu'il pourrait faire pour m'aider. Au CNRS, il y avait l'institution du parrainage ; A. Pacault s'est arrangé pour que le « type génial » devienne mon parrain au CNRS ! C'est ainsi que j'ai fait la connaissance de Pierre-Gilles de Gennes. Cette initiative pétrie d'intelligence devait avoir une influence très profonde sur ma vie et sur l'avenir du « groupe des cristaux liquides de Bordeaux. »

Nous avons eu la chance de faire quelques « premières » et d'obtenir ainsi le soutien sans faille de Pierre-Gilles. Nous avons commencé notre activité sur le magnétisme et la dynamique des cristaux liquides nématiques* et cholestériques*. Nous étions alors trois : Henri Gasparoux bien sûr, Bouraoui Regaya et moi. Les contributions à l'étude de la dynamique de la transition nématique-isotope doivent beaucoup à l'apport décisif de Jean-René Lalanne. Au bout de quelques années, Henri étendit intelligemment l'activité du groupe à la chimie, avec Christian Destrade, et à la physico-chimie, avec Gilles Sigaud, Francis Hardouin et Marie-France Achard. Notre reconnaissance internationale égalait celle des meilleurs groupes. Rapidement, nous étions renforcés par Jean-Paul Marceroux, Philippe Barois, Nguyễn Huu Tinh et Jean-Claude Rouillon. Je ne pourrais pas

Glossaire

Définitions des notions signalées par un astérisque* dans le texte (d'après [1]).

Les cristaux liquides constituent trois phases intermédiaires de la matière ; ce sont des fluides anisotropes appelés également mésophases :

1 - **Nématiques** : les molécules, de forme allongée, sont réparties sans ordre de position comme dans un liquide simple. Cependant, elles sont statistiquement parallèles les unes aux autres et définissent ainsi une direction commune. Les **cholestériques**, obtenus avec des molécules chirales, constituent un cas particulier dans lequel cette direction commune effectue une précession hélicoïdale.

2 - **Smectiques** : les molécules présentent un ordre de position dans une direction et un ordre liquide dans les deux autres ; ce sont des empilements réguliers de couches liquides avec plusieurs organisations moléculaires (phases A ou C par exemple de nature polaire ou chirale).

3 - **Colonnaires** : un ordre de position dans deux directions et un ordre liquide dans la troisième ; ce sont des réseaux bidimensionnels de tubes liquides constitués souvent de molécules discotiques.

D'importantes déformations de la direction moléculaire commune peuvent être engendrées par des champs extérieurs modestes et sont à l'origine des applications en optoélectronique. Les deux exemples cités dans le texte sont d'une part l'effet **flexoélectrique** dans les nématiques et d'autre part le comportement **ferroélectrique** dans les smectiques. Le premier est lié à l'existence d'une polarisation électrique avec certains modes de déformation orientationnelle en présence d'un champ électrique extérieur. Le second résulte d'une polarisation électrique spontanée présente dans une mésophase smectique C chirale.

4 - **Intrication quantique** : phénomène dans lequel l'état quantique de deux objets doit être décrit globalement, sans pouvoir séparer un objet de l'autre, même s'ils sont spatialement « très » séparés.

citer tous nos collaborateurs, mais ils me restent chers. Jean-Claude et Christian, partis trop tôt, sont vivants dans ma mémoire.

Au fil des ans, le « groupe des cristaux liquides de Bordeaux » a fait des contributions majeures dans la flexoélectricité*, les transitions de phase, les smectiques* polaires, les cristaux liquides « discotiques », les cristaux liquides ferroélectriques*, etc. Nous pouvions contribuer avec bonheur aussi bien à la synthèse qu'à la théorie, à la physico-chimie qu'aux expériences de physique [1].

A. Pacault suivait notre activité avec grand intérêt. Je me souviens qu'il m'avait fait venir dans son bureau pour que je lui explique la théorie hydrodynamique généralisée des cristaux liquides. Il ne s'intéressait pas aux délais mais il voulait absolument en comprendre les principes.

Lorsque j'ai rejoint l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI) pour y fonder le laboratoire de physico-chimie théorique, A. Pacault est venu spécifiquement pour me convaincre de revenir à Bordeaux. Il n'était plus directeur depuis quelques années mais était toujours aussi soucieux du devenir du CRPP. Nous avons beaucoup discuté. Je crois bien lui avoir promis que si je ne m'adaptais pas à Paris, je reviendrais à Bordeaux ! Plus récemment, à l'occasion du colloque organisé pour la retraite de Nguyễn Huu Tinh, nous avons à nouveau discuté. Il s'intéressait alors aux phénomènes de l'« intrication quantique »*, qu'il trouvait à juste titre difficiles à saisir ! Quelle belle curiosité pour un homme depuis longtemps à la retraite !

Je montre ci-après comment cette activité « cristaux liquides » a conduit à l'élaboration d'une théorie générique pouvant décrire des aspects aussi variés que certaines oscillations cellulaires, l'apparition du sillon mitotique et la cicatrization cellulaire.

Des cristaux liquides à la biologie cellulaire

A. Pacault aimait les grandes phénoménologies et il avait immédiatement apprécié l'hydrodynamique généralisée des cristaux liquides. En effet, ne prenant en compte que les grandeurs conservées et les paramètres d'ordre liés aux brisures de symétrie correspondant à des groupes continus de symétrie, on peut de manière tout à fait générale écrire des équations décrivant la dynamique des systèmes, à condition que ceux-ci n'évoluent pas très loin de l'équilibre et que les échelles spatiales considérées soient grandes, comparées aux échelles moléculaires.

La dynamique des cristaux liquides nématiques

Dans le cas des nématiques (figure 1), ces équations permettent de décrire avec succès la plupart des comportements dynamiques. En particulier, les affichages de nos écrans d'ordinateur ou de télévision sont entièrement décrits par ces équations. Pour un fluide isotrope, les variables sont au nombre de cinq : masse, énergie, impulsion (qui compte pour trois puisque c'est un vecteur à trois composantes). Pour un nématique, il faut rajouter deux variables indiquant dans quelle direction l'ordre uniaxial nématique pointe. On a sept variables et sept équations couplées. Cette situation complexe peut sembler désespérée, mais en fait, les équations les plus importantes sont celles de la conservation d'impulsion et celle de la dynamique de la direction nématique. En effet, les

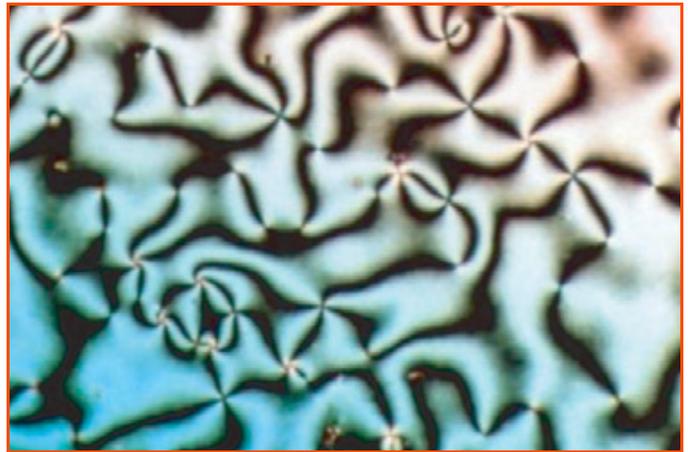


Figure 1 - Texture dans une phase nématique. © Minutemen.

nématiques sont pour l'essentiel incompressibles et les effets thermiques sont très faibles (voir encadré 1).

Armé des équations de l'encadré 1, on peut comprendre toute la dynamique des nématiques, à condition qu'elle se passe à des échelles de temps et d'espace grands devant les échelles moléculaires. Nous avons pu à l'époque décrire le comportement des nématiques soumis à un champ magnétique tournant, la dynamique de transition nématique cholesterique et réciproquement, la réponse dynamique des nématiques soumis au couplage flexoélectrique, etc. [1]. Le groupe d'Orsay des cristaux liquides dégageait la physique du couplage entre la dynamique d'orientation et les gradients de vitesse (« backflow »), les instabilités dynamiques en champ électrique et bien d'autres choses encore [1] ! Toute la dynamique des affichages obéit à ces équations.

Encadré 1

Équations de la dynamique des cristaux liquides nématiques

La structure des équations est la suivante :

$$2\eta u_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}(n_\alpha h_\beta - n_\beta h_\alpha) + \frac{\nu_1}{2}(n_\alpha h_\beta + n_\beta h_\alpha) \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -(v_\gamma \partial_\gamma) n_\alpha - \omega_{\alpha\beta} n_\beta - \nu_1 u_{\alpha\beta} n_\beta + \frac{1}{\gamma_1} h_\alpha \quad (2)$$

$$\partial_\beta \sigma_{\alpha\beta} = \partial_\beta \Pi \quad (3)$$

$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\partial_\alpha v_\beta + \partial_\beta v_\alpha)$ est la partie symétrique des gradients de vitesse ;

$\omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\partial_\alpha v_\beta - \partial_\beta v_\alpha)$ est la partie asymétrique, i.e. la vorticité ;

$\sigma_{\alpha\beta}$ la partie à trace nulle du tenseur des contraintes ;

\mathbf{n} un vecteur unitaire indiquant la direction locale du cristal liquide nématique ;

$h_\alpha = -\frac{\delta F}{\delta n_\alpha}$ le champ conjugué à \mathbf{n} (F étant l'énergie libre du nématique), et Π la pression hydrostatique.

Les coefficients η et γ_1 sont respectivement les viscosités de cisaillement et rotationnelle ;

ν_1 un coefficient couplant les mouvements du centre de gravité aux rotations de la direction nématique.

L'énergie du nématique s'écrit :

$$F = \int d^3x \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2} (\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{K_3}{2} (\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2 - \frac{1}{2} h_\parallel \mathbf{n}^2 \right] \quad (4)$$

K_1, K_2, K_3 sont les modules de déformation en gerbe, torsion et flexion de la direction nématique, h_\parallel un multiplicateur de Lagrange permettant de satisfaire la condition $\mathbf{n}^2 = 1$.

Cristaux liquides nématiques et dynamique cellulaire

Quel peut bien être le lien entre ces équations et la dynamique cellulaire ? Les propriétés mécaniques et dynamiques des cellules sont pour l'essentiel contrôlées par leur cytosquelette. On dénombre trois composants :

- les filaments intermédiaires, dont le rôle le plus visible est d'assurer l'intégrité cellulaire pour de fortes déformations ;
- les microtubules, qui jouent un rôle important dans la mitose, et plus généralement dans l'organisation et la signalisation cellulaire, mais ne semblent pas avoir un rôle mécanique significatif ;
- les filaments d'actine, organisés en gel réticulé, qui déterminent la mécanique et la dynamique cellulaires.

Ce sont ces derniers gels qui donnent à la cellule sa capacité à se mouvoir, à se déformer, à se séparer en deux après la mitose. La description théorique des filaments d'actine (voir encadré 2) pose des défis d'une nature nouvelle, dont la biochimie est assez bien comprise bien que très complexe dans tous ses détails.

L'autre particularité de ces gels provient de la présence de moteurs moléculaires, en l'occurrence les myosines (figure 2), très semblables à celles qui provoquent la contraction musculaire. Eux aussi consomment en permanence de l'ATP et donnent un caractère foncièrement hors d'équilibre à ces gels. Les myosines s'oligomérisent en structures ressemblant à des muscles microscopiques capables d'accrocher les filaments d'actine et de redistribuer les points de réticulation. Le résultat le plus spectaculaire est que ces gels sont contractiles. Le défi est donc de décrire ce gel très spécial !

Les points de réticulation ayant une durée de vie finie, on pourrait penser que la description des gels dits « physiques » serait suffisante. Ils sont caractérisés par un temps souvent appelé temps de Maxwell : pour des phénomènes rapides, ils se comportent comme un milieu élastique et pour des phénomènes lents, comme un liquide. Cette description serait insuffisante pour deux raisons. Premièrement, les filaments d'actine sont souvent en moyenne distribués autour d'une direction commune, malgré une large distribution d'orientation. La symétrie est celle d'un nématique polaire. Il faut donc décrire un gel anisotrope aux temps courts et un cristal liquide nématique polaire aux temps longs. On voit ici tout de suite la filiation avec mes débuts bordelais ; il suffit presque de remplacer le vecteur directeur \mathbf{n} , pour lequel \mathbf{n} et $-\mathbf{n}$ sont équivalents, par \mathbf{p} , qui est un vrai vecteur. Cependant,

si l'on s'arrêtait là, on ne capturerait pas l'aspect le plus original de ces milieux, celui correspondant aux moteurs moléculaires, celui correspondant à la vie.

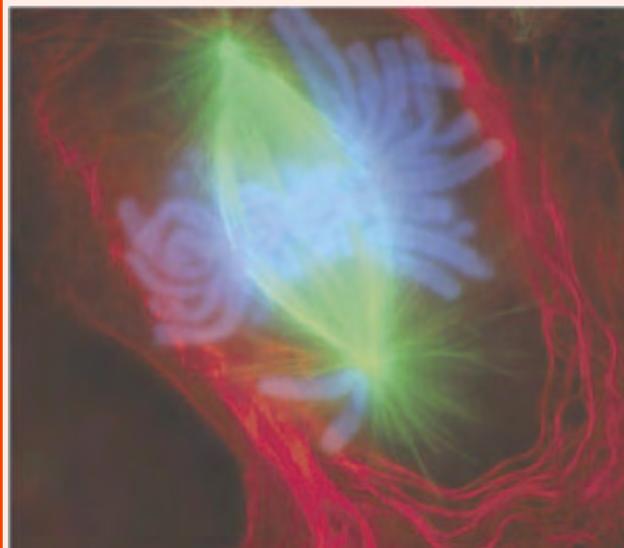
Encadré 2

Biochimie des filaments d'actine dans nos cellules

Les filaments d'actine (voir figure) formés de deux protofilaments enroulés en hélice ont deux propriétés essentielles :

- ils ont une symétrie polaire (on peut définir un bout plus, un bout moins pour chaque filament) ;
- les monomères qui les composent ont un site qui peut être soit sous forme ATP (adénosine triphosphate), soit sous forme ADN (adénosine diphosphate).

La conjonction de ces deux caractéristiques a une conséquence très originale et importante pour le mouvement cellulaire : dans des conditions biochimiques appropriées, les monomères ATP s'assemblent au bout plus et sont par la suite hydrolysés en monomères ADP ; le bout moins exclusivement formé de monomères ADP dépolymérise. On obtient ainsi des états stationnaires ressemblant fort au mouvement perpétuel quand vitesses de polymérisation et dépolymérisation sont égales. Sans la consommation permanente d'ATP, cela serait bien sûr impossible.



Les filaments d'actine (en rouge) permettent aux cellules de se diviser en deux lors de la mitose. Les microtubules (en vert) jouent un rôle important dans la séparation des chromosomes (en bleu) et dans la signalisation.

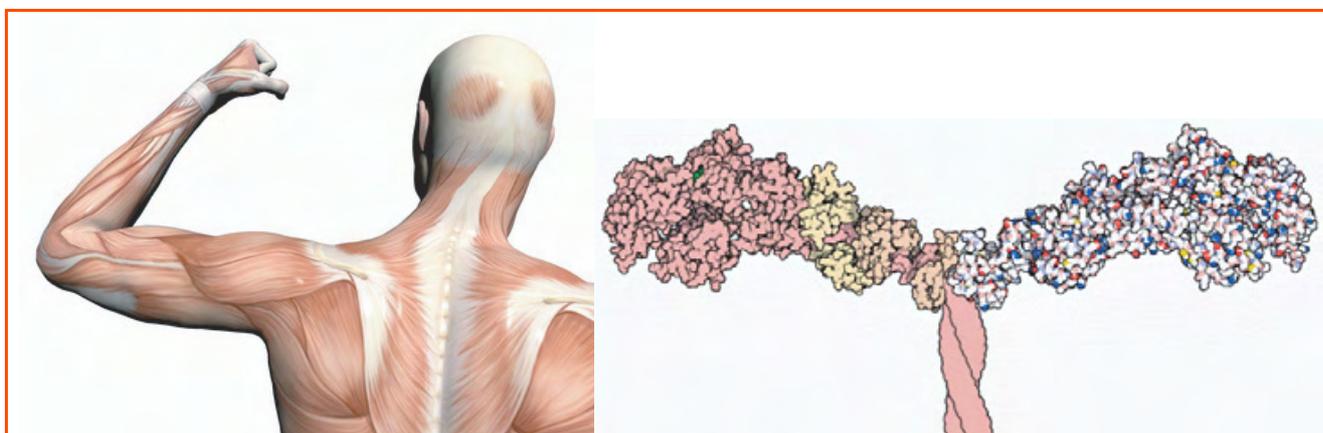


Figure 2 - La myosine est une protéine jouant un rôle fondamental dans les mécanismes de la contraction musculaire ainsi que dans la dynamique cellulaire.

Muscle : © Patrick Hermans - Fotolia.com. Myosine : © David S. Goodsell - Scipps Research Institute.

La beauté de l'approche hydrodynamique généralisée, phénoménologie comme les aimait A. Pacault, réside en ce qu'il n'est pas nécessaire de connaître le détail moléculaire pour écrire les équations correspondantes. La consommation permanente d'ATP correspond à un flux r et nécessite une force généralisée supplémentaire $\Delta\mu$ différence de potentiel chimique entre l'ATP et ses produits d'hydrolyse. Pour le reste, la logique de construction des équations est la même ! On obtient, pour un système incompressible [2] :

$$2\eta u_{\alpha\beta} = \left(1 + \tau \frac{D}{Dt}\right) \left\{ \sigma_{\alpha\beta} + \zeta \Delta\mu \left(\rho_{\alpha} \rho_{\beta} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \right) - \frac{1}{2} (n_{\alpha} h_{\beta} - n_{\beta} h_{\alpha}) + \frac{v_1}{2} (\rho_{\alpha} h_{\beta} + \rho_{\beta} h_{\alpha}) \right\} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} = - (v_{\gamma} \partial_{\gamma}) \rho_{\alpha} - \omega_{\alpha\beta} \rho_{\beta} - v_1 u_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \frac{1}{\gamma_1} h_{\alpha} + \lambda_1 \rho_{\alpha} \Delta\mu \quad (6)$$

$$r = \zeta \rho_{\alpha} \rho_{\beta} u_{\alpha\beta} + \Lambda \Delta\mu + \lambda_1 \rho_{\alpha} h_{\alpha} \quad (7)$$

La similarité avec les équations décrivant les nématiques est frappante (voir encadré 1). Si l'on excepte le terme de Maxwell $\left(\tau \frac{D}{Dt}\right)$, lié à l'aspect gel physique, il n'y a que deux

termes nouveaux : $\zeta \Delta\mu \left(\rho_{\alpha} \rho_{\beta} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \right)$ dans l'équation (5) et $\lambda_1 \rho_{\alpha} \Delta\mu$ dans l'équation (6). Ce second terme ne joue pas un grand rôle quand l'ordre angulaire est bien établi. Sa présence montre que l'activité des moteurs moléculaires peut induire un ordre orientationnel dans un système qui serait isotrope à l'équilibre, et inversement. De belles expériences *in vitro* confirment cette possibilité. Le premier terme joue un rôle essentiel. Supposons que l'on sache générer une géométrie dans laquelle la contrainte est nulle. Supposons aussi que l'ordre nématique soit imposé. Dans ces conditions, aux temps longs, l'équation (5) se réduit à :

$$2\eta u_{\alpha\beta} = \zeta \Delta\mu \left(\rho_{\alpha} \rho_{\beta} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \right)$$

L'activité des moteurs crée un mouvement de cisaillement dans le gel d'actine ! Indépendamment du processus polymérisation/dépolymérisation, un tel gel est capable de se propulser spontanément. Nous avons montré que dans des géométries semblables à celles utilisées pour les affichages, une transition rappelant la transition de Frederiks des cristaux liquides pouvait avoir lieu sans champ extérieur ! L'axe moyen des filaments initialement parallèles au substrat (ou perpendiculaire) s'incline spontanément au-delà d'un seuil critique $\zeta \Delta\mu_c$: l'originalité vient du fait que simultanément le gel initialement au repos se met en mouvement ! Dans un nématique passif, une vitesse de rotation peut créer un cisaillement : dans le gel d'actine en présence de moteurs, l'orientation elle-même peut être source de mouvement !

Si on relaxe la condition d'incompressibilité, les équations sont un peu plus complexes, mais l'idée générale est la même. Une caractéristique importante de ces systèmes est qu'ils sont toujours instables aux grandes échelles. Par exemple dans la géométrie de type Frederiks, à activité des moteurs constante, il existe une épaisseur critique au-delà de laquelle le gel se met à couler spontanément. Dans des géométries plus complexes, les instabilités impliquent souvent des phénomènes ondulatoires ou propagatifs. Un cas intéressant et biologiquement pertinent est celui de la fine couche d'actine corticale, qui sous-tend la membrane plasmique des cellules eucaryotes. Cette couche étant contractile, toute sur-épaisseur donne un excès de force de

contraction et tend donc à se renforcer spontanément. D'où une instabilité intrinsèque de cette couche. Celle-ci peut être inhibée si le processus de polymérisation-dépolymérisation est plus rapide que le processus d'augmentation d'épaisseur, ou si un second messenger comme le calcium vient stabiliser la couche en des temps inférieurs au temps de Maxwell. Le point de fonctionnement de la cellule est toujours proche de ces instabilités, ce qui permet d'en tirer profit. Par exemple, la cytokinèse, phase finale de la division cellulaire, s'initie par l'excitation sélective de cette instabilité à l'équateur de la cellule prête à se diviser. Non seulement la contractilité du système actine/myosine explique l'apparition du sillon mitotique, mais le couplage de type nématique entre les gradients de vitesse et l'orientation explique naturellement que les filaments d'actine soient parallèles au sillon dans le sillon, et perpendiculaire à celui-ci à l'extérieur ! Dans d'autres phénomènes, comme des oscillations, la cicatrisation ou la motilité cellulaire trouvent aussi une description naturelle dans ce cadre [2-4].

L'héritage

Par leur travail, par leur passion, quelques hommes ont permis à la science provinciale de retrouver le meilleur niveau international. A. Pacault n'a pas seulement créé ce bel outil qu'est le CRPP, mais il a suscité de nombreuses vocations, introduit des thèmes de recherche nouveaux comme celui de la chimie non linéaire et de surcroît, il nous a donné une méthode de pensée : je tiens de lui un goût pour les théories génériques et une méfiance certaine pour les modèles expliquant les phénomènes *a posteriori*.

Remerciements

Tout au long de ma vie scientifique bordelaise, j'ai bénéficié de collaborations et d'échanges remarquables. Je n'ai manifestement pas la place de remercier tout le monde ici ; le cœur y est et l'on comprendra que dans ce volume, mes remerciements les plus chaleureux aillent à Monsieur Pacault ! La partie biologique de mon activité doit aussi beaucoup à de nombreuses personnes et tout particulièrement à Jean-François Joanny et Frank Julicher.

Note et références

- [1] de Gennes P.-G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, **1993**.
- [2] Julicher F., Kruse K., Prost J., Joanny J.-F., Active behaviour of the cytoskeleton, *Physics Reports*, **2007**, 449, p. 3.
- [3] Joanny J.-F., Prost J., Constructing tools for the description of the cell dynamics, *Annales Séminaire Poincaré XII*, **2009** (www.bourbaphy/joannyprost.pdf).
- [4] Salbreux G., Prost J., Joanny J.-F., Hydrodynamics of cellular cortical flows and the formation of contractile rings, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103, p. 058102.



Jacques Prost

est directeur général de l'ESPCI¹ ParisTech, directeur de recherche à l'Institut Curie², et membre de l'Académie des sciences.

¹ ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

² Institut Curie, 26 rue d'Ulm, 75248 Paris Cedex 05.
Courriel : jacques.prost@espci.fr

Du magnétisme aux solides carbonés

Pierre Delhaes

Résumé Cet article décrit l'émergence des recherches en chimie physique à l'Université de Bordeaux sous l'impulsion d'Adolphe Pacault juste après la seconde guerre mondiale. Cela commence par la création d'un laboratoire de chimie physique où sont menés des travaux sur le magnétisme des différents solides carbonés. Ensuite, au cours des années 1960 qui ont vu l'extraordinaire explosion de la recherche académique en France, A. Pacault a fondé un laboratoire propre du CNRS appelé par la suite « Centre de Recherche Paul Pascal » et couvrant plusieurs domaines de recherche. Les principaux sujets relatifs aux différents matériaux carbonés et concernant les recherches appliquées menées à bien durant une vingtaine d'années sont présentés. Enfin, l'influence de cette forte personnalité et son héritage intellectuel sont analysés à la lumière des récentes évolutions dans la recherche et l'enseignement supérieur en France.

Mots-clés Magnétisme, molécules aromatiques, graphite, pyrocarbonés, thermodynamique.

Abstract From magnetism to carbon solids

The rise of research in physical chemistry at Bordeaux University during the after world war period under Pacault's leadership is summarized. After describing the settlement of physical chemistry laboratory, the main scientific results, which concerned by magnetic studies and analysis of different carbon solids, are described in the first part of this paper. Associated with the tremendous expansion of the academic research during the sixties, A. Pacault founded a research center belonging to CNRS and called later on "Centre de Recherche Paul Pascal". Among the principal topics those on different carbon materials including their work related to applied research during twenty years are described. Finally in the last part of this presentation the influences of his strong personality and scientific heritage are recognized under the frame of recent changes in research and teaching in French Universities.

Keywords Magnetism, aromatic molecules, graphite, pyrocarbons, thermodynamics.

Quelques mois après sa disparition, écrire sur l'œuvre et l'homme que fut Adolphe Pacault est une tâche difficile car elle a été riche et variée chez ce « bâtisseur-chercheur-enseignant », en reprenant le triptyque énoncé par C. Vidal dans le numéro spécial du *Journal de Chimie Physique* paru en décembre 1987. Après avoir suivi ses cours de thermodynamique durant mon cursus à l'école de chimie à Bordeaux, en entrant dans son laboratoire en octobre 1960 pour faire une thèse, je ne réalisais pas alors que je m'engageais pour aussi longtemps. Près d'un demi-siècle après, retracer l'activité scientifique d'une telle personnalité me semble difficile et j'ai choisi de me cantonner dans les domaines d'expérience personnelle que sont le magnétisme et les solides carbonés. Ce caractère réducteur va oblitérer des pans entiers de cette œuvre qui sont repris dans d'autres articles de ce numéro spécial. Néanmoins, cet axe magnétisme-carbone fut l'axe dominant de son début de carrière et il permet de tracer les grands contours de son action et de montrer comment en quelques années un laboratoire efficace et productif était né à Bordeaux. Le point d'orgue de cette volonté est sans aucun doute la création d'un laboratoire propre du CNRS au milieu des années 1960 : « l'Institut de Magnétochimie », qui devint le Centre de Recherche Paul Pascal ou CRPP après la disparition de Paul Pascal en 1968.

Pour ce faire, j'ai choisi de diviser cette présentation en quatre parties

chronologiques qui permettent de bien situer les temps forts de cette carrière exemplaire. Nommé professeur, titulaire de la chaire de chimie physique et chimie minérale à la rentrée de 1950, A. Pacault y trouve un laboratoire vétuste et délabré qu'il va s'employer à reconstruire, peupler et organiser. Cette première période s'étale sur une dizaine d'années et se caractérise par l'arrivée de plusieurs collaborateurs ayant travaillé avec lui à Paris. Au début des années 1960, dans le contexte du boom économique des trente glorieuses, la grande expansion de l'Université commençait et se traduisait par la création d'un nouveau campus à Talence qui permettait de quitter les locaux exigus du cours Pasteur en centre ville durant l'année 1961. Cette expansion s'accompagnant de la création de nombreux postes à l'Université et au CNRS, une force de frappe se constituait



Figure 1 - Décembre 1985 : photo prise devant le CRPP à l'occasion de la remise des insignes de Commandeur de l'ordre national du Mérite à Adolphe Pacault par Hubert Curien, ministre de la Recherche et de la Technologie, en présence de ses collaborateurs du CRPP.

et c'est tout naturellement qu'en 1963, le CNRS lui proposait la direction d'un laboratoire propre, un des premiers créés en province, qui allait être construit et devenir opérationnel à l'automne 1965. Cette période de foisonnement des recherches au cours de la décennie 1965-1975 constitue la deuxième partie de la présentation. La période de maturité et de reconnaissance internationale du CRPP va continuer jusqu'à son départ à la retraite en 1986, quand P. Bothorel lui succède (figure 1). Au cours de cette période, plusieurs axes de recherche se sont développés montrant comment A. Pacault a su choisir les hommes qui l'ont entouré et leur laisser prendre des initiatives, ce qui a permis d'assurer la pérennité de la structure. Enfin, dans une dernière partie couvrant les années 1990 et actuelles, j'essaierai de montrer son influence sur les travaux plus récents dans le domaine concerné.

L'héritage de Paul Pascal

En chimie physique, dans le domaine de la magnétochimie, les racines remontent au début du XX^e siècle avec l'étude de la réponse d'un corps soumis à l'influence d'un champ magnétique extérieur et les travaux contemporains des frères Curie relatifs au paramagnétisme. L'établissement d'une relation entre la susceptibilité diamagnétique, réponse linéaire toujours présente dans un corps, et le type de liaisons chimiques impliquées dans un système moléculaire en présence d'un champ magnétique est dû à Paul Pascal [1]. À partir de mesures expérimentales réalisées grâce à des balances magnétiques, il a développé un système cohérent de constantes et de règles d'additivité qui portent son nom. Au lendemain de la seconde guerre mondiale, le laboratoire de Paul Pascal à la Sorbonne était en partie consacré aux études de susceptibilité diamagnétique sur divers solides et liquides. Durant sa thèse, A. Pacault s'intéresse aux notions de mésomérie et de résonance dans les molécules organiques conjuguées [2], ce qui va le conduire à examiner de près la délocalisation des électrons π dans les systèmes aromatiques, notamment dans les composés cancérigènes.

Après sa thèse, il va s'intéresser progressivement au perfectionnement des méthodes de mesure de la susceptibilité magnétique des systèmes aromatiques (le prototype est la balance de type Weiss-Foex-Forrer basée sur une mesure de force créée par un gradient magnétique appliqué sur une substance), à la détermination de leur anisotropie car c'est une grandeur tensorielle, et de leur comportement en fonction de la température. Ces travaux vont le conduire à observer des réponses anormales par rapport à la systématique magnétochimique de Pascal dans des composés polyaromatiques.

Au début des années 1950, ces recherches ont été amplifiées notamment par J. Hoarau, A. Marchand et J. Jousot-Dubien durant leur travail de thèse à Paris, et poursuivies ensuite à Bordeaux où ils rejoignent A. Pacault et occupent les premiers postes d'enseignants en chimie physique à la Faculté des sciences. À cette époque, J. Hoarau commence à développer des méthodes de chimie théorique en utilisant les acquis récents de la mécanique quantique pour rendre compte de l'exaltation de l'anisotropie diamagnétique dans les cristaux [3]. Explorant le magnétisme de noirs de carbone de différentes tailles, A. Marchand met en évidence la présence d'un seuil critique pour une dimension caractéristique des tailles moyennes de cristallites graphitiques, qui conduit à une exaltation considérable de la

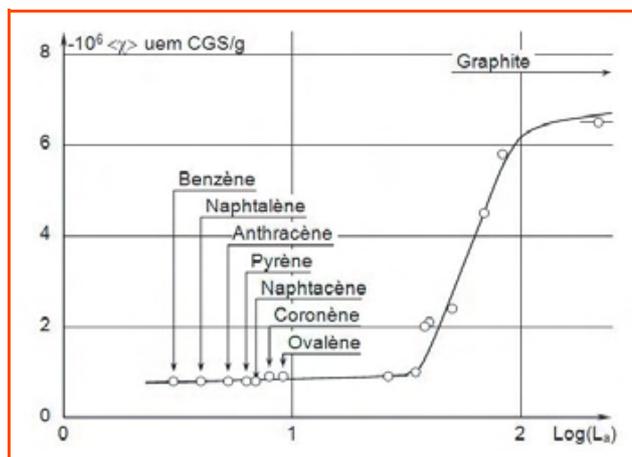


Figure 2 - Évolution de la susceptibilité diamagnétique moyenne (exprimée en unités électromagnétiques CGS et mesurée à température ambiante) en fonction de la taille des molécules et cristallites aromatiques (L_a en Å) portée en coordonnées semi-logarithmiques [4].

réponse diamagnétique du solide [4]. Enfin, J. Jousot-Dubien développe de nouvelles techniques de mesures magnétiques en fonction de la fréquence électromagnétique [5] qui sont à la base des techniques actuelles [6].

La figure 2 montre la variation de la susceptibilité moyenne de diverses molécules aromatiques et de différentes particules de noirs de carbone en fonction de leur taille. On observe une croissance régulière en fonction du nombre de cycles aromatiques accolés mais un seuil existe au-delà duquel un autre phénomène apparaît qui sort de la systématique de Pascal.

Il faut préciser que dans le contexte international de l'époque, suite aux travaux exploratoires de l'Indien Krishnan dans les années 1930, d'autres équipes obtinrent des résultats comparables, en particulier aux États-Unis et au Japon. Le point fondamental de ces études fut la délocalisation progressive des électrons π avec le passage d'un système présentant des niveaux discrets d'énergie vers des ensembles continus constituant une bande d'énergie électronique de porteurs de charge telle qu'elle est décrite en physique du solide. Cette variation abrupte de diamagnétisme a été formalisée par le théoricien russe Landau vers 1930 dans sa théorie de la quantification des états électroniques sous champ magnétique intense. En effet, A. Pacault et A. Marchand montrent que le comportement de la susceptibilité diamagnétique mesurée dans les plans aromatiques en fonction de la température est celui d'un gaz d'électrons bidimensionnel ; la détermination de l'anisotropie magnétique sur un cristal de graphite naturel en fonction de la température grâce à la mesure d'un couple mécanique précise la nature anisotrope du gaz d'électrons π [7]. Cette notion sera reprise plus tard avec celle du plan atomique de graphène qui est un ensemble polyaromatique infini. Les premiers travaux vont ouvrir un vaste champ d'étude sur des systèmes à électrons π plus ou moins délocalisés.

L'explosion des travaux et la cinétique de graphitation des carbones

Au début des années 1960, le nombre de postes universitaires et CNRS, et par conséquent de thésards (huit entrants en thèse au laboratoire de chimie physique en 1960

et en 1961), est en forte croissance et de nombreuses thèses sont lancées, notamment dans le domaine des carbones. Ces solides issus de la pyrolyse contrôlée puis de la carbonisation d'un composé organique peuvent présenter des caractéristiques structurales et des propriétés physico-chimiques très différentes suivant les conditions de préparation. Ainsi, en 1908, dans son ouvrage intitulé *Le Carbone*, H. Le Châtelier écrivait : « *Le carbone non combiné se présente sous des formes différentes très curieuses : carbone amorphe, graphite et diamant.* » Les travaux entrepris lors de la première moitié du XX^e siècle ont cherché à élucider ce carbone amorphe obtenu en laboratoire comme le charbon de cornue ou les suies, ou bien caractéristique de charbons naturels à divers stades de leur évolution.

Avec l'acquisition des connaissances structurales obtenues par diffraction des rayons X (voir les travaux fondamentaux de R. Franklin en Grande-Bretagne vers 1950), ils apparaissent comme des solides à taux de cristallinité variable qui, à une température de traitement élevée, peuvent se transformer éventuellement en cristaux de graphite. Cette transformation irréversible sous l'influence de la température suscita l'intérêt d'A. Pacault et de son groupe qui lancèrent des travaux de grande envergure sur ce nouveau sujet. Rappelons en effet que cette transformation physico-chimique est dans un premier temps la carbonisation jusque vers 1 500 °C, suivie par une réorganisation structurale à longue distance, appelée graphitisation observée vers 2 000-3 000 °C, mais qui n'est pas toujours possible.

Deux types de travaux vont être lancés, d'une part l'exploration des propriétés électroniques de ces solides, et d'autre part l'étude cinétique de cette transformation. Le développement en cours de carbonisation d'ensembles polyaromatiques entraînant la formation de cristallites, qui sont des domaines cohérents de diffraction, pouvait être suivie par la mesure du diamagnétisme. L'examen plus approfondi de plusieurs propriétés globales permettait de mieux comprendre la nature de ces solides mal cristallisés. C'est ainsi que des travaux ont été réalisés sur les propriétés magnétiques, incluant le développement de spectromètres de résonance paramagnétique électronique (RPE), et sur les propriétés de transport sous champ magnétique (effet Hall et magnéto-résistance) sous l'impulsion entre autres d'A. Marchand et P. Bothorel. Une image réaliste de ces travaux existe dans l'ouvrage encyclopédique publié en 1965 sous l'égide d'A. Pacault par le groupe français d'étude des carbones (GFEC) [8] ; ce groupe informel réunissant universitaires et industriels, toujours actif, avait été créé en 1960 par M. Letort et A. Pacault.

L'étude des cinétiques de graphitisation sur plusieurs types de carbone dans des états d'organisation très variés (noirs de carbone, cokes de brais, pyrocarbones) a été un grand sujet d'étude et de réflexion avec entre autres la possibilité de cinétiques s'effectuant par paliers [9]. C'est ainsi que plusieurs travaux de thèse ont été dévolus à l'influence de la température de traitement thermique (appelée HTT, « heat treatment temperature ») sur l'évolution du solide carboné. Un exemple de graphitisation sur une série de pyrocarbones résultant d'un dépôt chimique en phase vapeur [8] est présenté sur la *figure 3* en coordonnées semi-logarithmiques : à travers une donnée structurale (*figure 3a*) ou

bien magnétique (*figure 3b*), des courbes uniques de réponses en fonction du couple temps-température sont établies. L'ensemble de ces travaux relatifs à la compréhension des mécanismes complexes de graphitisation l'a conduit à une reconnaissance internationale comme en témoigne la médaille Georges Skakel décernée par la Société Américaine du Carbone qu'il a reçue en 1973.

L'approche phénoménologique montrant la présence de courbes affines, appelées également courbes maîtresses dans d'autres domaines, et caractérisées par un spectre d'énergies apparentes d'activation, a conduit A. Pacault à formuler une axiomatique sur l'évolution des systèmes puis à essayer de généraliser cette approche [10]. Ces résultats, montrant l'importance fondamentale de la variable temporelle, l'ont conduit par la suite à étudier l'évolution de systèmes loin de leurs états d'équilibre. C'est ainsi que dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, des réactions chimiques oscillantes en milieu homogène vont être étudiées au CRPP.

La maturité et la diversification des recherches au CRPP

Au milieu des années 1970, le CRPP est devenu un laboratoire de plus de cent personnes, fortement structuré avec des services techniques compétents et des groupes de recherche diversifiés. Les différentes activités concernant notamment les solides carbonés vont s'étendre avec des prolongements dans le domaine de la recherche appliquée. Cette nouvelle période montre également l'intérêt d'A. Pacault pour les recherches en collaboration avec l'industrie, les sciences de transfert complémentaires des sciences d'analyse, pour reprendre la nomenclature de l'époque. Sans remonter à l'activité de Paul Pascal sur les poudres et explosifs durant la première guerre mondiale [1], cette collaboration a toujours continué à Paris puis à Bordeaux comme avec l'étude des composés celluloseux utilisés dans l'industrie papetière au cours des années 1960. C'est à cette époque qu'il a été un membre fondateur de l'Association pour le développement de l'enseignement et les recherches en Aquitaine (ADERA) afin de promouvoir l'interactivité université-industrie dans la région.

Le talent d'A. Pacault comme bâtisseur et organisateur se traduit par le développement des grands axes issus des solides carbonés sur lesquels nous allons revenir, mais également concernant d'autres thèmes importants comme les membranes biologiques puis les microémulsions et colloïdes. Pour simplifier notre approche, nous avons divisé

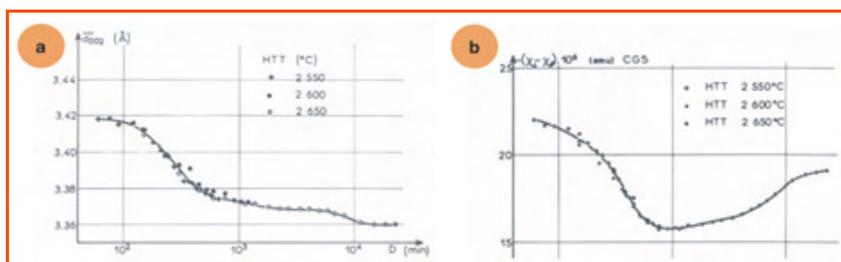


Figure 3 - Cinétique de graphitisation d'un pyrocarbone [9] mesurée après traitements thermiques (HTT en °C) pour différentes durées de traitement (t) exprimée en fonction du paramètre $D = kt$ (k : constante).

a) Variation de la distance moyenne entre plans (d_{002} en Å) en fonction de D ; b) variation de l'anisotropie diamagnétique ($\Delta\chi$) en fonction de D.

ces travaux en trois familles principales en indiquant les noms des animateurs « historiques » :

- la mésophase carbonée et les cristaux liquides (H. Gasparoux et J. Prost) ;
- les composés lamellaires du graphite et les solides aromatiques à transfert de charge (S. Flandrois et P. Delhaes) ;
- les fibres et matériaux composites, également les milieux hétérogènes aléatoires (A. Marchand, P. Delhaes et F. Carmona).

Les travaux sur les carbones ont montré que leur caractère de graphitabilité dépendait de l'état physique des précurseurs. Lorsque les molécules aromatiques, issues de la pyrolyse vers 400 °C d'un précurseur naturel ou synthétique, se trouvent comme intermédiaires dans une phase fluide partiellement organisée, le solide carbone résultant est toujours graphitable. Cette qualité a conduit à étudier les conditions d'optimisation d'une orientation moléculaire préférentielle et à caractériser cette mésophase carbonée. Elle présente de fait des analogies avec les phases thermotropes « cristal liquide », notamment celles de type discotique constituées de cœurs de molécules aromatiques empilées. Le champ d'activité sur ces matériaux moléculaires est apparu très tôt intéressant en particulier pour les problèmes d'affichage et d'écran.

Le passage au graphite se traduit schématiquement par une polymérisation bidimensionnelle du benzène avec une évolution des propriétés physiques et structurales. Il a été notamment montré que l'instauration d'un nouvel ordre structural se caractérisait par la présence d'une transition de type isolant-métal au cours de la phase de carbonisation précédant la graphitisation. Cette extension de la surface de délocalisation des électrons π peut être rapprochée du caractère amphotère du graphite qui peut aussi bien jouer le rôle de donneur que celui d'accepteur d'électrons vis-à-vis d'autres atomes ou molécules : c'est la classe des composés d'intercalation du graphite qui sont des métaux synthétiques de basse dimensionnalité électronique. L'étude des conditions d'insertion réversible dans le réseau carboné s'est révélée fructueuse, en particulier dans le contexte des batteries rechargeables, les accumulateurs au lithium. En effet, différentes variétés de graphites et de carbones sont des matériaux performants comme électrodes positives pour ces sources d'énergie secondaire mobiles largement développées à l'heure actuelle.

Enfin, un des atouts essentiels du carbone est que l'on peut l'obtenir sous différentes formes, compactes ou divisées, avec un rôle plus ou moins crucial de la surface ou interface présente. Dans les années 1960, la réalisation de fibres de carbone à partir d'un précurseur en phase condensée, comme le textile polyacrylonitrile (PAN), a vu le jour. La motivation initiale était d'utiliser les très bonnes performances mécaniques de ces fibres comme renforts dans des matériaux composites thermostructuraux. Les conditions de fabrication de ces composites carbone-carbone qui sont associées à la texture de leur matrice ont été largement étudiées au CRPP en liaison avec l'industrie aérospatiale. Un exemple significatif de ces travaux est présenté sur la *figure 4* avec le diagramme d'existence de différents types de pyrocarbones obtenus par infiltration gazeuse dans une préforme filamentaire carbonée [11]. L'intérêt de ce résultat est fondamental à deux niveaux. Il montre tout d'abord la séparation entre un régime de nucléation en phase homogène conduisant à des suies ou noirs de carbone de celui en phase hétérogène fournissant un pyro-carbone massif en fonction du temps de séjour des espèces

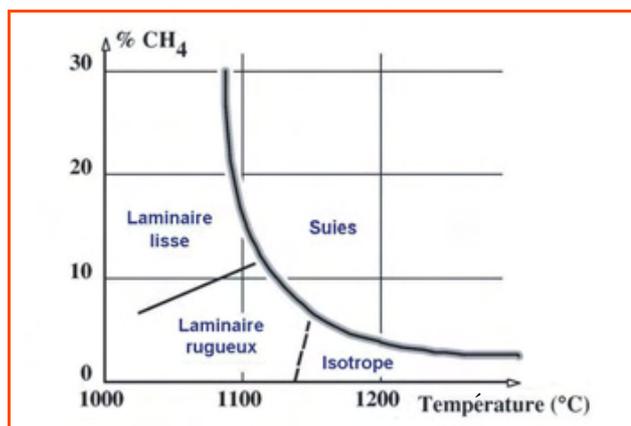


Figure 4 - Diagramme de phase thermodynamique montrant les principales textures de pyrocarbones pour des conditions de nucléation hétérogène, appelées laminaire rugueux, laminaire lisse et isotrope en fonction de leur caractérisation en microscopie optique en lumière polarisée [11].

réactives dans le réacteur. Ensuite, nous avons montré que dans ces systèmes thermodynamiques ouverts, échangeant de l'énergie et de la matière avec l'extérieur, et en présence de compétition entre les réactions chimiques de surface et les processus de diffusion massique, différentes textures sont observées. Elles peuvent être rapprochées des structures spatiales observées dans des systèmes hors équilibre thermodynamique. L'intérêt est également dans le domaine appliqué car les conditions expérimentales dans un réacteur conditionnent la texture du composite C/C final : en effet, leurs caractéristiques thermomécaniques sont très différentes avec un pyro-carbone dit « laminaire rugueux » qui est graphitable et un « laminaire lisse » ou « isotrope » non graphitable. Le contrôle des conditions d'infiltration s'est révélé ensuite crucial pour les principales utilisations comme le corps de rentrée atmosphérique d'une fusée ou bien des disques de frein d'avions : c'est la phase graphitable qui doit être fabriquée.

Un autre aspect plus fonctionnel a été de développer la physique des milieux hétérogènes aléatoires en accord avec les modèles théoriques dits de percolation. C'est ainsi que les dispersions de petites particules carbonées comme des noirs de carbone ou des fibres courtes ont permis de mettre en évidence des diminutions significatives de la fraction volumique au seuil de percolation détecté par conduction électrique, en fonction de la forme et de la distribution au hasard ou pas de ces objets, dans une matrice isolante.

Lorsque A. Pacault prend sa retraite de professeur et quitte la direction du CRPP en 1986, il laisse une unité propre du CNRS extrêmement active, très bien structurée avec plus de 150 personnes, et internationalement reconnue dans plusieurs domaines de la chimie physique. En décembre 1985, le professeur H. Curien, alors Ministre de la Recherche et de la Technologie, lui remet les insignes de Commandeur de l'ordre national du Mérite, en présence de nombreuses personnalités et des membres anciens et présents du CRPP comme en témoigne la photo de groupe prise ce jour-là devant l'entrée principale du laboratoire (*figure 1*). Pour résumer les évolutions scientifiques qu'il avait voulu imprimer durant toutes ces années, il est instructif de se reporter à ce qu'il a appelé « l'arbre de connaissance », publié dans le dernier rapport d'activité du CRPP rédigé sous sa direction en 1985 (voir *figure 5*). C'est le témoignage de la vision qu'il avait de son action après une vingtaine d'années à la tête du laboratoire qu'il avait créé.

L'évolution et le devenir, vingt ans après

Tous ceux qui l'ont côtoyé connaissaient sa forte personnalité et la force de persuasion qu'il pouvait déployer pour faire passer ses idées. Plus de vingt ans se sont encore écoulés et une analyse de la transmission des acquis et des connaissances, qui fut l'un des grands sujets de réflexion d'A. Pacault, est un exercice délicat et subjectif.

Concernant la dynamique intérieure du CRPP, les grands thèmes de recherche ont évolué sous l'impulsion des directeurs successifs, en particulier celui des matériaux solides et carbonés. Les sujets classiques ont été renouvelés par les découvertes de nouvelles phases plus moléculaires comme les fullerènes, les plans de graphène isolés et ceux formant des nanotubes monofeuillets, mais également concernant les techniques de mise en forme de divers solides poreux comme des mousses et aérogels. Les nouvelles recherches s'orientent vers des carbonés nanostructurés qui marient les techniques de la chimie colloïdale avec les procédés classiques de production. C'est ainsi que de nombreux travaux concernent les nanofilaments et nanotubes de carbonés, leur élaboration en filaments hiérarchisés et la fabrication de nanocomposites fonctionnels.

Les contraintes extérieures ont également profondément changées et les laboratoires qu'il a créés, d'abord celui de chimie physique à l'université puis le CRPP, unité propre du CNRS depuis sa création, ont été le reflet de sa personnalité dans le contexte de la reconstruction universitaire et de la science triomphante de l'après guerre. Il concevait un laboratoire avec une unité de lieu et d'action rendue possible par la mise un commun des moyens techniques et financiers. Force est de constater que l'évolution de la recherche, reflet de celle de la société de consommation, ne correspond plus à ces principes. Les finalités et les structures actuelles de la recherche ne sont plus adaptées à cet état d'esprit et des mutations nécessaires sont en cours.

Néanmoins pour conclure, il ne faut pas rester avec une approche réductionniste de son activité de recherche au CRPP car son action plus vaste est également associée à sa volonté de « mettre la science en culture ». Il avait été marqué par l'enseignement de G. Bachelard à la Sorbonne sur l'épistémologie et l'histoire des sciences. Durant toute sa carrière, il a été soucieux de ne pas se cantonner dans une forme d'enseignement classique, comme par exemple en créant le service de formation continue à l'université dans les années 1970 et plus tard en initiant un préceptorat sur la fondation des sciences à l'école d'ingénieurs de chimie et de physique de Bordeaux. Ce goût pour l'analyse en didactique s'est aussi traduit par des participations aux études sur l'importance du langage chimique et des définitions employées pour créer une discipline scientifique cohérente [12]. L'éclectisme de son activité se retrouve également dans ses contributions en tant qu'éditeur et surtout auteur ou

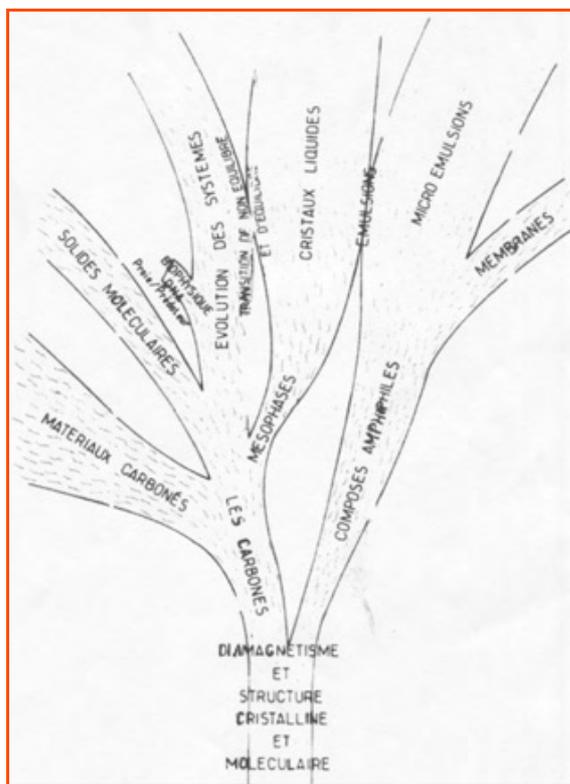


Figure 5 - « L'arbre de connaissance » publié dans le rapport d'activité du CRPP en 1986.

coauteur de plusieurs livres sur les sujets qui lui tenaient à cœur, présentés dans sa bibliographie (page 3).

Dans ce texte qui n'est pas exhaustif, nous avons voulu montrer l'impact laissé dans le domaine des matériaux carbonés par les sillons tracés il y a un demi-siècle environ. Tant pour les activités déployées que les honneurs reçus, le message que nous pouvons garder d'A. Pacault est celui d'un scientifique exigeant possédant une connaissance encyclopédique et pour lequel il n'y avait pas de barrière entre les différentes facettes recouvrant la recherche scientifique sous toutes ses formes et celles de la transmission ou médiation des connaissances qu'il appelait de manière lapidaire : « savoir faire et faire savoir ».

Références

- [1] Pacault A., Delhaes P., Paul Pascal (1880-1968), *Itinéraires de chimistes, 1857-2007, 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, L. Lestel (coord.), 2007, p. 407-412.
- [2] Pacault A., *Recherches magnétochimiques*, Thèse, Paris, 1946.
- [3] Hoarau J., *Contribution expérimentale et théorique à l'étude magnétique des molécules conjuguées*, Thèse, Paris, 1954.
- [4] Marchand A., *Recherches sur le magnétisme de la liaison chimique totalement délocalisée*, Thèse, Paris, 1956.
- [5] Jousso-Dubien J., *Contribution à l'étude des susceptibilités diamagnétiques en haute fréquence*, Thèse, Bordeaux, 1957.
- [6] Pacault A., Gasparoux H., Hardouin F., *Magnétométrie, Thermométrie, Techniques de l'Ingénieur*, 1977, P535. Il est intéressant de noter que c'est au début des années 1980 que la technique des balances magnétiques a été abandonnée au profit des magnétomètres. En effet, ces dispositifs mesurant un flux magnétique ont pris l'avantage en employant des matériaux supraconducteurs notamment avec la détection quantique SQUID (« Superconducting of Quantum Interference Device ») et sont couramment utilisés aujourd'hui.
- [7] Poquet E., *Mesure absolue de l'anisotropie magnétique du graphite*, Thèse, Bordeaux, 1963.
- [8] *Les Carbonés*, tomes 1 et 2, A. Pacault (ed.), Masson, Paris, 1965.
- [9] Pacault A., The kinetics of graphitization, in *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 7, P.L. Walker (ed.), Marcel Dekker Inc., 1971, p. 107-154.
- [10] Pacault A., Contribution to the kinetics of complex systems, *Proceedings of the fifth conference Nobel*, Stockholm, 1967.
- [11] Loll P., Delhaes P., Pacault A., Pierre A., *Carbon*, 1977, 15, p. 390.
- [12] Bensaude-Vincent B., Thibault J., Figuière P., Legendre J.-J., Pacault A., Tiberghien A., Le langage chimique à la recherche de l'élément chimique, *L'Act. Chim.*, juillet-août 1994, p. 51-63.



Pierre Delhaes est directeur de recherche émérite au CNRS, au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)*.

* Centre de Recherche Paul Pascal, 115 avenue Schweitzer, 33600 Pessac. Courriel : delhaes@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Les fibres nanocomposites de nanotubes de carbone

Sandy Moisan, Philippe Poulin et Alain Derré

- Résumé** Les fibres nanocomposites de nanotubes de carbone sont nées au Centre de Recherche Paul Pascal de la symbiose entre la recherche sur les matériaux carbonés et la physico-chimie des milieux dispersés. Ces fibres composites chargées en nanotubes sont obtenues par un procédé de coagulation et présentent des propriétés mécaniques et électriques originales. Les potentialités d'applications motivent actuellement des efforts de transfert technologique.
- Mots-clés** **Nanotubes, carbone, fibres, nanocomposites.**
- Abstract** **Carbon nanotube nanocomposite fibers**
Carbon nanotube nanocomposite fibers were born at the Centre de Recherche Paul Pascal from the symbiosis of research on carbon materials and physical-chemistry of liquid dispersions. These composite fibers filled with nanotubes are obtained via a coagulation process and exhibit original mechanical and electrical properties. Various application potentialities currently serve as a strong motivation for technological transfer efforts.
- Keywords** **Nanotubes, carbon, fibers, nanocomposites.**

Comme décrit dans d'autres articles de ce numéro, le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) entretient depuis sa création d'étroites relations avec les matériaux carbonés. C'est donc naturellement que tout dernièrement, du moins à l'échelle des quelques décennies d'existence du CRPP, les nanotubes de carbone ont fait leur apparition dans ses thèmes de recherche, rapidement focalisés au début des années 2000 sur la réalisation et l'étude de fibres de nanotubes de carbone. En effet, les exceptionnelles propriétés électroniques et mécaniques des nanotubes de carbone les destinaient à la réalisation de matériaux fonctionnels, solides et légers. Mais la réalisation de tels matériaux pose de véritables défis car les nanotubes issus de synthèse en masse se présentent sous forme d'une poudre fine et complètement désorganisée. Il fallait donc développer de nouvelles voies de manipulation des nanotubes pour les mettre en œuvre dans des matériaux et espérer tirer parti de leurs propriétés.

Des discussions de couloirs entre physico-chimistes habituellement intéressés à disperser des particules dans des liquides et des chimistes et physiciens du solide ont conduit aux premières expériences de dispersion de nanotubes en présence de tensioactifs ou de polymères amphiphiles. Les approches étaient directement inspirées d'approches classiques en matière molle et l'originalité provenait du système étudié. Comme souvent en recherche, des observations simples et un peu de chance ont permis de réaliser rapidement qu'en choisissant les bons agents amphiphiles, il était possible de contrôler efficacement la structuration des nanotubes dans des liquides. À partir de là, la réalisation de matériaux par des voies dites « solvant » pouvait être explorée plus en profondeur. C'est ce qui a été fait avec la réalisation de fibres composites. Les fibres ont été choisies car il s'agit d'un système simple à manipuler dans lequel les nanotubes peuvent être orientés. Par analogie avec les polymères dont les propriétés sont

exacerbées lorsqu'ils sont sous forme de fibres, nous espérons réaliser des fibres de nanotubes dont les propriétés refléteraient au moins partiellement les performances des nanotubes. Les premiers résultats furent décevants, mais des surprises et de bonnes nouvelles sont arrivées après quelques années d'efforts supplémentaires. À tel point que ce sujet constitue, une dizaine d'années après sa discrète naissance, un important programme de recherche impliquant une bonne dizaine de chercheurs au CRPP, des moyens techniques importants et des partenariats institutionnels et industriels dans la perspective d'un véritable transfert technologique. Les motivations de ces efforts sont l'ambition de réaliser des fibres à très haute énergie de rupture, des nouveaux textiles conducteurs et résistants, ou encore des structures présentant des effets de mémoire de forme particulièrement originaux.

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) sont constitués des mêmes feuillets élémentaires constitutifs du graphite, le graphène, enroulés sur eux-mêmes. Ces feuillets sont l'une des formes les plus stables du carbone du fait de la force des liaisons carbone-carbone d'hybridation sp^2 . Ils peuvent être constitués d'un seul graphène refermé en cylindre et sont dits alors « monoparois », ou peuvent être constitués d'arrangements divers de plusieurs graphènes et sont alors appelés « multiparois », comme dans le cas de plusieurs cylindres de graphène co-axiaux [1] (figure 1).

Depuis maintenant une vingtaine d'années, les propriétés des nanotubes font l'objet de nombreuses études, qui montrent la richesse et la diversité des propriétés des nanotubes de carbone d'un point de vue mécanique, électronique, et thermique.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, étant donné la force de la liaison carbone-carbone, les nanotubes

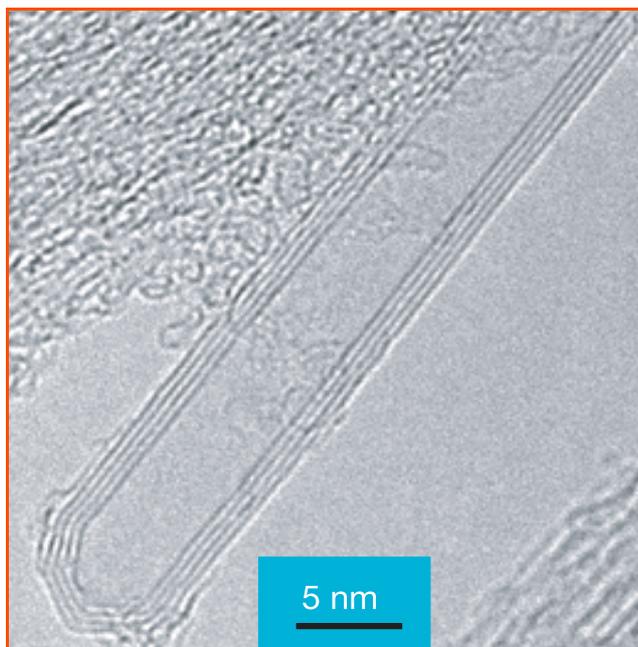


Figure 1 - Cliché de microscopie électronique à transmission d'un nanotube de carbone multiparois [1].

figurent parmi les objets les plus résistants connus. De nombreux calculs théoriques et des mesures expérimentales donnent des valeurs du module d'Young (module d'élasticité) autour de 1 TPa, ce qui est environ 25 % plus élevé que celui des meilleures fibres de carbone produites à ce jour. Leur résistance à la rupture est comprise entre 30 et 50 GPa, ce qui est nettement supérieur aux fibres de carbone commerciales les plus résistantes (Toray T1000G[®]) avec une contrainte à la rupture de 6,4 GPa [2]. Les nanotubes pourraient donc servir à la réalisation de câbles et de tissus résistants, ainsi qu'au renfort des composites.

Les nanotubes de carbone peuvent être conducteurs et présenter des différences de propriétés de conduction selon leur structure. Ils pourraient être potentiellement utiles pour l'amélioration de la conductivité de matériaux composites, notamment pour le développement de microélectrodes et de matériaux antistatiques, le blindage électromagnétique, etc.

Très rapidement, les nanotubes ont été pressentis comme d'excellents conducteurs de chaleur d'un point de

vue théorique. Des valeurs de conductivité thermique ont été estimées entre 2 800 et 6 000 W/mK, donc supérieures au diamant, le meilleur conducteur thermique actuellement connu à température ambiante (~ 1 000 à 2 000 W/mK) [3]. Mais ce qui est vrai au niveau individuel peut se révéler inaccessible au niveau macroscopique. À ce jour en effet, toutes les études menées sur des sujets tels que l'évacuation de la chaleur ou à l'inverse l'apport de calories (dégivrage d'un composite par exemple) par incorporation de nanotubes dans une matrice se sont soldées par des résultats encore insuffisants, le gain de conductivité potentielle étant affecté par la qualité et le nombre de contacts entre particules.

Ainsi, les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes propriétés individuelles. Cependant, pour exploiter ces propriétés, ils doivent être produits purs, en grandes quantités et de manière reproductible, et surtout, il est nécessaire de les assembler à une échelle macroscopique. Ces dernières années, ces verrous technologiques commencent à être levés, notamment avec la production et la vente de nanotubes de carbone de bonnes qualités par certaines industries chimiques. Arkema, qui est aujourd'hui l'un des principaux producteurs mondiaux de nanotubes de carbone multiparois à raison de plusieurs tonnes par an, projette actuellement des productions plus importantes. Parallèlement à l'augmentation de leur production mondiale, les recherches actuelles s'intensifient pour leur mise en forme à une échelle macroscopique afin d'exploiter de manière optimale leurs propriétés, notamment par leur incorporation dans une matrice. Ces études sur la formulation des nanotubes visent également à en faciliter la manipulation. En effet, après leur synthèse, les nanotubes se présentent sous la forme d'une suie peu dense (*figure 2a*). Ils sont enchevêtrés de matière aléatoire au sein de la poudre et liés par des interactions de van der Waals (*figure 2b*). Il est ainsi nécessaire d'inclure une étape intermédiaire entre la poudre issue de la synthèse et la mise en forme macroscopique, étape permettant de disperser, d'assembler et/ou d'orienter les nanotubes au sein d'une structure contrôlée.

Si les nanotubes doivent conférer au matériau des propriétés électriques, pour évacuer des charges électrostatiques par exemple, il sera recherché le taux de charge minimal permettant d'atteindre la résistivité souhaitée. Les nanotubes sont de ce point de vue très

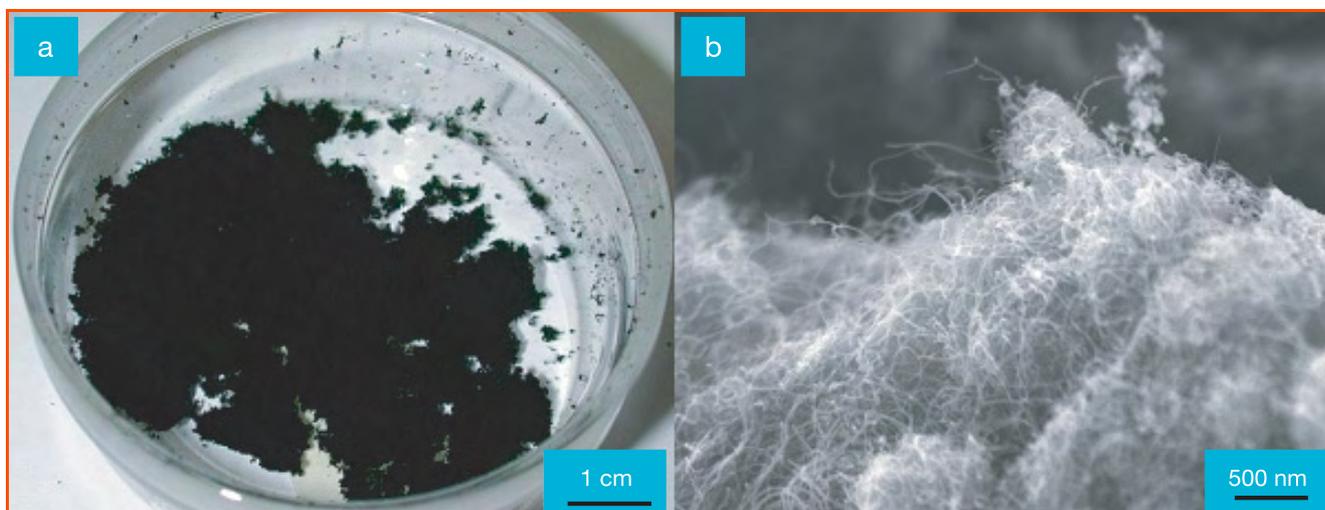


Figure 2 - Poudre de nanotubes de carbone multiparois Arkema : a) photographie, b) cliché de microscopie électronique à balayage.

intéressants, car du fait de leur fort rapport d'aspect, ils présentent un seuil de percolation très bas [4-5]. De plus, nous avons récemment montré que des interactions attractives entre les nanotubes permettaient de réduire encore ce seuil [6]. La mise en forme devra alors favoriser le nombre et la qualité des contacts au sein de la structure. Une répartition homogène et isotrope dans la structure sera alors à privilégier.

Dans le cas où le matériau final doit posséder de bonnes propriétés mécaniques, on recherchera au contraire une mise en forme qui permettra tout à la fois une forte concentration en nanotubes et leur orientation suivant un axe privilégié de sollicitation [7].

Au niveau d'un matériau composite, la formation d'une fibre macroscopique à base de nanotubes de carbone semble être une approche des plus prometteuses pour obtenir un composite à la fois conducteur électrique et thermique, léger et très résistant.

La mise en forme des poudres de nanotubes de carbone dans un matériau macroscopique nécessite un travail intermédiaire sur la dispersion des nanotubes [8], notamment par l'étude des diagrammes de phases de dispersion, la recherche de dispersants adaptés, la caractérisation des nanotubes dispersés, ainsi que leurs modifications chimiques. Une fois l'obtention de dispersions stables de nanotubes, la première fibre composite polymère-nanotubes de carbone a été obtenue au laboratoire en 2000 [9]. Cette approche originale, basée sur des concepts de physico-chimie des fluides complexes et des milieux dispersés, est décrite ci-après.

Une approche du filage

Les fibres contenant des nanotubes de carbone sont produites aujourd'hui suivant diverses méthodes qui peuvent être divisées en quatre types de procédés : procédé de croissance à l'état solide [10], filage à partir de brosses de nanotubes [11-12], filage de fibres composites par voie fondue [13] et filage par coagulation en solution [9, 14]. Les voies de filage par voie fondue et en solution semblent les techniques les plus prometteuses pour une production à grande échelle et continue. Le filage en voie fondue fait appel à des méthodes de filage classiques déjà industrielles ; cependant, il ne permet pas d'atteindre, à l'heure actuelle, des taux de charges de nanotubes supérieurs à 10 % en masse. Les fibres obtenues par coagulation en solution aqueuse, méthode développée au CRPP, possèdent des taux de charges en nanotubes largement supérieurs.

Dans ce procédé, les nanotubes sont initialement dispersés dans une solution aqueuse et sont stabilisés par des tensioactifs. Il est très important que les dispersions de nanotubes soient homogènes et sans agrégats, facteurs de défauts dans les fibres, ce qui diminue leur résistance mécanique. Le procédé de filage par coagulation en solution consiste ensuite à injecter la dispersion de nanotubes préalablement dispersés dans l'écoulement d'une solution aqueuse de polymère coagulant (*figure 3*) [9].

Le principal apport de ce procédé est la possibilité d'organiser les nanotubes en les orientant de façon préférentielle dans l'axe des fibres qui correspond au sens de l'écoulement. Le polymère coagulant est choisi pour sa capacité à s'adsorber très rapidement à la surface des nanotubes pour créer des interactions de pontage, qui donnent lieu à la formation de la fibre. Plusieurs polymères peuvent être utilisés mais les résultats les plus intéressants

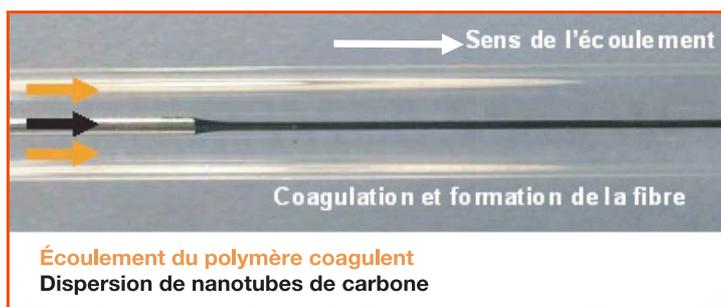


Figure 3 - Photographie du dispositif expérimental de filage par coagulation. Au centre de l'écoulement, la dispersion de nanotubes de carbone est injectée au centre de l'écoulement du polymère coagulant. Des interactions de pontage entre le polymère et les nanotubes entraînent la formation de la fibre.

ont été obtenus jusqu'à présent avec l'alcool polyvinylique (PVA). Les fibres résultant de ce procédé ont une structure avec une haute fraction de nanotubes liés entre eux par le PVA (*figure 4*). Par ailleurs, ce polymère fait l'objet de nombreuses études depuis près d'un siècle qui montrent des propriétés et applications très variées, allant des adhésifs aux filets de pêche et à la câblerie marine en passant par les emballages hydrosolubles et le renfort de matériaux pour le bâtiment.

Les fibres PVA-NTC ainsi formées peuvent être traitées thermiquement, mécaniquement ou chimiquement. La fraction massive de nanotubes au final dans les fibres peut varier entre 10 et 100 % selon les conditions de synthèse et les traitements.

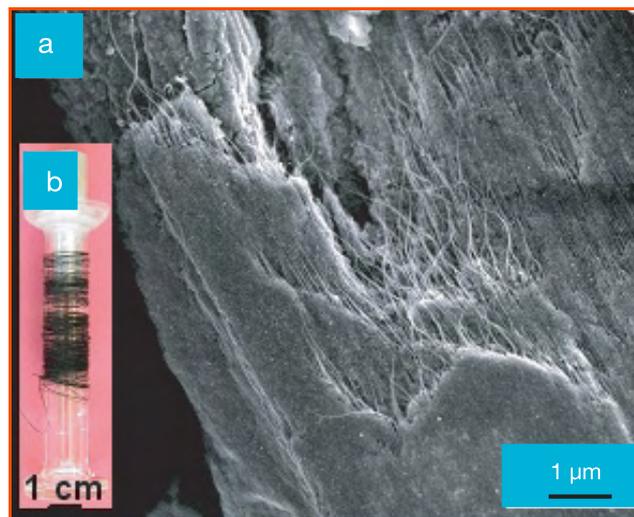


Figure 4 - a) Cliché de microscopie électronique à balayage de la structure à l'intérieur d'une fibre PVA-NTC ; b) Photographie d'une bobine de fibre. On peut voir les nanotubes et leur orientation dans l'axe de la fibre.

Propriétés des fibres

Des traitements de fibre post-filage thermiques et/ou mécaniques sont effectués, permettant d'obtenir des variations de propriétés mécaniques et thermomécaniques, électriques, thermoélectriques et piezorésistives en fonction de l'application désirée.

Propriétés mécaniques

Les fibres PVA-NTC initiales présentent un module d'Young compris entre 7 et 15 GPa et une contrainte à la

rupture de 600 MPa au maximum. Ces fibres possèdent des énergies de rupture pouvant atteindre près de 900 J/g. Il s'agit là de l'énergie que la fibre est capable d'absorber, sous forme de déformation plastique essentiellement, avant de rompre. Cette valeur d'énergie à la rupture correspond à cinq fois celle de la soie d'araignée, matériau jamais égalé jusqu'alors par les matériaux synthétiques [15].

Par des étirements à chaud, traitements classiquement appliqués aux fibres de polymères, les propriétés mécaniques des fibres PVA-NTC sont grandement modifiées. Ces étirements, réalisés en dessous de la température de fusion du polymère, induisent des modifications structurales, telles que l'amélioration de l'orientation des chaînes de polymères mais aussi des nanotubes de carbone, et l'augmentation de la cristallinité du polymère. Il semble que ce soit la structure et l'orientation dans les fibres qui jouent un rôle sur les propriétés mécaniques plus que la composition chimique. Ces modifications structurales œuvrent dans le sens d'une amélioration du module d'Young et de la contrainte à la rupture des fibres. Les modules de fibres étirées dépassent 40 GPa et les contraintes de ruptures approchent les 2 GPa. En fonction de l'allongement, l'énergie de rupture peut être modulée [16].

Les fibres de nanotubes de carbone, en plus d'une grande capacité à absorber de l'énergie, sont également capables de la restituer par des effets de mémoire de forme.

De plus, un effet de mémoire de température a été observé pour la première fois pour un matériau : après un premier étirement à chaud à une certaine température (étape de « programmation »), les fibres ainsi préformées présentent la particularité étonnante de garder en mémoire la température de « programmation » et de restituer les contraintes emmagasinées majoritairement à cette température [17]. On peut ainsi envisager de faire varier les conditions de « programmation » en fonction des propriétés désirées et des applications visées, sans avoir à modifier la structure chimique du matériau. Les origines de cette mémoire de température sont encore incertaines. Elle pourrait être due aux modifications de propriétés du polymère confiné à l'interface des nanotubes, comme l'apparition de gradients de température de transition vitreuse. Des recherches sont en cours pour valider ce scénario.

En plus d'une mémoire de température, les fibres de nanotubes sont capables de générer des contraintes exceptionnelles lors du recouvrement de formes. Pour les fibres pré-déformées à des températures proches de la transition vitreuse du PVA (80 °C), les contraintes générées atteignent pratiquement 150 MPa. Ces valeurs, de deux ordres de grandeur supérieures à celles des polymères classiques à mémoire de forme, sont plus proches des contraintes générées par les alliages métalliques à mémoire de forme qui varient entre 200 et 800 MPa pour les meilleurs alliages NiTi. Mais comme les matériaux polymères, les fibres de nanotubes de carbone présentent l'avantage d'être beaucoup plus légères (1,4 g/cm³ contre 6,5 g/cm³ pour NiTi). De plus, les taux de déformation des alliages métalliques ne dépassent pas 10 %, alors que les fibres de nanotubes peuvent se déformer de plusieurs dizaines de %.

Propriétés électriques

Bien que les nanotubes aient une faible résistivité électrique, les fibres présentent une résistivité supérieure de 4 à 5 ordres de grandeur d'environ 0,1 à 10 ohm.cm. Contrairement aux propriétés mécaniques, il apparaît que la

résistivité des fibres est principalement affectée par leur composition chimique, plus que par leur structure. Les traitements chimiques permettent donc d'augmenter le nombre et la nature des contacts entre nanotubes et de diminuer la résistivité d'un ou de deux ordres de grandeur [6].

Les fibres présentent de plus une résistivité qui peut varier en fonction de la température et du degré de cristallisation du polymère. Cette propriété thermoélectrique peut être intéressante dans le cadre de l'utilisation de ces fibres dans le textile ou dans des matériaux composites conducteurs.

La résistivité varie également lorsque la fibre est soumise à des sollicitations mécaniques. Ces propriétés de piezorésistivité pourraient être intéressantes pour utiliser ces fibres en tant que capteurs de déformation ou de contraintes.

Applications potentielles

Les propriétés des fibres nanocomposites PVA-NTC décrites précédemment les rendent particulièrement intéressantes pour de futures applications. La capacité d'absorption d'énergie mécanique est une propriété recherchée dans les matériaux et textiles de protection [16], tels que par exemple casques, gants, gilets pare-balles, équipements et vêtements de manutention. La conductivité électrique et la souplesse des fibres PVA-NTC laissent entrevoir la possibilité de réaliser des textiles conducteurs électriques. De tels textiles existent déjà mais les solutions technologiques aujourd'hui disponibles présentent des limitations. En effet, certaines fibres de carbone ont de très bonnes propriétés de conduction mais leur rigidité limite la réalisation de textiles fonctionnels. Les fibres enduites de particules de carbone ou métalliques sont aussi des solutions intéressantes, mais elles présentent l'inconvénient d'être sensibles à l'usure. De plus, leur conductivité électrique n'est pas toujours très élevée. Les polymères conducteurs sont aussi étudiés pour ces applications mais leur point faible est leur mauvaise stabilité chimique. Enfin, les fibres métalliques présentent l'inconvénient d'être lourdes et difficiles à mettre en œuvre.

Les fibres nanocomposites de nanotubes contournent la plupart de ces limitations. Elles pourraient donc servir de futurs textiles conducteurs qui présenteraient des fonctions antistatiques (ameublement, vêtements pour salles blanches, sacs ou ceintures de convoyage pour transport de poudres), de chauffage (sièges automobiles, gaines de tuyaux, textiles chauffants), ou de capteurs (vêtements capteurs de déformation et de mouvements).

Perspectives

Compte tenu de l'apparition somme toute récente des fibres de nanotubes, ces résultats sont particulièrement encourageants ; mais ils n'ont été démontrés qu'à l'échelle du laboratoire sur des échantillons de petites dimensions. Ils nous encouragent à poursuivre les travaux en allant vers de réelles validations d'applications. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des changements d'échelle de production. Ces changements d'échelle doivent être progressifs mais demandent une révision complète du procédé très spécifique du filage par coagulation en voie aqueuse, des conditions physico-chimiques à la conception de nouveaux instruments. Ce changement d'échelle a été initié par le développement d'une première ligne de filage continue

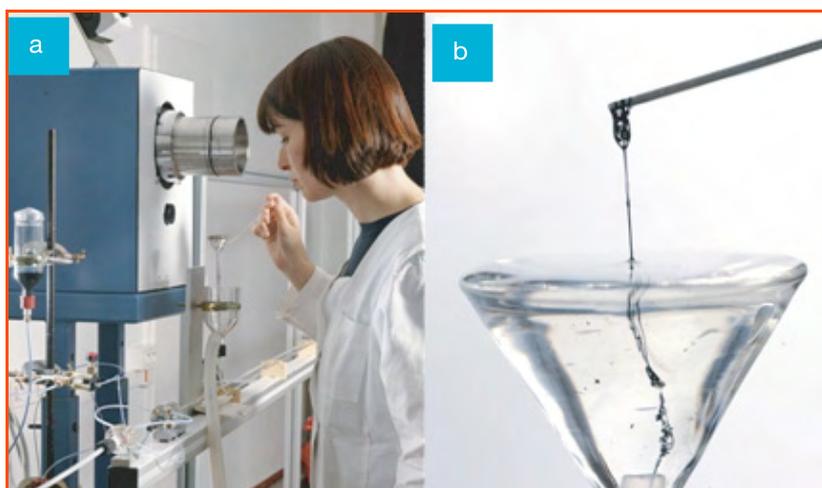


Figure 5 - a) Photographie de la première ligne de filage continue « monofilament » de fibres nanocomposites de nanotubes ; b) Zoom sur la zone d'extraction de la fibre.
© CNRS Photothèque/François Vrignaud.

« monofilament », co-financée par le Conseil régional d'Aquitaine et le CNRS (figure 5).

Le développement de cette ligne fait actuellement l'objet de travaux de recherche pour lesquels le CRPP s'est engagé dans un partenariat étroit avec Arkema, avec la création d'un laboratoire commun de recherche permettant de combiner de façon optimale les moyens de recherche pointus d'un laboratoire public avec le pragmatisme et le savoir-faire industriel d'un leader mondial de la chimie. De plus, l'équipe « Nanotubes » du CRPP est impliquée dans un projet européen et dans le consortium NACOMAT du pôle de compétitivité Aerospace Valley dans le domaine de l'aéronautique, de l'espace et des systèmes embarqués. Ce projet vise le développement d'une nouvelle génération de matériaux composites pour l'aéronautique.

La Délégation Générale pour l'Armement participe au développement de la production des fibres et à l'optimisation de leurs propriétés par l'intermédiaire de financements de thèses et de programmes de recherche. L'objectif est la fabrication de textiles à haute énergie de rupture par tissage de fibres de nanotubes de carbone pour la protection balistique.

Toujours dans le but de valider les applications, le Conseil régional d'Aquitaine finance actuellement l'installation d'un pilote pour la fabrication de multifilaments sur le plateau technique de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux. Cette ligne pilote permettra la production de quantités suffisantes de fibres pour réaliser les premiers prototypes textiles au monde à haute teneur en nanotubes de carbone.

Conclusion

La vision d'Adolphe Pacault, il y a un demi-siècle, de voir le carbone comme un élément d'avenir pour la recherche est toujours vraie. Elle continue aujourd'hui avec les nanotubes

et l'histoire n'est pas finie avec par exemple le graphène qui arrive au CRPP, digne héritier du graphite et de ses composés d'intercalation que ne renierait pas le promoteur de ces études pionnières [18].

Références

- [1] Monthieux M., Nanotubes et nanofilaments de carbone, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 109.
- [2] Peebles L.H., Yanovsky Y.G., Sirota A.G., Bogdanov V.V., Levit P.M., *Carbon Fibers*, Chap. 5, J.-B. Donnet, S. Rebouillat, T.K. Wang, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**.
- [3] Fisher J.E., *Nanotubes and Nanofibers*, Chap. 1, Y. Gogotsi (ed.), Taylor and Francis Group, **2006**.
- [4] Balberg I., Binenbaum N., Wagner N., *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, p. 1465.
- [5] Carmona F., Prudhon P., Barreau F., *Solid State Commun.*, **1984**, 51, p. 255.
- [6] Vigolo B., Coulon C., Maugey M., Zakri C., Poulin P., *Science*, **2005**, 309, p. 920.
- [7] Koziol K., Vilatela J., Moiala A., Motta M., Cunniff P., Sennett M., Windle A., *Science*, **2007**, 318, p. 1892.
- [8] Poulin P., Fibres de nanotubes de carbone, *L'Act. Chim.*, **2005**, 282, p. 11.
- [9] Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., Sauder C., Paillet R., Journet C., Bernier P., Poulin P., *Science*, **2000**, 290, p. 1331.
- [10] Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H., *Science*, **2004**, 304, p. 276.
- [11] Jiang K., Li Q., Fan S., *Nature*, **2002**, 419, p.801.
- [12] Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H., *Science*, **2004**, 306, p. 1358.
- [13] Haggmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fischer J.E., Winey K.I., *Chemical Physics Letters*, **2000**, 330, p. 219.
- [14] Ericson L.M., Fan H., Peng H., Davis V.A., Zhou W., Sulpizio J., Wang Y., Booker R., Vavro J., Guthy C., Parra-Vasquez A.N.G., Kim M.J., Ramesh S., Saini R.K., Kittrell C., Lavin G., Schmidt H., Adams W.W., Billups W.E., Pasquali M., Hwang W.-F., Hauge R.H., Fischer J.E., Smalley R.E., *Science*, **2004**, 305, p. 1447.
- [15] Dalton A.B., Collins S., Muñoz E., Razal J.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., Coleman J.N., Kim B.G., Baughman R.H., *Nature*, **2003**, 423, p. 703.
- [16] Miaudet P., Badaire S., Maugey M., Derré A., Pichot V., Launois P., Poulin P., Zakri C., *NanoLetters*, **2005**, 5, p. 2212.
- [17] Miaudet P., Derré A., Maugey M., Zakri C., Piccione P.M., Inoubli R., Poulin P., *Science*, **2007**, 318, p. 1294.
- [18] Pénicaud A., Delhaes P., *L'Act. Chim.*, **2009**, 336, p. 36.



S. Moisan



P. Poulin



A. Derré

Sandy Moisan (auteur correspondant) est post-doctorante, **Philippe Poulin**, directeur de recherche, et **Alain Derré**, chargé de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal*.

* Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS-UPR 8641, 115 avenue Schweitzer, 33600 Pessac.
Courriel : moisan@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Les phases moléculaires du carbone

Des fullerènes au ruban de graphène

Alain Penicaud et Pierre Delhaes

Résumé Cet article rappelle les principales variétés polymorphiques de l'élément carbone massif ainsi que la découverte des nouvelles phases moléculaires. Dans ce contexte les travaux relatifs aux fullerènes et au graphène réalisés au Centre de recherche Paul Pascal depuis une quinzaine d'années sont présentés. L'approche physico-chimique de ces nouvelles phases est décrite en liaison avec l'émergence de nouvelles propriétés physiques concernant notamment le développement de la nanoélectronique associée à un ruban de graphène.

Mots-clés Polymorphisme, graphite, diamant, fullerènes, nanotubes, graphène, exfoliation.

Abstract **Molecular phases of carbon: from fullerenes to grapheme ribbon**

The classical polymorphic phases of carbon are presented together with the more recently discovered molecular ones. Within this framework, the research undertaken at "Centre de Recherche Paul Pascal" during the last fifteen years is summarized. The physical chemistry approaches devoted to fullerenes and graphene are described in relationship with their low dimensional electronic properties. In particular, the connection with nanoelectronic developments on a graphene ribbon is emphasized.

Keywords Polymorphism, graphite, diamond, fullerenes, nanotubes, graphene, exfoliation.

L'élément carbone, indispensable à la vie, est à la base de toute la chimie organique. Il présente également une grande variété de formes solides car, comme l'a décrit P. Levi, il peut s'associer de multiples façons aux autres atomes ou à lui-même pour donner des constructions moléculaires variées [1]. Nous allons rappeler que les différents types de liaisons chimiques possibles engendrent plusieurs phases cristallines massives, et pour cela, nous allons décrire les principales variétés polymorphiques connues du carbone. Nous nous intéresserons ensuite aux découvertes de ces dernières décennies basées sur un type particulier d'hybridation de la liaison chimique, qui est à la base des composés aromatiques et donne naissance à plusieurs phases moléculaires. Nous montrerons qu'il existe un lien généalogique entre ces différentes variétés appelées fullerènes, nanotubes, schwartzènes et graphènes. Cette présentation fera l'objet de la deuxième partie en les situant par référence à leur stabilité thermodynamique. Enfin, les différentes méthodes d'obtention d'un plan de graphène avec ses caractéristiques physiques seront présentées en mettant en avant les résultats obtenus très récemment au Centre de Recherche Paul Pascal. Nous montrerons comment les découvertes de ces nouvelles phases ont entraîné un renouvellement complet des travaux entrepris sur les solides carbonés il y a un demi-siècle sous l'impulsion d'Adolphe Pacault, relatés dans l'article de P. Delhaes (voir p. 26).

Le polymorphisme du carbone

L'élément carbone à l'état pur a été un grand sujet de controverse durant tout le XIX^e siècle, car à la suite des travaux de Lavoisier et Dalton, notamment sur les éléments chimiques, l'identification du graphite, du diamant et d'autres phases carbonées non cristallisées ont été progressivement établies, comme l'avait souligné Le Chatelier il y a un siècle [2].

La compréhension des variétés allotropiques du carbone, entraînant différentes formes solides appelées polymorphiques, résulte de l'apport de la mécanique quantique dans le traitement des liaisons chimiques [3]. En effet, la mise en commun des électrons de valence permet de constituer plusieurs sortes de liaisons chimiques covalentes, simples ou multiples, grâce au phénomène d'hybridation et à la description en orbitales moléculaires de types σ ou π . Ainsi, un atome de carbone peut être soit tétracoordonné avec une liaison chimique simple σ , soit tri- ou bicoordonné avec des liaisons multiples π .

Dans le premier cas, l'hybridation sp^3 tétraédrique donne un solide tridimensionnel, le diamant, alors que dans la situation d'une hybridation trigonale planaire sp^2 , le graphite sera obtenu ; et enfin, pour une hybridation linéaire sp^1 , un carbyne devra être observé. Dans ces deux derniers cas, la structure des solides est plutôt bidimensionnelle pour les graphites et unidimensionnelle pour les carbynes, polymères conjugués formés d'une chaîne de carbone.

La connaissance et la compréhension du diagramme de phase thermodynamique de ces variétés allotropiques a fait l'objet de nombreuses études et sa description globale est relativement récente [4]. La *figure 1* fournit les zones d'existence de ces phases carbonées en fonction des grandeurs thermodynamiques intensives, température et pression (T, P), et amène plusieurs commentaires. Tout d'abord, ce diagramme est particulier pour un corps pur montrant la coexistence de plusieurs phases solides avec différentes lignes de transitions et zones de stabilité. Pour résumer la situation, le graphite hexagonal est la phase thermodynamiquement stable à pression et température ambiantes, car correspondant à un minimum de la fonction d'état enthalpie libre. Le diamant cubique étant métastable sous ces conditions, il devient stable à haute température et sous forte pression au-delà de la ligne de transition s'arrêtant au point triple graphite-diamant-liquide situé à 12 GPa et

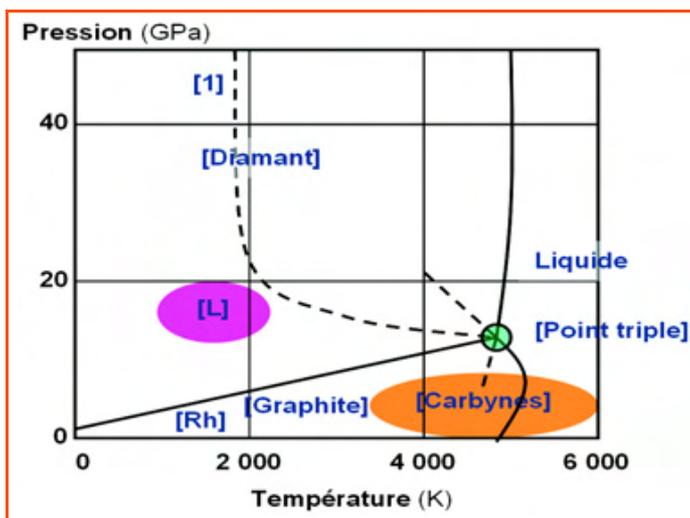


Figure 1 - Diagramme de phase thermodynamique simplifié du carbone (d'après [4]).

5 000 K. La zone du diagramme la plus délicate se situe à très haute température où se trouvent respectivement les zones d'existence des carbynes et du carbone à l'état liquide puis gazeux. Cette variété de chaînes de carbone est pratiquement instable et seules des chaînes courtes ont été identifiées ; la structure et la stabilité thermodynamique relative de cette phase fait encore l'objet d'études actuellement [5]. Pour compléter cette présentation, il faut indiquer que chaque type de phase se sous-divise en polytypes : en effet, le graphite hexagonal correspond bien au minimum absolu d'énergie de cohésion du solide mais des minima secondaires existent également [3]. Dans le cas d'une organisation lamellaire, une phase dite graphite rhomboédrique (appelée Rh sur la figure 1) correspond à un empilement différent des plans atomiques successifs, mais elle n'a pas été complètement isolée. Pour le diamant, une phase hexagonale appelée lonsdalite existe également dans une zone à haute température (zone L sur la figure 1) ; enfin, dans le cas des carbynes, deux variétés ont été expérimentalement identifiées présentant soit une alternance de liaisons simples et triples (polyines), soit uniquement des liaisons doubles (polycumulènes).

Les phases diamant et graphite présentent des propriétés physiques et des utilisations très différentes. Le premier est le solide le plus dur connu à ce jour, isolant électriquement et transparent à la lumière car possédant une bande interdite très large entre les deux bandes d'énergie des électrons σ (environ 5,5 eV). Au contraire, le graphite de structure lamellaire présente un caractère lubrifiant et semi-métallique car les bandes de valence et de conduction des électrons π occupent tout l'intervalle énergétique interdit pour le diamant. Ils ont donné lieu à de nombreuses études car ils sont d'utilisation complémentaire, très vaste pour les carbones graphitiques qui sont constitués d'unités polyaromatiques de tailles variables avec des empilements plus ou moins ordonnés formant des cristallites. Ils sont obtenus à partir de la carbonisation de molécules organiques naturelles ou synthétiques qui peuvent se transformer progressivement en graphite sous l'influence de la température de traitement qui peut atteindre 2 500 K. Ce phénomène dit de graphitisation est observé également sur les charbons naturels car suivant les conditions géologiques, des diamants, graphites ou carbones graphitiques sont

extraits des mines [3]. Le point essentiel est la grande malléabilité de ces carbones multi-échelles basés au niveau structural sur une liaison chimique variable et au niveau textural sur une organisation spatiale avec possibilité de mise en forme modulable, allant d'échantillons massifs comme des films ou plaques de pyrocarbones et pyrographites à des carbones aciniformes comme les suies ou les noirs de carbone, des carbones filamenteux, types fibres et nanofilaments, ou encore des carbones à porosité ouverte contrôlée, charbons actifs, mousses et aérogels [6]. En fonction de la finalité choisie, le matériau carboné va présenter une surface ou une interface plus ou moins importante et spécifique qui va être le facteur dominant pour interférer avec l'extérieur. Le rapport surface sur volume apparaît ainsi comme paramètre crucial, et le terme ultime sera une couche atomique polyaromatique appelée plan de graphène, qui a été longtemps un objet virtuel.

Les identifications des phases moléculaires

La découverte de la molécule de C_{60} en 1985 par H. Kroto et ses collègues permet de dater schématiquement le changement d'approche [7]. Cette preuve expérimentale et les prévisions théoriques ont entraîné la découverte de nouvelles phases carbonées de nature plus moléculaire. En effet, ces nouveaux solides constituent une classe de matériaux différents des carbones massifs qui n'entrent pas dans le diagramme de phase présenté sur la figure 1.

Cette rupture épistémologique a eu une grande influence sur les recherches actuelles et nous allons en présenter les grandes lignes en partant du plan atomique de graphène, longtemps considéré comme le chaînon manquant dans cette évolution chimique (figure 2). Pour cela, nous allons décrire ces composés en deux étapes à peu près chronologiques.

Le concept d'aromaticité et le plan de graphène

Le point de départ est la molécule de benzène, formée d'un cycle de six liaisons chimiques alternées, simples et doubles,

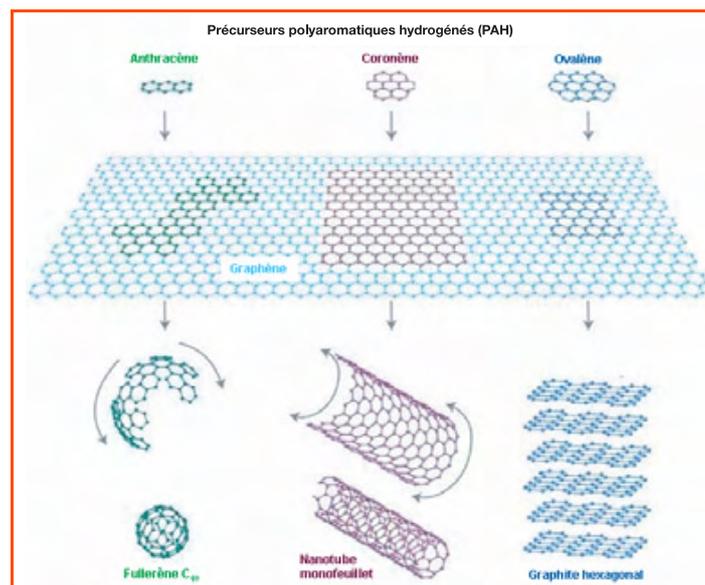


Figure 2 - Les formes moléculaires des carbones graphitiques : des molécules polyaromatiques hydrogénées (PAH), exemples de précurseurs du feuillet de graphène et les différentes formes dérivées, stabilisées par courbure concave ou empilement (d'après [19]).

comme l'avait postulé A. Kekulé à la fin du XIX^e siècle. En sautant des étapes, l'identification des molécules aromatiques condensées avec deux, trois et plus cycles hexagonaux (naphtalène, anthracène...) a conduit, grâce au phénomène d'hybridation et de formation d'orbitales moléculaires π , à la stabilisation par délocalisation électronique associée à une énergie de résonance. Ce concept d'aromaticité qui a été matérialisé par la règle de stabilité de Hückel a permis de décrire les polyaromatiques hydrogénés (PAH) en mécanique quantique [8]. Ces molécules aromatiques précurseurs présentent des propriétés physiques qui évoluent en fonction du nombre de cycles aromatiques accolés (*figure 2*) ; en particulier, à l'état solide ce sont des semi-conducteurs avec une large bande d'énergie interdite qui diminue progressivement quand le nombre de cycles accolés augmente, comme le montre leur changement de couleur associé à l'absorption progressive de la lumière visible. Le terme ultime difficilement réalisable sur le plan expérimental est une polymérisation bidimensionnelle conduisant à un plan atomique de pavage hexagonal infini qui doit se comporter comme un semi-métal (voir *encadré*). Cet objet envisagé depuis longtemps par les chimistes théoriciens [9] a été considéré comme virtuel car un célèbre théorème prévoyait qu'un solide cristallin bidimensionnel ne pouvait pas être stable à une température finie [10].

La stabilité et la transformation du graphène

Avant de montrer dans la troisième partie comment un plan de graphène peut être obtenu et isolé, nous allons

rappeler les principales phases observées ou prévues par des calculs d'énergie de cohésion [3]. Différents facteurs inter- ou intraplanaires permettent de stabiliser un ruban de graphène, dont les principaux modes sont :

- L'interaction de van der Waals entre plans voisins permet de stabiliser la phase graphite hexagonal (voir *figure 2*). Cet effet d'empilement est également effectif sur les surfaces courbes comme dans le cas des nanotubes concentriques multifeuillets ou des fagots de monofeuillets, ou encore dans l'empilement compact d'un cristal de C₆₀.
- Dans le cas de plans de taille finie et formant des rubans, les effets de bord spécifiques de type fauteuil ou zigzag [9] ont une influence, ainsi que d'éventuels défauts ponctuels ou des dislocations, ou encore par fonctionnalisation dans le plan qui peuvent contribuer à une stabilisation thermodynamique.
- Les défauts topologiques quand la coordinance de la liaison chimique est conservée, mais avec apparition de cycles pentagonaux ou heptagonaux introduisant une déformation locale du plan de graphène. Cet effet, qui coûte en énergie de résonance [8], donne naissance à deux familles de composés, l'une avec une courbure positive, les fullerènes ou les nanotubes (voir *figure 2*), et l'autre avec une courbure négative en forme de selle de cheval, les schwarzènes. Cette dernière famille a fait l'objet de calculs prévisionnels montrant la possibilité d'un état métastable accessible mais sans concrétisation expérimentale à ce jour [11]. Au contraire, depuis la découverte du C₆₀ [7], les fullerènes ont été largement étudiés et plusieurs molécules

Dimensionnalité électronique des systèmes II

Rappelons les caractéristiques électroniques des carbones graphitiques, déjà présentés sur la *figure 2*, en notant la spécificité du plan de graphène [25-26] :

Les différents carbones graphitiques

Les carbones tricoordinés correspondent à une liaison chimique avec une hybridation sp^2 symétrique dans un plan nodal et modifiée par le phénomène de réhybridation en présence d'une surface courbe [4]. Ainsi la dimensionnalité électronique (D) permet de classer les différents types de carbones graphitiques présentés en examinant l'extension spatiale des orbitales π :

- 0D pour un cristal de molécules de fullerènes,
- 1D pour des nanotubes monofeuillets semi-conducteurs ou métalliques suivant leur hélicité,
- 2D pour un plan de graphène idéal,
- 3D anisotrope pour un cristal de graphite.

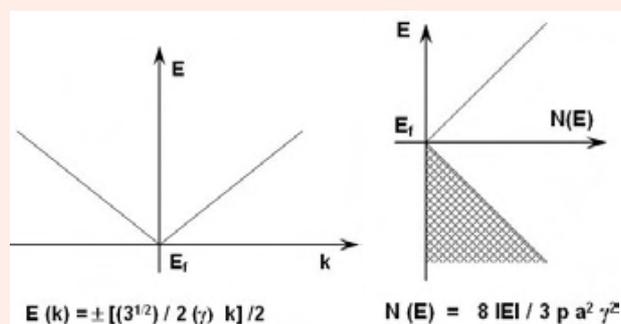
Il faut remarquer que cette classification est reliée à la présence opposée d'interactions multidirectionnelles de van der Waal qui permettent l'insertion par formation de solides à transfert de charge comme les composés lamellaires du graphite précurseurs du graphène exfolié ou encore de sels formés avec les nanotubes monofeuillets ou les fullerènes comme le C₆₀.

La physique du plan de graphène

Comme nous l'avons représenté sur la *figure* ci-dessous la structure électronique correspondant à une dimensionnalité réduite 2D dans l'approximation des électrons liés conduit à des relations de dispersion et des densités d'états linéaires en énergie. Si un système monodimensionnel est rencontré dans les nanotubes monoparois métalliques ou semi-conducteurs [15], nous considérons ici le cas d'un plan atomique avec une structure en nid d'abeille. Comme le montre la *figure*, la relation simple entre l'énergie et le vecteur d'onde, avec un niveau de Fermi au point de rencontre des bandes de valence et de conduction, indique la présence d'électrons avec une masse effective définie comme la dérivée seconde de l'énergie par rapport au vecteur d'onde, en principe nulle. Les porteurs de charge se comportent comme

des particules relativistes (fermions de Dirac) avec des effets quantiques particuliers sous champ magnétique (effet Hall quantique et magnétorésistance) [26]. Cette caractéristique physique avait été abordée par Wallace dès 1947 et reprise ensuite [19] pour rendre compte de l'exaltation d'un diamagnétisme de type Landau dans les carbones graphitiques où l'interaction entre plans voisins est plus faible, ce qui a été vérifié expérimentalement depuis plusieurs décennies [2].

Sans entrer dans le détail des propriétés de transport, le régime de conduction est alors balistique, c'est-à-dire sans collisions avec le réseau cristallin sur des distances microniques et présentant des comportements très spécifiques [26-27], ce qui en fait un matériau de choix pour l'élaboration de transistors rapides en nanoélectronique, comme également les nanotubes semi-conducteurs intéressants en optoélectronique [15].



Structure électronique bidimensionnelle d'un semi-métal (E_f est la position du niveau de Fermi) dans l'approximation des électrons liés où le paramètre principal est la valeur de l'intégrale de transfert ($\gamma = 3$ eV) (a : paramètre de maille, p : coordinance du carbone).

de formes ovoïdes comprenant au moins 70 atomes de carbone ont été isolées.

- La courbure d'un plan de graphène qui se replie sur lui-même pour former un nanotube et limiter les énergies supplémentaires liées aux effets de bord. Ce fait expérimental a été clairement mis en évidence par Iijima et Ichibashi en 1993 grâce à la microscopie électronique par transmission à haute résolution [12], mais depuis un demi-siècle, diverses observations montraient l'existence de ces formes tubulaires mono- et multiparois [13]. En outre, les effets de courbure spontanée et d'ondulation d'un plan atomique sont considérés comme un élément de stabilisation d'un cristal bidimensionnel [10] comme dans d'autres systèmes physico-chimiques tels que des membranes flexibles.

Pour résumer les travaux contrôlant l'obtention des fullerènes et des nanotubes [14], il faut indiquer que ceux-ci sont à la base de techniques très énergétiques pour lesquelles il faut passer par la phase vapeur présente seulement à très haute température (voir *figure 1*) ; sous des conditions particulières, un mélange de variétés moléculaires est obtenu nécessitant une purification ultérieure qui est délicate. Différentes approches employant des catalyseurs métalliques pendant un procédé de dépôt chimique en phase vapeur à plus basse température ont été mises au point avec succès [14]. Dans le cas de la molécule quasi sphérique de C_{60} , une chimie de surface particulière a été développée à laquelle nous avons participé. Deux points essentiels sont à retenir : d'une part, la fonctionnalisation de cette molécule organique et, d'autre part, son rôle de réservoir d'électrons dans des solides à transfert de charge. Diverses organisations supramoléculaires contrôlées permettent d'obtenir par exemple des méthano-fullerènes donnant naissance à des films moléculaires organisés par la technique de Langmuir-Blodgett ou présentant un caractère cristal liquide [15], les utilisations les plus prometteuses étant dans le domaine de la conversion photovoltaïque ou comme vecteur de médicaments. Le graphite est connu pour son caractère amphotère, donneur ou accepteur d'électrons suivant la présence d'un intercalant à caractère oxydant ou réducteur. Dans le cas du C_{60} , les mesures de potentiel redox ont montré une dissymétrie avec un caractère accepteur plus marqué qui a conduit à réaliser des solides à transfert de charge avec des alcalins [16-17] ou des contre ions organiques [18] présentant des propriétés magnétiques particulières.

Obtention et caractéristiques d'un ruban de graphène

Des échantillons de quelques feuillets de graphène ont d'abord été obtenus par clivage mécanique, et la recherche d'un plan atomique isolé a conduit à trois types d'approches. La première est la synthèse chimique en augmentant le nombre de noyaux aromatiques accolés dans un précurseur PAH (*figure 2*). Le développement de nouvelles techniques a permis à Müllen et ses collaborateurs de synthétiser et de caractériser des blocs moléculaires géants contenant plus de trente cycles [19]. Néanmoins, cette voie apparaît limitée car avec l'augmentation du nombre de cycles, les composés obtenus deviennent insolubles et difficiles à caractériser tout en présentant un caractère semi-conducteur. La valeur de la bande d'énergie interdite décroît avec le nombre de cycles, mais pour obtenir un caractère semi-métallique (voir définition dans l'*encadré* p. 38), un nombre beaucoup plus élevé de noyaux benzéniques est nécessaire. Une approche

complémentaire a été de réaliser des films très minces par dépôt chimique en phase vapeur sur un substrat en épitaxie, mais le contrôle du nombre et la qualité des couches déposées est une gageure non résolue.

La deuxième approche est mécanique : en pelant progressivement un morceau de graphite naturel il est possible d'isoler une seule couche atomique, exploit réalisé par Geim, Novoselov et leur équipe à partir de 2004 afin d'étudier ses propriétés électroniques particulières [20] ; ces paillettes de graphène déposées sur un wafer de silicium sont alors identifiables par des techniques microscopiques.

Une troisième voie de production, basée sur l'ancien procédé d'intercalation-exfoliation, a été découverte au CRPP [21]. Des composés d'intercalation du graphite tels que $K(THF)_x C_{24}$ ou KC_8 sont spontanément solubles dans la *N*-méthyle-pyrrolidone (NMP) et conduisent à la formation de plans de graphène chargés (*figure 3*). La méthode de dissolution douce, inspirée de travaux précédents sur les nanotubes de carbone [22], évite toute sonication, méthode connue pour créer des défauts structuraux. Les travaux actuels conduisent à isoler un ruban de graphène à partir d'une solution de graphène réduite, comme le prouve le cliché de microscopie en champ proche présenté sur la *figure 4*. La problématique actuelle consiste à contrôler la forme et la taille du ruban, son orientation sur un substrat ainsi que son interaction, facteurs qui modifient la structure électronique idéale.

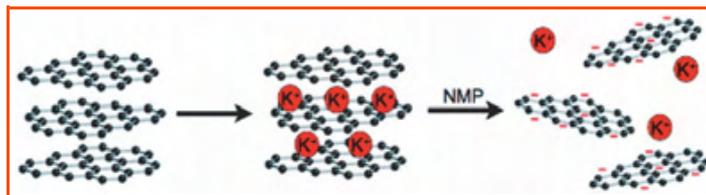


Figure 3 - Schéma de la dissolution douce du graphite : un composé d'intercalation est synthétisé puis exposé à un solvant organique dans lequel les plans de graphène chargés sont individualisés spontanément, passant ainsi en solution (d'après [21]).

Conclusion

Le riche polymorphisme des phases massives de carbone a été considérablement étendu avec la découverte des phases dites moléculaires. Cette avancée a complètement renouvelé la problématique et l'intérêt en science des matériaux. Si l'utilisation des solides carbonés classiques s'est développée comme matériaux de structure avec en particulier les fibres et les composites associés, de nouvelles perspectives plus fonctionnelles sont apparues avec la découverte de ces phases surfaciques. Ce sont essentiellement la réalisation de capteurs et de dispositifs actifs mais également de transistors en nanoélectronique. Un ruban de graphène comme des nanotubes monofeuillets sont des constituants de choix pour réaliser des transistors performants et des circuits logiques présentant une vitesse de calcul et une densité de stockage de l'information supérieures à celle du silicium [23]. Cependant, pour que cette électronique moléculaire voit le jour, plusieurs verrous technologiques seront à surmonter dont le premier a été évoqué dans cet article. En effet, il sera nécessaire de réaliser et d'isoler de manière reproductible des rubans de graphène de dimensions et de formes sélectionnées. Il faudra ensuite développer une nanotechnologie adaptée pour réaliser des éléments de circuit et les intégrer dans une architecture optimisée.

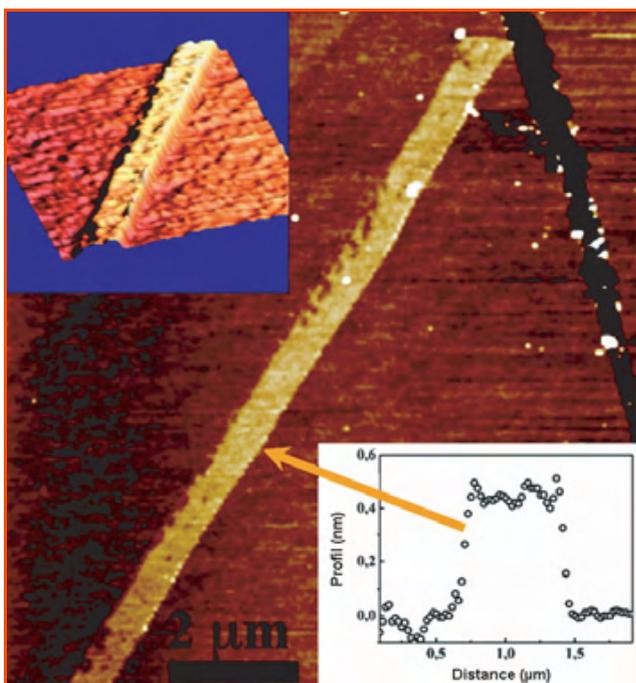


Figure 4 - Image AFM en mode contact intermittent dit tapping d'un ruban de graphène obtenu par dépôt d'une solution sur une surface de micas. En encadré : la mesure du profil du ruban d'environ 40 microns de longueur montre une épaisseur de 0,4 nm correspondant à un plan atomique (d'après [21]).

Références

- [1] Levi P., *Le système périodique*, Hachette (traduit par A. Maugé), 1995.
- [2] Le Chatelier H., *Leçons sur le Carbone. La combustion. Les lois chimiques*, Dunod & Pinat - Hermann, Paris, 1908.
- [3] Delhaes P., *Le carbone dans tous ses états*, P. Bernier, S. Lefrant (eds), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 1997, chap. 2, p. 41-82.
- [4] Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F., *Carbon*, 1996, 34, p. 141.
- [5] Luo W., Windl W., *Carbon*, 2009, 47, p. 367.
- [6] Inagaki M., *New Carbons*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [7] Kroto H.W., Heath J.P., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, 1985, 318, p. 162.

- [8] Salem L., *Molecular orbital theory of conjugated polymers*, Ed. Benjamin, New York, 1966.
- [9] Coulson C.A., *Valence*, Oxford University Press, 1952.
- [10] Mermin N.D., *Phys. Rev.*, 1968, 176, p. 250.
- [11] Lenovsky T., Gonze X., Teter M., Elser V., *Nature*, 1992, 355, p. 333.
- [12] Iijima S., Ichibashi T., *Nature*, 1993, 363, p. 603.
- [13] Bacon R., *J. of Applied Physics*, 1960, 31, p. 283.
- [14] Loiseau A., Launois P., Petit P., Roche S., Salvétat J.-P., *Understanding Carbon nanotubes*, Springer, Berlin, 2006.
- [15] Delhaes P., Mingotaud C., Ravaine S., *Images de la recherche CNRS « Les fullerènes »*, 1997, p. 31-33.
- [16] Coulon C., Penicaud A., Clérac R., Moret R., Launois P., Hone J., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86, p. 4346.
- [17] Pénicaud A., Carreon O.Y., Perrier A., Watkin D.J., Coulon C., *Supramolecular fullerene chemistry: synthesis, crystal structure and potassium intercalation of [(C₆₀)][(C₆H₅)₂]*, *J. Mat. Chem.*, 2002, 12, p. 913.
- [18] Launois P., Moret R., de Souza N.R., Azamar-Barrios J.A., Pénicaud A., *Ordering phenomena in C₆₀-tetraphenylphosphonium bromide*, *European Physical Journal B*, 2000, 15, p. 445.
- [19] Rader H.J., Rouhanipour A., Talarico A.M., Palarmo V., Samori P., Mullen K., *Nature Materials*, 2006, 5, p. 276.
- [20] Novolesov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katnelson M.I., Grigorevia I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A., *Nature*, 2005, 438, p. 197.
- [21] Vallés C., Drummond C., Saadaoui H., Furtado C.A., He M., Roubeau O., Ortolani L., Monthieux M., Pénicaud A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, p. 15802.
- [22] Pénicaud A., Poulin P., Derré A., Anglaret E., Petit P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 8.
- [23] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K., *Rev. Of Modern Phys.*, 2009, 81, p. 109.
- [24] Geim A.K., Novoselov K.S., *Nature Materials*, 2007, 6, p. 183.
- [25] Juchs J.N., Goerbig M.O., Potemski M., *Images de la physique CNRS*, 2007, p. 50-56.
- [26] Wallace P.R., *Phys. Rev.*, 1947, 71, p. 622 ; Haering R.R., Wallace P.R., *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, 3, p. 253.



A. Pénicaud

Alain Pénicaud est directeur de recherche CNRS et Pierre Delhaes est directeur de recherche CNRS émérite au Centre de Recherche Paul Pascal* (CRPP).



P. Delhaes

* Centre de Recherche Paul Pascal, 115 avenue Schweitzer, 33600 Pessac.
Courriels : penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr, delhaes@crpp-bordeaux.cnrs.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 !



Du diamagnétisme à la chimie théorique

Jean Hoarau et Jean-Claude Rayez

Résumé Partant des premiers travaux expérimentaux d'Adolphe Pacault sur le diamagnétisme, une des équipes qu'il a initiées s'est orientée d'abord vers l'interprétation quantique du diamagnétisme moléculaire. L'équipe a ensuite abordé des travaux théoriques sur la détermination de grandeurs physico-chimiques comme par exemple les constantes de couplage en RMN. Toute cette activité a débouché vers des travaux de chimie théorique proprement dite. Cette dernière est illustrée plus spécifiquement par deux domaines de recherche : l'étude théorique de la séquence des pK de colorants thiaziniques dans l'état fondamental et les premiers états excités, et l'approche statistico-dynamique de la distribution de l'énergie sur les mouvements moléculaires au cours de réaction d'échange mettant en jeu un complexe intermédiaire à longue durée de vie.

Mots-clés Diamagnétisme, chimie théorique, réactivité, approches statistiques.

Abstract From diamagnetism to theoretical chemistry

One of the teams initiated by Adolphe Pacault has first focused its researches on the quantum interpretation of Pacault's experimental work on molecular diamagnetism. Then, this team turned towards the analysis of theoretical problems in general chemical physics like for instance the calculations of coupling constants in NMR. Finally the team has developed works on the theoretical chemistry itself such as the study of the acidobasic properties of thiazinic dyes in their ground state and in their first excited states and more recently on the statistico-dynamical approach of the energy distribution on the nuclear motions during a chemical process involving a long lived intermediate complex.

Keywords Diamagnetism, theoretical chemistry, reactivity, statistical approaches.

Nous nous proposons de rappeler comment, partant de l'étude expérimentale du diamagnétisme – sujet des premiers travaux entrepris par Adolphe Pacault –, il s'était formé dans son laboratoire une équipe de chimistes théoriciens dont les activités ont maintenant largement dépassé le cadre originel du seul magnétisme. On peut considérer que cette évolution s'est faite en deux étapes : d'abord l'étude théorique des propriétés physiques des molécules, puis le passage à la chimie théorique proprement dite. Chacun de nous expose successivement quelques résultats de la partie pour laquelle il a joué un rôle déterminant.

Du diamagnétisme à la physico-chimie théorique (Jean Hoarau)

Pour atteindre l'objectif proposé, le plus simple est de commencer par donner la parole à A. Pacault, qui écrivait en 1965 :

« Pour comprendre l'orientation générale des recherches du laboratoire de Chimie Physique durant ces quinze dernières années, il est intéressant de se rappeler l'évolution des idées vers les années 40.

On sait qu'un grand renouveau fut apporté en chimie par l'application des méthodes de la mécanique ondulatoire introduite par De Broglie en 1924, puis par Schrödinger et bien d'autres. Dès 1927, Heitler et London expliquent la liaison covalente, puis Pauling interprète la nature de la liaison chimique.

Ce grand mouvement d'idées, si fécondes à l'étranger, n'atteignit, semble-t-il, en France que quelques rares initiés à l'audience limitée. En tout cas, les étudiants restèrent à côté.

La coupure de la guerre 39-45 ne fit qu'accentuer l'ignorance. [...]

Tout en suivant attentivement ce mouvement d'idées, je m'initiais au diamagnétisme, sous l'autorité bienveillante de mon Maître, le Professeur Pascal. Je ne pouvais pas ne pas rapprocher l'énergie de résonance des molécules aromatiques, de ces incréments des cycles aromatiques que je proposais pour rendre compte de leur diamagnétisme. C'est ainsi que, peu à peu, s'échafaudait mon travail sur la délocalisation électronique dans les systèmes benzéniques. [...]

Comme les mesures d'anisotropie magnétique sont souvent impossibles, faute d'obtenir des cristaux convenables, je donnai en 1948, une méthode de calcul qui permit de les obtenir à partir des susceptibilités magnétiques moyennes et J. Hoarau, peu après, perfectionna la méthode et se spécialisa dans les méthodes de la chimie théorique, grâce auxquelles il calcula les anisotropies magnétiques. [...]

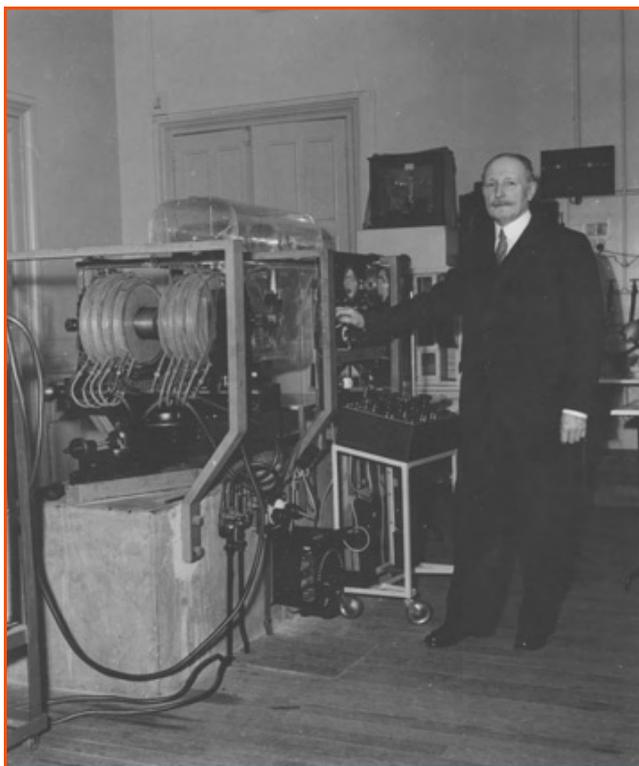
On savait depuis les travaux de Paul Pascal en 1910 [1] que les susceptibilités molaires moyennes des molécules organiques :

$$\chi_m = (K_1 + K_2 + K_3)/3 \quad (1)$$

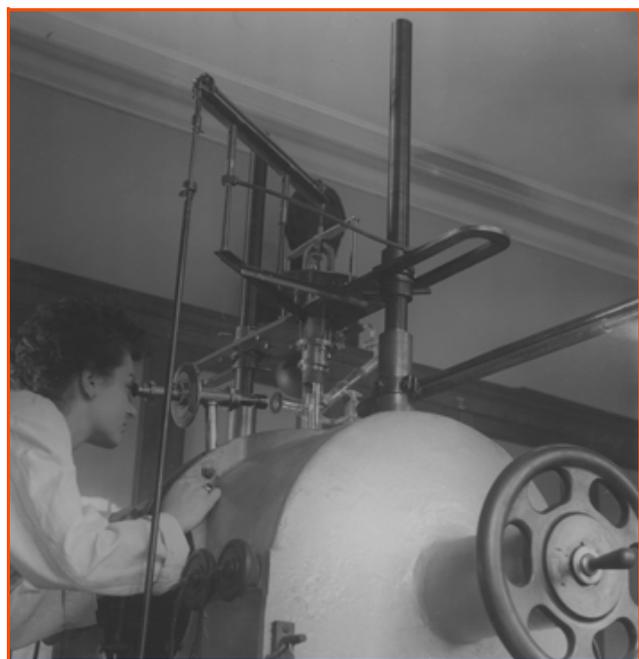
où K_1 , K_2 et K_3 sont les susceptibilités principales, sont souvent additives, c'est-à-dire qu'avec un jeu de paramètres bien adapté (les susceptibilités atomiques K_A et les incréments de structure λ), il était possible en calculant l'expression :

$$\chi_{\text{calc}} = \sum K_A + \sum \lambda$$

de reproduire correctement la susceptibilité expérimentale χ_m . Les susceptibilités molaires seront exprimées en unités



Paul Pascal, en 1954, devant la balance magnétique du type Weiss-Foex-Forrer destinée à mesurer les susceptibilités diamagnétiques moyennes.



Appareil de mesure des anisotropies magnétiques par la méthode du fil de torsion.

électromagnétiques (uem) cgs au facteur 10^{-6} près dans les développements qui suivent.

Cependant, cette loi d'additivité ne s'applique pas aux molécules qui possèdent des liaisons conjuguées, comme les molécules aromatiques. A. Pacault a proposé de définir pour ces composés une exaltation magnétique caractéristique [2], grâce à la relation :

$$\Lambda = \chi_m - \chi_{\text{calc}} \quad (2)$$

χ_m étant la susceptibilité mesurée et χ_{calc} calculée à partir d'une formule du type Kekulé. Cette exaltation diamagnétique (car $\chi_m < \chi_{\text{calc}} < 0$) représente alors l'effet de la conjugaison, de façon analogue à l'énergie de résonance. Il avait supposé également que, en première approximation, la susceptibilité correspondant à χ_{calc} pouvait être considérée comme isotrope, que cette exaltation ne portait que sur la composante K_3 perpendiculaire au plan moléculaire, et qu'elle était donc responsable de toute l'anisotropie. Ceci revient à poser :

$$K_1 = K_2 = \chi_{\text{cal}} \quad \text{et} \quad K_3 = \chi_{\text{cal}} + \Delta K$$

d'où compte tenu de (1) :

$$3\Lambda = \Delta K$$

ΔK n'étant pas autre chose que l'anisotropie de la molécule définie par :

$$\Delta K = K_3 - (K_1 + K_2)/2$$

L'ajustement des susceptibilités atomiques et des incréments de Pascal, en fonction des mesures de susceptibilité plus récentes, a conduit par la suite aux valeurs suivantes [3] :

$$K_H = -2,0 ; K_C = -7,4 ; \lambda_{C=C} = +5,5 ; \lambda_{CH_3} = -0,85$$

(λ_{CH_3} tient compte d'une légère exaltation, supposée isotrope, du diamagnétisme dû à la présence d'un groupe méthyle). Il apparaît alors que la susceptibilité dans le plan de ces molécules, $\chi_{//} = (K_1 + K_2)/2$, est encore une propriété additive, à la condition de remplacer $\lambda_{C=C}$ par un nouvel incrément $\lambda_{//C=C} = +7,5$ [4]. Il est alors facile de montrer que l'anisotropie d'une liaison éthylénique doit être :

$$\Delta K_{C=C} = 3(\lambda_{C=C} - \lambda_{//C=C}) = -6$$

et, compte tenu des trois liaisons éthyléniques de la formule de Kekulé, celle du benzène s'écrit :

$$\Delta K_{\text{benzène}} = 3\Lambda - 18$$

Si l'on prend $\chi_m \text{ benzène} = -55,0$ [4], on obtient alors :

$$\Lambda_{\text{benzène}} = -15,1 \quad \text{et} \quad \Delta K_{\text{benzène}} = -63,3$$

(valeur voisine de la valeur expérimentale $\Delta K_{\text{exp}} = -59,7$ [5]) au lieu de $-45,3$. L'exaltation du diamagnétisme due à la conjugaison n'est donc responsable que d'une partie de l'anisotropie.

Une mesure de la susceptibilité moyenne permettait donc d'estimer :

- l'anisotropie d'une molécule, ce qui était intéressant pour les composés liquides, ceux qui ne donnent pas de cristaux exploitables ou encore pour des solides pour lesquels la position des molécules dans la maille cristalline était inconnue ;
- l'effet de la conjugaison, qui correspondait mieux à l'interprétation des calculs théoriques de l'époque.

En 1937, London avait en effet proposé d'étendre la théorie quantique de Hückel (qui ne prend en compte que les électrons π) au calcul des courants de cycles de Pauling [6]. Cette théorie a été appliquée par plusieurs auteurs pour calculer l'anisotropie magnétique d'un grand nombre de composés. En réalité, il apparaît, comme nous l'avons vu, qu'il est préférable de comparer les valeurs obtenues à l'exaltation Λ (tableau I).

L'exaltation Λ et les calculs théoriques s'accordent pour mettre en évidence les valeurs élevées obtenues pour les hydrocarbures aromatiques, comparées à celles des hydrocarbures non benzénoïdes tels que les dérivés du fulvène ou du pentalène (pour ces derniers, la théorie

Tableau I - Les exaltations Δ et les résultats théoriques χ_{London} sont présentés sous la forme du rapport aux valeurs obtenues pour le benzène, afin d'éliminer l'intégrale de résonance β , considérée comme un paramètre de la théorie de London (les valeurs théoriques incluent un terme proportionnel à l'intégrale de résonance que London avait négligé) et qui améliore légèrement l'accord théorie-expérience [4].

| | $\Delta/\Delta_{\text{benzène}}$ | $\chi_{\text{London}}/\chi_{\text{London benzène}}$ |
|---------------------------|----------------------------------|---|
| Benzène | 1,00 | 1,00 |
| Naphtalène | 2,06 | 2,09 |
| Anthracène | 3,25 | 3,24 |
| Azulène | 2,38 | 2,10 |
| Diméthylbenzofulvène | 1,20 | 1,10 |
| Diméthylidibenzopentalène | 0,87 | 0,30 |

prévoit même pour certains composés des valeurs de signe opposé [7].

Ces travaux et la lecture du livre de Pullmann, *Les théories électroniques de la chimie organique*, paru en 1952, ont été pour moi, chimiste de formation, une forte incitation à approfondir ces questions. Lorsque j'ai rejoint en 1956 le laboratoire qu'A. Pacault avait créé à Bordeaux, je me suis donc orienté, avec quelques élèves, vers l'étude théorique des propriétés physiques des molécules. En particulier, comme cela avait été fait de manière générale avec la méthode de Hückel (« extended Hückel theory » ou EHT), nous avons adapté la méthode de London à la prise en compte de tous les électrons de valence, et nous avons évalué tous les termes du développement (« extended London theory » ou ELT) [8-9]. Compte tenu des nombreuses approximations de cette méthode dite « monoélectronique », les résultats permettent, avec des paramètres adaptés, de reproduire correctement les susceptibilités des hydrocarbures et de les analyser (tableau II).

Tableau II - Susceptibilités moyennes et anisotropies, expérimentales et calculées, de quelques molécules.

K_{London} désigne la contribution à l'anisotropie des termes retenus initialement par London. Voir [8-9].

| | $\chi_{\text{m exp}}$ | $\chi_{\text{m ELT}}$ | ΔK_{exp} | ΔK_{ELT} | K_{London} |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| n-hexane | - 74,0 | - 75,5 | - | - | - |
| 2-méthylpentane | - 75,3 | - 76,5 | - | - | - |
| 2-2-diméthylbutane | - 76,2 | - 77,6 | - | - | - |
| Benzène | - 55,0 | - 55,0 | - 59,7 | - 59,9 | - 35,2 |
| Fulvène | - 43,0 | - 40,9 | - 37,0 | - 29,8 | - 5,9 |
| Naphtalène | - 91,9 | - 91,0 | - 115,2 | - 112,9 | - 76,6 |
| Anthracène | - 134,2 | - 128,2 | - 182,4 | - 167,6 | - 120,4 |

Pour les isomères de l'hexane, les résultats présentés confirment la petite exaltation du diamagnétisme due à la présence des groupes méthyles. On retrouve bien l'importance de l'anisotropie provenant des termes initialement retenus par London (K_{London}) pour les hydrocarbures aromatiques, mais ces termes ne sont responsables que de la moitié environ de l'anisotropie. L'autre moitié est due en grande partie à la présence d'un couplage entre les orbitales σ et π , dû au champ magnétique, qui a pour effet d'abaisser le diamagnétisme dans le plan moléculaire. Pour le fulvène, isomère non aromatique du benzène, K_{London} ne représente que 16 % de l'anisotropie.

D'autres développements théoriques ont porté sur l'extension de la méthode de London à des systèmes graphitiques de plus en plus étendus [10], en lien avec le diamagnétisme des noirs de carbone, ainsi que sur différentes propriétés telles que les déplacements chimiques et les constantes de couplage en RMN.

De la physico-chimie théorique à la chimie théorique (Jean-Claude Rayez)

Mon arrivée au laboratoire en 1967 a marqué le début des études relatives à la réactivité chimique proprement dite dans notre groupe de chimie théorique. Jacques Jousot-Dubien, malheureusement disparu en mai dernier, a été l'élément déclenchant de ces nouvelles aventures, car c'est lui qui m'a proposé le sujet de ma thèse d'état : l'étude théorique du comportement acido-basique des colorants thiaziniques (dont le bleu de méthylène est le représentant le plus connu) dans les états fondamental F et excités singulet S et triplet T. En effet, un de ses jeunes doctorants de l'époque, R. Bonneau, réalisait des expériences de photochimie sur ces colorants. Il avait observé une séquence inhabituelle entre les valeurs des trois pK dans les états F, S et T, à savoir $pK_{\text{F}} < pK_{\text{S}} < pK_{\text{T}}$, séquence qui se démarquait complètement des deux séquences connues à l'époque : i) $pK_{\text{F}} \leq pK_{\text{T}} < pK_{\text{S}}$ qui était l'apanage des systèmes ayant des sites accepteurs d'électrons comme la quinoléine, et ii) $pK_{\text{S}} < pK_{\text{T}} \leq pK_{\text{F}}$ pour des systèmes présentant des sites donneurs d'électrons tels que le β -naphtol.

En utilisant la théorie de Forster, selon laquelle la différence de pK d'un équilibre acido-basique relatif à deux états électroniques distincts (F et S d'une part et F et T d'autre part) d'un composé conjugué peut être reliée aux énergies de transition correspondantes des formes acide et basique, j'ai pu retrouver et interpréter la séquence inhabituelle $pK_{\text{F}} < pK_{\text{S}} < pK_{\text{T}}$, révélée expérimentalement. En effet, les méthodes de la chimie théorique ne permettent pas de déterminer ces énergies avec précision, mais dans les cas favorables, elles donnent accès à des résultats au moins qualitativement intéressants. Le développement d'indices de réactivité basés sur les charges portées par les sites protonables, couplées éventuellement à la matrice densité de paires électroniques, m'a permis d'analyser le rôle des divers sites de protonation possibles de ces colorants. De plus, j'ai établi des relations entre les séquences des pK dans l'état fondamental et dans les premiers états excités singulet et triplet et la topologie moléculaire [11], ce qui m'a permis de prévoir, par extension du modèle, le comportement acido-basique de diverses familles de systèmes organiques sans avoir besoin de faire le moindre calcul.

Les années qui ont suivi ces premiers travaux sur la réactivité ont été notamment marquées par la création d'un pôle Bordeaux-Toulouse-Paris-Orsay pour le développement d'études expérimentales et théoriques dans le domaine des collisions réactives. La création de ce pôle a été un élément déterminant pour mettre en place à Bordeaux un site expérimental de jets moléculaires croisés (pilote par G. Dorthe) et un axe théorique sur la dynamique des collisions réactives (pilote par moi-même). La dynamique des collisions réactives a pour objet l'analyse de l'acte collisionnel originel et son implication dans la distribution de l'énergie d'une réaction élémentaire sur les divers modes de mouvement des noyaux. J'ai alors créé un petit groupe de jeunes chercheurs théoriciens, venant à la fois de la chimie et de la physique, dont l'activité scientifique a été principalement dévolue à cette

nouvelle thématique. Cette forte symbiose théorie-expérience a permis d'analyser et de prévoir un certain nombre de comportements dynamiques, directement liés à la topologie de la surface d'énergie potentielle. Ces comportements se sont avérés être en bon accord avec les résultats d'expériences ultérieures [12-13].

Nous avons poursuivi nos travaux vers l'étude du comportement statistique de la réaction chimique. Nous avons notamment mis en évidence que la distribution de l'énergie d'un processus réactif sur les modes de mouvements nucléaires des produits d'une réaction mettant en jeu au moins un intermédiaire à longue durée de vie, ne dépendait que de deux paramètres aisément évaluables, car ils ne dépendent que de certaines caractéristiques mécaniques des réactifs et des produits. Grâce à la valeur de ces deux paramètres, les distributions d'énergie peuvent être estimées par un expérimentateur grâce à une simple calculatrice de poche [14]. Ces travaux se sont poursuivis par la détermination théorique de constantes de vitesse

partielles de réactions gouvernées par la longue et la moyenne portée du potentiel [15], par l'étude de collisions froides et ultra-froides en milieu interstellaire [16] et par celle concernant les réactions gaz-surface [17]. Par ailleurs, nous développons actuellement une méthodologie semi-classique du traitement théorique des collisions qui s'avère être une approche prometteuse pour l'étude de systèmes complexes [18]. Le lecteur intéressé par ces études est invité à consulter les quelques articles référencés ci-après.

Les travaux concernant la prise en compte de la moyenne portée du potentiel sur les distributions d'énergie sur les produits d'une réaction sont illustrés en encadré.

Parallèlement à ces travaux de dynamique, nous avons développé des études cinétiques performantes pour traiter des problèmes de réactivité en milieu atmosphérique et prédire de nouveaux comportements chimiques directement liés au caractère polluant de certaines espèces. On a pu ainsi montrer que la simple connaissance de la formule développée des radicaux alcoyles permettait de prévoir leur

La théorie de l'état de transition modifiée

La théorie de l'état de transition (« transition state theory », TST) permet, moyennant certaines hypothèses, une évaluation rapide d'une constante de vitesse globale (formation des produits dans tous leurs états possibles) ou partielle (formation des produits dans certains états spécifiques) d'un processus donné. On peut ainsi évaluer la distribution d'énergie à l'état de transition qui, s'il n'y avait pas de transfert d'énergie entre l'état de transition et les produits, serait celle des produits de la réaction.

Mais en réalité, il existe des transferts tels que ceux produits par des couplages entre les mouvements suivant la coordonnée réactionnelle et ceux suivant d'autres coordonnées à l'état de transition. La méthode SDA (« statistico-dynamical approach ») développée au laboratoire, qui repose sur une combinaison de la méthode de l'état de transition avec une approche dynamique basée sur une transformation linéaire dans l'espace des phases, permet d'en tenir compte simplement (on rappelle que l'espace des phases, dans lequel toutes ces études sont développées, est l'espace formé par les coordonnées nucléaires et leurs moment conjugués associés. Si la coordonnée est une distance, le moment conjugué est une impulsion ; si c'est un angle, le moment conjugué est le moment angulaire associé).

Les figures A, B et C montrent l'intérêt de cette nouvelle approche dans la prévision des distributions d'énergie dans le cas le plus fréquent : celui des réactions pour lesquelles la région critique met en jeu des couplages entre la coordonnée réactionnelle R et divers angles traduisant ainsi l'anisotropie du potentiel d'interaction.

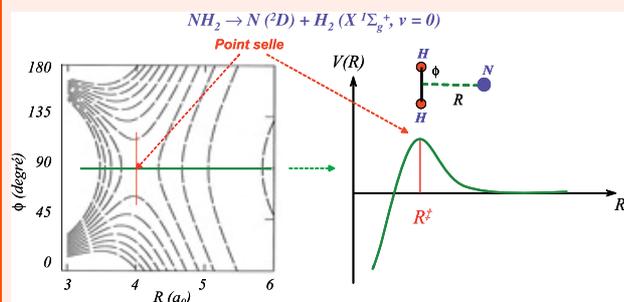


Figure A - Surface d'énergie potentielle décrivant la dissociation de NH_2 en $N + H_2$. Lignes d'isoénergies et profil suivant la coordonnée R pour l'angle ϕ entre R et H-H égal à 90° de la surface d'énergie potentielle déterminée à partir des calculs *ab initio* de Pederson *et al.* [20]. L'existence de la barrière de potentiel en R^\ddagger , associée à un puits de potentiel quasi harmonique dans la direction ϕ orthogonale à R (point selle), entraîne des couplages énergétiques entre la translation suivant R et le pliage suivant ϕ lors de la dissociation de NH_2 .

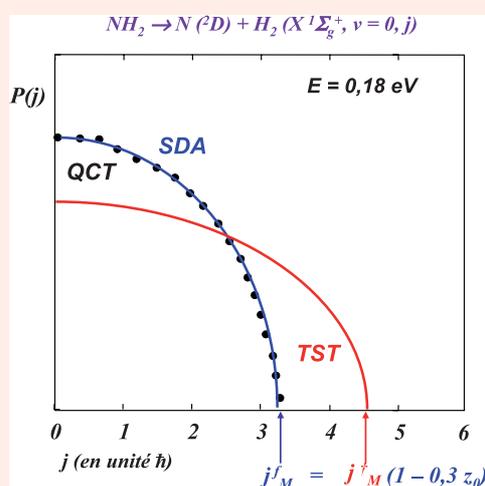


Figure B - Ces courbes représentent la densité de probabilité $P(j)$ de former la molécule H_2 à partir du radical NH_2 , avec un moment angulaire rotationnel j , à l'énergie totale de 0,18 eV.

Ces courbes correspondent à des calculs de trajectoires classiques (QCT) dans l'espace des phases reposant sur la surface de potentiel décrite dans la figure A. Ces calculs hauts de gamme sont la référence à considérer pour ces études. La courbe bleue, en excellent accord avec les points précédents, est obtenue par la méthode SDA en tenant compte du couplage des mouvements suivant la coordonnée de réaction R et l'angle ϕ . La courbe rouge est celle obtenue en supposant que la distribution d'énergie est la même qu'à l'état de transition, telle qu'on peut la calculer par la théorie de l'état de transition (TST). On peut passer de la courbe TST à la courbe SDA grâce à la relation simple indiquée, où z_0 est un paramètre dit de transfert calculable à la main (P. Larrégaray, PhD Bordeaux, 2001 et [15b]).

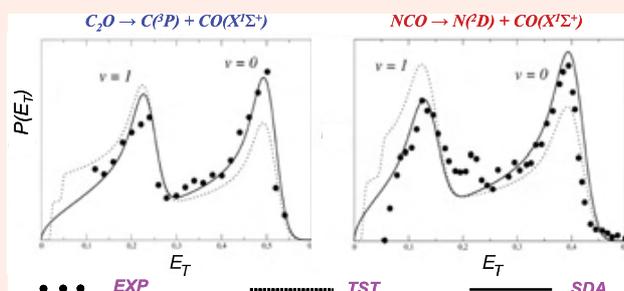


Figure C - Distribution de l'énergie de recul E_T entre les fragments lors des deux dissociations indiquées.

On constate que la théorie de l'état de transition (TST), qui ne tient pas compte des transferts d'énergie entre l'état de transition et les produits, ne reproduit pas correctement les distributions expérimentales. La prise en compte de ces transferts dans notre méthode SDA reproduit correctement les distributions expérimentales [21].

devenir chimique [19]. Toutes ces études ont été réalisées en interaction forte avec le groupe expérimental de cinétique chimique de R. Lesclaux.

Conclusion

L'équipe de recherche de physico-chimie théorique, que dirigeait Jean Hoarau, a été associée au CNRS en 1972. Jean-Claude Rayez en a pris la direction en 1986. Au 1^{er} janvier 1997, le Laboratoire de chimie théorique a intégré une structure plus importante regroupant la plupart des physico-chimistes moléculaires de l'Université Bordeaux 1, le Laboratoire de physico-chimie moléculaire (LPCM), dont J.-C. Rayez a assuré la direction jusqu'au 31 décembre 2006. La suite est une autre histoire que d'autres écriront pour les générations futures. Ce demi-siècle de chimie théorique bordelaise, dont la reconnaissance scientifique ne s'est pas démentie – les membres du groupe de chimie théorique dans le laboratoire actuel étant régulièrement invités dans des réunions nationales et internationales – est une retombée des initiatives visionnaires initiées par Adolphe Pacault dans les années 50 en Aquitaine. Il a toujours suivi avec intérêt les travaux de notre groupe de chimie théorique, et en particulier, a soutenu nos efforts pour la diffusion de la compréhension de la liaison chimique dans le cadre des formations initiale et permanente. De plus, bien que la création du Centre de Recherche Paul Pascal en 1963 ait entraîné une délocalisation de la chimie-physique bordelaise en deux sites, il a toujours défendu avec conviction notre activité théorique auprès de nos organismes de tutelles.

Références

- [1] Pascal P., *Ann. Phys. et Chim.*, **1910**, 19, p. 5 ; **1912**, 25, p. 289 ; **1913**, 29, p. 218.
- [2] Pacault A., Thèse, *Ann. Chim.*, Paris, **1946**, XII, 1, p. 527.
- [3] Pascal P., Pacault A., Hoarau J., *C.R. Acad. Sc.*, **1951**, 233, p. 1078.
- [4] Hoarau J., Thèse, *Ann. Chim.*, Paris, **1956**, XIII, 1, p. 544.
- [5] Hoarau J., Lumbroso N., Pacault A., *C.R. Acad. Sc.*, **1956**, 242, p. 1702.
- [6] London F., *J. de Phys. et le Radium*, **1937**, 8, p. 397.
- [7] Bergmann E.D., Hoarau J., Pacault A., Pullman A., Pullman B., *J. Chim. Phys.*, **1952**, 49, p. 474.
- [8] Pesquer M., Hoarau J., Caralp L., Ducasse L., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, p. 1671.
- [9] Pesquer M., Hoarau J., Caralp L., Lissilour R., *Mol. Phys.*, **1982**, 47, p. 1285 et 1293.
- [10] Volpilhac G., Hoarau J., *Phys. Rev.*, **1976**, B 14, p. 4045 ; **1978**, B 17, p. 1445.
- [11] Rayez J.-C., Chalvet O., Joussoit-Dubien J., Hoarau J., *Zeit. für Phys. Chemie*, **1976**, 101, p. S429 ; *ibid* **1976**, 103, p. S1.
- [12] Dorthe G., Costes M., Rayez J.-C., Rayez M.T., *Ber. der Bun. Gesell. für Physik. Chemie*, **1982**, 86, p. 469.
- [13] a) Halvick P., Rayez J.-C. et coll., *Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics*, Éditions du CNRS, **1986**, p. 97 et 243 ; b) Halvick P., Rayez J.-C., *Chem. Phys.*, **1987**, 114, p. 375 et **1989**, 131, p. 375.
- [14] Bonnet L., Rayez J.-C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, p. 2383.
- [15] a) Bonnet L., Rayez J.-C., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, p. 19 ; b) Bonnet L., Rayez J.-C., Larrégaray P., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, p. 3349 ; c) Bonnet L., Rayez J.-C., Larrégaray P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, p. 1577 et 1781.
- [16] Stoecklin T., Voronin A., Rayez J.-C., *Chem. Phys.*, **2004**, 298, p. 175 et réf. citées.
- [17] a) Pineau N. et coll., *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, p. 214705 ; b) Perrier A. et coll., *J. Phys. Chem.*, **2006**, A 110, p. 1608 et réf. citées.
- [18] a) Bonnet L., Rayez J.-C., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 397, p. 106 ; b) Bonnet L., Rayez J.-C., Larrégaray P., Gonzales-Lezana T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, p. 3951 ; c) Bonnet L., *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, p. 044109.
- [19] Méreau R., Rayez M.T., Rayez J.-C. et coll., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, p. 2245 et réf. citées.
- [20] Pederson L.A. et al., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, p. 9091.
- [21] Bonnet L., Larrégaray P., Rayez J.-C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, p. 3540.



J. Hoarau

Jean Hoarau

a été professeur de chimie physique et théorique à l'Université Bordeaux 1 (1956-1989) et directeur de l'équipe de recherche de physico-chimie théorique, associée au CNRS (1972-1985).



J.-C. Rayez

Jean-Claude Rayez (auteur correspondant)

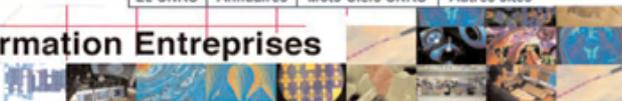
est professeur de chimie physique et théorique à l'Université Bordeaux 1* (1981-2009). Il a été directeur de l'Unité de recherche en physico-chimie théorique associée au CNRS (1986-1996) et du Laboratoire de physico-chimie moléculaire, UMR du CNRS (1997-2006).

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



Le CNRS | Annales | Mots-Clefs CNRS | Autres sites

CNRS Formation Entreprises



du 9 au 12 mars 2010 **Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension**
à PARIS (75)

du 11 au 12 mars 2010 **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau I**
à GIF SUR YVETTE (91)

du 15 au 19 mars 2010 **Introduction aux techniques de résonance magnétique nucléaire à une et à deux dimensions**
à TOULOUSE (31)

du 22 au 26 mars 2010 **Fabrication, caractérisation et utilisation des liposomes et des nanoparticules lipidiques**
à CHATENAY MALABRY (92)

Le 23 mars 2010 **Adhésion d'objets mous**
à PARIS (75)

Le 26 mars 2010 **Colloïdes et nanoparticules**
à PARIS CEDEX 05 (75)

Stage à la carte. Nous consulter. **Méthodes de détection d'adultération dans les arômes et les denrées alimentaires** *Nouveau*
à SOLAIZE (69)

Stage à la carte. Nous consulter. **Initiation à la pratique d'analyses thermiques : analyse calorimétrique différentielle (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG)** *Nouveau*
à SOLAIZE (69)

Centre de ressources en formation
Un problème de formation particulier ?
N'hésitez pas à nous consulter :
- par mail à ressources@cf.cnrs-gif.fr
- par téléphone au 01.69.82.44.96

Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>

Interaction industrielle et transfert de technologie au CRPP

Didier Roux

La recherche est la source de progrès de l'humanité, progrès technologique certes, mais aussi progrès humain en général, ce qui passe par une meilleure compréhension du monde qui nous entoure. La recherche conduisant à de nouvelles technologies ou de nouveaux produits procède très largement des mêmes mécanismes que la recherche fondamentale et s'appuie très fréquemment sur ses progrès. Non seulement il n'y a pas d'opposition entre recherche industrielle et recherche fondamentale, mais elles se nourrissent très largement l'une de l'autre.

Dès l'origine et sous l'impulsion d'Adolphe Pacault, le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) a su mêler science fondamentale et recherche finalisée. Sur une période de quarante années, ce laboratoire a souvent précédé les mouvements profonds qui ont accompagné l'évolution des relations entre la recherche publique et la recherche privée. Dans cet article, nous décrivons dans une première partie quelques éléments illustrant cette relation ; puis dans une seconde partie, nous essaierons d'en tirer des généralités concernant cette évolution replacée dans un contexte national et international.

Le CRPP : un laboratoire d'entrepreneurs à l'image d'Adolphe Pacault

Le Centre de Recherche Paul Pascal a très tôt développé des interactions fortes avec le monde industriel, ce qui a donné à la fois des sujets nouveaux, des développements industriels et des créations d'entreprises, sans oublier de nombreux débouchés sous forme d'emplois pour une grande partie des étudiants ayant été formés dans ce laboratoire. Sans décrire en détail les relations nombreuses et fortes qui se sont développées au cours des quarante dernières années, j'aimerais souligner celles que j'ai pu plus particulièrement suivre comme acteur scientifique et/ou comme directeur de ce laboratoire. Ceci permettra d'illustrer les mécanismes reliant les sciences fondamentales et finalisées et l'apport mutuel que l'on peut attendre de cette interaction. Si tous les sujets de recherche développés au CRPP n'ont pas donné lieu à une interaction avec l'industrie, la plupart en ont bénéficié. A. Pacault avait de toute évidence un côté entrepreneur, et cet esprit a certainement contribué à faire du CRPP un lieu d'échange et d'interaction particulièrement ouvert et sous plusieurs aspects pionniers.

Un sujet emblématique démontrant bien l'apport du monde industriel à la science fondamentale a été celui des colloïdes, et en particulier les recherches sur les microémulsions. La découverte des microémulsions s'est faite dans un laboratoire de chimie dans les années 1940 par deux chercheurs américains, T.P. Hoar et J.H. Schulman [1], qui travaillaient sur les émulsions et qui, en cherchant à nettoyer leurs instruments, ont ajouté un alcool long (du pentanol) à une émulsion. Le résultat surprenant a été

l'obtention d'un liquide limpide transparent, non visqueux, contenant autant d'eau que d'huile et sensiblement différent des émulsions dont il partait. Supposant qu'il s'agissait d'émulsions de très petites tailles (ce qui s'est longtemps après avéré faux [2]), ils ont décrit la stabilité de ces phases et quelques principes en régissant la fabrication [1].

Ceci est resté une curiosité de laboratoire pendant plus de trente ans, jusqu'à ce que la crise du pétrole des années 1970 contribue fortement à faire naître un intérêt grandissant pour ces phases. En effet, l'une des propriétés des microémulsions, lorsque ces phases sont en équilibre avec de l'eau ou de l'huile, est d'avoir une tension superficielle extrêmement basse (de plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que la tension superficielle entre l'eau et l'huile). Or, lorsque l'on essaie d'extraire le pétrole d'un puits, plus de la moitié de ce pétrole reste piégé à l'intérieur de la roche. Même si on tente de « pousser » ce pétrole restant avec un gaz ou de l'eau, le succès de ces efforts reste très limité à cause de la tension superficielle qui garde les gouttelettes d'huile piégées dans les pores de la roche. Une façon efficace d'extraire ce pétrole est d'envoyer un liquide de basse tension superficielle permettant de débloquent ces gouttelettes.

Les industriels du pétrole ont donc identifié l'intérêt d'utiliser ces microémulsions pour « laver » cette roche et récupérer ainsi une partie de ce pétrole restant [3]. Afin d'optimiser et de contrôler l'utilisation des microémulsions pour la récupération assistée du pétrole, les grands groupes pétroliers ont donc fortement incité les scientifiques universitaires à travailler sur la compréhension de la structure et de la stabilité de ces phases. Les outils incitatifs étaient bien évidemment classiques (contrats industriels, thèses, groupements mixtes, etc.). On a ainsi vu se créer partout dans le monde des équipes de fondamentalistes (physico-chimistes d'origine chimistes au départ, puis physiciens et physico-chimistes travaillant ensemble par la suite).

Assez rapidement et au fur et à mesure de la compréhension fondamentale, les universitaires ont découvert que ces phases étaient extrêmement intéressantes d'un point de vue fondamental, car elles correspondaient à une classe de problèmes illustrant le comportement thermodynamique de films minces soumis aux fluctuations thermiques et pouvant prendre différentes formes topologiques en fonction de la compétition entre l'énergie de courbure de ces films et l'entropie. Ceci est allé jusqu'à des liens avec la théorie des cordes. Pierre-Gilles de Gennes, dans sa lecture de prix Nobel, avait d'ailleurs noté cette connexion [4]. Ceci a donné lieu à un foisonnement de travaux très fondamentaux, qui se sont développés en s'éloignant fortement des applications qui avaient motivé l'intérêt initial.

Du point de vue des applications, il faut noter qu'assez vite (dès le début des années 80), la crise pétrolière ayant passé et le prix du pétrole ayant retrouvé un niveau trop bas pour rendre l'utilisation de microémulsions intéressantes, les compagnies pétrolières ont abandonné leurs études (et les

financements incitatifs qui allaient avec...), alors que le côté fondamental lui se développait indépendamment et prenait de l'ampleur. D'autres applications industrielles que celles initialement visées ont cependant été développées [5]. La leçon à tirer me semble assez claire : voilà un sujet qui, de façon évidente, avait un fort intérêt fondamental mais qui ne s'est révélé que sous l'impulsion des industriels. Des exemples de ce type sont nombreux, au CRPP comme ailleurs. L'un des principaux intérêts de l'interaction avec le monde industriel est la richesse sous-jacente de problématiques fondamentales liées à des applications.

Suite à ces travaux sur les microémulsions, l'activité sur les colloïdes du CRPP a donné lieu à de nombreux travaux en liaison avec le monde industriel et plusieurs « jeunes pousses » ont été créées (Capsulis, Rheocontrol, Ademtech...) qui toutes ont trouvé leur origine dans les travaux menés au CRPP. L'esprit d'entrepreneur d'A. Pacault a été ainsi récemment développé sous une forme nouvelle correspondant aussi à une évolution profonde du monde de la recherche qui a su dans les vingt dernières années opérer un rapprochement fort avec les applications, s'en nourrir et amener des solutions sur le marché.

L'exemple des sociétés Capsulis et Rheocontrol est intéressant de ce point de vue. En effet, après les travaux sur les microémulsions au CRPP, il s'est développé une activité intense en rhéophysique dont l'objectif était d'étudier l'effet de l'écoulement sur la structure des phases de tensioactifs en solution. Ces études associaient deux domaines du laboratoire, tous deux issus des intérêts scientifiques d'A. Pacault : les colloïdes et les structures hors d'équilibre. Au cours de ces études, nous avons découvert que sous écoulement, une phase lamellaire de tensioactifs se transformait spontanément en phase de vésicules multi-lamellaires qui pouvaient être, dans une seconde étape, dispersées dans l'eau. Indépendamment des aspects fondamentaux intéressants de cette découverte, un nouveau procédé de préparation de microcapsules avait été inventé. Ceci a donné lieu à la société Capsulis qui a permis la commercialisation de produits incorporant ce type de microcapsules (voir encadré). De plus pour ces études, comme souvent en sciences, de nouveaux appareils d'observation avaient dû être mis au point. Ceci a donné

Encadré

Des produits issus du procédé de fabrication des microcapsules inventé au CRPP

Une gamme de produits vétérinaires pour traiter les chiens et chats, commercialisés par les sociétés Capsulis et Virbac, permet d'améliorer l'efficacité des produits actifs en les encapsulant dans des microcapsules multi-lamellaires.



À gauche : les produits à appliquer par pulvérisation ; à droite : photo par microscopie électronique des microcapsules sur les poils d'un chien.



Le rhéovisomètre de Haacke.

Issu des recherches menées au CRPP, il permet de mesurer le comportement rhéologique des fluides tout en visualisant leur texture par microscopie optique.

lieu par la suite à la création de la société Rheocontrol qui a ensuite développé pour la société Haacke un appareil dénommé le rhéovisomètre (voir figure).

Quels bilans et défis des interactions recherche fondamentale/recherche finalisée ?

L'ouverture vers l'extérieur a toujours été une marque de fabrique du CRPP. Apprendre à mieux travailler avec de grands groupes privés, collaborer efficacement avec des entreprises de plus petite taille, que ce soient de jeunes pousses de haute technologie mais aussi des PMI-PME, sont les outils indispensables de cette ouverture.

La situation actuelle française, bien qu'ayant fait récemment de très grand progrès, n'est pas satisfaisante. Un des outils les plus efficaces est l'embauche par l'industrie de docteurs formés dans des laboratoires de recherche. La formation par la recherche est indispensable pour aborder efficacement les problématiques de la recherche industrielle, que ce soit parce qu'elle offre, à un moment donné, la connaissance au plus haut niveau de l'état de l'art dans un domaine précis, mais aussi parce qu'elle apprend à gérer de façon autonome un projet ambitieux dans un environnement très souvent international. Jeune entrant dans un grand groupe, le chercheur mettra du temps à retrouver autant de responsabilités, mais il se souviendra très utilement de son apprentissage de jeune professionnel durant sa thèse. Le CRPP a largement contribué à cette relation : plus de la moitié des étudiants ayant effectué une thèse travaillent maintenant dans des entreprises industrielles. Il y a même des exemples de passage, trop rares, de chercheurs de la recherche publique vers le monde industriel. Pourtant, je peux témoigner sans état d'âme de l'enrichissement mutuel de ces deux cultures qui ont leurs propres règles mais partagent de nombreux points communs, parmi lesquels la démarche scientifique est certainement le plus important.

Plus généralement, concernant les relations entre l'industrie et la recherche publique, bien des choses peuvent être améliorées. Il faut d'abord arrêter de faire un procès d'intention aux uns et aux autres et remettre les responsabilités à leur place. Si c'est à l'État de financer la recherche publique et de veiller à son indépendance, en

particulier en laissant une très grande liberté sur le choix des sujets et des thématiques qui doivent être abordés, l'objectif principal que doit poursuivre l'État est l'excellence qui doit primer sur une vision, souvent faussée par le court terme, de la pertinence des sujets. C'est aux entreprises de décider des secteurs dans lesquels elles doivent investir pour se préparer aux évolutions des marchés. Si une recherche à court terme est indispensable pour conserver la compétitivité des produits sur les marchés existants, il ne fait aucun doute que les entreprises ont elles aussi une obligation de préparer l'avenir (en particulier sur les marchés émergents), et ceci ne peut se faire qu'en développant une vision long terme. Pour autant, une interface où les échanges et les interactions nombreuses doivent permettre d'avoir des répercussions jusqu'au cœur des dispositifs publics et privés est nécessaire. Parmi les sujets délicats, il y a celui de la protection industrielle. Après de nombreuses années pendant lesquelles il semblait normal que la propriété industrielle des travaux effectués en commun avec les laboratoires publics revienne aux industriels, il est apparu une volonté forte de l'État de demander que les organismes publics partagent une part de cette propriété. Si cette demande est légitime, il ne faut pas que, sous couvert de protection des investissements publics, on ne retrouve le balancier trop loin dans l'autre direction. Ce sujet délicat doit être cependant traité de façon pragmatique et non dogmatique. De ce point de vue, il y a encore un long chemin à suivre (des deux côtés).

Le monde industriel doit avoir conscience que l'investissement de l'État dans la science est un bien public et qu'il ne procède pas de la même logique que le bien privé. Pour le bien public, la recherche de l'excellence doit se faire dans un environnement d'une très grande liberté et les choix des sujets de recherche doivent rester en grande partie dictés par les acteurs eux-mêmes. Quant aux industriels, ils doivent être capables d'orienter leurs efforts vers des thématiques correspondant non seulement aux enjeux de courts termes auxquels ils sont confrontés, mais aussi de construire une vision long terme des besoins des marchés. Pour ce faire, il ne fait aucun doute qu'ils doivent trouver dans une recherche publique de qualité, à la fois la formation de leurs cadres mais aussi des acteurs préparés aux défis qu'ils ont à relever.

Le CRPP : un centre d'excellence scientifique au cœur d'innovations industrielles

Il faut donc admettre que loin de se voir comme des métiers différents, la recherche fondamentale et la recherche

finalisée s'appuient largement l'une sur l'autre, et le fait d'avoir la possibilité d'aborder ces deux facettes permet de renforcer l'une et l'autre. C'est une véritable richesse d'avoir les deux au sein d'un même laboratoire et encore plus pour un chercheur, au cours de sa carrière, de pouvoir s'intéresser avec la même exigence et la même curiosité à ces domaines connexes. De ce point de vue, la physico-chimie, domaine de prédilection d'A. Pacault, est emblématique. Science d'interface et science de l'interface, vue par certains comme un sous-produit de la chimie et par d'autres comme de la physique s'intéressant à des domaines peu académiques, c'est une science qui a su amener de grands scientifiques à des problématiques nouvelles qui quelquefois par leurs complexités rebutaient les scientifiques plus académiques [6]. C'est très souvent par l'intérêt des applications potentielles que ces domaines ont pu se développer et acquérir leurs lettres de noblesses. Ceci a fréquemment aussi permis aux domaines les plus fondamentaux de faire d'importants progrès.

Notes et références

- [1] Hoar T.P., Schulman J.H., *Nature*, **1943**, 152, p. 102.
- [2] Friberg S.E., Bothorel P. (eds), *Microemulsions: Structure and Dynamics*, CRC Press, Boca Raton, **1987**.
- [3] Mittal K.L., *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Promod Kumar Ed., CRC Press, **1999**.
- [4] "One of the great successes in this field has been the invention of the "sponge phase" of microemulsions. But, more generally, it is amusing to learn from these people that there is some overlap in thought between the highbrow string theories and the descriptions of soaps!", Pierre-Gilles de Gennes, http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/gennes-lecture.pdf
- [5] Bidyut K.P., Moulik S.P., Uses and applications of microemulsions, *Current Science*, **2001**, 80(8).
- [6] Pierre-Gilles de Gennes en a été longtemps l'exemple le plus évident, mais il ne faut pas oublier les pionniers des cristaux liquides (J. Friedel) ou des polymères (P. Flory) et de bien d'autres matériaux.



Didier Roux

est directeur de la R & D et de l'Innovation de Saint-Gobain* et membre de l'Académie des sciences.

* Saint-Gobain, Les Miroirs, 18 avenue d'Alsace, 92096 La Défense Cedex.
Courriel : didier.roux@saint-gobain.com



Jean Perrin (1870-1942)

Le CNRS fête ses 70 ans !

Créé le 19 octobre 1939 à l'initiative du physicien et prix Nobel Jean Perrin, le Centre national de la recherche scientifique est devenu au fil d'une histoire riche et mêlant grands projets, découvertes et aventures humaines, un acteur incontournable de la recherche internationale.

Pour célébrer cet anniversaire, le CNRS vous propose :

- la parution de l'ouvrage *Histoire du CNRS de 1939 à nos jours - Une ambition nationale pour la science* de Denis Guthleben et d'un numéro spécial de *La revue pour l'histoire du CNRS* ;
- un séminaire (organisé par le Comité pour l'histoire du CNRS) : « L'aventure européenne du CNRS » avec une conférence par mois jusqu'en mai 2010 à Paris ;
- une exposition itinérante de photos anciennes inédites : « Quoi de neuf dans le passé ? » ;
- et sur tout le territoire, des événements à ne pas manquer !

Retrouvez le programme et plus encore sur le site consacré à l'événement :

www.cnrs.fr/70ans



Une science ouverte au monde et à l'histoire

Le choix exigeant d'Adolphe Pacault

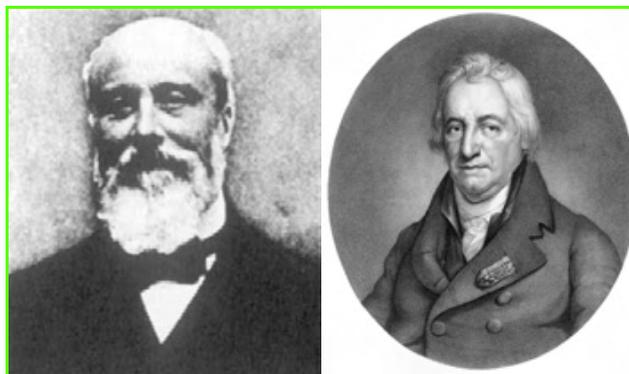
Paul Brouzeng

Adolphe Pacault avait la passion de la science. Son œuvre illustre une curiosité insatiable du monde qui l'entourait et une volonté permanente de le connaître et le comprendre dans son évolution et sa complexité. De ce point de vue, il privilégiait la démarche rationnelle qu'il appliqua toute sa vie, notamment aux travaux de recherche engagés dans le laboratoire du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) qu'il a créé et dirigé avec un dynamisme et une compétence exceptionnels pendant de longues et fructueuses années. D'autres mettront en évidence dans cette notice les contributions scientifiques remarquables d'un des maîtres de la chimie physique en France qu'il fut. Le présent propos s'attachera à souligner le caractère particulièrement fécond de la conception d'une science ouverte dont A. Pacault prit la défense et assura la promotion de multiples manières : science ouverte au monde de l'industrie illustrée par la création, à son initiative, de l'Association pour le développement de l'enseignement et des recherches en Aquitaine (ADERA) destinée à rapprocher l'université et le monde de l'industrie ; science ouverte aux autres formes d'activités et de création dans le domaine des arts et des lettres – le CRPP savait fréquemment se transformer en haut lieu de culture – ; science ouverte à la réflexion historique, épistémologique et philosophique. L'intérêt que portait A. Pacault à ces dimensions « incontournables », selon lui, de l'appropriation des connaissances scientifiques ne s'est jamais démenti. Les initiatives prises dans ces matières concernaient toutes les facettes de l'activité scientifique : la recherche, l'enseignement, la formation, la diffusion et la culture.

Le CRPP du CNRS est très tôt devenu un espace de rencontres, de débats autour des questions d'histoire et d'épistémologie. A. Pacault incitait les chercheurs à participer aux conférences et échanges organisés le mercredi après-midi en général. Ces initiatives ont assurément favorisé la promotion de l'histoire des sciences et de l'épistémologie dans l'université. Elles ont contribué à sensibiliser la communauté à l'intérêt de ces approches pour mieux comprendre et enseigner les sciences.

Pierre Duhem : une pensée et une œuvre de référence

A. Pacault manifestait fréquemment son admiration pour l'œuvre de Pierre Duhem. Les domaines scientifiques traités par l'un et l'autre les rapprochaient, à quelques décennies près, si l'on peut dire. Pierre Duhem, qui occupa une chaire de physique théorique à Bordeaux de 1895 à 1916, joua en effet un rôle tout à fait déterminant dans la promotion d'une discipline qui allait s'affirmer dans les décennies qui suivirent : la chimie physique. Un des premiers ouvrages qu'il publia en 1893, *Introduction à la Mécanique Chimique* (édité par Hoste, Gand), est l'un des plus vibrants plaidoyers en faveur de la chimie physique. Conformément à ses méthodes d'exposition et sa philosophie scientifique,



Pierre Duhem (1861-1916) (à gauche), physicien, chimiste et philosophe des sciences français, et **Claude Louis Berthollet** (1748-1822), chimiste français.

Duhem fait d'abord référence à l'histoire en situant son entreprise dans la lignée des travaux engagés par Berthollet, et poursuivis par Sainte-Claire Deville (1818-1881), Moutier et Gibbs (1839-1903). Dans *l'Essai de statique chimique* de Berthollet publié en 1803, qu'il qualifie d'« admirable », Duhem découvre les fondements de la physico-chimie. Il considère la tentative de Berthollet, qui s'attache à réduire aux grandes lois de la physique newtonienne les phénomènes chimiques, comme « extrêmement féconde » et rappelle, à ce propos, l'explication donnée par le grand chimiste du XIX^e siècle du phénomène de l'activité chimique : « *Les puissances qui produisent les phénomènes chimiques sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules des corps à laquelle on a donné le nom d'affinité pour la distinguer de l'attraction astronomique.* »

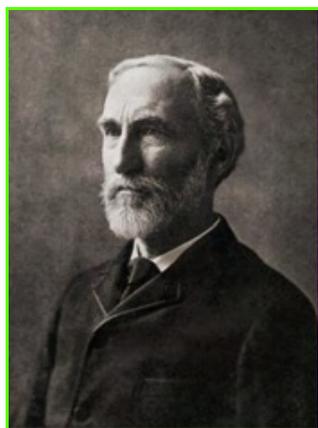
Expliquer les phénomènes chimiques à l'aide des grandes lois de la mécanique conduit Berthollet à introduire pour la première fois en chimie la notion d'équilibre chimique : « *Voici, écrit Duhem, un magnifique exemple de la fécondité de cette idée.* » Par contre, le jugement porté par Duhem sur les travaux de ceux qu'il regroupe dans l'école thermo-chimique est beaucoup plus critique. La réduction des phénomènes chimiques aux théories de la chaleur trouve rapidement ses limites. Elle ne permet pas d'interpréter de manière satisfaisante les transformations étudiées, précise-t-il. Cette attitude provoque de vives réactions de la part des thermo-chimistes français et plus précisément du plus prestigieux d'entre eux, Marcellin Berthelot (1827-1907). La condamnation du Principe du Travail Maximum (énoncé par Berthelot en 1873) fait l'objet, dans le premier travail de Duhem en 1886 (et probablement dans sa première thèse refusée en 1884) d'une mise en cause parfaitement fondée : « *D'après la règle posée par M. Berthelot, la possibilité d'une réaction suppose que cette réaction produit une diminution d'énergie... En un mot, d'après cette règle, l'énergie joue dans la statique chimique le rôle que le potentiel joue dans la statique proprement dite.* »

Cette règle rencontre malheureusement dans un certain nombre de phénomènes, des exceptions difficiles à expliquer. L'énergie ne peut, dans la mécanique chimique, jouer le rôle de potentiel ; l'entropie ne peut jouer le rôle de fonction de forces. Les physiciens ont été conduits à rechercher, parmi les autres quantités qu'étudie la thermodynamique, une fonction qui peut servir à déterminer les équilibres chimiques. »

Après avoir rappelé les travaux de Gibbs et Massieu (1832-1896), et donné les définitions de ce que nous appelons aujourd'hui l'énergie libre et l'enthalpie libre ($F = U - TS$ et $G = H - TS$ respectivement, avec U : l'énergie et H : l'enthalpie), Duhem démontre que ces fonctions jouent le rôle du potentiel en mécanique et s'attache à en calculer leur valeur dans des cas particuliers. En fait, Berthelot attribuait aux fonctions U et H les propriétés qui appartiennent aux fonctions F et G . Remarquons cependant que, si le principe est inexact, son application pour les valeurs de T faibles ($H \gg TS$) s'avère commode. Au zéro absolu, la règle de Berthelot serait exacte.

Au-delà de l'évènement que représente la contestation par un jeune étudiant (Duhem avait 23 ans) d'un principe énoncé par un chimiste puissant et reconnu et qui va empoisonner quelques temps les relations dans la communauté scientifique, l'extrait du texte ci-dessus illustre bien le projet de Duhem : poursuivre l'œuvre de Berthelot en faisant jouer à la thermodynamique générale, le rôle que ce dernier faisait jouer à la mécanique de Newton (1642-1727).

L'apport déterminant de Josiah Willard Gibbs



Josiah Willard Gibbs (1839-1903), physico-chimiste américain.

Mais c'est à Gibbs assurément que Duhem attribue l'essentiel de ses convictions en matière de physico-chimie. Il le cite dans de nombreux travaux et fait référence au mémoire capital publié en 1875 par le savant américain intitulé *On the equilibrium of heterogeneous substances*. Pour qui a étudié l'œuvre de Gibbs et buté parfois sur les difficultés théoriques et les raccourcis mathématiques fréquents dans les développements proposés, il faut savoir gré à Duhem d'avoir ainsi apprécié à leur juste valeur les travaux du physicien mathématicien de Yale et d'en avoir assuré la diffusion

en France notamment. Ces travaux furent assurément la source essentielle des études de Duhem dans le domaine de la chimie physique.

Dès 1886, dans son premier ouvrage, Duhem met en évidence l'apport de Gibbs à la thermodynamique dans l'étude des phénomènes physico-chimiques s'appuyant sur les recherches de Massieu sur les fonctions caractéristiques. Il indique que ces fonctions peuvent jouer le rôle de potentiel thermodynamique. Gibbs en fit usage dans l'étude de la dissociation des composés gazeux, Helmholtz dans l'étude des phénomènes thermiques qui se manifestent dans la pile voltaïque.

L'intérêt porté à l'œuvre de Gibbs a conduit Duhem à proposer une démonstration élégante à la relation connue de

tous les physico-chimistes sous le nom de relation Gibbs-Duhem. Nous en avons assez dit pour justifier l'importance du rôle joué par Duhem auprès de la communauté scientifique en faveur de l'essor de la chimie physique en France, dans un contexte peu favorable.

Au-delà des milieux scientifiques, Duhem a tenté de promouvoir cette discipline nouvelle auprès de communautés élargies. La publication d'un long article intitulé « *Une science nouvelle : la chimie physique* » dans la *Revue philomathique de Bordeaux et du Sud-Ouest* en 1889 témoigne de la volonté du professeur de physique théorique de la Faculté des sciences de Bordeaux d'inciter non seulement ses lecteurs à s'intéresser à ces domaines émergents de la recherche, mais encore de favoriser la création d'instituts et de laboratoires de chimie physique dans les universités françaises.

Le texte présente un intérêt indéniable. Il rappelle les évolutions, progrès et stagnations qui, depuis Berthollet et Laplace (1749-1827), ont conduit la chimie physique en France dans un état préoccupant selon Duhem. Le talent, la verve s'y expriment avec la majesté, parfois ombrageuse et caustique d'un grand narrateur au jugement sûr et pertinent. Il pourfend ceux qui, selon lui, ont pendant des années contribué à « *laisser flétrir et dessécher la plante qui avait crû sur notre sol* » – c'est-à-dire les défenseurs du système thermo-chimique. Il leur reproche d'avoir « *privé le génie français du fruit de ses découvertes.* »

La comparaison avec les pays étrangers (Allemagne, États-Unis, Hollande notamment), dont Duhem décrit la situation avec un luxe de précisions, n'est pas à l'avantage de la France. Face à l'Allemagne par exemple, où la chimie physique tient une grande place à Goettingen, Wurtzbourg, Darmstadt, Karlsruhe, Leipzig et Berlin, la France ne peut revendiquer qu'un seul enseignement de chimie physique, à Paris, confié à Jean Perrin (1870-1942) et un laboratoire d'électrochimie à Nancy : « *Est-ce assez, demande Duhem, pour que la France puisse tenir, dans le domaine de la physicochimie le rang qui convient ? Assurément non.* » Et il poursuit : « *Nos grandes universités demeureront-elles dépourvues d'un enseignement de cette importance ? Lille ne pourra-t-elle fournir aux usines de produits chimiques qui l'entourent de jeunes ingénieurs rompus aux méthodes de la nouvelle science ? Grenoble ne donnera-t-elle pas à son enseignement électrophysique et électrochimique un développement proportionné à la floraison industrielle de la région des Alpes ? Lyon et Marseille priveront-elles les établissements chimiques qui dépendent d'elles des lumières qu'ils sont en droit de demander à l'enseignement supérieur ? Bordeaux, au pied des Pyrénées, dont les gaves, quelque jour, s'engloutiront, comme les torrents des Alpes, dans les turbines des établissements électrochimiques. Bordeaux ne se préparera-t-elle pas dès maintenant au rôle qu'elle aura à jouer lorsque l'industrie aura envahi le Béarn et le Pays basque ? Sans doute, on ne peut songer à construire en tout lieu des instituts comparables à l'institut chimique de Nancy ; indispensable à Nancy, une telle installation n'est peut-être pas partout nécessaire : des mesures plus modestes suffiraient, dans la plupart des Universités, à maintenir l'enseignement de la chimie physique au rang qu'il faut qu'il occupe : séparer résolument, en donnant à chacune d'elles sa chaire magistrale autonome, la chimie organique et la chimie minérale ; tandis qu'à la première se rattachent naturellement les enseignements de chimie agricole et de chimie physiologique, compléter la seconde par un enseignement de chimie physique ; flanquer celui-ci de cours appropriés sur la chaleur et l'électricité, empruntés aux*

services de physique ; comme sanction à ces enseignements, combiner un certificat de chimie physique qui, avec deux certificats de chimie générale et de chimie appliquée, forme une licence vraiment utile aux jeunes gens qu'attend l'industrie chimique : voilà ce que, sans plus tarder, doivent faire les grandes Universités. »

Les chimistes contemporains qui s'intéressent à l'œuvre scientifique du savant ne manqueront pas de relever l'étonnante fécondité des idées de Duhem et déploreront peut-être qu'elles n'aient pas été exploitées plus tôt dans notre pays. Par bonheur elles le furent au-delà de nos frontières, en Hollande et en Belgique, notamment à l'École de Bruxelles, à partir des travaux de Donder (1872-1957) jusqu'à ceux de Prigogine (1917-2003), qui ont ouvert l'étude de l'ensemble des processus irréversibles, un domaine exploré au départ par les physico-chimistes de la fin du XIX^e siècle, celui de la chimie. Dans le *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique générale* de Duhem publié en 1911, Ilya Prigogine et Paul Glandsdorff découvrent les origines de cette nouvelle discipline et le premier calcul de production d'entropie dans l'étude de phénomènes irréversibles particuliers (la conductibilité thermique et la viscosité). Et ces véritables novateurs savent ce qu'ils doivent à celui qui fut l'un des promoteurs de la chimie physique en France : Pierre Duhem.

L'histoire des sciences et l'épistémologie

A. Pacault s'était également nourri des travaux de Pierre Duhem en histoire des théories de la physique et en épistémologie, travaux consignés d'abord dans le célèbre ouvrage *La Théorie Physique, son objet, sa structure* publié pour la première fois en 1906, puis dans l'œuvre considérable, unique dans la production française en histoire des sciences, véritable monument de l'histoire des théories de la physique des origines à la Renaissance, *Le Système du Monde* (dix tomes publiés entre 1913 et 1959). Un hommage appuyé fut rendu, à l'initiative d'A. Pacault, à l'œuvre de Pierre Duhem à l'occasion du 100^e anniversaire de la publication de *L'Évolution de la Mécanique*, au CRPP (colloque du 3-4 décembre 2003).

Comme son illustre prédécesseur, A. Pacault était convaincu de la nécessité de l'histoire non seulement pour comprendre la science mais encore pour l'enseigner, la promouvoir et l'enrichir. Il s'intéressait notamment à l'histoire des concepts scientifiques et à l'évolution de leur signification et de leur contenu dans le temps et dans l'espace. Un bel exemple nous est fourni par les concepts de chaleur, d'énergie et d'entropie, fondateurs de la thermodynamique, qui nous renvoient à l'histoire des sciences et à celle des techniques. En effet, il faut se référer à l'histoire des techniques pour comprendre comment par exemple le contenu du concept d'énergie s'est élargi et modifié à la faveur de l'émergence d'une nouvelle discipline de la physique : la thermodynamique.

C'est en 1698 qu'en Angleterre une machine à vapeur très rudimentaire est utilisée pour épuiser l'eau des mines de charbon. Elle est l'œuvre de Savery, un ancien ouvrier des mines devenu capitaine et ingénieur. Il la présente comme une « machine pour élever l'eau par le feu » (figure 1).

Tout au long du XVIII^e siècle, de nombreuses améliorations techniques furent apportées notamment par Newcomen en 1711 et Watt entre 1760 et 1770. Le formidable développement de ces machines utilisées dans

les différents domaines de l'activité industrielle explique, pour partie, l'intérêt porté aux problèmes de la chaleur, au comportement des gaz et des fluides en général. Néanmoins, il n'existait pas de théorie permettant de comprendre ces transformations et la création de puissance motrice à partir de production de chaleur.

La science de la chaleur avait à peine acquis les moyens de mesurer les grandeurs comme la température ou la quantité de chaleur. Les premiers thermomètres véritablement fiables datent des années 1720, le premier calorimètre est mis au point par Black dans les années 1760 (figure 2).

Le débat sur la nature de la chaleur pèse également sur la tentative d'explication des transformations réciproques chaleur-puissance motrice. Dans le fameux *Mémoire sur la chaleur* publié en 1783, Lavoisier (1743-1794) et Laplace situent parfaitement l'état de la question : « Les physiciens sont partagés sur la nature de la chaleur. Plusieurs d'entre eux la regardent comme un fluide répandu dans toute la nature et dont les corps sont plus ou moins pénétrés, à raison de leur température et de leur disposition particulière à le retenir... D'autres physiciens pensent que la chaleur n'est que le résultat des mouvements insensibles des molécules de la matière. On sait que les corps, même les plus denses, sont remplis d'un grand nombre de pores ou de petits vides [...] Ces espaces vides laissent à leurs parties insensibles la liberté d'osciller dans tous les sens... C'est ce mouvement intestin qui, suivant les physiciens dont nous parlons, constitue la chaleur. »

« Nous ne déciderons point entre les deux hypothèses précédentes ; plusieurs phénomènes paraissent favorables à la dernière (hypothèse de chaleur/mouvement) ; tel est par exemple celui de la chaleur que produit le frottement de deux corps solides ; mais il en est d'autres qui s'expliquent plus simplement dans la première ; peut être ont-elles lieu toutes deux à la fois. Quoi qu'il en soit, comme on ne peut former

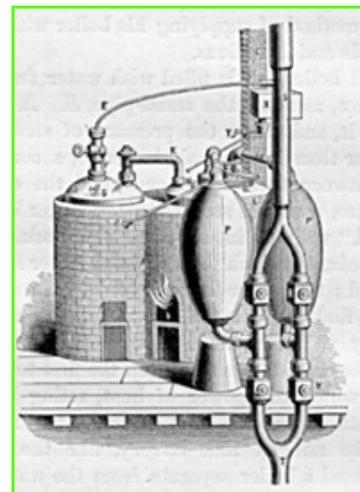


Figure 1 - La machine à vapeur de Savery.

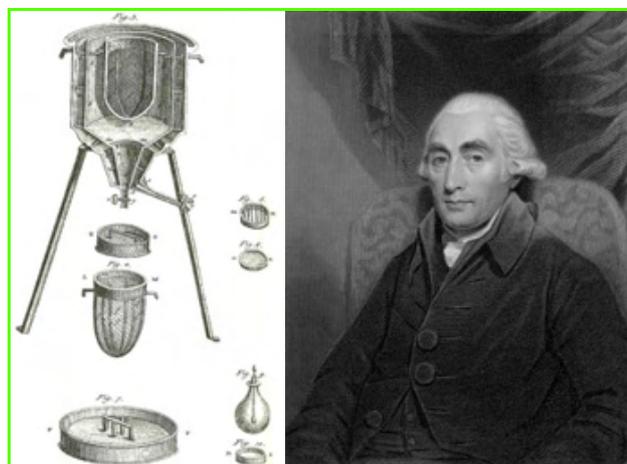


Figure 2 - Le premier calorimètre de Joseph Black (1728-1799), chimiste et physicien écossais.

que ces deux hypothèses sur la nature de la chaleur, on doit admettre les principes qui leur sont communs ; or suivant l'un et l'autre, la quantité de chaleur reste toujours la même dans le simple mélange des corps. »

Les expériences de Rumford en 1798 (à partir de l'étude de la chaleur dégagée au cours de l'opération de forage des canons) et de Davy en 1799 (sur le frottement des blocs de glace) portèrent un premier coup à l'idée de la matérialité du « calorique ». La question ne sera définitivement réglée qu'au milieu du XIX^e siècle lorsque presque simultanément Joule en Angleterre, Mayer en Allemagne et Colding au Danemark déterminent expérimentalement la valeur de l'équivalent mécanique de la calorie, préparant et annonçant par là même ce que l'on appellera le premier principe de la thermodynamique ou principe de conservation de l'énergie.

Le second principe se trouvait déjà en germe, pour ainsi dire, dans un opuscule de quelques dizaines de pages écrit en 1824 par un jeune ingénieur polytechnicien français Sadi Carnot (1796-1832), que l'on présente comme le fondateur de la thermodynamique. Cette publication, « *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les moyens propres à développer cette puissance* », constitue la première tentative d'élaboration théorique. L'ouvrage, malgré une présentation à l'Académie des sciences, ne provoqua aucune réaction et tomba même dans l'oubli jusqu'au moment où William Thomson (1824-1907) en Angleterre et Clausius (1822-1888) en Allemagne y découvrent les principes autour desquels allait de structurer la thermodynamique entre 1840 et 1865, date de publication du dernier mémoire de Clausius sur ces questions (*Théorie Mécanique de la Chaleur*).

Si Carnot peut être considéré comme le fondateur de la thermodynamique, Clausius à n'en pas douter en est l'architecte. Il établit et articule les connaissances et les lois issues de l'expérience autour des deux principes qu'il énonce de la façon suivante après avoir inventé le mot d'*entropie*, grandeur fondamentale associée au second principe de la même manière qu'il associe l'*énergie* au premier :

| | |
|--|--------------------------|
| L'énergie de l'univers est constante | Principe de conservation |
| L'entropie de l'univers tend vers un maximum | Principe d'évolution |

(L'univers correspondant chez Clausius à un système isolé).

Il propose enfin à la communauté scientifique d'utiliser les mêmes mots pour désigner les mêmes concepts ou les mêmes grandeurs et que l'on adopte l'expression *énergie* pour désigner la fonction que d'autres nomment chaleur totale ou travail total selon les cas. « *Le mot énergie, précisez-t-il, employé par Thomson me paraît tout à fait convenable, d'autant plus que Rankine a proposé de comprendre sous le nom d'énergie la chaleur et tout ce qui peut la remplacer. C'est à cette dernière expression que je me rallie et je nommerai U, l'énergie du corps.* »

Désormais, le concept exprime différentes formes d'énergie correspondant à des transformations diverses : changement de lieu, différence de température, phénomènes électriques, lumineux, réactions chimiques etc.

L'énergétique ou le triomphe du concept d'énergie

En 1855, William John Macquorn Rankine avait jeté les bases d'une nouvelle théorie physique, l'énergétique, fondée



William John Macquorn Rankine (1820-1872) (à gauche), physicien écossais, fondateur de l'énergétique et Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), chimiste germano-balte.

exclusivement sur les principes de la thermodynamique et le concept d'énergie. La tentative se justifiait par l'apparente facilité de leur application à l'ensemble des disciplines constitutives des sciences physiques. Quelques années plus tard, Friedrich Wilhelm Ostwald allait s'engouffrer dans cette voie avec quelque imprudence diront certains. Pour le chimiste allemand, l'Énergie est bien la réponse à des préoccupations que nous avons relevées déjà chez Descartes ou Leibniz : déterminer la cause des phénomènes et rechercher un *invariant*. « *C'est dans l'énergie que s'incarne le réel, explique Ostwald. Elle est le réel dans un double sens. D'abord en ce qu'elle est ce qui agit quel que soit l'événement considéré. C'est indiquer sa cause que d'indiquer les énergies qui y prennent part. Ensuite, elle est le réel en ce qu'elle permet d'indiquer le contenu de l'événement. Elle constitue un pôle immobile dans la mobilité des phénomènes.* »

Nombre de scientifiques, notamment allemands et autrichiens, se rallieront au projet de l'énergétique et se rassembleront autour d'Ostwald. En France par contre, ils furent peu nombreux. Seul Duhem inscrit son œuvre dans ces orientations. Le traité publié en 1911 qui regroupe l'ensemble de ses travaux scientifiques s'intitule *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique Générale*.

Duhem apparaît aujourd'hui comme le plus cohérent et le plus conséquent des énergétistes. Ceci dit, face aux avancées de l'atomisme et aux grandes révolutions, celle des quanta et de la relativité, l'énergétique connaîtra bien des avatars. Mais ceci est une autre histoire, d'ailleurs fort passionnante.

Ces références partielles sans doute à l'histoire d'un des concepts fondateurs de la science thermodynamique ajoutent à la cohérence de la démarche des scientifiques soucieux d'apporter à la connaissance des fondements qui, ainsi que l'affirmait Duhem, protègent le physicien « *des folles ambitions du dogmatisme comme des désespoirs du pyrrhonisme.* »

Il y a lieu de citer à ce propos l'histoire d'un concept qui est l'un des fondements des théories chimiques : l'affinité chimique. Une étude approfondie de cette notion a été réalisée au CRPP par Michelle Goupil, historienne des sciences, sous la responsabilité d'A. Pacault et présentée dans un ouvrage remarquable publié en 1991 aux Éditions du Comité des Travaux Historiques et Scientifiques. Dans ce but, l'auteur avait effectué un stage d'un an au laboratoire dans lequel les aspects les plus modernes de la réaction chimique étaient étudiés. Dans la préface de l'ouvrage, intitulé *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*,

A. Pacault précisait : « Pour écrire l'histoire des sciences postérieures au XVIII^e siècle, il faut absolument avoir la double culture historique et scientifique et l'économie d'une science en marche est impossible », et il déplorait la situation de l'enseignement des sciences.

L'enseignement des sciences et leur histoire

« Un enseignement dogmatique, précisait A. Pacault, malgré la résistance qu'on y oppose, se substitue inévitablement à une transmission réfléchie des connaissances, si leur histoire est occultée. Les esprits les plus brillants ont d'ailleurs depuis longtemps plaidé pour que les sciences ne soient pas dépossédées de leur histoire, et pour que l'épistémologie illumine les chemins qui conduisent aux concepts scientifiques actuels. Malheureusement ces voix se sont perdues dans les labyrinthes techno-bureaucratiques. »

A. Pacault fut de ceux qui résistaient à cette tendance lourde de l'enseignement dispensé dans les lycées, collèges et universités qui ne laissait aucune place à l'histoire, à la réflexion épistémologique et à la culture. Les « fondements des sciences » qu'A. Pacault enseignait dans les formations universitaires de Bordeaux (école de chimie, licence) donnaient toute leur place à ces différentes approches. Parlant de la thermodynamique, il précisait : « Ma spécialité est très fortement axiomatisée, comme le sont fréquemment les sciences très récentes. Pour permettre aux étudiants d'acquérir un savoir, certes très axiomatisé mais au niveau de notre temps, il est nécessaire de commencer par un cours dogmatique très dense, leur communiquant le bagage actuel. Ceci étant, si l'enseignant se limite à ce contenu, l'étudiant ne dispose que d'une formation intellectuelle incomplète, en quelque sorte tronquée. Il possède les définitions, les techniques, les modes de calcul du stade actuel de sa discipline, mais il ne la comprend pas réellement. Il ne possède pas le recul épistémologique indispensable. » A. Pacault divisait donc son enseignements en cinq parties, ce qu'il baptisait son « polyptique » :

I - Théorie (définitions et axiomes conduisant à une formalisation hypothético-déductive)

II - Méthodologie

III - Épistémologie et histoire des sciences

IV - Applications

V - Recherches

Il s'agit là, comme il le spécifiait, d'un choix didactique. Cet exemple nous conduit à nous interroger sur les problèmes similaires qui se posent, au-delà de l'acquisition d'une culture scientifique générale, à la formation de ceux auxquels un bagage scientifique plus conséquent est indispensable, pas seulement les scientifiques spécialisés (chercheurs et enseignants, chercheurs en biologie, physique, chimie, géologie, mathématiques...), mais aussi tous ceux dont la profession exige un contact fréquent avec une partie de la science contemporaine : ingénieurs, enseignants du premier et du second degrés, médiateurs scientifiques, médecins...

Ses engagements dans ce domaine se retrouvent dans de nombreux ouvrages de haute vulgarisation, parmi lesquels il y a lieu de citer *À chacun son temps* écrit avec C. Vidal (Flammarion, 1992), *Du feu* (Hachette, collection Questions de Science, 1995) et *Rythmes et formes en chimie, histoire des structures dissipatives* écrit avec J.-J. Perraud (PUF, 1997).

Cette contribution à la connaissance de l'œuvre d'A. Pacault en matière d'épistémologie, de didactique, d'histoire et de culture ne prétend pas à l'exhaustivité. Elle se donnait pour objectif de porter un regard particulier sur une des multiples facettes d'un brillant esprit et d'une personnalité dont le talent aura profondément marqué ceux qui ont eu le privilège de travailler auprès de lui. L'histoire retiendra assurément d'A. Pacault, l'image d'un scientifique de premier plan, curieux et exigeant, réfractaire aux *a priori* et aux dogmes établis et en quête constante d'une vérité fondée sur la raison, l'expérience et l'histoire, cette « certitude mobile de l'homme » comme la qualifiait Victor Hugo dans un beau texte intitulé « l'Art et la Science ».



Paul Brouzeng

est historien des sciences et des techniques. Il a été professeur émérite à l'Université Paris Sud 11*.

* 152 cours de la Marne, 33800 Bordeaux.
Courriel : p.brouzeng@hotmail.fr

Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens.

Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

• Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@cicrp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm

Adolphe Pacault : penser et communiquer la science

Allain Glykos

Il y a des moments que l'on n'oublie pas. Des moments où l'on sent, même si l'on ne le formule pas, que tout bascule. Des moments aussi où tout fait sens. Si je me souviens bien, c'était en juin 1973. Comme aurait dit Robert Musil, on signalait une dépression au-dessus de l'Atlantique ; elle se déplaçait d'ouest en est en direction d'un anticyclone situé au-dessus de la Russie. Les isothermes et les isothères remplissaient leurs obligations. Le rapport de la température de l'air et de la température annuelle moyenne, et ses variations mensuelles apériodiques, les phases de la Lune, de Vénus et de l'anneau de Saturne, étaient conformes aux prédictions qu'en avaient faites les annuaires astronomiques. Autrement dit, si l'on ne craint pas de recourir à une formule démodée mais parfaitement judicieuse : c'était une belle journée de juin 1973.

Trente-quatre ans déjà. J'étais dans le bureau de Jean Dos Santos, un de mes plus redoutables amis. Nous avions parlé pendant de longues minutes de la pluie pédagogique et du beau temps épistémologique. À moins que ce ne fût l'inverse. Et puis soudain, Jean a pris son téléphone et tout en continuant à me regarder, il a appelé quelqu'un que je ne connaissais pas. Je me souviens encore aujourd'hui, comme si c'était hier, de la phrase qu'il a prononcée : « *Monsieur Pacault, j'ai en face de moi l'homme que vous cherchez.* » L'inconnu venait de prendre nom. J'avais vingt-cinq ans et qu'on pût parler de moi en ces termes me laissa un peu perplexe. Que quelqu'un dont je ne soupçonnais même pas l'existence quelques secondes auparavant pût me chercher n'était pas pour me déplaire. De plus se révélait à moi une image inattendue du scientifique. Car très vite je compris que l'inconnu était un scientifique. Un scientifique c'est donc quelqu'un qui cherche quelque chose qui ne soupçonne même pas l'existence de celui qui le cherche. Quelqu'un dans la lumière du réverbère duquel vous vous trouvez un jour sans même l'avoir voulu. Quelqu'un, comme dit Jean-Marc Lévy-Leblond, qui ne découvre pas le réel, mais qui le fabrique, qui le construit. Sans le savoir, j'allais être construit, parce qu'un jour un redoutable ami m'avait projeté sous le réverbère du professeur Pacault.

Une heure plus tard, j'étais devant « *le long bâtiment noir au pied du château d'eau* », c'est par cet alexandrin que Monsieur Pacault décrivait le Centre de Recherche Paul Pascal, son laboratoire, pour en faciliter l'accès au visiteur. Un vers de douze pieds avait les propriétés secrètes d'une carte d'orientation. Puis, je me suis retrouvé dans le bureau de ce Monsieur dont j'ignorais toujours tout. Enfin presque tout, parce qu'avant de me laisser partir, Jean m'avait défini un peu le personnage. Pas facile, mais d'une grande perspicacité. Sévère, mais juste. Il y avait du Montesquieu là-dedans. Cet autre Monsieur que j'allais rencontrer plus tard à quelques encablures de l'île Saint-Georges où Adolphe Pacault avait élu résidence. Les deux seigneurs des Graves avaient en commun, de n'aimer pas qu'on parle d'eux. À l'image du baron de La Brède, Monsieur Pacault aurait pu dire : « *Il va faire une chose assez sottise : mon portrait.* »

Monsieur Pacault me reçut dans ce bureau que j'ai revu des dizaines de fois. Un bureau tout en bois, avec des casiers dont les portes basculaient et se refermaient sur des dossiers qui me paraissaient mystérieux et inaccessibles. Des médailles, des objets témoins de voyages, des éléphants. Au-dessus de sa tête un paysage chinois, ou japonais peut-être. Un peu à l'image de ceux que peint Gao Gin Ziang, le prix Nobel auteur de *La montagne de l'âme*. Dans une niche des photos de la grande famille scientifique. Comme aurait dit Jules de Goncourt, parlant de Claude Bernard, « *des belles têtes d'apôtres scientifiques* », comme ceux dont les bustes jalonnent le déambulatoire de l'Université de Vienne. Des moustaches blanches en accents circonflexes. Des regards sévères. Dans un cadre, seul, un peu à l'écart, le portrait d'un homme dont j'apprendrai plus tard qu'il avait donné son nom à ce lieu.

Et l'on se mit à converser. Monsieur Pacault s'était vu confier la mission formation continue de l'Université par le doyen Auby, un éminent professeur de droit constitutionnel. C'était du temps où les sciences et le droit logeaient sous la même enseigne de Bordeaux 1, le temps où Edgar Faure croyait que les lois de la nature et les lois des hommes pouvaient filer ensemble leur destin. En quelque sorte, un temps où Newton et Montesquieu pouvaient se côtoyer. Il y avait alors des esprits qui croyaient encore à la recherche de la vérité sans contrainte. Rêve de l'Université selon Kant ou Humboldt.

Qui cherchait donc Monsieur Pacault ? Celui, ou celle, qui pourrait le seconder, créer et développer cette nouvelle activité que Jacques Chaban-Delmas assisté de Jacques Delors avait scellée par la loi du 16 juillet 1971, à savoir : **la formation continue, la formation tout au long de la vie**. Je compris très vite que pour le professeur Pacault, la formation continue était bien plus qu'une simple mission. Il cherchait quelqu'un qui pût être passeur entre le monde de la recherche et celui de l'entreprise. Quelqu'un qui pût faire dialoguer deux territoires qui évoluaient dans des isolats linguistiques distincts. Et comme dit René Girard, les limites de mon langage définissent les limites de mon monde. Il s'agissait donc de franchir ces limites, d'accepter l'idée que malgré les différences on pouvait se parler, se comprendre, s'apporter mutuellement des choses. Sortir l'université de sa tour d'ivoire, comme on se plaît à dire. Donner à la technique les soubassements de la science rendus nécessaires par l'accélération croissante des progrès. Faire dialoguer la théorie et la pratique. Dans la tradition chrétienne, l'échelle symbolise le passage de la pratique à la théorie. Je n'étais ni ingénieur, ni scientifique. Me serait-il possible d'escalader cette échelle du savoir ? Je n'avais *a priori* aucune chance. Monsieur Pacault m'a demandé de parler de moi. Qu'avais-je fait, qu'avais-je étudié ? J'ai parlé, avec la conviction profonde que je ne pouvais pas être, contrairement à ce qu'avait dit Jean Dos Santos, l'homme recherché. J'ai parlé de formation, de pédagogie. Je faisais de mon mieux,

j'enfilais les mots. Je parlais, et l'homme en face de moi ne me regardait pas vraiment. En effet, je n'appelle pas regard, l'incroyable acuité avec laquelle ses yeux me scrutaient, me dévisageaient, semblant chercher au-delà de mes mots ce que je ne disais pas.

Puis, je me suis tu. Il m'a interrogé sur la science. J'ai été surpris, bien sûr. Je me suis alors souvenu que j'avais durant mes études de philosophie fait un certificat d'épistémologie. J'ai dit avec beaucoup de conviction des vérités de jeunesse. J'imaginai bien qu'il fallait doser critique et complaisance. J'avançais à tâtons, tentant d'identifier chez mon interlocuteur l'effet de mon discours. Et il ne tarda pas à se manifester.

« *Je ne devrais pas vous engager*, me dit Monsieur Pacault. *Je devrais recruter quelqu'un qui a le savoir et l'expérience de la science et de l'industrie. Mais ce n'est pas de cela que notre université a le plus besoin. Elle manque de philosophes. De miroirs dans lesquels la science peut réfléchir, se réfléchir. Nous allons développer la formation continue, vous serez passeur, traducteur. Vous aiderez les autres à se parler. Aux chercheurs vous apprendrez à communiquer leur science dans une langue compréhensible par l'interlocuteur. Aux ingénieurs, vous apprendrez à formuler leurs besoins de formation. Et puis ensemble, surtout, nous allons nous engager dans un chemin que j'ai commencé à débroussailler avec quelques jeunes collègues, celui de l'épistémologie.* »

Dans ce discours que je rapporte avec fidélité, à proportion de ce que ma mémoire en a conservé, était contenu tout ce qu'allait être mon parcours à Bordeaux 1 au côté du professeur Pacault. **Penser et communiquer la science.** Deux aspects indissociables d'une seule et même passion.

La formation continue nous a occupés durant près de quinze ans. Nous avons multiplié les stages de courte durée auprès des entreprises, en partenariat avec l'ADERA⁽¹⁾. Le laser, la chromatographie, la RMN, les cristaux liquides, les polymères, la combustion etc. Des mots derrière lesquels j'apprenais, chaque jour, à identifier un monde auquel je me croyais étranger. Je ne résiste pas au plaisir nostalgique de citer le nom d'Henri Trouja. Militaire de carrière, il avait été recruté par Monsieur Pacault pour développer la formation continue à l'ADERA. Un militaire d'un côté, un philosophe de l'autre. Il y avait dans ce mandarin quelque chose du despote éclairé : Frédéric II de Prusse n'aurait pas fait mieux. Et l'alchimie se révéla efficace.

Puis nous est venue l'idée de créer des stages de longue durée, des formations qualifiantes comme on dit aujourd'hui, pour répondre à la situation de crise qu'avaient provoquée les chocs pétroliers. Il ne fallait plus se contenter de maintenir, par des stages d'entretien, les connaissances des ingénieurs, il fallait désormais recycler les hommes. Entretenir et recycler, des mots qu'en d'autres lieux on eût utilisés pour parler de machines et de matériaux. Je me suis souvent demandé si la formation continue n'avait pas eu aussi pour vertu de mettre en lumière cette réalité de l'entreprise.

Vous teniez à ce que dans ces formations soient mélangés les publics d'étudiants et les ingénieurs. Nous avons inventé un mot pour désigner ces diplômés qui n'étaient encore que d'Université : ingéniorat ! Un mot fécond, fécond parce que porteur d'invention à venir. En effet, ces formations ont préfiguré ce qu'allait être les DESS⁽²⁾ : énergétique, informatique industrielle et productique, biotechnologie

agroalimentaire, matériaux composites etc. J'en oublie peut-être. Nous avons ici trouvé le lieu idéal pour mettre en pratique les idées qui ont émergé de nos longues soirées de discussion sur la formation continue. La formation continue nous semblait être un laboratoire possible d'exploration pour une formation initiale qui avait besoin d'être dépoussiérée. Le professeur Pacault tenait d'ailleurs à ce que les enseignants pussent faire une partie de leur service en formation continue. Mais il ne mesurait pas toujours avec la juste appréciation l'inertie du système et les lourdeurs administratives. Il avait fait de ce combat son cheval de bataille. La guerre de Troie n'a jamais vraiment eu lieu. Et il est parti à l'issue de longues années, en rendant les armes. Il m'avait dit, quelques jours avant sa retraite : « *Autrefois quand l'administration me demandait des papiers je lui disais : dites-moi à quoi ils vont vous servir et je vous les renverrai. Je n'avais jamais de réponse*, disait-il avec fierté et ironie. *Mais aujourd'hui, mon vieux* (car il lui arrivait de m'appeler mon vieux, signe sûrement d'une estime), *aujourd'hui, il est temps que je m'en aille, car l'administration me répond.* » Il parlait de cette dame avec le même ton qu'aurait pu le faire Montesquieu. Qu'on se rappelle ses démêlés avec l'Intendant Boucher qui lui refusait la plantation de nouvelles vignes du côté de Haut-Brion. Ces messieurs de la ville qui gouvernent la terre depuis leur bureau. Monsieur Pacault aurait pu emprunter bien des fois ce propos à l'auteur de l'Esprit des Lois : « *Je veux bien que l'on donne la toute puissance aux intendants ; mais si l'on en fait des Dieux autant les choisir parmi les hommes et non parmi les bêtes.* »

Grâce aux réflexions que nous conduisions et encouragé par Monsieur Pacault, j'ai fait une thèse sur la pédagogie des sciences en formation continue. C'était en 1978, l'année du premier bébé éprouvette et de l'élection de Jean-Paul II. Il y a de drôles de coïncidences en ce monde. Je me souviens qu'à mon jury, il y avait bien sûr quelques spécialistes des sciences de l'éducation, comme Jacques Wittwer, mais aussi, outre le professeur Pacault, Jean-Marc Lévy-Leblond que j'avais rencontré à maintes reprises, en France et à l'étranger et qui allait devenir une de mes références dans la pensée de la science. 1973, la lecture de *(Auto)critique de la science* allait être un choc. Dès lors, la réflexion épistémologique faisait partie intégrante de l'expérimentation pédagogique. L'enseignement de la science, selon Monsieur Pacault, impliquait une vraie réflexion et une vraie connaissance sur les conditions d'émergence des concepts, des théories, des méthodes qui en constituaient l'essence.

C'est la raison pour laquelle, parallèlement, nous organisons un séminaire d'épistémologie suivi par une poignée de chercheurs, scientifiques comme Jean Dos Santos, Michel Mercier, Michel Mendès France, Didier Nordon, Marc Alléaume, ou bien des philosophes comme Michel Brossard. J'avais acquis l'intime conviction que ce séminaire constituait le lieu où se nourrissaient notre capacité et notre désir d'innover.

Ainsi, dans un stage sur l'énergie nucléaire, Monsieur Pacault me suggéra de faire une conférence philosophique. Je choisis de parler de l'approche socio-psychanalytique de l'angoisse nucléaire. Il me revient qu'au repas qui s'en suivit, je me trouvais assis en face d'un directeur national d'EDF. Un de ces personnages puissants qui présidaient au destin de l'énergie française. Je me souviens, qu'entre sa poire et mon fromage, il demanda si je ne pouvais pas à la fin de la journée lui donner une consultation. Ce jour-là, j'ai mieux compris pourquoi il pouvait planer dans notre pays, à propos

du tout nucléaire signé par un Pompidou agonisant, une angoisse socio-psychanalytique. Mais Monsieur Pacault était convaincu que ces grands débats requerraient qu'on informât le public de la façon la plus rigoureuse et la plus précise qui soit. Communiquer la science pour en comprendre les enjeux. Plus tard, dans un stage sur la combustion, je fis une introduction sur la rationalisation du concept de feu. Montrer par exemple que le concept d'énergie était parti d'une acception floue pour parvenir au XIX^e siècle à un concept scientifique précis, tandis qu'à l'inverse, la notion d'entropie qui d'emblée avait eu droit à une définition mathématique était devenue la source de discours de plus en plus sujets à caution. Et nous observions, avec Monsieur Pacault, un intérêt croissant des ingénieurs pour ce genre d'initiative. Jusqu'à ce qu'un jour nous décidâmes, en partenariat avec quelques grandes sociétés – Aérospatiale, Thomson, IBM, Dassault etc. – d'organiser un séminaire sur les enjeux culturels des grandes mutations technologiques. Un pas de plus était franchi dans la mise en perspective de la science et de la culture. Pas qui allait nous conduire à explorer une autre facette de la communication scientifique. En effet, depuis quelques années, Monsieur Pacault était devenu intarissable sur la nécessité pour les scientifiques d'apprendre à communiquer la science au public non spécialiste. Les mots ne manquaient pas pour alimenter notre nouveau terrain de recherche : vulgarisation, médiation, communication. Je dis terrain de recherche parce que Monsieur Pacault a très vite compris qu'il pouvait s'agir aussi bien d'un terrain d'action, d'expérimentation que de réflexion.

Ce fut l'époque où la Gauche, dans l'élan des Assises nationales de la recherche, encouragea la création des Centres de culture scientifique, technique et industrielle (CCSTI). Tout naturellement, Monsieur Pacault s'intéressa à cette nouvelle possibilité de mettre la science en culture et de valoriser toutes les initiatives qui atténueraient le rapport d'étrangeté, voire d'hostilité, que la population entretient avec la science. C'est ainsi que VISTIA (Valorisation de l'information scientifique et technique en Aquitaine) vit le jour. Association qui donnerait quelques années plus tard naissance à CAP Sciences, le CCSTI d'Aquitaine. Une fois de plus, j'étais associé à l'envie de Monsieur Pacault d'explorer, d'innover. L'université forme des instruits incultes se plaisait-il à dire le soir dans son bureau quand le temps était propice à s'appesantir un peu sur ce qui fait sens. Il y avait quelque chose de bachelardien dans ces conversations tardives où l'ombre du soir qui tombe atténue le faisceau lumineux du réverbère autour duquel s'agglutinent durant le jour les chercheurs. Longtemps après j'ai lu *La vie de laboratoire* de Bruno Latour et Steve Woolgar. Ils y avaient fait les mêmes observations. Il y a un temps pour l'action et un temps pour la réflexion. L'heure où se lève et prend son envol l'oiseau de Minerve comme aurait dit Hegel.

Nous avons organisé des formations à la médiation scientifique et technique, des stages pour aider les chercheurs à réaliser des posters un peu moins rigides et austères que ceux que l'on avait coutume de voir dans les colloques et autres congrès. Une thèse fut même soutenue par Mathieu Belloir au sein de ce laboratoire. Si j'insiste sur ce point, c'est que probablement cette thèse fut la première thèse non scientifique soutenue et préparée à Bordeaux 1. Or, aujourd'hui, je suis membre du laboratoire ÉPISTÉMÉ, laboratoire d'épistémologie et d'histoire des sciences, et la chose reste encore à conquérir. Dire que dans ce domaine

aussi le professeur Pacault fut un pionnier est un euphémisme.

Nous avons, à cette occasion, innové dans la forme et dans le fond. En effet, nous avons par exemple osé introduire une momie égyptienne du Musée de l'Homme de Paris dans une exposition sur les matériaux composites. Cette jolie jeune fille de plus de 3 000 ans mettait de façon singulière en perspective les inventions de nos contemporains. La momie n'était rien moins que le premier matériau composite. Nous avons inventé au passage la notion de parcours d'étonnement. Nous avons analysé ces expériences, écrit, publié, présenté nos résultats dans des colloques. Et là encore, action, observation, réflexion et recherche ne faisaient qu'un tout.

Mais il ne nous semblait pas possible d'explorer le champ de la communication scientifique et de laisser la pédagogie sur le bas-côté. Monsieur Pacault n'avait de cesse de répéter que l'on fait trop de cours, des cours trop longs, des cours encombrés de calculs qui auraient dû être faits en TD. Des cours sans recul. Une heure de cours magistral, disait-il, si celui-ci est bien fait, doit procurer au moins quarante heures de travail aux étudiants. Sans jouer sur les effets, je crains qu'aujourd'hui le rapport ne se soit plutôt inversé. Je me souviendrai toujours de ce stage que nous avons organisé pour des professeurs de physique et de chimie du second degré. Monsieur Pacault s'adressa à eux à peu près en ces termes : « *La thermodynamique peut s'enseigner en une heure.* » Inutile de décrire la tête éberluée des chers collègues de terminales et de prépa. Et Monsieur Pacault de faire la démonstration d'un cours d'une heure sans aucun calcul. « *Et voilà, c'est fini* », lança-t-il avec une voix qui s'en allait parfois haut perchée. Le reste c'est du calcul, ce n'est pas de la science. Il y a peu, Jean-Marc Lévy-Leblond déclarait lors d'un colloque que j'ai organisé en 2001 sur l'art et la science : « *Le moment de l'activité scientifique le plus créatif, le plus innovant, le plus original, ce n'est pas le moment où l'on trouve. C'est le moment où l'on se pose la bonne question. Je dirais volontiers, s'il y avait une bonne définition possible de la science, que la science ce serait l'art de transformer les questions jusqu'à ce qu'elles aient une réponse. Une fois que la bonne question est posée, trouver est affaire de technique.* » J'avais quelques années auparavant interviewé Bernard Despagnat pour les *Cahiers art et science* et il m'avait dit : « *Aujourd'hui, la question philosophique est au cœur même de la démarche scientifique.* » C'était sûrement ce que Prigogine et Stengers avaient voulu désigner par l'expression « nouvelle alliance ».

À ce propos, je voudrais raconter une anecdote. Il existe un endroit singulier, près d'Angoulême : les sources de la Touvre. On y arrive par un petit chemin qui descend jusqu'à une vaste étendue d'eau recouverte de nénuphars, habitée d'oiseaux et d'insectes. Sur les berges, ni tout à fait de la terre, ni tout à fait de l'eau, émergent des racines d'arbres. Et là, sous vos yeux, un spectacle incroyable. Le Bouillant et le Dormant, comme disent les gens du coin. Une surface bouillonnante côtoie, jouxte une surface paisible, immobile, le Dormant. Ce qui est incroyable, c'est que le Bouillant ne transmet rien au Dormant. La ligne de démarcation est comme une ligne de timidité, de surdité entre deux voisines, deux sœurs même qui ne se parlent pas, ne se transmettent rien. Or, renseignement pris auprès des érudits locaux, à l'origine il n'y avait qu'une source très profonde. Dans des temps géologiques reculés, une partie de la cheminée qui mène l'eau en surface s'est effondrée créant deux conduits qui aboutissent au Dormant et au Bouillant. Ainsi, deux



Les sources de la Touvre. Le Bouillant, une surface bouillonnante, jouxte le Dormant, une surface paisible, sans rien lui transmettre : une métaphore de la relation entre science et philosophie ? © Père Igor.

sœurs du même lit peuvent se retrouver côte à côte dans une parfaite ignorance et un total mutisme. Je crois que la philosophie et la science sont ces deux sœurs-là. Elles sont nées sur les bords de la mer Égée, y ont grandi et puis y ont cohabité, tantôt en bonne intelligence, du temps de Descartes, pour se séparer et devenir sœurs ennemies au XIX^e. Or toutes deux ont une seule et même source, le logos, la raison platonicienne. Rappelez-vous qu'à l'entrée de son Académie, Platon avait fait inscrire : « *Nul n'entre ici s'il n'est au moins géomètre.* » Et je crois que la science s'est un peu perdue au XIX^e en s'écartant de la philosophie parce qu'elle a cru qu'elle pouvait devenir « *la seule religion de l'avenir* », comme proclamait Raspail. Le dogme du paradis sur terre avait remplacé le dogme du paradis dans les cieux. Revenir à un peu de raison, non pas seulement une raison rationnelle, mais aussi raisonnable, voilà peut-être ce que fait espérer, je ne dirais pas la nouvelle alliance, mais au moins un dialogue entre les philosophes et les scientifiques.

Mais pour convaincre les étudiants futurs chercheurs de cela, encore faut-il les y préparer. Les préparer ? Et une fois de plus Monsieur Pacault a pris son bâton de pèlerin. Il est allé voir ceux qui ont élu résidence en face des canards et des grenouilles de l'étang de Bordeaux 1, les décideurs, comme on dit, pour les convaincre de diminuer les heures de cours et de donner la possibilité aux enseignants de dégager du temps pour encadrer des travaux de réflexion collective auprès des étudiants. Ainsi sont nés deux mots de plus qui sont venus enrichir la panoplie du vocabulaire pacaldien : préceptorat et fondement des sciences. L'expérience consiste à faire travailler des étudiants sur des sujets d'histoire des sciences. Faire comprendre qu'un concept, une théorie ne naissent pas d'un chapeau de magicien hors classe par l'opération d'un Saint-Esprit émérite, mais bien d'un contexte politique, scientifique, économique, social, technique, culturel. Une fois de plus, mettre la science en culture, retrouver ses conditions d'émergence, ses fondements. L'expérience se poursuit aujourd'hui à l'École de chimie de Bordeaux, et un nombre croissant d'enseignants s'y implique. Ajouter à cela que Monsieur Pacault fut l'un des premiers en France à créer l'autoformation dans une université. Car pour faire travailler

les étudiants par eux-mêmes, il faut leur donner les moyens de l'autonomie.

Et la science dans tout ça ? Quelle image m'en avait donné Monsieur Pacault ? Si je dois en garder une seule, elle se résumera à une de ces phrases dont il a le secret : « *Peu importe qu'une théorie soit absurde, pourvu qu'elle soit auto-cohérente* ». Il n'était jamais aussi sérieux que lorsqu'il mâtinait ses propos d'un zeste d'humour.

Dernière aventure en date, le colloque Pierre Duhem qui a eu lieu au CRPP. Monsieur Pacault une fois encore avait su réunir autour de l'histoire des sciences et de l'épistémologie des chercheurs, des enseignants et, ô miracle !, une majorité d'étudiants qui depuis n'ont cessé de nous envoyer des messages de remerciement et d'encouragements à poursuivre. Quelle plus belle récompense ! Je garde encore deux images. La première : à l'issue de ces journées, après deux jours de conférences non stop, l'amphi vide et dans un coin, quatre doctorants discutant avec Monsieur Pacault, pour faire un bilan du colloque et devisant sur l'avenir de l'épistémologie dans les enseignements. La deuxième : Paul Brouzeng m'avait apporté une aquarelle originale de Duhem dédiée à Painlevé. À la veille du colloque et par précaution, je suis allé ranger dans le bureau de Monsieur Pacault cette œuvre qui représente un paysage de bord de mer. C'était le soir. Première fois sûrement que je rentrais seul dans ce bureau. Je m'y retrouvais en compagnie des fantômes de la science : Paul Pascal, Duhem, Painlevé. J'eus un petit frisson, et je suis ressorti très vite.

On aura compris que je dois à Monsieur Pacault beaucoup de choses, bien sûr. D'abord, d'avoir fait une carrière universitaire, aussi modeste soit-elle, de pouvoir enseigner l'épistémologie dans une faculté de sciences, d'acquérir beaucoup de rigueur dans la pensée et la parole, de sérieux dans le travail. Mais tout cela serait presque un peu austère si je ne disais pas que c'est aussi grâce à son ouverture d'esprit, à la confiance qu'il m'a toujours témoignée que j'ai passé mon temps à innover, à explorer des pistes nouvelles comme arts et sciences par exemple. C'est aussi peut-être grâce à lui que je suis devenu écrivain. Il voulait que je fasse dans la foulée de ma première thèse un doctorat d'état. Le moment était venu de lui désobéir. Et je me suis mis à écrire et publier des romans et de la poésie. Mais, s'il a accepté de bonne grâce cette désobéissance, c'est sûrement parce qu'il avait été un lecteur assidu de Bachelard. Il avait compris que la rigueur de la science ne peut s'épanouir que sur le terreau du rêve et de l'art. Qu'il en soit remercié !

(1) ADERA : Association pour le Développement de l'Enseignement et des Recherches auprès des universités, des centres de Recherche et des entreprises d'Aquitaine (www.adera.fr).

(2) Le DESS est aujourd'hui appelé Master professionnel.



Allain Glykos

est écrivain et maître de conférence à l'Université Bordeaux 1*.

* Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.
Courriel : a.glykos@episteme.u-bordeaux1.fr

Médailles et Cristal du CNRS 2009

Médailles d'argent

Bruno Berge, pour ses travaux originaux sur l'électromouillage qui ont débouché sur des applications optiques dans l'industrie. Chercheur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, puis au Laboratoire de physique de l'ENS de Lyon, il est aujourd'hui directeur scientifique de Varioptic, start up qu'il a fondée.

Sylvie Derenne, directrice-adjointe de l'équipe « Géochimie organique et minérale de l'environnement » (UMR 7618, Biogéochimie et écologie des milieux continentaux (BIOEMCO), UPMC, Paris), pour ses travaux en géochimie organique et notamment pour la preuve apportée par pyrolyse de la présence de vie sur Terre il y a 3,8 milliards d'années.

Jieping Zhu, directeur de recherche à l'Institut de chimie des substances naturelles (UPR 2301, Gif-sur-Yvette) pour ses travaux sur la méthodologie de synthèse et la synthèse totale de produits naturels, notamment la synthèse totale très innovante de l'ectéinascidine 743, molécule particulièrement complexe isolée d'un animal marin, qui est un puissant anticancéreux.

Médailles de bronze

Philippe Belmont, chargé de recherche à l'Institut de chimie et biochimie moléculaire et supramoléculaire (CNRS/ Université de Lyon) et depuis novembre 2009, directeur de l'équipe « Chimie organométallique, hétérocycles et cibles biologiques » à l'Institut Curie (UMR 176, Conception, synthèse et vectorisation de biomolécules), pour ses travaux en catalyse organométallique (argent, or, cobalt) et leur application à la synthèse d'hétérocycles bioactifs (notamment inhibiteurs de kinases).

Éric Grelet, chargé de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal (UPR 8641, Université de Bordeaux, Pessac) pour ses travaux dans le domaine des cristaux liquides (élaboration de cellules solaires à partir de cristaux liquides dérivés de colorants aromatiques et auto-organisation d'un système modèle de virus anisotropes).

Benoît Louis, chargé de recherche au Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse (UMR 7515, Université de Strasbourg) pour ses travaux sur le développement de nouvelles voies de synthèse de zéolithes,

ainsi qu'une technique de mesure de leur acidité, l'objectif étant leur utilisation en catalyse.

Emmanuel Margeat, chargé de recherche au Centre de biochimie structurale (UMR 5048, CNRS/INSERM /Universités de Montpellier 1 et 2) pour ses travaux sur l'utilisation de la spectroscopie de fluorescence de molécules uniques pour l'étude de la structure et de la dynamique des complexes biomacromoléculaires, notamment ceux impliqués dans l'expression des gènes.

Encarnacion Raymundo-Piñero, chargé de recherche au Centre de recherche sur la matière divisée (UMR 6619, Université d'Orléans), pour ses études sur des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie surs et écologiques grâce à la mise au point de nouveaux matériaux d'électrode à base d'algues qui donnent d'excellentes performances dans des milieux aqueux.

Olivier Soppera, chargé de recherche à l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (CNRS LRC 7228), pour la mise au point de nouvelles voies de mise en forme de matériaux polymères, hybrides ou inorganiques en utilisant toute la gamme spectrale, de l'UV profond (193 nm) au proche infrarouge (900 nm) afin d'élucider les phénomènes physico-chimiques photoinduits aux différentes échelles dans le cadre de ses recherches sur le développement de photomatériaux et de procédés photochimiques pour la micro- et nanostructuration (applications en optique, photonique, microélectronique, capteurs et biologie).

Nicolas Tsapis, chargé de recherche au laboratoire Physicochimie, pharmacotechnie et biopharmacie (UMR 8612, Faculté de pharmacie, Université Paris Sud, Châtenay-Malabry), pour ses travaux sur le développement de nouveaux systèmes basés sur des micro- et nanoparticules, servant soit de vecteurs de principes actifs, soit d'agents de contraste pour l'imagerie médicale, ces molécules permettant de mieux distinguer les détails anatomiques à l'intérieur du corps humain.

Cristal

Jean-Louis Imbert, directeur adjoint du Service central d'analyses de Solaize, responsable de l'équipe « Hétéroéléments », pour la mise au point d'analyses innovantes avec la spectrométrie ICP-AES puis ICP-MS qui permettent de détecter d'infimes

traces d'éléments métalliques dans l'environnement ou les organismes vivants.



Marc Thilloy, ICMMO, Orsay. © DR.

Marc Thilloy, souffleur de verre et magicien du « sur mesure » qui depuis plus de vingt-six ans fait le bonheur des chercheurs, d'abord à l'Institut de biochimie, puis à l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay.

• La Médaille d'argent distingue un chercheur pour l'originalité, la qualité et l'importance de ses travaux, reconnu sur le plan national et international ; la Médaille de bronze récompense le premier travail d'un chercheur, qui fait de lui un spécialiste de talent dans son domaine, et représente un encouragement du CNRS à poursuivre des recherches bien engagées et déjà fécondes. Créé en 1992, le Cristal récompense chaque année des ingénieurs, techniciens et administratifs, qui, par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent aux côtés des chercheurs à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.

docteurs-chimie.org : un nouveau site pour l'insertion professionnelle des docteurs

Après le lancement du Réseau REDOX, qui regroupe déjà la quasi-totalité des écoles doctorales de chimie, la Fondation de la Maison de la Chimie s'est associée à l'Union des Industries Chimiques (UIC) et à l'Association Bernard Gregory (ABG) pour mettre à la disposition de tous les chimistes (étudiants, enseignants, chercheurs et industriels), un outil performant destiné à favoriser la formation et l'insertion professionnelle des jeunes docteurs et à mieux répondre aux évolutions du marché de l'emploi.

• www.docteurs-chimie.org
Ouverture de la rubrique « emploi » en janvier 2010.

Livres



Paul Langevin

Propos d'un physicien engagé pour mettre la science au service de tous

Textes présentés et annotés par B. Bensaude-Vincent
384 p., 38 €
Vuibert, SFHST, 2007

C'est le livre de la rencontre d'une personnalité et d'une époque. Personnalité exceptionnelle dans une époque exceptionnelle. Les textes de Paul Langevin, choisis et présentés par Bernadette Bensaude-Vincent, couvrent toute la première moitié du XX^e siècle, de 1904 (il avait 32 ans) à 1946 (l'année de sa mort). Ce demi-siècle a connu les révolutions des théories nouvelles de la physique, mais aussi une accélération de l'histoire avec l'affaire Dreyfus, la préparation et le déclenchement de la Première Guerre mondiale, la montée des fascismes et de nouveau la guerre, d'abord en Espagne, puis en Europe et dans le monde ; période de violences extrêmes, de crimes dont les populations furent les premières victimes. Quelle peut être la conduite d'un physicien de premier plan dans une telle situation où se conjuguent, voire s'affrontent, les devoirs du scientifique et ceux du citoyen ? Le livre nous offre une réponse en ce qui concerne Paul Langevin et certains autres, avec leurs singularités, comme Albert Einstein, Jean Perrin ou Frédéric Joliot-Curie. Il ne permet pas cependant d'établir un lien entre l'excellence scientifique et la pertinence de l'engagement citoyen. Trop d'exemples, d'hier et d'aujourd'hui, nous montrent que ce

lien n'a rien d'obligatoire. Être un maître dans sa discipline, habitué à la rigueur scientifique dans son domaine, ne garantit pas que la même rigueur présidera à l'analyse de situations complexes dans d'autres domaines, notamment politiques et sociaux. Le scientifique est un citoyen comme les autres, et sa notoriété, méritée, lui confère plus de devoirs que de droits.

C'est bien pourquoi le cas de Paul Langevin mérite notre réflexion. Le recueil de textes qui nous est donné dans ce livre dessine une trajectoire de vie et de pensée d'un savant héritier du XIX^e siècle finissant, témoin et acteur des bouleversements de la physique moderne, vivant dans une société en mutation violente, en crise, pleine de risques et aussi de possibilités nouvelles. L'exemple de Paul Langevin est celui d'un homme qui a voulu, non sans difficultés et contradictions, assumer la totalité de ses responsabilités de scientifique et de citoyen. Homme exceptionnel certes à plus d'un titre, mais homme dont on peut se sentir proche et tirer quelques enseignements.

Les premiers textes montrent le souci de présenter à un public, relativement large et pour une part non spécialiste, les idées fortes de la nouvelle physique en gestation et leur impact sur les conceptions de la matière. Cette volonté de diffusion scientifique, allant jusqu'aux aspects pédagogiques, a traversé toute la vie intellectuelle de Langevin. On y trouvera une série de conférences sur l'enseignement scientifique (1904), la physique des électrons (1904), l'évolution de l'espace et du temps (1911), l'aspect général de la théorie de la relativité (1922), la valeur éducative de l'histoire des sciences (1926), l'orientation actuelle de la physique (1930), le problème de la culture générale (1932), la notion de corpuscules et d'atomes (1934). Suivent trois discours sur la Guerre d'Espagne, un article sur le fascisme et la civilisation (1937), et enfin un texte sur la pensée

et l'action (1946), où le savant en fin de vie illustre, peut-être le mieux, sa démarche.

Les présentations de Bernadette Bensaude-Vincent sont bien plus qu'un commentaire de texte ; elles donnent des clés pour comprendre le contexte scientifique et historique des textes pour tous lecteurs de notre temps éloignés de l'histoire des sciences (ils seront certainement la majorité).

Donc un livre utile et à méditer. Surtout, peut-être, pour les jeunes chercheurs qui s'interrogent sur leur place et leur responsabilité dans la société.

Pierre Vermeulin

À signaler



FutuRIS 2009

La recherche et l'innovation en France

Sous la direction de J. Lesourne et D. Randet
448 p., 27 €
Éditions Odile Jacob, 2009

Quels sont nos atouts pour sortir de la crise par l'innovation ? Université, recherche, innovation, les réformes se succèdent ; comment s'y retrouver ? Le lecteur trouvera dans ce livre un bilan des forces et faiblesses de la France dans son environnement européen et international, ainsi que des analyses et des propositions.

Fascinantes nanotechnologies

Au-delà des grandes peurs, des grands doutes et des grands espoirs

J. Dubois, F. Rousseau
170 p., 19 €
Presses des Mines, 2009

Rédiger pour être publié !

Conseils pratiques pour les scientifiques

E. Lichtfouse
100 p., 23,70 €
Springer, 2009

Solides et matériaux carbonés

P. Delhaes
Hermès - Lavoisier, 2009

Vol. 1 : Phases carbonées et analogues

224 p., 65 €

Vol. 2 : Propriétés de volume

288 p., 65 €

Vol. 3 : Phénomènes de surface et applications

256 p., 65 €

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.

N° 919 (décembre 2009)

- Le pastis dans tous ses états : l'effet Ouzo et son extension à la synthèse de nouvelles émulsions, par K. Roger, J. Aubry, F. Ganachaud, B. Cabane.
- Enseigner les sciences physiques et chimiques en ST2S : avec quels objectifs et comment ?, par J. Royer.
- La démarche d'investigation pour motiver les étudiants, par X. Bataille, E. Beauvineau, N. Cheymol, V. Mas, M. Vigneron.
- De l'huile de lin aux plastifiants : synthèse et dosage d'époxydes d'esters méthyliques d'acides gras, par Y. Talneau, P. Herin, A. Bihan, O. Mignotte, C. Randria, D. Couturier.



Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

21 mai 2010



**Frontiers of chemistry:
from molecules to systems**
« Celebrating 10 years
of ChemBioChem
and ChemPhysChem »

Maison de la Chimie, Paris

Au programme : bionanotechnologies, catalyse, protéomique, énergie solaire, spectroscopie... et des conférenciers de renom : Jean-Marie Lehn (prix Nobel 1987), Gerhard Ertl (prix Nobel 2007), Roger Tsien (prix Nobel 2008), Ada Yonath (prix Nobel 2009) et Luisa De Cola, Alan Fersht, Marc Fontecave, Michael Grätzel, Michel Orrit, Nicolas Winssinger.

- http://www.ldorganisation.com/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915319&cle_data=1238740745

11 janvier 2010



**Conférence de la SCF
Île-de-France**

Rueil Malmaison

« Les matériaux inspirés », par Jacques Livage

- edmond.amouyal@polytechnique.edu

14 janvier 2010

**Quels traceurs
pour quelle traçabilité ?**

Saint-Étienne du Rouvray

- <http://www.chimie-experts.org>

28-29 janvier 2010



JCC 2010

Journées de chimie de coordination

Palaiseau

- <http://www.dcpolytechnique.fr/jcc2010/accueil/index.htm>

3-4 février 2010



24^e Forum Horizon Chimie

Paris

- <http://www.horizon-chimie.fr>

12-13 février 2010

**7^e Village de la chimie
Métiers et compétences
d'aujourd'hui et de demain**

Vincennes

- <http://www.villagedelachimie.org>

25 mars 2010



**Électrochimie
et liquides ioniques**

Atelier du groupe Électrochimie

Paris

Inscription gratuite mais obligatoire
avant le 30 janvier 2010

- <http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Electrochimie-10-03-25.pdf>

28 mars-2 avril 2010

EER 2010

École Énergies et recherches

Roscoff

- <http://eer.in2p3.fr>

30-31 mars 2010

Cosm'Innov 2010

**International congress
on cosmetic research**

Orléans

- <http://www.cosminnov.com>

7-9 avril 2010

Polychar 18

**World forum on advanced materials
and 18th International conference on
polymer characterization**

Siegen (Allemagne)

- <http://www.unt.edu/POLYCHAR>

8 avril 2010

**Advances in synthetic
chemistry**

Munich (Allemagne)

- <http://www.selectbiosciences.com/conferences/ASC2010>

12-14 avril 2010

Faraday discussion 146

**Wetting dynamics of hydrophobic
and structured surfaces**

Virginie (VA, États-Unis)

- <http://rsc.org/FD14>

28-30 avril 2010

**Nanostructured polymers
and nanocomposites**

6th International ECNP conference

Madrid (Espagne)

- <http://www.ecnp.eu.org>

6-7 mai 2010

RCOM6

6^e Rencontres de chimie organique

Marseille

De la chimie organique physique
à la synthèse organique totale

- rcom6@univ-provence.fr

19-21 mai 2010

WCCAS 2010

**BIT's 1st Annual world congress
of catalytic asymmetric synthesis**

Pékin (Rép. Pop. de Chine)

Thème : Creative bioactive molecules
green and economically

- <http://www.bitlifesciences.com/wccas2010>

30 mai-4 juin 2010



Gecom Conoord 2010

**Congrès international en chimie
de coordination, chimie organo-
métallique et catalyse**

Lyon

- <http://www.ens-lyon.fr/CHIMIE/gecom2010>

29 août-2 septembre 2010



**3rd EuCheMS Chemistry
Congress**

« Chemistry - the creative force »

Nuremberg (Allemagne)

Date limite de soumission des résumés de
communications orales et par affiches :

3 mars 2010

- <http://www.euchems-congress2010.org>



Après les succès de :
La Chimie et la Mer, le 22 octobre 2007
Chimie et Santé, le 1^{er} octobre 2008
Chimie et Art, le 28 janvier 2009
Chimie et Alimentation, le 7 octobre 2009

La Fondation internationale de la Maison de la Chimie
vous annonce ses prochaines manifestations :

Chimie et Sport, 24 mars 2010
Chimie et Habitat, 19 janvier 2011

Secrétariat Général : presidence@maisondelachimie.com
Organisation : Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), pascale.bridou@wanadoo.fr



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

Les nouveaux administrateurs et le nouveau Bureau



Première réunion du Bureau, le 25 novembre.
De gauche à droite : Jean-Claude Bernier, Marc Taillefer, Régis Poisson, Paul Rigny, Olivier Homolle, Gérard Férey, Edmond Amouyal et Igor Tkatchenko.

Lors de l'Assemblée générale du 6 novembre dernier, douze membres ont été élus : Jean-Claude Bernier, Élisabeth Bordes-Richard, Michel Che, Mireille Defranceschi, Gérard Férey, Muriel Hissler, Olivier Homolle, Guy Lavigne, Régis Poisson, Paul Rigny, Igor Tkatchenko et Christine Travers.

Ils rejoignent au Conseil les membres de droit, c'est-à-dire :

- les présidents des divisions scientifiques : Patrick Chaquin (Enseignement-formation), Marc Drillon (Chimie du solide), Daniel Duprez (Catalyse), Yves Gnanou (Polymères), Jean-René Hamon (Chimie de coordination), Jean-Claude Rayez (Chimie physique), Christian Rolando (Chimie analytique), Bernard Sillion (Chimie industrielle) et Virginie Vidal (Chimie organique) ;
- quatre représentants des sections régionales : Claudine Follet (Nord Pas-de-Calais Picardie), Neso Sojic (Aquitaine), Jacques Streith (Alsace) et Marc Taillefer (Languedoc-Roussillon) ;
- deux représentants des groupes thématiques : Edmond Amouyal (Photochimie) et Françoise Lafuma (Formulation) ;
- et deux représentants des Clubs de jeunes : Antoine Joosten (Champagne-Ardenne) et Anis Tlili (Languedoc-Roussillon).

Réuni le 13 novembre, le Conseil d'administration a élu le **nouveau Bureau** de la SCF :

Président : Olivier Homolle

Vice-présidents : Edmond Amouyal, Jean-Claude Bernier, Gérard Férey et Marc Taillefer

Secrétaire général : Igor Tkatchenko

Trésorier : Régis Poisson

Rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique* : Paul Rigny

Le Bureau sera aidé dans ses tâches par l'ensemble des membres du Conseil d'administration et par deux chargés de mission : Mireille Defranceschi et Jean-Claude Rayez.

Divisions scientifiques

Chimie physique

Prix d'instrumentation 2009

Créé en 2007, ce prix annuel est destiné à mettre en avant les innovations en instrumentation qui apportent de réelles avancées dans le domaine de la chimie physique et à encourager le développement de ce domaine. Cette année, il a été attribué à **Alexandre Dazzi**, maître de conférences au Laboratoire de Chimie Physique (UMR 8000), Université Paris Sud, pour la méthode PTIR (« PhotoThermal Induced Resonance ») qu'il a mise au point et qui consiste à mesurer l'absorption infrarouge d'objets nanométriques par couplage avec un microscope à force atomique (AFM). Le prix lui a été remis lors du salon Photon Recherche Industrie à Reims le 18 novembre dernier.



De gauche à droite : Michel Mariton (PDG d'Horiba Jobin Yvon), Jean-Jacques Contet (PDG de Fichou), Yvan Testard (AFOP), Robert Pansu (accroupi), président du jury, Alexandre Dazzi, Philippe Aubourg (président de la SFO), Samuel Bucourt (président de l'AFOP et PDG d'Imagine Optique).

En partenariat avec la SCF, TDC consacre un numéro à la chimie !



Textes et documents pour la classe (TDC)*, la revue pédagogique bimensuelle éditée par le CNDP (Centre national de documentation pédagogique), consacre son n° 985 du 1^{er} décembre 2009 à la chimie. La Société Chimique de France, contactée à cette occasion par Guy Belzane, rédacteur en chef, a tout de suite montré un profond intérêt pour ce projet et est partenaire du numéro. La SCF a également acquis et diffusera un certain nombre d'exemplaires. Merci aux collègues intéressés de contacter Marie-Claude Vitorge**.

Plusieurs articles rédigés par des spécialistes retracent l'histoire et rappellent les fondements de cette science qu'on a parfois tendance aujourd'hui à rendre responsable de tous les maux. Notre santé et notre qualité de vie lui sont pourtant largement redevables, et le développement de la chimie verte prouve que les chercheurs ont pris la mesure des dangers qui menacent la planète et ont entrepris d'engager leurs recherches sur la voie de la protection de l'environnement.

Dans la seconde partie du numéro, des séquences pédagogiques, destinées aux élèves du primaire et du secondaire, sont proposées aux enseignants afin qu'ils les réinvestissent en classe. Une bibliographie et une « sitographie » raisonnées complètent ce dossier.

* Retrouvez des éléments et des compléments de ce numéro sur le site de la revue : <http://tdc.cndp.fr>

** TDC, qui tire à 19 000 exemplaires, s'adresse aux enseignants du secondaire comme du primaire (deux versions). Elle est vendue par abonnement dans les établissements scolaires (80 % des collèges et lycées sont abonnés) et à la librairie de l'éducation à Paris et dans les CRDP en régions. Elle propose tous les 15 jours un dossier thématique, selon une alternance arts/littérature/ sciences/histoire-géographie.

**marie-claude.vitorge@societechimiquedefrance.fr

Toute l'actualité de la
Société Chimique de France
et bien plus...
www.societechimiquedefrance.fr

DOSSIER À L'EMPLOI • ANNUAIRES



Jacques Jousot-Dubien (1928-2009)

De la photochimie à la chimie de l'environnement et au bioélectromagnétisme : l'épopée d'un chercheur infatigable

Le professeur Jousot-Dubien nous a quittés le 28 mai dernier, à l'âge de 81 ans. C'est avec beaucoup de ferveur et une immense tristesse que ses obsèques ont été célébrées à Gradignan le 2 juin. La foule nombreuse qui lui a rendu hommage et l'abondance de la correspondance reçue par sa famille témoignent de l'estime en laquelle le tenaient, non seulement ses collègues, mais aussi tous ceux qui étaient devenus ses amis, à Gradignan, en France et dans le monde.

Jacques Jousot-Dubien (JJD) naquit à Oran (Algérie) en 1928. Puis, pour des raisons professionnelles (son père était ingénieur chimiste), sa famille alla se fixer aux États-Unis. Il vécut en Pennsylvanie de 13 à 21 ans, obtenant le diplôme de « Bachelor of Science in Chemistry » au Swarthmore College en 1949. Rentré à Paris pour son service national, il fut affecté au service des poudres où il rencontra Adolphe Pacault. Ce dernier l'incita à compléter ses études en vue d'une licence ès sciences physiques, ce qu'il commença à Paris et termina en 1953 à Bordeaux, pour suivre A. Pacault qui venait d'être nommé professeur titulaire de la chaire de chimie physique. Ce jeune professeur au dynamisme contagieux attira rapidement de jeunes chercheurs enthousiastes au centre de Bordeaux, malgré l'exiguïté des locaux de la vieille faculté des sciences. JJD soutint une thèse intitulée « Contribution à l'étude des susceptibilités diamagnétiques en haute fréquence » en 1957. Par la suite, comme il désirait changer de thème de recherche, Hermann Mark, un célèbre polymériste, lui conseilla de se diriger vers la photochimie, une discipline en plein essor. Grâce à une bourse de l'OTAN – une des premières attribuées –, il fit un stage postdoctoral (1957-1958) dans le laboratoire du professeur G. Oster au Brooklyn Polytechnic Institute (New York). JJD trouva son stage passionnant et entrevit des perspectives de développement dans cette nouvelle discipline.

Dès son retour, il réunit autour de lui une petite équipe de chercheurs : J. Faure, R. Lesclaux et R. Bonneau, auxquels il proposa des sujets de thèse sur les colorants thiaziniques, en solution aqueuse et à l'état solide (les colorants, qui se décolorent à la lumière, sont d'une grande importance économique). Les premiers travaux en solution portèrent sur la détermination des pK_A dans les états excités (qui ont ensuite fait l'objet d'une étude théorique avec J.-C. Rayez et O. Chalvet) et sur la cinétique de transfert d'électron par photolyse éclair, ainsi que sur les premiers résultats expérimentaux montrant la différence de réactivité entre les états singulets et triplets excités. Par ailleurs, on débattait encore à cette époque de la suggestion de Lewis, Calvin et Kasha (1949) selon laquelle les états phosphorescents des molécules organiques étaient des états triplets (biradicaux). JJD et R. Lesclaux démontrèrent la proposition des auteurs américains, en mesurant la susceptibilité magnétique d'un colorant, la fluorescéine, dans l'état phosphorescent (stabilisé dans un verre d'acide borique). Ce résultat, publié en 1964 (voir *annexe**), fit de « l'état triplet une réalité, ce qui a fortement contribué à son acceptation par la communauté des photochimistes », comme l'a souligné Nick Turro, professeur à l'Université Columbia et l'un des plus éminents chimistes américains. Ces verres d'acide borique ont également servi de matrices rigides aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) pour stabiliser l'état triplet à température ordinaire, et ainsi démontrer l'existence d'un processus de photoionisation à deux photons, le deuxième photon étant absorbé par l'état triplet. Ces premiers travaux eurent un succès immédiat et permirent à JJD de fonder une équipe de recherche associée (ERA) au CNRS en 1968 : « Photophysique et Photochimie Moléculaire », devenue laboratoire associé (LA) après s'être agrandie, en particulier avec l'arrivée de l'équipe de chimie organique de H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade, A. Castellán et J.-P. Desvergne en 1974. Durant les années 1960, sont apparus les premiers lasers émettant des éclairs *nanosecondes*. L'un de ceux-ci fut proposé à JJD et son équipe par la Compagnie Générale Électrique aux environs de Paris pour tester leur application en photochimie. C'est ainsi que l'équipe, en particulier R. Bonneau, découvrit que grâce à la très grande intensité et à la brièveté des éclairs du laser, des états superexcités du naphthalène étaient atteints par absorption de deux photons. Ces résultats, publiés en 1968 et 1969, constituent l'une des premières expériences de *photolyse éclair laser*, ouvrant des possibilités immenses d'investigation des mécanismes. Rapidement équipé d'un appareil performant, le groupe réussit, par exemple, à caractériser les isomères transoïdes tendus des cyclohexène et cycloheptène qui jusqu'alors avaient échappé à l'observation directe et faisaient partie de ce qu'on appelait les « triplets fantômes ».

La notoriété de JJD valut à l'Université Bordeaux 1 d'organiser le 5^e « International Conference of Photochemistry » en 1971. À cette époque, il fut aussi cofondateur de l'Association Européenne de Photochimie (EPA) dont il fut un président dynamique de 1976 à 1979.

Sachant que les spectres d'absorption électroniques des HAP sont sensibles aux interactions avec les solvants, JJD chargea M. Lamotte, qui venait de rejoindre le groupe, d'examiner des solutions d'alcane, en faisant croître des *monocristaux* de n-heptane à partir de solutions très diluées de HAP, à la température de l'azote liquide (technique très difficile). Les spectres obtenus se montrèrent quasi linéaires, les cristaux se comportant comme des matrices procurant au soluté des interactions rigoureusement identiques pour chaque molécule. Leur configuration fut élucidée par la suite avec A.-M. Merle (1974-1984).

Alors conscient des problèmes liés à l'environnement, JJD alerta le CNRS de l'intérêt d'entreprendre des recherches dans cette direction. Il fut ainsi nommé président d'une action thématique programmée (ATP) appelée « Chimie de l'environnement » et spécialement chargé de ce domaine en Aquitaine (1975). Il dirigea une partie des recherches de son laboratoire dans cette direction. C'est ainsi que R. Lesclaux étudia la cinétique des réactions moléculaires en phase gazeuse et devint un spécialiste reconnu en chimie atmosphérique. La fluorescence des eaux naturelles terrestres et océaniques (ainsi que les sédiments) fut étudiée par M. Ewald pour détecter les acides humiques et tenter d'expliquer leur formation. En parallèle, la connaissance de la spectroscopie des HAP a facilité leur recherche et leur dosage dans divers milieux, en particulier pour la recherche de pétrole par P. Garrigues. En 1994, ce dernier a fondé un laboratoire de *chimie analytique et toxicologie de l'environnement* associé au CNRS. De son côté, O. Donard, un géochimiste dont les travaux portaient sur la détection dans l'environnement de traces de dérivés organométalliques toxiques, est parti fonder un laboratoire à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour... C'est à Pau que JJD avait choisi d'organiser le 9^e « International Union of Pure and Applied Chemistry Symposium on Photochemistry » en 1982, après avoir été désigné comme président par le comité scientifique international.

Il sut mobiliser l'enthousiasme de ses collaborateurs pour en faire une réussite.

Une des actions marquantes entreprises par JJD comme membre CNRS d'un comité de coordination avec les physiciens fut de lancer avec R. Vetter un programme de recherches coordonnées (GRECO) sur la « *dynamique des réactions moléculaires* » (1986-1992). Il a alors accueilli dans son laboratoire G. Dorthe, M. Costes et C. Naulin qui ont développé des faisceaux supersoniques pulsés et croisés où l'on fait réagir molécules et atomes en contrôlant l'énergie des collisions, ce qui permet d'étudier des réactions chimiques se produisant à très basses températures, dans l'espace interstellaire par exemple.

En 1982, JJD fut nommé directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux (ENSCB), avec la mission de rénover l'enseignement et d'introduire la recherche dans l'établissement. Il a su mener à bien la mission qui lui avait été confiée, le cursus comprenant désormais un enseignement de physique, d'où le nouveau nom de ENSCPB (chimie et physique). En 1986, l'école comptait six équipes de recherche. Cette année là, répondant à l'appel d'Alain Devaquet, ministre de la Recherche et de l'Enseignement supérieur, JJD devint directeur de la recherche (1986-1988) au Ministère et laissa la direction de l'école à son successeur H. Gasparoux.

À son retour du Ministère, libéré de ses fonctions de directeur du laboratoire de photochimie depuis 1984, JJD s'est lancé, avec B. Veyret et A. Caristan, dans une nouvelle aventure : le *bioélectromagnétisme* (voir annexe *), profitant de la présence à l'école d'une équipe de physiciens orientés vers les interactions ondes-matière. En effet, compte tenu des enjeux économiques et des craintes suscitées dans le public par les lignes à haute tension, les antennes de téléphonie mobile et les téléphones portables, il était opportun et utile que des équipes de recherche multidisciplinaires étudient sérieusement les effets éventuels des champs sur la santé humaine. Sous sa direction, le groupe est devenu le laboratoire PIOM, « Physique des Interactions Ondes Matière », associé au CNRS (URA en 1992, UMR en 1995) dans la section « Sciences de l'ingénieur ». Le laboratoire de Bordeaux, soutenu par le Conseil régional d'Aquitaine, est un des membres fondateurs de la Société Européenne de Bioélectromagnétisme, largement ouvert sur l'extérieur.

Comme JJD analysait rapidement les situations et savait faire des propositions novatrices, constructives et fédératrices, on lui a confié de nombreux mandats, en plus de ceux déjà mentionnés. C'est ainsi qu'il fut directeur de l'Unité de Chimie de l'Université Bordeaux 1 (1970-1976), délégué scientifique régional du CNRS en Aquitaine (1980-1986), président de l'ADER Aquitaine (1978-1982), président du Comité de la XXII^e Olympiade Internationale de la Chimie à Paris (1990), vice-président du Conseil Supérieur de la Recherche et de la Technologie (1994), sans compter l'appartenance aux comités nationaux du CNRS (1967-1975 et 1979-1985) et consultatifs des Universités (1978-1983). Ses lourdes charges administratives ne l'ont pas empêché de participer à la rédaction de divers *ouvrages*, seul ou en collaboration :

- Le zinc, dans le *Nouveau traité de chimie minérale*, Paul Pascal (coord.) (Masson, 1962, vol. V, p. 30-330).
- Introduction à la thermodynamique chimique, avec S. Gromb (Dunod, 1969).
- Handbook of low temperature electronic spectra of PAH, avec M. Lamotte et L. Nakhimovsky (Elsevier, 1989).
- Les effets biologiques des rayonnements non ionisants, avec A. Duchêne (Flammarion, 2001).

JJD est devenu Commandeur des Palmes académiques en 1974. La même année, il reçut le prix Paul Pascal et la médaille Berthelot de l'Académie des sciences. En 1980, il fut élu membre correspondant de cette Académie.

JJD était un leader naturel et en même temps une personnalité très attachante. Il réunissait en lui les qualités du chercheur américain et de la douceur française. Il savait que la vie, et en particulier la recherche, est une lutte incessante, une remise en cause permanente et incitait ses collaborateurs à beaucoup travailler, à ne jamais se satisfaire d'un bon résultat, à se remettre en cause en permanence, à participer aux congrès scientifiques pour s'ouvrir à l'extérieur et à des séminaires interdisciplinaires pour élargir leurs connaissances. Il faisait venir des chercheurs prestigieux (souvent américains) pour stimuler les recherches du groupe et visitait lui-même les laboratoires pour rencontrer les spécialistes. JJD était ouvert, son bureau aussi (il ne fermait jamais à clé). Il rayonnait d'entrain et de bonne humeur. L'atmosphère du laboratoire était extraordinairement conviviale et propice à la collaboration entre les chercheurs. Il faisait en sorte que les membres de l'équipe soient heureux chaque matin de venir travailler. En leur donnant confiance en eux, il a permis à ses collaborateurs de se dépasser, en se réjouissant des succès auxquels il avait contribué. D'ailleurs, il savait déléguer, faire confiance et « passer la main » lorsqu'il voyait l'entreprise réussir. C'est pourquoi ses collaborateurs l'admiraient et l'aimaient. JJD a aussi aidé un nombre considérable de collègues et de jeunes gens en dehors de son laboratoire et de l'Université, jamais pour en tirer bénéfice mais par générosité naturelle. Il était attentif aux autres, à tous les autres, à tous ceux qu'il rencontrait, sans distinction de hiérarchie. Partout où il était, au lieu de diviser pour régner, il tentait d'établir un lien entre les hommes.

C'est de cette façon qu'il a été remarqué par le maire dès son arrivée à Gradignan, car il s'était engagé à la Maison des Jeunes et de la Culture. Par la suite, le maire l'a invité à se présenter sur sa liste aux élections municipales et il est devenu ainsi membre du conseil (1965-2001), faisant fonction d'adjoint de 1971 à 1995. En 1994, JJD a été élevé à la distinction de Commandeur de l'Ordre national du Mérite.

Il a « *aimé passionnément enseigner, chercher, découvrir* » (il a encore surveillé des expériences en février 2009)... estimant avoir eu « *beaucoup de chance de mener cette vie de recherche et de relations humaines.* » Dans ce domaine, sa femme, Monique, l'a beaucoup aidé, notamment en accueillant chaleureusement dans leur maison ses collaborateurs et de nombreux visiteurs venus de tous les horizons. L'activité de JJD était alimentée par une profonde spiritualité et par une vie de famille heureuse, au milieu de ses trois enfants et de ses sept petits enfants.

Ses collaborateurs sont profondément affectés par son départ brutal que ne laissait pas présager l'excellente santé et l'énergie phénoménale dont il a toujours fait preuve. JJD disait qu'il était fier d'être chimiste. Nous, nous sommes fiers d'avoir été ses compagnons et heureux d'avoir vécu avec lui une aventure merveilleuse.

Les collaborateurs de Jacques Jousot-Dubien à l'Université Bordeaux 1,
juin 2009

* Vous trouverez en annexe une photo de Jacques Jousot-Dubien et de ses collaborateurs prise à l'occasion de ses 80 ans, un extrait de l'article « Contribution à l'étude du photomagnétisme » de R. Lesclaux et J. Jousot-Dubien publié en 1964 dans le *Journal de Chimie Physique* et de l'article « Doit-on craindre les champs électromagnétiques en santé humaine ? » de J. Jousot-Dubien publié en 2006 dans *Environnement, Risques & Santé*, téléchargeables librement sur le site de *L'Actualité Chimique* (www.lactualitechimique.org), page liée à cet article.

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

Auteurs

- Allongue P.**, Fonctionnalisation organique de surface par électrogreffage : méthodes et applications (327-328, p. 98).
- Amatore C.**, L'électrochimie et les nanosciences (327-328, p. 86).
- Armspach D.**, voir Poorters L. (326, p. 15).
- Arnaud P.**, Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) : quelques éléments de la vie d'un grand chimiste français du XIX^e siècle (334, p. 48).
- Arurault L.**, L'électrochimie pour la décoration et la création artistique : coloration de l'aluminium en architecture et en alu-chromie (327-328, p. 45).
- Avarvari N.**, Chiralité et électroactivité : des conducteurs moléculaires à la catalyse asymétrique. Précurseurs électroactifs chiraux basés sur le motif tétrathiafulvalène-oxazoline (TTF-OX) (333, p. 18).
- Baati R.**, Le chrome en synthèse organique : de la méthodologie à la synthèse totale de produits naturels (326, p. 25).
- Backov R.**, La chimie intégrative : une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire (329, p. 1).
- Banet P.**, Le piégeage et la détection de composés halogénés gazeux : utilisation d'éponges nanoporeuses et de réactions chimiques (331, p. 30).
- Barbecot F.**, voir Gillon M. (329, p. 25).
- Barrault J.**, Des nanoparticules métalliques supportées pour la dépollution de l'air (331, p. 20).
- Barré C.**, voir Saillard J. (334, p. 11).
- Barron A.R.**, voir Rose J. (331, p. 36).
- Bataille X.**, Synthèse parallèle basée sur la réaction multicomposants de Biginelli : une approche de la chimie verte (330, p. 42)/Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation (333, p. 42)/La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge (334, p. 41).
- Bazin H.**, Les cryptates et leurs applications au domaine de la santé (330, p. 20).
- Beauvineau E.**, voir Bataille X. (330, p. 42)/voir Bataille X. (333, p. 42)/voir Bataille X. (334, p. 41).
- Bedioui F.**, L'électrochimie : le bel exemple d'une pluridisciplinarité d'actualité (327-328, p. 9).
- Beghyn T.**, Optimisation et sélection dans le processus de découverte des médicaments. Retour sur les 43^e Rencontres internationales de chimie thérapeutique (Lille, 4-6 juillet 2007) (330, p. 57).
- Bellemin-Laponnaz S.**, voir César V. (326, p. 8).
- Belmas R.**, La sécurité pyrotechnique des explosifs : caractérisation réactive (334, p. 17).
- Bergaya B.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Bernier J.-C.**, Pénurie ou enfumage ? (330, p. 5)/Faut-il jeter l'indice h aux orties ? (331, p. 3)/Des biocarburants pas si verts que ça (332, p. 3)/Invention, innovation, créativité ? (333, p. 5)/Carbone, vous avez dit carbone ? (334, p. 4)/Recherche sous pression, un modèle à suivre ? (335, p. 4).
- Bidan G.**, Electrochimie & Nanosciences et Matériaux (327-328, p. 85).
- Bigey P.**, voir Burgain A. (327-328, p. 68).
- Blondel-Mégrelis M.**, Tout est chimie... (332, p. 7)/La SCF : union de la science et de l'industrie ? (332, p. 50).
- Boissonade J.**, Des structures de Turing à la chimiomécanique (336, p. 17).
- Bonnet L.**, voir Perrier A. (332, p. 27).
- Bothorel P.**, Hommages au professeur Adolphe Pacault (336, p. 4).
- Bottero J.-Y.**, voir Rose J. (331, p. 36).
- Boulc'h F.**, Les ocres de Provence : de l'extraction à la toile (335, p. 30).
- Bourasseau E.**, La simulation moléculaire, un outil de choix pour prédire les propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures (332, p. 13).
- Bousquet M.**, voir Croteau C. (334, p. 24).
- Brinkmann M.**, L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs : une méthode simple pour préparer des matériaux organiques et hybrides, orientés et nano-structurés (326, p. 31).
- Brouzeng P.**, Une science ouverte au monde et à l'histoire : le choix exigeant d'Adolphe Pacault (336, p. 49).
- Bry A.**, voir Croteau C. (334, p. 24)/La détection d'explosifs en voie gazeuse : importance du prélèvement pour l'analyse de l'échantillon à partir de techniques de laboratoire (334, p. 28).
- Burgain A.**, Électrotransfert : concept et historique. Exemples d'application en thérapie génique (327-328, p. 68).
- Calvo F.**, Caractérisation des effets de taille finie dans les nano-objets : apport de la modélisation (333, p. 32).
- Cantau C.**, voir Banet P. (331, p. 30).
- Cartier dit Moulin C.**, Les Français face à la science : le cas de la chimie. Entretien avec la sociologue Anne-Marie Laulan (332, p. 5).
- César V.**, Les carbènes *N*-hétérocycliques : de formidables ligands pour la chimie organométallique (326, p. 8).
- Chastrette M.**, La découverte de la fuchsine (333, p. 48).
- Cheyamol N.**, voir Bataille X. (333, p. 42)/voir Bataille X. (334, p. 41).
- Clavaguera S.**, La détection d'explosifs : état de l'art et développement de capteurs fluorescents performants (330, p. 14).
- Collin J.-P.**, Caténanes et rotaxanes électroactifs : prototypes de machines moléculaires (327-328, p. 114).
- Collomb M.-N.**, voir Duboc C. (326, p. 19).
- Comet M.**, voir Pichot V. (329, p. 8).
- Cordella C.B.Y.**, Pister les fraudes dans les miels : l'apport des microscopies et de la spectrométrie de masse du carbone 13 (330, p. 7)/Quand la méduse fluo révolutionne la biologie moléculaire (335, p. 49).
- Cortalezzi M.M.**, voir Rose J. (331, p. 36).
- Costa V.**, Les techniques électrochimiques au service du patrimoine (327-328, p. 27).
- Costentin C.**, voir Robert M. (333, p. 25).
- Courthaudon L.**, voir Heninger M. (329, p. 19).
- Croteau C.**, Surveillance environnementale : méthodes d'extraction et d'analyse quantitative des composés énergétiques dans les sols (334, p. 24).
- Daniel J.-C.**, La Chimie et la Mer, ensemble au service de l'Homme. Compte rendu d'un spectateur dans une salle comble (331, p. 57).
- Daturi M.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Daugimont L.**, voir Préat V. (327-328, p. 81).
- De Guillebon B.**, Quelle recherche pour accompagner la mise en œuvre de REACH ? (327-328, p. 4).
- De Kepper P.**, voir Boissonade J. (336, p. 17).
- De Wit A.**, La chimie non linéaire : acquis et promesses (336, p. 10).
- Decottignies J.**, Le recyclage du verre : un cycle infini (335, p. 27).
- Degrigny C.**, Les techniques électrochimiques en conservation-restauration : du transfert de compétence au développement de nouveaux procédés (327-328, p. 33).
- Delbecq J.-M.**, Valorisation des co-produits issus de la fabrication de l'acier : l'expérience d'ArcelorMittal (335, p. 21).
- Delbianco N.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Delhaes P.**, Adolphe Pacault (1918-2008), un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (336, p. 3)/Du magnétisme aux solides carbonés (336, p. 26)/voir Penicaud A. (336, p. 36).
- Delmaire-Sizes F.**, voir Belmas R. (334, p. 17).
- Den Auwer C.**, Chimie de coordination des actinides : vers les frontières du tableau périodique (330, p. 34).
- Deprez-Poulain R.**, voir Beghyn T. (330, p. 57).
- Derré A.**, voir Moisan S. (336, p. 31).
- Donnet J.-B.**, voir Bothorel P. (336, p. 4).
- Duboc C.**, Détermination des propriétés électroniques de complexes du manganèse. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ et calculs théoriques : une combinaison gagnante (326, p. 19).
- Dufort M.**, voir Croteau C. (334, p. 24).
- Dulos E.**, voir Boissonade J. (336, p. 17).
- Eastes R.-E.**, Chimie et pollution chimique (326, p. 3)/Gare aux pléonasmes ! (329, p. 3)/Top models (330, p. 3)/La chimie désresponsabilisée... (331, p. 3)/La chimie responsabilisée... (333, p. 3)/Voir la chimie autrement : la notion de « chaîne épistémique » (334, p. 3)/Est-ce que lorsque je respire, je pollue ? (335, p. 3).
- Fajerweg K.**, Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) (335, p. 39).
- Falck J.R.**, voir Baati R. (326, p. 25).
- Fauvarque J.-F.**, Electrochimie & Environnement (327-328, p. 51).
- Follet-Houttemane C.**, Valorisation et cycle de vie de la matière minérale : retour sur les JIREC 2008 (335, p. 15).
- Fort E.**, voir Le Moal E. (332, p. 36).
- Forzy A.**, voir Bry A. (334, p. 28).
- Fournel B.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Fournier J.**, La diffusion des idées d'Auguste Laurent (1807-1853) (326, p. 44).

- Fousson E.**, voir Pichot V. (329, p. 8).
- Frénois C.**, voir Bry A. (334, p. 28).
- Gabelica Z.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Gaudon P.**, voir Mahtout L. (330, p. 28).
- Gauthier-Manuel B.**, Le silicium poreux : nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables (327-328, p. 104).
- Gérard C.**, Auguste Laurent (1807-1853) : précurseur de la chimie organique moderne et de la théorie atomique (326, p. 35).
- Gervason P.**, Quelle image le mouvement associatif français a-t-il de la chimie ? Retour sur l'enquête de la commission Chimie et Société (335, p. 45).
- Ghilane J.**, D'un platine métallique vers un platine négatif : suivi par microscopie à champ proche de la transformation cathodique du platine (332, p. 24).
- Gibert E.**, voir Gillon M. (329, p. 25).
- Gillon M.**, La datation des eaux souterraines : importance des échanges de carbone lors de l'infiltration des eaux vers la nappe (329, p. 25).
- Giraud S.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Glykos A.**, Adolphe Pacault : penser et communiquer la science (336, p. 54).
- Guillemoles J.-F.**, voir Slaoui A. (331, p. 41).
- Hairault L.**, voir Clavaguera S. (330, p. 14)/La caractérisation des explosifs : exemples de techniques utilisées et d'applications potentielles (334, p. 9)/voir Saillard J. (334, p. 11)/voir Croteau C. (334, p. 24)/voir Bry A. (334, p. 28).
- Hapiot P.**, La microscopie électronique à balayage : vers un véritable microscope chimique (327-328, p. 109)/voir Ghilane J. (332, p. 24).
- Heninger M.**, Détection de molécules à l'état de trace : analyse en temps réel par ionisation chimique dans un spectromètre de masse haute résolution (329, p. 19).
- Herlin-Boime N.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Herrero C.**, voir Pelin J. (331, p. 49).
- Hoarau J.**, Du diamagnétisme à la chimie théorique (336, p. 41).
- Hornebecq V.**, voir Boulc'h F. (335, p. 30).
- Inagaki M.**, voir Bothorel P. (336, p. 4).
- Jacques E.**, voir Saillard J. (334, p. 11).
- Jaffrezic-Renault N.**, L'électrochimie analytique au service de l'environnement : microcapteurs électrochimiques pour le suivi *in situ* des contaminants (327-328, p. 52).
- Jemal M.**, Sur le calcul de la variance (333, p. 38).
- Joachim S.**, Effet du cuivre sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques (334, p. 55).
- Joulin J.-P.**, voir Barrault J. (331, p. 20).
- Joussot-Dubien J.**, voir Bothorel P. (336, p. 4).
- Krausz P.**, voir Lucas R. (335, p. 5).
- Lalande J.**, voir Fajerweg K. (335, p. 39).
- Lalière E.**, voir Saillard J. (334, p. 11).
- Le Moal E.**, Films et nanostructures métalliques pour l'exaltation de la fluorescence moléculaire (332, p. 36).
- Leclercq L.**, La chimie française vers les mécanismes réactionnels (1800-1930) (329, p. 42).
- Leghié P.**, voir Marseault D. (335, p. 36).
- Lejeune M.**, voir Poorters L. (326, p. 15).
- Lemaire J.**, voir Heninger M. (329, p. 19).
- Lemarchand H.**, Les concepts thermodynamiques : le point de vue du chimiste (329, p. 36).
- Lemazurier E.**, voir De Guillebon B. (327-328, p. 4).
- Leprovost J.**, voir Heninger M. (329, p. 19).
- Lère-Porte J.-P.**, voir Clavaguera S. (330, p. 14).
- Lerendu L.-M.**, voir Croteau C. (334, p. 24).
- Levard C.**, voir Rose J. (331, p. 36).
- Lévêque-Fort S.**, voir Le Moal E. (332, p. 36).
- Lévy N.**, La mélamine : structure, toxicité et fraude (330, p. 54).
- Louis B.**, voir Vieira R. (329, p. 14).
- Lucas R.**, Et si tout était aussi simple qu'un « click ». La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne terminal catalysée par le cuivre(I) (335, p. 5).
- Lutin F.**, L'électrodialyse et ses nombreuses applications (327-328, p. 59).
- Mahtout L.**, Étude et caractérisation du minerai plomb/zinc : essais d'enrichissement par flottation (330, p. 28).
- Marlin C.**, voir Gillon M. (329, p. 25).
- Marseault D.**, Synthèse et caractérisation d'un luminophore : un TP de chimie du solide (335, p. 36).
- Mas V.**, voir Bataille X. (333, p. 42)/voir Bataille X. (334, p. 41).
- Masion A.**, voir Rose J. (331, p. 36).
- Matt D.**, voir Poorters L. (326, p. 15).
- Mattera F.**, Le stockage de l'énergie des systèmes photovoltaïques (327-328, p. 56).
- Merabet D.**, voir Mahtout L. (330, p. 28).
- Messal R.**, Le bisphénol A : une molécule au banc des accusés (330, p. 50).
- Mestdagh H.**, voir Heninger M. (329, p. 19).
- Mioskowski C.**, voir Baati R. (326, p. 25).
- Moisan S.**, Les fibres nanocomposites de nanotubes de carbone (336, p. 31).
- Moisy P.**, voir Den Auwer C. (330, p. 34).
- Mombelli E.**, The computational prediction of toxicological effects in regulatory contexts: current use and future potential of (Q)SAR tools (335, p. 52).
- Montserrat B.**, voir Saillard J. (334, p. 11).
- Montméat P.**, voir Clavaguera S. (330, p. 14).
- Morin A.**, voir Joachim S. (334, p. 55).
- Moussa I.**, voir Cordella C.B.Y. (330, p. 7).
- Nardello-Rataj V.**, voir Shen J. (331, p. 8).
- Nicolis G.**, voir De Wit A. (336, p. 10).
- Nony S.**, voir Bry A. (334, p. 28).
- Oberlin A.**, voir Bothorel P. (336, p. 4).
- Parret F.**, voir Clavaguera S. (330, p. 14).
- Pelin J.**, L'industrie chimique en France : rétrospective et perspectives 2009 (331, p. 49).
- Penicaud A.**, Les phases moléculaires du carbone : des fullerènes au plan de graphène (336, p. 36).
- Perrier A.**, La théorie de l'état de transition : un outil de dynamique réactionnelle appliqué à des réactions gaz-surface (332, p. 27).
- Pham-Huu C.**, voir Vieira R. (329, p. 14).
- Pichot V.**, Les nanodiamants élaborés par détonation : leur synthèse et leur utilisation en pyrotechnie (329, p. 8).
- Pin N.**, voir Croteau C. (334, p. 24).
- Pinson J.**, voir Allongue P. (327-328, p. 98).
- Poinssot C.**, Le recyclage des actinides présents dans les combustibles nucléaires usés, une contribution significative pour un nucléaire de 4^e génération durable (333, p. 12).
- Poorters L.**, TRANSDIP : un *trans*-chélateur authentique. Utilisation d'une cavité moléculaire pour confectionner une nouvelle classe de diphosphines (326, p. 15).
- Poulin P.**, voir Moisan S. (336, p. 31).
- Préat V.**, Ionophorèse et électroporation : administration cutanée de médicaments et d'ADN (327-328, p. 81).
- Priem T.**, La pile à combustible en questions (327-328, p. 63).
- Prigogine I.**, Irréversibilité et mécanique quantique (336, p. 10).
- Prost J.**, Les cristaux liquides et la dynamique cellulaire (336, p. 22).
- Queneau Y.**, Le saccharose et l'isomaltulose : deux exemples de sucres pour la synthèse de dérivés fonctionnels ou de synthons pour la chimie fine (334, p. 36).
- Rahmouni K.**, Lutter contre la corrosion : protection par des composés triazoles de bronzes modernes et anciens recouverts de patine (327-328, p. 38).
- Rayez J.-C.**, La division de Chimie Physique récompense de jeunes chercheurs (332, p. 12)/voir Perrier A. (332, p. 27)/voir Hoarau J. (336, p. 41).
- Remenyi C.**, De la recherche fondamentale aux applications de la science ? Interview du professeur Marja Makarow, directeur général de l'European Science Foundation (333, p. 8).
- Richetti P.**, voir Bothorel P. (336, p. 4).
- Rigny P.**, Relations universités-entreprises : une schizophrénie (327-328, p. 1)/Image de la science et culture scientifique (329, p. 2)/Création de l'Institut de Chimie du CNRS. Entretien avec sa directrice, Gilberte Chambaud (329, p. 4)/La journée « Chimie et Art, le génie au service de l'Homme », dans la série « Chimie et... » de la Maison de la Chimie (329, p. 6)/L'évaluation des chercheurs et des laboratoires : le piège (330, p. 2)/La chimie, une ambition pour la France et l'Europe. Et si la morosité n'était pas une fatalité ? (331, p. 2)/Le chimiste, la science et le terrain (332, p. 2)/La Société Chimique de France s'installe à la Maison de la Chimie (333, p. 2)/Une nouvelle rubrique : la maîtrise du risque chimique (333, p. 54)/Pourquoi faire de la recherche scientifique sur le risque ? (333, p. 55)/L'Actualité Chimique dans la tourmente de l'édition électronique (334, p. 2)/Vers la fin des pollutions chimiques... vraiment ? (335, p. 2)/Le mandarin éclairé et la prime administrative (336, p. 2).
- Ringeissen S.**, voir Mombelli E. (335, p. 52).

Rivron C., voir Banet P. (331, p. 30).
Robbiola L., voir Costa V. (327-328, p. 27).
Robert M., L'électrochimie moléculaire pour sonder les secrets de la réactivité redox (333, p. 25).
Rolland Y., voir Beghyn T. (330, p. 57).
Rose J., Les membranes céramiques formées à partir de nanoparticules : une technologie au service de l'environnement (331, p. 36).
Roth E., Faut-il abandonner les poids atomiques standards ? La question se pose à cause de l'étendue des compositions isotopiques des éléments (329, p. 30).
Roualdès S., Les nanomatériaux pour l'environnement et l'énergie (331, p. 19).
Roux D., Interaction industrielle et transfert de technologie au CRPP (336, p. 46).
Ruiz J.-C., voir Barrault J. (331, p. 20).
Saillard J., Caractérisation des matériaux explosifs par analyse thermique (334, p. 11).
Salmon J.-B., La rhéologie de fluides complexes : approche locale par diffusion dynamique de la lumière (332, p. 19).
Sauvage J.-P., voir Collin J.-P. (327-328, p. 114).
Scherman D., voir Burgain A. (327-328, p. 68).
Schorsch G., « Spécialités Chimiques » : le modèle qui se dégonfle (327-328, p. 8)/Chimie et automobile (330, p. 31)/voir Remenyi C. (333, p. 8)/De la sécurité des substances chimiques à la chimie au service d'un « développement durable vrai » ? Helsinki Chemicals Forum, 28-29 mai 2009 (335, p. 10).
Shen J., Antitranspirants et déodorants : de la chimie sous les bras (331, p. 8).
Sillion B., voir De Guillebon B. (327-328, p. 4).
Simon P., Stockage électrochimique de l'énergie : l'apport des nanomatériaux (327-328, p. 87).
Simonet J., voir Ghilane J. (332, p. 24).
Simoni E., voir Den Auwer C. (330, p. 34).
Slaoui A., Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque, mythe ou réalité ? (331, p. 41).
Spitzer D., voir Pichot V. (329, p. 8).
Takenouti H., voir Rahmouni K. (327-328, p. 38).
Tarascon J.-M., voir Simon P. (327-328, p. 87).
Tatibouët J.-M., voir Barrault J. (331, p. 20).
Teissié J., Destabilisations électriques des membranes biologiques : aspects théoriques, développements expérimentaux et perspectives pratiques (327-328, p. 75).
Thévet F., La chimie physique, une science charnière. Son intérêt dans l'étude des sciences pharmaceutiques et biologiques (332, p. 45).
This H., Pourquoi des « précisions culinaires » ? (326, p. 5)/La couleur des bouillons (331, p. 5)/Goût, saveur, odeur, arôme ? (332, p. 9)/Histoire de soufflés (334, p. 6).
Thollon S., voir Barrault J. (331, p. 20).
Thrower P.A., voir Bothorel P. (336, p. 4).

Thybaud E., voir Joachim S. (334, p. 55).
Tissot S., REACH : les éléments fondamentaux du dispositif (333, p. 58).
Tkatchenko I., La Société des Chimistes Allemands fête ses soixante ans (333, p. 7).
Tran-Thi T.-H., voir Banet P. (331, p. 30).
Trémillon B., L'évolution de l'électrochimie : de la pile de Volta aux nanotechnologies (327-328, p. 10).
Urvois J., voir Saillard J. (334, p. 11).
Valange S., voir Barrault J. (331, p. 20).
Vandermeulen G., voir Préat V. (327-328, p. 81).
Véron C., voir Clavaguera S. (330, p. 14).
Vieira R., Les nanofibres de carbone : un support de catalyseur polyvalent (329, p. 14).
Vigneron M., voir Bataille X. (333, p. 42)/voir Bataille X. (334, p. 41).
Warin D., voir Poinssot C. (333, p. 12).
Wascotte V., voir Préat V. (327-328, p. 81).
Wiesner M.R., voir Rose J. (331, p. 36).
Willand N., voir Beghyn T. (330, p. 57).
Zerrouki R., voir Lucas R. (335, p. 5).
Zhu S., voir Fajerwerg K. (335, p. 39).

Articles

Adolphe Pacault (1918-2008) : un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France

Adolphe Pacault (1918-2008), un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France, par P. Delhaes (336, p. 3).
 Hommages au professeur Adolphe Pacault, par P. Bothorel, P. Richetti, J. Joussot-Dubien, J.-B. Donnet, A. Oberlin, M. Inagaki et P.A. Thrower (336, p. 4).
 Irréversibilité et mécanique quantique, par I. Prigogine (336, p. 10).
 La chimie non linéaire : acquis et promesses, par A. De Wit et G. Nicolis (336, p. 10).
 Des structures de Turing à la chimiomécanique, par J. Boissonade, E. Dulos et P. De Kepper (336, p. 17).
 Les cristaux liquides et la dynamique cellulaire, par J. Prost (336, p. 22).
 Du magnétisme aux solides carbonés, par P. Delhaes (336, p. 26).
 Les fibres nanocomposites de nanotubes de carbone, par S. Moisan, P. Poulin et A. Derré (336, p. 31).
 Les phases moléculaires du carbone : des fullerènes au plan de graphène, par A. Penicaud et P. Delhaes (336, p. 36).
 Du diamagnétisme à la chimie théorique, par J. Hoarau et J.-C. Rayez (336, p. 41).
 Interaction industrielle et transfert de technologie au CRPP, par D. Roux (336, p. 46).
 Une science ouverte au monde et à l'histoire : le choix exigeant d'Adolphe Pacault, par P. Brouzeng (336, p. 49).
 Adolphe Pacault : penser et communiquer la science, par A. Glykos (336, p. 54).

À propos de

Quelle recherche pour accompagner la mise en œuvre de REACH ?, par B. de

Guillebon, E. Lemazurier et B. Sillion (327-328, p. 4).
 Création de l'Institut de Chimie du CNRS. Entretien avec sa directrice, Gilberte Chambaud, par P. Rigny (329, p. 4).
 La journée « Chimie et Art, le génie au service de l'Homme », dans la série « Chimie et... » de la Maison de la Chimie, par P. Rigny (329, p. 6).
 Le nitrate d'ammonium : un explosif « sûr ». Communiqué de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (330, p. 4).
 Pénurie ou enfumage ?, par J.-C. Bernier (330, p. 5).
 Les Français face à la science : le cas de la chimie. Entretien avec la sociologue Anne-Marie Laulan, par C. Cartier dit Moulin (332, p. 5).
 Tout est chimie..., par M. Blondel-Mégrelis (332, p. 7).
 La Société des Chimistes Allemands fête ses soixante ans, par I. Tkatchenko (333, p. 7).
 De la recherche fondamentale aux applications de la science ? Interview du professeur Marja Makarow, directeur général de l'European Science Foundation, par C. Remenyi et G. Schorsch (333, p. 8).

Chimie des aliments et du goût

Pourquoi des « précisions culinaires » ?, par H. This (326, p. 5).
 Pister les fraudes dans les miels : l'apport des microscopies et de la spectrométrie de masse du carbone 13, par C.B.Y. Cordella et I. Moussa (330, p. 7).
 La couleur des bouillons, par H. This (331, p. 5).
 Goût, saveur, odeur, arôme ?, par H. This (332, p. 9).
 Histoire de soufflés, par H. This (334, p. 6).

Chroniques

Communication de la chimie

Chimie et pollution chimique, par R.-E. Eastes (326, p. 3).
 Gare aux pléonasmes !, par R.-E. Eastes (329, p. 3).
 Top models, par R.-E. Eastes (330, p. 3).
 La chimie désresponsabilisée..., par R.-E. Eastes (331, p. 3).
 La chimie responsabilisée..., par R.-E. Eastes (333, p. 3).
 Voir la chimie autrement : la notion de « chaîne épistémique », par R.-E. Eastes (334, p. 3).
 Est-ce que lorsque je respire, je pollue ?, par R.-E. Eastes (335, p. 3).

Polémiques

Faut-il jeter l'indice h aux orties ?, par J.-C. Bernier (331, p. 3).
 Des biocarburants pas si verts que ça, par J.-C. Bernier (332, p. 3).
 Invention, innovation, créativité ?, par J.-C. Bernier (333, p. 5).
 Carbone, vous avez dit carbone ?, par J.-C. Bernier (334, p. 4).
 Recherche sous pression, un modèle à suivre ?, par J.-C. Bernier (335, p. 4).

Comment ça marche ?

Antitranspirants et déodorants : de la

chimie sous les bras, par J. Shen et V. Nardello-Rataj (331, p. 8).

Éditorial

La Société Chimique de France et L'Actualité Chimique vous souhaitent une bonne année 2009 !, par le Bureau de la SCF (326, p. 2).

Relations universités-entreprises : une schizophrénie, par P. Rigny (327-328, p. 1).

Image de la science et culture scientifique, par P. Rigny (329, p. 2).

L'évaluation des chercheurs et des laboratoires : le piège, par P. Rigny (330, p. 2).

La chimie, une ambition pour la France et l'Europe. Et si la morosité n'était pas une fatalité ?, par P. Rigny (331, p. 2).

Le chimiste, la science et le terrain, par P. Rigny (332, p. 2).

La Société Chimique de France s'installe à la Maison de la Chimie, par P. Rigny (333, p. 2).

L'Actualité Chimique dans la tourmente de l'édition électronique, par P. Rigny (334, p. 2).

Vers la fin des pollutions chimiques... vraiment ?, par P. Rigny (335, p. 2).

Le mandarin éclairé et la prime administrative, par P. Rigny (336, p. 2).

Électrochimie & Art, Environnement, Thérapeutique et Santé, Nanosciences et Matériaux

L'électrochimie : le bel exemple d'une pluridisciplinarité d'actualité, par F. Bedioui (327-328, p. 9).

L'évolution de l'électrochimie : de la pile de Volta aux nanotechnologies, par B. Trémillon (327-328, p. 10).

Les techniques électrochimiques au service du patrimoine, par V. Costa et L. Robbiola (327-328, p. 27).

Les techniques électrochimiques en conservation-restauration : du transfert de compétence au développement de nouveaux procédés, par C. Degrygn (327-328, p. 33).

Lutter contre la corrosion : protection par des composés triazoles de bronzes modernes et anciens recouverts de patine, par K. Rahmouni et H. Takenouti (327-328, p. 38).

L'électrochimie pour la décoration et la création artistique : coloration de l'aluminium en architecture et en aluchromie, par L. Arurault (327-328, p. 45).

Électrochimie & Environnement, par J.-F. Fauvarque (327-328, p. 51).

L'électrochimie analytique au service de l'environnement : microcapteurs électrochimiques pour le suivi *in situ* des contaminants, par N. Jaffrezic-Renault (327-328, p. 52).

Le stockage de l'énergie des systèmes photovoltaïques, par F. Mattera (327-328, p. 56).

L'électrodialyse et ses nombreuses applications, par F. Lutin (327-328, p. 59).

La pile à combustible en questions, par T. Priem (327-328, p. 63).

Électrotransfert : concept et historique. Exemples d'application en thérapie

génique, par A. Burgain, D. Scherman et P. Bigey (327-328, p. 68).

Déstabilisations électriques des membranes biologiques : aspects théoriques, développements expérimentaux et perspectives pratiques, par J. Teissié (327-328, p. 75).

Ionophorèse et électroporation : administration cutanée de médicaments et d'ADN, par V. Préat, G. Vandermeulen, L. Daugimont et V. Wascotte (327-328, p. 81).

Électrochimie & Nanosciences et Matériaux, par G. Bidan (327-328, p. 85).

L'électrochimie et les nanosciences, par C. Amatore (327-328, p. 86).

Stockage électrochimique de l'énergie : l'apport des nanomatériaux, par P. Simon et J.-M. Tarascon (327-328, p. 87).

Fonctionnalisation organique de surface par électrogreffage : méthodes et applications, par P. Allongue et J. Pinson (327-328, p. 98).

Le silicium poreux : nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables, par B. Gauthier-Manuel (327-328, p. 104).

La microscopie électronique à balayage : vers un véritable microscope chimique, par P. Hapiot (327-328, p. 109).

Caténanes et rotaxanes électroactifs : prototypes de machines moléculaires, par J.-P. Collin et J.-P. Sauvage (327-328, p. 114).

Enseignement et formation

Chimie de coordination des actinides : vers les frontières du tableau périodique, par C. Den Auwer, P. Moisy et E. Simoni (330, p. 34).

La chimie physique, une science charnière. Son intérêt dans l'étude des sciences pharmaceutiques et biologiques, par F. Thévet (332, p. 45).

Sur le calcul de la variance, par M. Jemal (333, p. 38).

JIREC 2008 : valorisation et cycle de vie de la matière minérale

Valorisation et cycle de vie de la matière minérale : retour sur les JIREC 2008, par C. Follet-Houttemane (335, p. 15).

Valorisation des co-produits issus de la fabrication de l'acier : l'expérience d'ArcelorMittal, par J.-M. Delbecq (335, p. 21).

Le recyclage du verre : un cycle infini, par J. Decottignies (335, p. 27).

Les ocres de Provence : de l'extraction à la toile, par F. Boulc'h et V. Hornebecq (335, p. 30).

Synthèse et caractérisation d'un lumino-phore : un TP de chimie du solide, par D. Marseault et P. Leghié (335, p. 36).

Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE), par K. Fajerwerg, J. Lalande et S. Zhu (335, p. 39).

Les travaux pratiques

Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, par X. Bataille, E. Beauvineau, N. Cheymol, V. Mas et M. Vigneron (333, p. 42).

La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, par X. Bataille, E. Beauvineau, N. Cheymol, V. Mas et M. Vigneron (334, p. 41).

Prix CNRS-division Enseignement-Formation 2008

Synthèse parallèle basée sur la réaction multicomposants de Biginelli : une approche de la chimie verte, par X. Bataille et E. Beauvineau (330, p. 42).

Prix 2007 de la division Enseignement-Formation de la SCF

Les concepts thermodynamiques : le point de vue du chimiste, par H. Lemarchand (329, p. 36).

Histoire de la chimie

Auguste Laurent (1807-1853) : précurseur de la chimie organique moderne et de la théorie atomique, par C. Gérard (326, p. 35).

La diffusion des idées d'Auguste Laurent (1807-1853), par J. Fournier (326, p. 44).

La chimie française vers les mécanismes réactionnels (1800-1930), par L. Leclercq (329, p. 42).

La SCF : union de la science et de l'industrie ?, par M. Blondel-Mégrelis (332, p. 50).

La découverte de la fuchsine, par M. Chastrette (333, p. 48).

Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) : quelques éléments de la vie d'un grand chimiste français du XIX^e siècle, par P. Arnaud (334, p. 48).

Hommage

Étienne Roth (1922-2009) (331, p. 63).

Jacques Joussot-Dubien (1928-2009). De la photochimie à la chimie de l'environnement et au bioélectromagnétisme : l'épopée d'un chercheur infatigable (336, p. 62).

Industrie

« Spécialités Chimiques » : le modèle qui se dégonfle, par G. Schorsch (327-328, p. 8).

Chimie et automobile, par G. Schorsch (330, p. 31).

L'industrie chimique en France : rétrospective et perspectives 2009, par J. Pelin et C. Herrero (331, p. 49).

De la sécurité des substances chimiques à la chimie au service d'un « développement durable vrai » ? Helsinki Chemicals Forum, 28-29 mai 2009, par G. Schorsch (335, p. 10).

La caractérisation des explosifs

La caractérisation des explosifs : exemples de techniques utilisées et d'applications potentielles, par L. Hairault (334, p. 9).

Caractérisation des matériaux explosifs par analyse thermique, par J. Saillard, E. Jacques, J. Urvois, C. Barré, E. Lalière, B. Monserrat et L. Hairault (334, p. 11).

La sécurité pyrotechnique des explosifs : caractérisation réactive, par R. Belmas et F. Delmaire-Sizes (334, p. 17).

Surveillance environnementale : méthodes d'extraction et d'analyse quantitative des

composés énergétiques dans les sols, par C. Croteau, M. Bousquet, M. Dufort, A. Bry, L. Hairault, L.-M. Lerendu et N. Pin (334, p. 24).

La détection d'explosifs en voie gazeuse : importance du prélèvement pour l'analyse de l'échantillon à partir de techniques de laboratoire, par A. Bry, C. Frénois, S. Nony et A. Forzy et L. Hairault (334, p. 28).

La chimie au quotidien

Quelle image le mouvement associatif français a-t-il de la chimie ? Retour sur l'enquête de la commission Chimie et Société, par P. Gervason (335, p. 45).

Tribune des sciences et techniques

Quand la méduse fluo révolutionne la biologie moléculaire, par C.B.Y. Cordella (335, p. 49).

Le dossier

La chimie intégrative : une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire, par R. Backov (329, p. 1).

Les thèses primées de la division de Chimie Physique

La division de Chimie Physique récompense de jeunes chercheurs, par J.-C. Rayez (332, p. 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*) (332, p. 13).

La rhéologie de fluides complexes : approche locale par diffusion dynamique de la lumière, par J.-B. Salmon (*prix de thèse 2004*) (332, p. 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 (332, p. 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 (332, p. 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 (332, p. 36).

Maîtrise du risque chimique

Une nouvelle rubrique : la maîtrise du risque chimique, par P. Rigny (333, p. 54). Pourquoi faire de la recherche scientifique sur le risque ?, par P. Rigny (333, p. 55).

REACH : les éléments fondamentaux du dispositif, par S. Tissot (333, p. 58).

Effet du cuivre sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques, par S. Joachim, A. Morin et E. Thybaud (334, p. 55).

Les fiches toxicologiques et environnementales de l'INERIS (334, p. 57).

Méthodes classiques de caractérisation des dangers environnementaux des substances chimiques (334, p. 58).

The computational prediction of toxicological effects in regulatory contexts: current use

and future potential of (Q)SAR tools, par E. Mombelli et S. Ringeissen (335, p. 52).

Les méthodes classiques d'évaluation des dangers toxicologiques d'une substance chimique (335, p. 54).

Manifestation

Optimisation et sélection dans le processus de découverte des médicaments. Retour sur les 43^e Rencontres internationales de chimie thérapeutique (Lille, 4-6 juillet 2007), par T. Beghyn, N. Willand, R. Deprez-Poulain et Y. Rolland (330, p. 57).

La Chimie et la Mer, ensemble au service de l'Homme. Compte rendu d'un spectateur dans une salle comble, par J.-C. Daniel (331, p. 57).

Nanomatériaux pour l'environnement et l'énergie

Les nanomatériaux pour l'environnement et l'énergie, par S. Roualdès (331, p. 19).

Des nanoparticules métalliques supportées pour la dépollution de l'air, par J. Barrault, S. Valange, J.-M. Tatibouët, S. Thollon, N. Herlin-Boime, S. Giraud, J.-C. Ruiz, B. Fournel, B. Bergaya, J.-P. Joulin, N. Delbianco, Z. Gabelica et M. Daturi (331, p. 20).

Le piégeage et la détection de composés halogénés gazeux : utilisation d'éponges nanoporeuses et de réactions chimiques, par P. Banet, C. Cantau, C. Rivron et T.-H. Tran-Thi (331, p. 30).

Les membranes céramiques formées à partir de nanoparticules : une technologie au service de l'environnement, par J. Rose, J.Y. Bottero, C. Levard, A. Masion, M.M. Cortalezzi, A.R. Barron et M.R. Wiesner (331, p. 36).

Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque, mythe ou réalité ?, par A. Slaoui et J.-F. Guillemoles (331, p. 41).

Recherche et développement

Les carbènes N-hétérocycliques : de formidables ligands pour la chimie organométallique, par V. César et S. Bellemin-Laponnaz (326, p. 8).

TRANSDIP : un *trans*-chélateur authentique. Utilisation d'une cavité moléculaire pour confectionner une nouvelle classe de diphosphines, par L. Poorters, M. Lejeune, D. Armspach et D. Matt (326, p. 15).

Les nanodiamants élaborés par détonation : leur synthèse et leur utilisation en pyrotechnie, par V. Pichot, M. Comet, E. Fousson et D. Spitzer (329, p. 8).

Les nanofibres de carbone : un support de catalyseur polyvalent, par R. Vieira, B. Louis et C. Pham-Huu (329, p. 14).

Détection de molécules à l'état de trace : analyse en temps réel par ionisation chimique dans un spectromètre de masse haute résolution, par M. Heninger, J. Leprovost, L. Courthaudon, H. Mestdagh et J. Lemaire (329, p. 19).

La datation des eaux souterraines : importance des échanges de carbone lors de l'infiltration des eaux vers la nappe, par M. Gillon, F. Barbecot, C. Marlin et E. Gibert (329, p. 25).

Faut-il abandonner les poids atomiques standards ? La question se pose à cause de l'étendue des compositions isotopiques des éléments, par E. Roth (329, p. 30).

La détection d'explosifs : état de l'art et développement de capteurs fluorescents performants, par S. Clavaguera, F. Parret, C. Véron, P. Montméat, J.-P. Lère-Porte et L. Hairault (330, p. 14).

Les cryptates et leurs applications au domaine de la santé, par H. Bazin (330, p. 20).

Étude et caractérisation du minerai plomb/zinc : essais d'enrichissement par flottation, par L. Mahtout, D. Merabet et P. Gaudon (330, p. 28).

Le recyclage des actinides présents dans les combustibles nucléaires usés, une contribution significative pour un nucléaire de 4^e génération durable, par C. Poinsot et D. Warin (333, p. 12).

Chiralité et électroactivité : des conducteurs moléculaires à la catalyse asymétrique. Précurseurs électroactifs chiraux basés sur le motif tétrathiafulvalène-oxazoline (TTF-OX), par N. Avarvari (*prix de la division de Chimie de coordination 2007*) (333, p. 18).

L'électrochimie moléculaire pour sonder les secrets de la réactivité redox, par M. Robert (*prix jeune chercheur de la division de Chimie physique 2006*) et C. Costentin (333, p. 25).

Caractérisation des effets de taille finie dans les nano-objets : apport de la modélisation, par F. Calvo (*prix jeune chercheur de la division de Chimie physique 2008*) (333, p. 32).

Le saccharose et l'isomaltulose : deux exemples de sucres pour la synthèse de dérivés fonctionnels ou de synthons pour la chimie fine, par Y. Queneau (334, p. 36). Et si tout était aussi simple qu'un « click ».

La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcène terminal catalysée par le cuivre(I), par R. Lucas, R. Zerrouki et P. Krausz (335, p. 5).

Jeunes chercheurs lauréats de médailles du CNRS 2007

Détermination des propriétés électroniques de complexes du manganèse. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ et calculs théoriques : une combinaison gagnante, par C. Duboc et M.-N. Collomb (326, p. 19).

Le chrome en synthèse organique : de la méthodologie à la synthèse totale de produits naturels, par R. Baati, J.R. Falck et C. Mioskowski (326, p. 25).

L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs : une méthode simple pour préparer des matériaux organiques et hybrides, orientés et nanostructurés, par M. Brinkmann (326, p. 31).

Sécurité et environnement

Le bisphénol A : une molécule au banc des accusés, par R. Messal (330, p. 50).

La mélamine : structure, toxicité et fraude, par N. Lévy (330, p. 54).

Abonnement 2010 (numéros spéciaux inclus)

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

| | Abonnement papier + électronique* | | Abonnement électronique seul* |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | France | Étranger | France / Étranger |
| Particuliers | <input type="checkbox"/> 95 € | <input type="checkbox"/> 100 € | <input type="checkbox"/> 55 € |
| Lycées | <input type="checkbox"/> 110 € | <input type="checkbox"/> 130 € | <input type="checkbox"/> 70 € |
| Institutions | <input type="checkbox"/> 195 € | <input type="checkbox"/> 205 € | <input type="checkbox"/> 155 € |

* Courriel obligatoire

Complétez votre collection

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

Les numéros spéciaux

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

- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (décembre 2009) : 24 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (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 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) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
- Chimie et environnement (2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
- Les isotopes stables (2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
- Les matériaux (2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
- La femtochimie (2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2007 ; 20 € à partir de 2007
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéros souhaités :

5 % de réduction + frais de port offerts à nos lecteurs.
Bon de commande préférentiel à télécharger sur
www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Bul-EDPScience-09.pdf

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et la mer (sept. 2009) : ~~24 €~~ 22,80 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : ~~59 €~~ 56,05 €



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
- par virement bancaire ou postal
- souhaite recevoir une facture acquittée

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.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - <http://www.lactualitechimique.org>



Protection  des cultures

La science pour une vie meilleure

Lucia Rosano voudrait que le monde soit plus accueillant, pour tous. En tant que biologiste chez Bayer, Lucia sait que c'est justement ce en quoi consiste son travail. Rechercher des solutions et ne jamais abandonner.

C'est la Passion qui nous unit tous chez Bayer. Nous appelons ça "l'esprit Bayer". Si vous ressentez également cet esprit, alors il est grand temps que nous parlions ensemble d'une carrière chez nous.

www.myBayerjob.com