

la lettre
de l'Académie
des sciences n°23
printemps-été 2008

la lettre
de l'Académie
des sciences n°23

Publication de l'Académie
des sciences

23, quai de Conti 75006 PARIS
Tél. : 01 44 41 43 68
Fax : 01 44 41 43 84
http : www.academie-sciences.fr

Directeur de publication
Jean-François Bach

Directoire
Jean-François Bach
Jean Dercourt

Rédacteur en chef
Paul Caro

Secrétariat général
de la rédaction
Marie-Christine Brissot

Conception & réalisation
graphique
Nicolas Guilbert

Photographies & illustrations
couv., p.5, p.6, p.7 : Gérard Férey
p. 2, 10, 25, 37 Nicolas Guilbert
p. 1, 13, 14, 16, 21, 23, 31, 32, 33, DR

Comité de rédaction
Jean-François Bach, Édouard Brézin,
Pierre Buser, Paul Caro, Pascale Cossart, Anne
Fagot-Largeault, Jules Hoffmann, Gérard Huet,
Jean-Pierre Kahane,
Nicole Le Douarin, Jacques Livage,
Dominique Meyer, Philippe Taquet

Photogravure & impression
Edipro/PrintreferenceTM
01 41 40 49 00
n° de C.P. : 0108 B 06337

Le MIL-101, un téréphtalate de chrome
mésoporeux dont le diamètre de cage
est de 3,4 nm.

Dossier

Le nano-monde de la Chimie



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

SOMMAIRE
La lettre de l'Académie des sciences n° 23

ÉDITORIAL

Faire aimer les sciences

Pierre Léna

page 1

DOSSIER coordonné par Gérard Férey

Le nano-monde de la chimie

Les solides nanoporeux,
des matériaux multifonctionnels

Gérard Férey

page 2

Matériaux hybrides multifonctionnels : du champ d'investigation pluridisciplinaire aux applications

Clément Sanchez

page 10

Nanoparticules et chimie organométallique :
synthèse, organisation et applications

Bruno Chaudret

page 20

Comment les chimistes jouent avec le nano-minéral,
le nano-organique, le nano-vivant et même le nano-vide

Interview de Jacques Livage avec Paul Caro

page 24

QUESTION D'ACTUALITÉ

Mathématiques financières et industrie bancaire.
Le point actuel ; quelques perspectives

Jean-Pierre Kahane, Stéphane Jaffard, Denis Talay,

Marc Yor

page 28

LA VIE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Les onze Membres élus en décembre 2007 ont été
solennellement reçus sous la coupole de l'Institut de
France le 17 juin 2008

page 31

Un livret sur l'environnement

page 32

Jumelages Parlementaires / Membres de l'Académie
des sciences / Chercheurs

page 33

Congrès de la SM2A à Rabat du 6 au 8 février 2008

page 34

Rapport RST n° 28 « Hormones, santé publique et
environnement »

page 36

Faire aimer
les sciences

Par Pierre Léna

Membre de l'Académie
des sciences, professeur
émérite à l'université
Denis Diderot, délégué
à l'éducation et à la
formation scientifiques

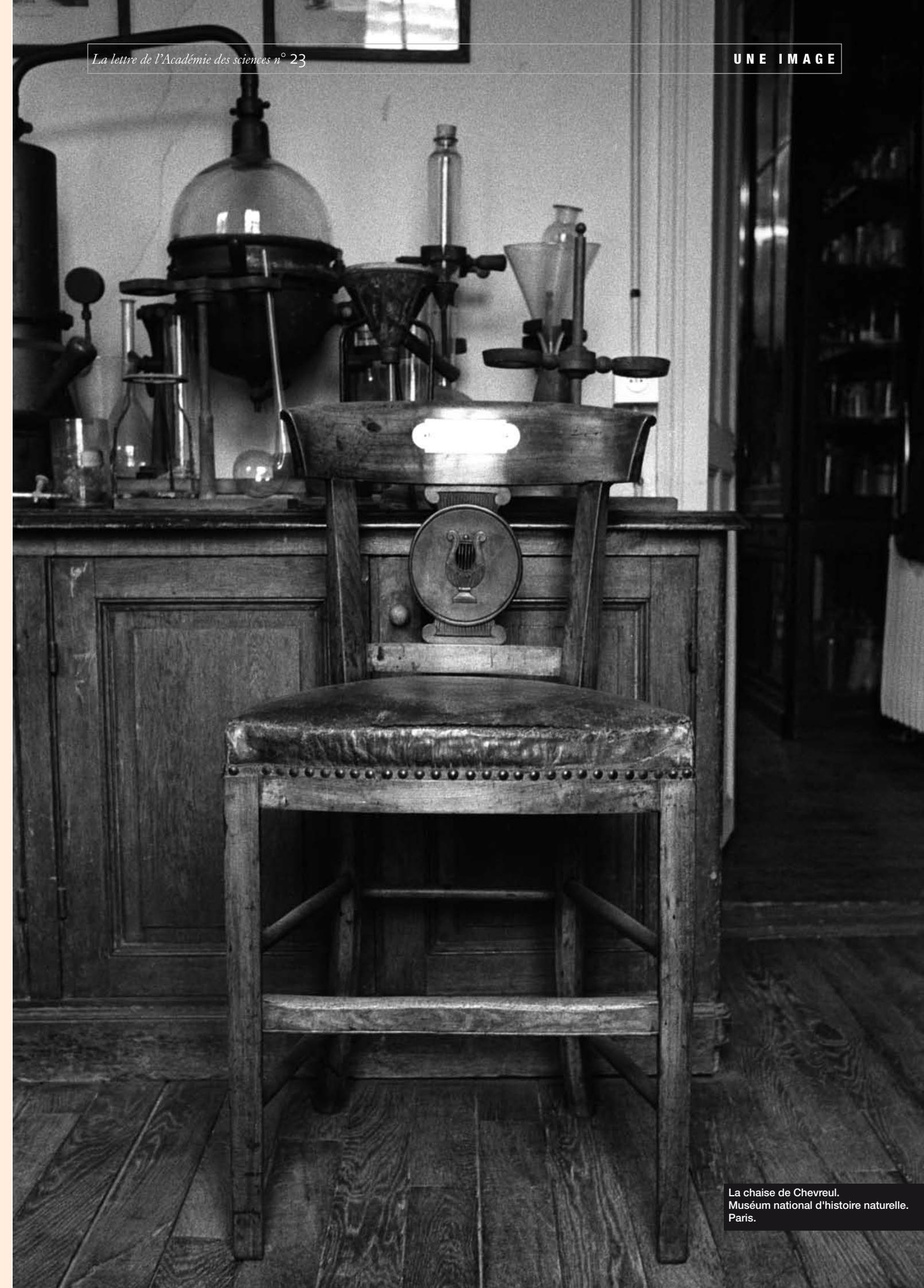
En ce début de siècle, il n'est pas un pays développé ou émergent qui ne s'interroge sur la qualité, les modalités, le rôle d'un enseignement de science et de technologie, comme en témoignent la multitude de rapports sur le sujet, souvent réalisés au plus haut niveau des États¹. Le contexte est le plus souvent économique – comment s'en étonner ? –, et met bien peu en valeur la science en tant qu'une des plus belles provinces de la culture, honneur de l'esprit humain². Néanmoins, l'idée d'une science pour tous, indispensable à chacun pour vivre et décider librement dans un monde complexe, fait partout son chemin, au point d'avoir été retenue par le législateur qui prescrit en France (2005) *une culture humaniste et scientifique pour le libre exercice de la citoyenneté*³.

L'actualité de ces questions s'est imposée à l'Académie des sciences qui, après avoir collaboré à l'élaboration du socle commun de la scolarité obligatoire⁴ et donné son avis sur l'enseignement élémentaire du calcul⁵, s'est trouvée récemment confrontée aux questions de la formation des professeurs⁶, de l'enseignement scientifique à l'école primaire⁷, au collège⁸ puis au lycée⁹ et au début des études universitaires¹⁰, de l'avenir des jeunes chercheurs¹¹. L'Académie, engagée de longue date sur ces sujets, forte d'une douzaine d'années d'expérience dans son action *La main à la pâte*¹² comme de la réflexion de ses membres, désormais dotée d'une structure opérationnelle par

sa Délégation à l'éducation et la formation, a su élaborer des propositions qui ont été communiquées tant au gouvernement qu'au public. Elle demeure attentive à leur devenir, consciente que d'autres questions essentielles demeurent à traiter, telles que celles d'un enseignement moderne de l'informatique ou de la place des sciences dans l'enseignement secondaire professionnel.

Nous avons entendu les cris d'alarme sur la désaffection des filières scientifiques universitaires et sur l'évolution de la filière scientifique du lycée, choisie davantage pour son caractère sélectif que par goût des sciences et projet défini. Voici qu'un nouveau signal retentit, venant d'ailleurs. Des États-Unis, où « *la formation d'une main d'œuvre qualifiée en S&T est un élément vital de la compétitivité nationale* »¹³; d'Allemagne où 40 000 postes d'ingénieur demeurent non pourvus et où la société Siemens veut *recruter les ingénieurs au berceau*¹⁴, en développant les sciences à l'école primaire, suivant en cela l'une des recommandations d'un récent rapport de l'OCDE¹⁵. N'apparaît-il pas clairement que les enjeux industriels de l'avenir, tels que énergie, habitat, transports, alimentation, information vont laisser sur le côté les peuples qui n'auront pour objectif que la finance et la gestion des flux commerciaux ? Certaines de nos industries semblent prendre lentement conscience de ce danger, en s'intéressant, bien que de façon infiniment trop marginale encore, à la qualité de l'enseignement¹⁶.

Les modalités de l'enseignement scientifique et technique en France, la formation de ses professeurs doivent



La chaise de Chevreul.
Muséum national d'histoire naturelle.
Paris.



maintenant se traiter d'une façon qui ne se réduise pas à l'aspect comptable. Comment se résigner à ce que notre école primaire ne sache faire appliquer les programmes de science qu'à peine la moitié de ses professeurs, faute d'un effort de formation continue voulu et soutenu ? Comment accepter que l'enseignement de la « technologie » au collège ait si peu à voir avec les véritables enjeux techniques rappelés ci-dessus, qu'il en détourne plutôt les jeunes comme leurs familles et soit à ce point détaché de l'enseignement scientifique ? Questionner¹⁷ la filière S est légitime, mais voudra-t-on et saura-t-on, dans un lycée aux horaires réduits, préserver ce qui fait encore la force de notre pays, à savoir une formation scientifique qui ne soit pas coupée des humanités, et réciproquement, former à celles-là sans exclure les sciences ? Nos universités, toutes à leur ambition de briller au classement de Shanghai mais désormais comptables de la formation des professeurs¹⁸, vont-elles prendre celle-ci au sérieux ? L'occasion, fournie par la réorganisation des concours de recrutement des professeurs, va-t-elle être saisie par le ministère de l'éducation nationale, afin de moderniser ceux-ci, et d'y intégrer plus harmonieusement sciences et techniques ?

Les sujets ne manquent donc pas qui, dans les mois à venir, feront appel à toute la lucidité et toute la détermination de notre Académie, à ses liens européens et internationaux, à son souci de veiller à la *qualité de l'enseignement des sciences*, comme le lui prescrivent ses statuts ■

1. Voir par exemple : *The challenges for science. Education for the Twenty-First Century*, Pontifical Academy of sciences, 2002 ; *Government report on science, technology, engineering and mathematics education*, U.K. Govt, 2006 ; *Outline of national action program for scientific literacy of all Chinese citizens 2006-2010-2020*, Conseil de l'Etat, Chine, 2006 ; Costa-Rica ; *Science education now*, rapport du Comité présidé par Michel Rocard, Commission européenne, 4-2007 ; *A national action plan for addressing the critical needs of the U.S. science technology, engineering and mathematics education system*, U.S. National science board, 10-2007 ; *Science Education in Europe*, Nuffield Foundation, UK, 1-2008 ; *Encouraging student interest in science and technology studies*, OCDE, 7-2008 ; Vatican
2. Selon Y. Quéré (2006) et Carl Jacobi (1830).
3. *Loi d'orientation et de programme pour l'avenir de l'école*, 23-4-2005.
4. Le socle commun de connaissances et de compétences est défini par décret (11-07-2006) et recouvre les acquis considérés comme minima à l'issue de la scolarité obligatoire.
5. *Avis de l'Académie des sciences sur la place du calcul dans l'enseignement primaire*, 9-1-2007.
6. *Recommandations de l'Académie des sciences sur la formation des professeurs à l'enseignement des sciences*, 13-12-2007.
7. *Recommandations de l'Académie des sciences sur le Projet de nouveaux programmes de l'école primaire*, 8-04-2008.
8. Dans le sillage de *La main à la pâte*, Un enseignement intégré de science et technologie au collège (6è et 5è), voir science-techno-college. net.
9. *Avis sur la voie scientifique du lycée*, 07-2008.
10. *Réflexions sur le thème : Comment réussir sa première année dans le domaine des sciences*, 2-10-2007.
11. *L'attractivité des carrières scientifiques*, 07-2008 ; *Le post-doctorat*, 09-2008.
12. G. Charpak, P. Léna, Y. Quéré, *L'Enfant et la science*, O. Jacob 2005. Voir aussi www.lamap.fr
13. U.S. National science Board, 2004, cité par le rapport OCDE, *op. cit.*
14. L'Usine nouvelle, 17-06-2008. Le programme Génération 21 de la société Siemens est actif dans le monde entier, et soutient notamment la formation en sciences des professeurs de l'école primaire.
15. *Op. cit.* Ce rapport de l'OCDE ne traite pas de l'impact de la raréfaction des étudiants S&T sur l'activité économique (offre et demande).
16. La Fondation C. Génial, créée en France en 2006 par six grandes entreprises.
17. *Le système des filières, écrasé par la section scientifique, est déséquilibré et ne remplit pleinement aucun des objectifs recherchés*. Déclaration du Président de la République, 2 juin 2008.
18. Les Instituts universitaires de formation des maîtres (IUFM) sont tous rattachés aux universités depuis janvier 2008. Par ailleurs, les concours de recrutement (écoles, collèges et lycées) se déroulent à partir de 2010 en parallèle avec la délivrance du master (Baccalauréat + 5 années).



Par **Gérard Férey**¹

1. Membre de l'Académie des sciences, professeur à l'université de Versailles-Saint-Quentin

Les solides nanoporeux, des matériaux multifonctionnels

Le dossier "Le nano-monde de la Chimie" a été réalisé sous la responsabilité de Monsieur Gérard Férey

L'énergie, le développement durable et la santé sont au cœur des préoccupations actuelles de la planète. La disparition inéluctable des énergies fossiles, les conséquences graves des émissions de gaz carbonique et de méthane sur l'environnement et la santé appellent des solutions rapides et efficaces pour suppléer aux premières et minimiser les autres.

L'utilisation des solides poreux se révèle être une de ces solutions. Ces solides ont une particularité unique dans le monde de l'état solide. Ils sont en effet les seuls à présenter à l'échelle atomique des arrangements tri-dimensionnels et périodiques d'atomes (la charpente), où apparaissent de manière ordonnée des cages ou des tunnels de taille nanométrique (les pores), et, par là

même, une surface interne où des réactions de surface pourront intervenir (Fig. 1). Chacune de ces spécificités porte en germe des applications dédiées :

- les cations de la charpente peuvent donner lieu à des substitutions, en particulier avec des cations de transition. Ces substitutions peuvent modifier la charge électrique de la charpente et ses propriétés acido-basiques, ou introduire des propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique) que l'on rencontre habituellement dans les solides denses. Ils deviennent alors des solides multifonctionnels, très recherchés actuellement.
- les pores, avec leurs caractéristiques géométriques, sont des sites d'accueil pour les molécules. Ils sont

capables de les emprisonner. C'est le *stockage*, d'un grand intérêt actuel, en termes d'environnement. Ils peuvent substituer ces molécules à celles qui résidaient déjà dans les cavités; c'est alors l'*échange*. Lorsqu'il s'agit de mélanges de molécules, les ouvertures qui permettent d'accéder à l'intérieur du pore peuvent servir de filtre à l'entrée de certaines d'entre elles. On parle alors de *sélectivité* ou de *séparation* lorsque les pores sont également aptes à retenir une ou plusieurs des espèces en leur sein. Enfin, les espaces confinés que constituent les pores peuvent servir de nanoréacteur pour le mélange des molécules organiques susceptibles de réagir.

- la surface interne est responsable des nombreuses propriétés catalytiques des solides poreux. C'est sur elle que se fixent au départ les molécules adsorbées. Plus elle est grande, meilleures sont les performances. Pendant longtemps, l'importance économique des solides poreux a tenu à cette caractéristique, en particulier dans l'industrie pétrolière et la chimie fine.

À ce jour, on distingue deux classes pour ces solides suivant la nature chimique de leur charpente: purement inorganique (aluminosilicates, phosphates métalliques...) ou hybride organique-inorganique [1]. La dimension des pores détermine alors trois types de solides poreux, quelle que soit la classe: les microporeux (dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm), les mésoporeux ($2 < \varnothing < 50\text{nm}$) et les macroporeux ($50\text{nm} < \varnothing$).

La longue histoire des solides poreux débute en 1756 avec un minéralogiste suédois, Axel F. Cronstedt. Pour connaître la tenue en température des minéraux, il chauffe un morceau de stilbite (un aluminosilicate de calcium et de sodium hydraté) lorsque, vers 150 °C, la pierre se couvre de bulles comme si elle se mettait à bouillir. Il baptise cette famille de minéraux zéolithes (du grec ζειν (zein): « bouillir » et λιθος (lithos): « pierre »). On a compris plus tard (les premières structures de zéolithes ne sont décrites qu'en 1930) que ces bulles correspondaient à l'eau qui s'échappait des pores, rendant ainsi le système poreux. Les premières applications de ces minéraux naturels débutent en 1850 lorsque Thompson découvre les propriétés d'échangeur d'ions des zéolithes naturelles et les utilise pour adoucir l'eau dans les machines à vapeur. En 1896, Georges Friedel montre que l'espace laissé libre lors de la déshydratation peut être rempli par d'autres molécules comme l'ammoniac, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'éthanol, ouvrant ainsi la voie aux applications en adsorption et en stockage des gaz.

En termes de synthèse, Sainte-Claire Deville crée la première zéolithe artificielle (la lévynite) en 1862 à par-

tir d'un mélange de solutions de silicate de potassium et d'aluminate de sodium dans un tube en verre scellé porté à 170 °C. La voie était ouverte pour la synthèse de nouvelles zéolithes, synthèses qui s'effectuaient (et s'effectuent toujours!) le plus souvent en conditions hydrothermales ($120\text{ °C} < T < 250\text{ °C}$ et pression auto-gène due au solvant à la température considérée). Il fut alors admis que les ions alcalins et alcalino-terreux servaient d'« empreinte » (*template* en anglais) pour la charpente aluminosilicique qui se développait autour d'eux jusqu'à ce que Barrer en 1961 utilise comme *template* des molécules organiques (amines, ou ammoniums quaternaires) au lieu des ions alcalins. Cette innovation a deux avantages: une facile extraction du *template* par chauffage à basse température alors que les ions alcalins restaient dans la structure; la taille modulable du *template* avec la longueur des chaînes carbonées permet de jouer sur son encombrement et donc sur la dimension des trous. L'utilisation de très gros *template* (micelles ou polymères blocs) aboutit à la découverte en 1992 des premiers solides mésoporeux dont les diamètres de pores peuvent atteindre 500 Å, la charpente, toujours inorganique, étant malheureusement amorphe. Enfin, en 1989, apparaissent les solides poreux hybrides organique-inorganique dans lesquels les ions silicates ou phosphates sont remplacés dans la charpente par des entités organiques (carboxylates, phosphonates...) qui permettent de moduler la taille des pores en jouant sur la longueur des chaînes carbonées, et en fournissant des possibilités quasi infinies de combinaison entre parties inorganiques et inorganiques.

L'activité débordante des chimistes s'est traduite par plus de cent types structuraux nouveaux pour les charpentes inorganiques et de trois cents pour les squelettes hybrides. Néanmoins, tous ces résultats ont été obtenus par la méthode d'essais et d'erreurs, sûre mais longue. Une réponse plus rapide aux problèmes sociétaux nécessitait une stratégie différente et une approche globale du problème allant jusqu'à la prédiction de la structure de nouveaux solides poreux, pour répondre rapidement à un cahier des charges exigeant. Elle émane de notre groupe.

Un bon solide poreux doit en effet présenter un maximum de propriétés, en particulier:

- une stabilité thermique la meilleure possible (1 000 °C idéalement)
- des grands pores facilement générables, accessibles et de dimensions modulables sur mesure au gré du chimiste pour insérer une grande variété de molécules;
- une grande surface spécifique pour favoriser un maximum d'interactions entre les espèces adsorbées et la paroi, l'objectif étant la catalyse, le stockage et la séparation;

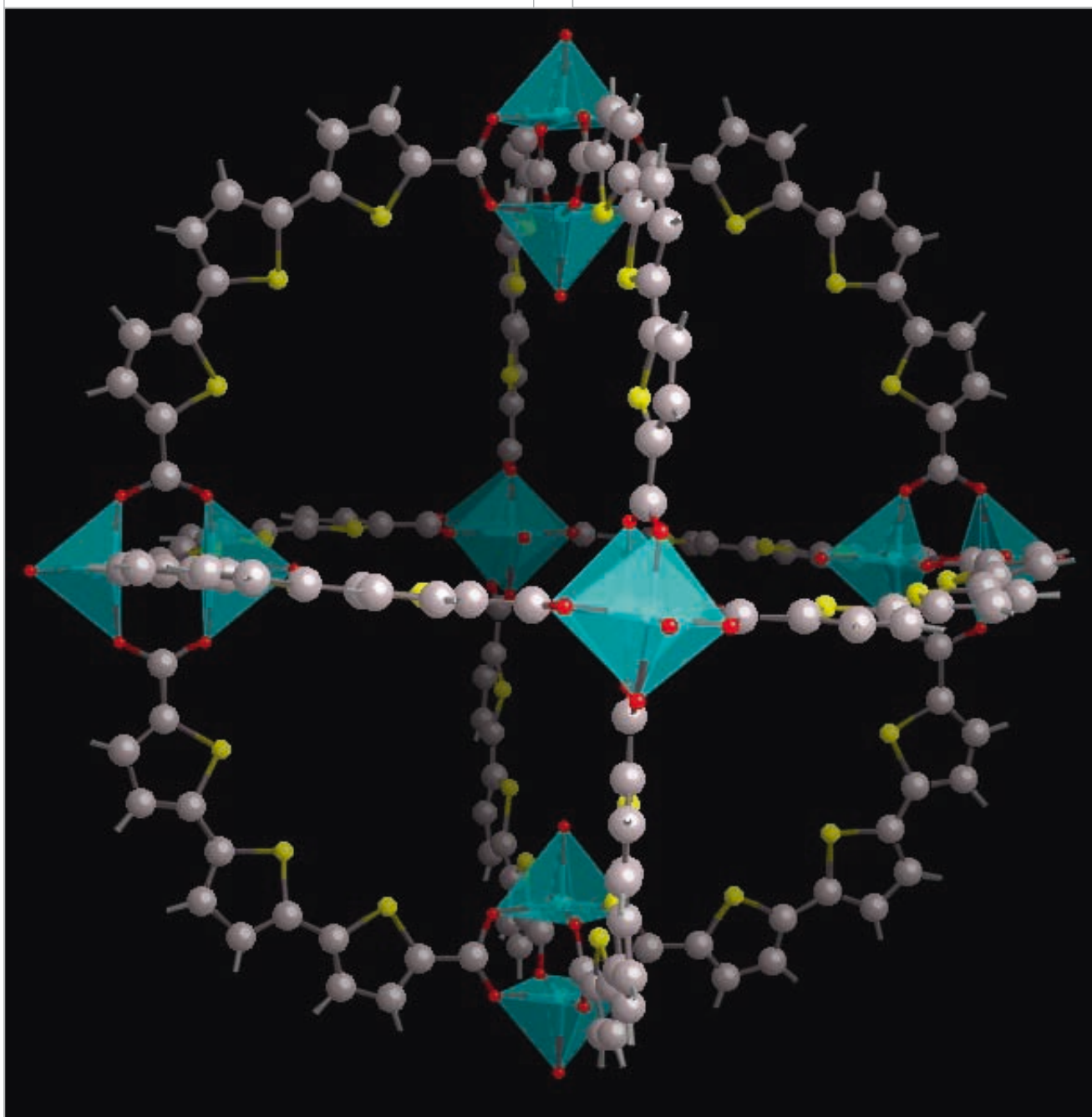
- au-delà de ces propriétés “classiques”, un bon solide poreux doit avoir un squelette qui puisse accepter un maximum de substitutions chimiques sur les sites occupés par les cations et les anions de la structure. Cela permet à la fois de pouvoir moduler la taille des pores et d'introduire des propriétés physiques dans le squelette pour en faire des matériaux qui cumulent, dans le même solide, de multiples propriétés susceptibles d'applications dont certaines inédites;
- une absence de toxicité.

Cette stratégie globale implique d'identifier d'abord les paramètres pertinents de la synthèse (température, pression, pH, temps, concentrations) pour accéder ensuite par des méthodes *in situ* en temps réel (RMN, IR, diffraction X, EXAFS...) aux mécanismes réactionnels qui président à la formation de ces solides. L'identification des “briques réactives” et de leurs

conditions chimiques d'existence permet alors d'évaluer leurs diverses possibilités d'association pour accéder au solide poreux répondant au cahier des charges.

De ce point de vue, même si la stratégie s'est appliquée aux deux types de solides poreux, son efficacité maximum s'applique aux solides hybrides, les plus prometteurs. Le point de départ de cette stratégie est d'origine structurale. En effet, l'examen de la structure d'un solide poreux montre qu'au lieu de considérer simplement les atomes constitutifs du squelette, on peut décrire les arrangements comme la juxtaposition de “briques” polyatomiques de géométrie connue, et dont la répétition dans les trois directions de l'espace génère le solide tridimensionnel. La question était

Figure 1 : Cavité sphérique du trithiophène dicarboxylate de cuivre (II) due à la courbure du ligand.



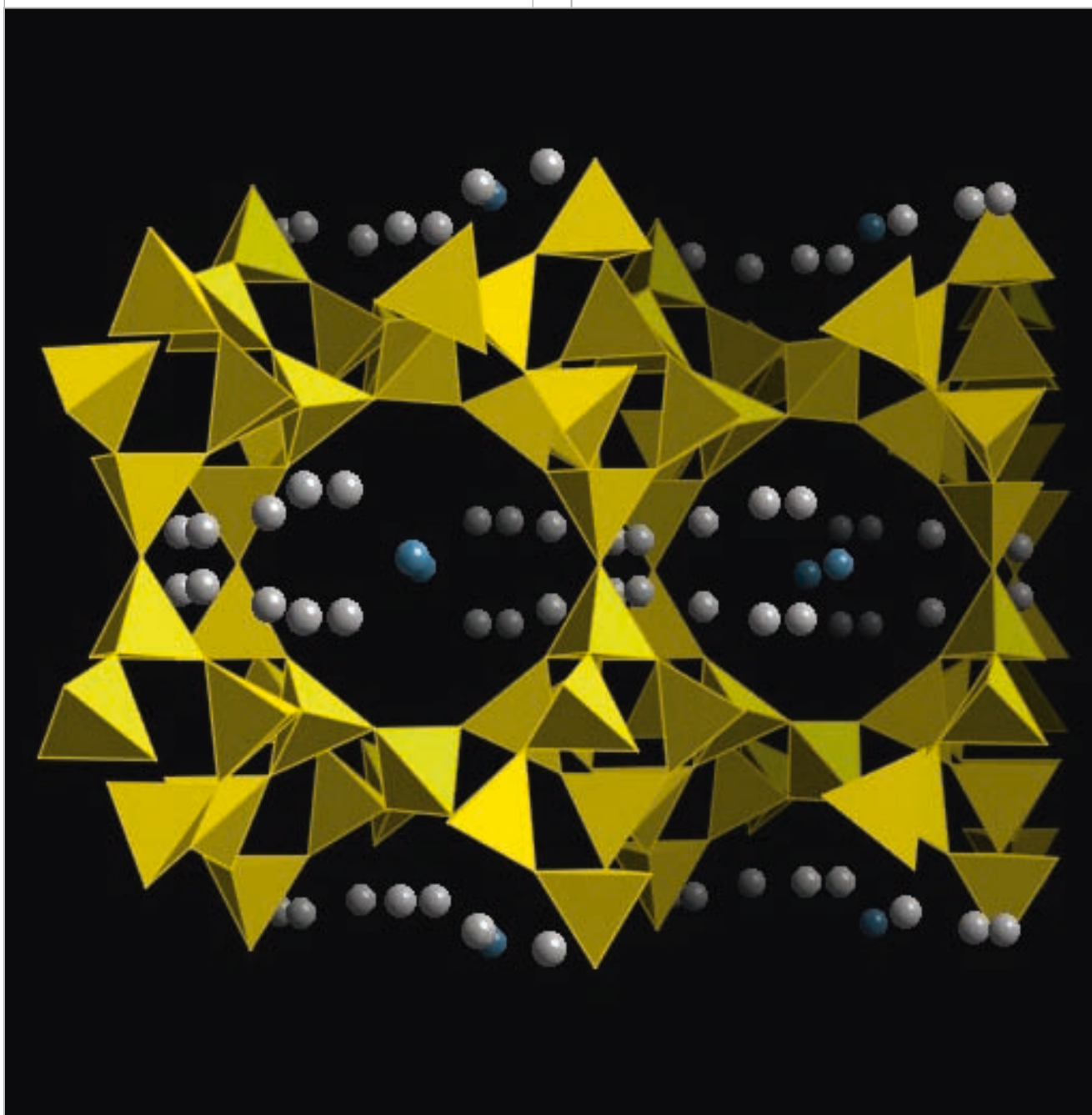
simple : ces briques de description ont-elles un existence réelle pendant la réaction avant de se combiner dans le solide final ? Si oui, le recours à la simulation numérique autorise à extraire les diverses possibilités de connexion entre ces briques. Elles constituent une librairie virtuelle de structures, classées par leur énergie de réseau pour leur probabilité d'existence. De plus, si un nouveau solide, de structure inconnue, est isolé dans les conditions chimiques correspondant à l'existence de la brique, alors la solution structurale doit se trouver dans cette librairie. Il suffit d'identifier les spectres de diffraction X théorique et expérimental.

Les méthodes RMN, EXAFS et Infra-Rouge *in situ* que nous avons développées (la synthèse se produit, rappelons-le, en conditions solvothermales : environ 200 °C, 30 bars) ont montré sur de nombreux exem-

ples que les briques en solution sont les mêmes que dans le solide final. Forts de ce résultat, la simulation numérique de connexion de ces briques, validée sur des exemples connus, a permis notre découverte des premiers solides mésoporeux cristallisés avec deux types de mésopores ($34 \text{ \AA} > \varnothing > 25 \text{ \AA}$). Ils représentent les plus gros solides non protéiniques découverts à ce jour, avec des volumes de maille de 380 000 et 706 000 \AA^3 et une surface spécifique avoisinant les 6,000 m^2/g (Fig. 2) (la plus grosse zéolithe a un diamètre accessible de 12,7 \AA et une surface de 1 000 m^2/g). La plus grande cage pourrait accueillir 64 fullerènes C_{60} !

Cette approche nous a également permis de découvrir récemment un phénomène nouveau dans cette famille :

Figure 2 : Structure de la première zéolithe découverte au XVIII^{ème} siècle.



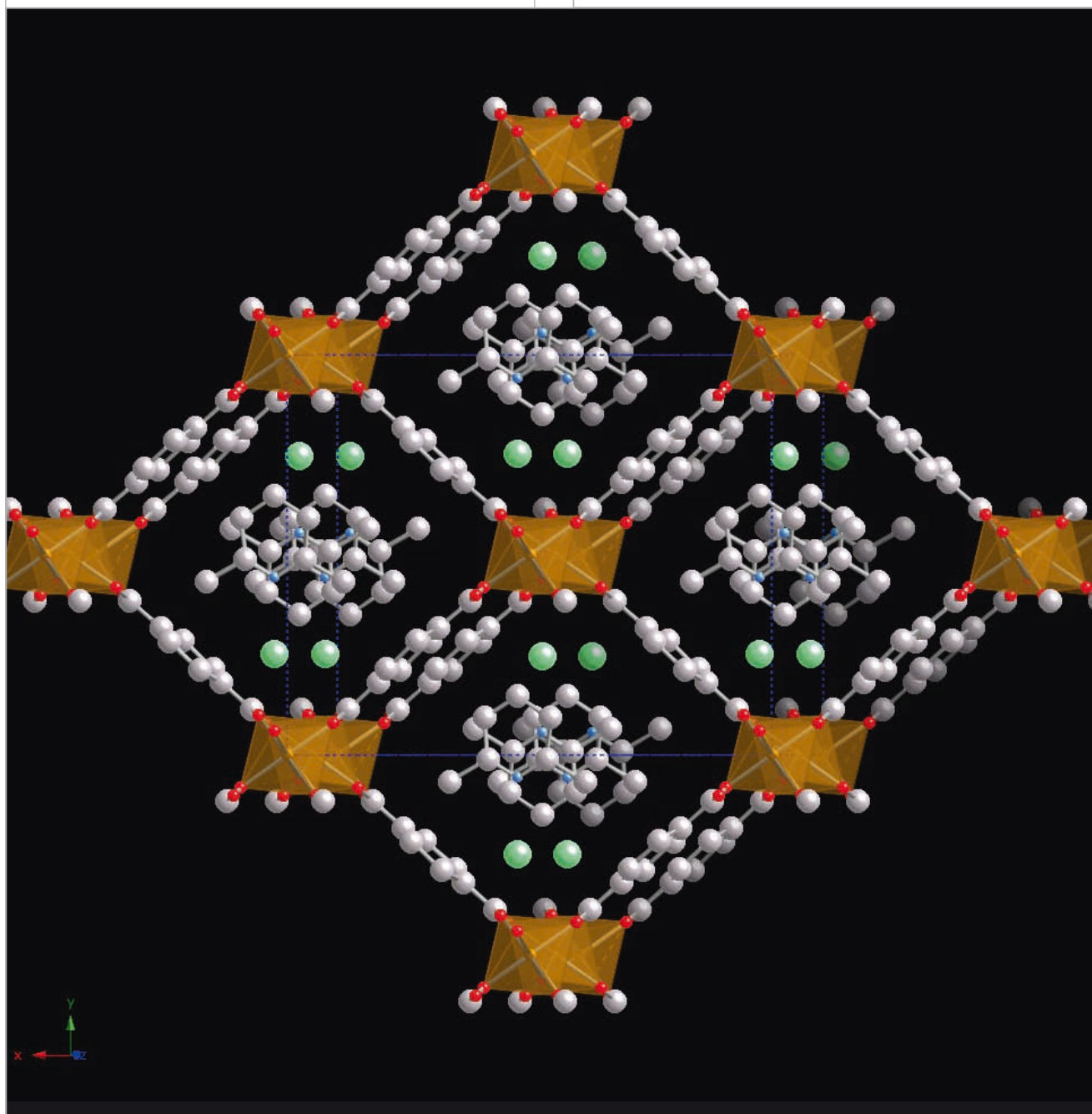
les solides cristallisés qui respirent (Fig. 3). Il était réservé jusqu'à présent à certains polymères. Pour certaines topologies, le volume des pores peut varier réversiblement de plus de 300 % sous l'effet d'un stimulus sans la moindre rupture apparente de liaisons, accroissant ainsi la quantité de matière adsorbée par rapport à une structure rigide. Cette particularité conduit dès maintenant à des applications importantes, comme nous le verrons plus loin.

Cette nouvelle stratégie commence à permettre d'obtenir des solides à très grands pores, sur mesure pour des applications dédiées. Celles-ci concernent principalement des solutions valables pour contribuer à résoudre certains problèmes relatifs à l'énergie, le développement durable et la santé. Parmi les nombreux nouveaux composés découverts, cinq carboxylates jouent actuellement

un rôle capital : le MOF-8, le MIL-101, le MIL-53, le MOF-177 et le HKUST1, principalement à cause de leurs grandes tailles de pores (plutôt que de donner leur formule chimique, souvent complexe, l'usage de la communauté désigne chaque nouvelle topologie le plus souvent par trois lettres majuscules rappelant l'origine géographique de la découverte suivies d'un numéro relatif à l'ordre de la découverte sur le site. Ainsi, ZSM-5 signifie Zeolite Socony Mobil n° 5, MCM-41 Mobil Composition of Matter n° 41, MIL-101, Materials of Institut Lavoisier n° 101). Ils font déjà l'objet d'une production industrielle par BASF.

S'agissant de l'énergie, les nouveaux solides poreux, jouant sur leur caractère multifonctionnel, trouvent

Figure 3 : Un dicarboxylate de fer (III) insérant des molécules de lutidine.



des applications pour le stockage de l'hydrogène, les matériaux d'électrode et la catalyse.

Beaucoup d'espoirs se fondent sur l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique de substitution aux énergies fossiles pour peu qu'on sache le stocker. Aux États-Unis, le Department of Energy a lancé une grande campagne de financement pour obtenir de nouveaux matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène en proportions notables (6,5 % en poids à 300K) pour une utilisation ultérieure dans les piles à combustible pour les véhicules embarqués. Des percées technologiques importantes ont fourni depuis le moyen de stocker et d'utiliser l'hydrogène à 77K sans coût excessif. Parmi les candidats potentiels : les hydrures métalliques, qui incorporent des quantités importantes d'hydrogène mais nécessitent un chauffage important pour le restituer, les charbons actifs, et les zéolites inorganiques, seuls quelques MOFs satisfont approximativement au seuil des 6.5 % en poids à 77K (MOF-177 ; MIL-101). Produits industriellement, ils sont actuellement en tests chez les constructeurs automobiles. Comme le montre la diffraction de neutrons, l'adsorption d'hydrogène se fait préférentiellement sur les sites inorganiques de la structure hybride, avec des enthalpies d'adsorption comprises entre 3 et 10 kJ/mole. Pour améliorer ces performances, les études actuelles visent simultanément à augmenter la taille des parties inorganiques de la structure et à modifier chimiquement la surface interne pour augmenter l'énergie d'adsorption (15 kJ/mole) et par là même la température de stockage.

S'agissant de l'adsorption de gaz, les poreux hybrides sont doués d'une propriété exceptionnelle. Si l'on compare les courbes de stockage de l'hydrogène par exemple à la courbe de compression de l'hydrogène seul dans des containers vides (77K, 40 bars), le fait d'introduire le solide dans le container augmente considérablement sa capacité de stockage, d'un facteur variant de 3 à 5, montrant ainsi que les solides poreux hybrides sont désormais les meilleurs matériaux pour le stockage des gaz stratégiques.

Corrélativement au stockage de vecteurs énergétiques, les hybrides peuvent, après modification post-synthèse, devenir d'excellents matériaux d'électrode pour les piles à combustible. Habituellement isolants, ces solides peuvent être rendus conducteurs après une introduction électrochimique de lithium qui provoque l'apparition de valences mixtes dans les parties inorganiques qui génèrent une conduction électronique. Simultanément, les pores dans lesquels le lithium est inséré (provoquant ainsi une conduction ionique) accueillent également l'électrolyte, assurant ainsi de meilleurs contacts au niveau de l'électrode. Dans cette optique, les hybrides flexibles sont les plus intéressants.

Enfin, à côté de l'énergie elle-même, les problèmes d'économies d'énergies sont également importants. L'industrie chimique est particulièrement attentive à ces problèmes, et diminuer significativement les températures de production des produits est une priorité. De ce point de vue, le recours à la catalyse, qui abaisse considérablement les barrières énergétiques de réaction, est fréquent. C'est toujours ce qui a fait la fortune des solides poreux inorganiques dans l'industrie pétrolière. Malgré une stabilité thermique moindre, mais néanmoins suffisante pour l'immense majorité des réactions catalytiques, les solides hybrides commencent à imposer leurs performances dans les réactions classiques, à cause de leurs hauts rendements.

En termes de développement durable, la séquestration du CO₂ devient un problème majeur tant en termes d'environnement que de purification des gaz stratégiques, en particulier l'hydrogène. L'élimination du CO₂ passait jusqu'à présent par un traitement avec des amines, mais les systèmes poreux classiques (zéolithes, charbons actifs) jouaient également leur rôle, pouvant capter dans le meilleur des cas environ 180 cm³ de gaz par cm³ de solide à 300K. En effet, à l'inverse de l'hydrogène, le CO₂, comme le méthane, est adsorbé à température ambiante et l'on peut penser que l'adsorption sera d'autant plus importante que les cages seront plus volumineuses.

De ce fait, les carboxylates de fer MIL-100 et MIL-101 ainsi que le MOF-177, un carboxylate de zinc adsorbent entre deux et trois fois plus que les meilleurs adsorbants usuels (500 cm³ de gaz par cm³ de solide pour MIL-101). En termes de stockage en container, le résultat est spectaculaire puisque l'ensemble (container + MOF) stocke neuf fois plus de CO₂ comprimé que le container seul. L'adsorption s'effectue en une seule étape pour les hybrides rigides et en deux étapes minimum pour les systèmes flexibles. Dans ces derniers, l'adsorption initiale de CO₂ provoque d'abord la contraction des tunnels, suivie d'une expansion à plus fortes pressions. Là encore, le gaz interagit d'abord avec la part inorganique de la charpente, et l'interaction est beaucoup plus forte avec les espèces polaires (H₂O, CO₂) qu'avec les espèces non polaires (H₂, CH₄), autorisant ainsi l'utilisation des hybrides en séparation de gaz.

Même si les études d'adsorption sur les MOFs n'en sont encore qu'à leur début, leurs performances exceptionnelles ouvrent de larges perspectives en termes de sélectivité et de séparation, tant par la spécificité des interactions gaz-charpente que par les températures auxquelles elles interviennent. En particulier, la purification de l'hydrogène s'en trouve facilitée, par exemple avec le MIL-101. Celui-ci adsorbe en effet l'hydrogène uniquement aux basses températures, et

pas à 300K alors que le CO₂, le monoxyde de carbone et le méthane sont fortement adsorbés à cette température. Ce domaine est actuellement porteur.

Les solides hybrides peuvent concerner également le secteur de la santé. En effet, leurs performances dans l'adsorption et la restitution de médicaments est tout à fait exceptionnelle. L'administration de médicaments utilisait jusqu'à présent deux voies. La voie organique utilise soit des dendrimères biocompatibles, soit des polymères. La variété des médicaments introduits est importante, mais leur restitution contrôlée est difficile à réaliser en l'absence d'une porosité bien définie. La voie inorganique utilise des structures hôte constituées de squelettes purement inorganiques (zéolithes, mésophases). La restitution devient possible par greffage de molécules organiques sur les parois, mais ce greffage diminue considérablement la capacité d'adsorption. Avec les solides hybrides, une troisième voie s'ouvre, puisque la combinaison d'une porosité régulière et importante, jointe à la présence de groupes organiques cumule les avantages d'une capacité d'adsorption forte et d'une restitution contrôlée. Nos premiers essais de validation ont utilisé le médicament modèle qu'est l'Ibuprofène et le MIL-101, dont nous avons prouvé la non-toxicité pour l'organisme. Ce téréphtalate de fer adsorbe 1,4 g d'ibuprofène par gramme de solide (56 molécules d'ibuprofène dans les petites cages, et 92 dans les grandes), soit quatre fois plus que le meilleur matériau connu jusque là, le mésoporeux amorphe MCM-41. En plus des quantités adsorbées, le temps de restitution en milieu physiologique est également important. Il y va du confort du malade. Pour une même quantité de médicament absorbé, mieux vaut que l'effet se fasse sentir pendant une semaine sans nouvelle ingestion plutôt que pendant 24 h. Là encore, le MIL-101 se révèle unique. Alors que le MCM-41 restitue quantitativement l'ibuprofène en 24 h, le MIL-101 met 6 jours pour restituer en deux l'intégralité du médicament qu'il avait adsorbé à forte dose.

La première, rapide, correspond au départ des molécules d'ibuprofène non liées à la paroi; ce n'est qu'après leur disparition dans l'organisme que la seconde étape intervient. Nous avons montré par RMN du solide que l'interaction médicament-squelette fait intervenir les carboxylates de l'ibuprofène qui interagissent assez fortement avec la partie inorganique de l'hybride. Ce résultat est extrêmement important quand on sait que beaucoup de médicaments possèdent des fonctions carboxylates. Le constat pour l'ibuprofène peut s'appliquer de la même manière à d'autres molécules thérapeutiques. Nos efforts vont actuellement dans ce sens avec la recherche de nouveaux solides possédant des grands diamètres d'ouverture des cages pour que des médicaments plus volumineux puissent s'y insérer

facilement. Nous atteignons maintenant des temps de restitution de trois semaines.

Ces quelques exemples montrent combien la stratégie choisie pour la découverte rationnelle de nouveaux solides poreux hybrides peut servir à la solution de quelques problèmes sociétaux à côté d'une recherche fondamentale de pointe qui trouve également des débouchés dans les nanosciences, puisqu'on peut de servir de la dimension fixe des cages pour générer des nanomatériaux strictement monodisperses, mais aussi en optique si on utilise des éléments de terre rare couplés à des ligands chiraux pour générer des solides luminescents (avec d'éventuels effets d'antenne) à propriétés non-linéaires. D'autres tendances se font également jour actuellement par exemple dans le secteur de la polymérisation en milieu confiné, prouvant ainsi combien cette nouvelle famille de solides poreux, déjà riche de résultats, possède de potentialités pour des applications futures. La seule limite est notre imagination ■



Matériaux hybrides multifonctionnels : du champ d'investigation pluridisciplinaire aux applications.

Par **Clément Sanchez**

Directeur de recherche au CNRS,
laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris,
université Pierre et Marie Curie

Une chimie transversale et intégrative

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur « la chimie douce » suscitent un très fort intérêt aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel. Ces méthodes de synthèse mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires (alcoxydes ou sels métalliques, nanoparticules fonctionnelles...) [1]. Ces conditions de « chimie douce » sont exactement celles dans lesquelles de nombreuses réactions de la chimie organique et organométallique, de la chimie supramoléculaire ou de la chimie des polymères sont réalisées [2, 3, 4, L1, L2]. Il est donc possible par ce type de procédés, initialement développés par les chimistes du solide et essentiellement pour l'élaboration de systèmes purement minéraux tels que les verres, les céramiques,

les composites minéral-minéral, de générer simultanément dans un même matériau des composantes organiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables hybrides ou nano-composites organo-minéraux. Combiner en un seul matériau les propriétés de certaines molécules organiques ou biologiques et celles des composés minéraux est donc devenu un objectif réalisable. La composante inorganique du matériau peut jouer plusieurs rôles : comme renforcer la tenue mécanique et thermique du matériau, permettre de moduler l'indice de réfraction, permettre grâce à son système poreux interconnecté l'accessibilité des réactifs afin de réaliser des capteurs ou des catalyseurs, contribuer à une propriété magnétique, électronique, rédox, électrochimique ou chimique. La présence de composantes organiques permet d'élargir l'éventail des matrices accessibles. Modifier les propriétés mécaniques pour permettre l'élaboration de films et de fibres, obtenir par simple moulage des structures géométriques diverses pour l'optique intégrée, contrôler la porosité et la connectivité des réseaux formés et ajuster la balance hydrophile/hydrophobe du matériau sont quelques possibilités qu'offrent les composantes organiques. Elle permet également de contribuer à une propriété physique ou chimique particulière (propriétés optiques ou électriques, processus électrochimique, réactivité chimique ou biochimique, etc.).

L'intérêt porté à ces matériaux hybrides multifonctionnels est non seulement associé à leurs propriétés physiques et chimiques, mais également aux grandes possibilités de couplage qu'offre l'état colloïdal fluide avec la physico-chimie des systèmes biologiques et des fluides complexes. Ce couplage entre la chimie douce et les nombreux procédés de mise en forme de la matière molle (trempage, pulvérisation, spin-coating, extrusion, microémulsions, etc...) permet d'élaborer aisément des hybrides sous la forme de films minces ou de revêtements épais ($5 \text{ nm} < \text{épaisseurs} < 50 \text{ }\mu\text{m}$), et de fibres, mais aussi de générer des poudres, des mousses et des monolithes hybrides...

Ces approches transversales où ingénierie moléculaire et procédés ingénieurs sont synergiquement couplés recouvrent les stratégies de synthèses bio-inspirées [5, 6, 7, L3] dans lesquelles l'intégration de ces différents domaines de compétence permet au chimiste d'élaborer des systèmes complexes de formes variées avec une parfaite maîtrise aux différentes échelles de la taille, la composition la fonctionnalité, et de la morphologie. La réalisation d'architectures hiérarchiques hybrides complexes implique des modes de synthèse transversaux et illustre bien le rôle central de la « chimie intégrative » dans le domaine des matériaux avancés [8,6,5]. C'est dans ce contexte que se développe, au carrefour de « la chimie dans tous ces états », de la physique, de la biologie et de la science des matériaux, le champ nouveau d'investigation concernant les matériaux hybrides.

Classification des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides organique-inorganiques ne sont pas de simples mélanges physiques. Ils peuvent être définis comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques (biologiques) et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique (quelques Å à quelques dizaines de nm) [2] Les propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue [3,4]. En effet, l'interface minérale-organique (nature des interactions, énergie et labilité des liaisons) joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques). Un meilleur contrôle de cette interface permet non seulement des développements passionnants dans le domaine de l'élaboration des matériaux poreux multi-échelles et des nanomatériaux bio-inspirés mais aussi d'optimiser leurs propriétés d'usage. C'est pourquoi les différents matériaux hybrides ont été classés en deux grandes familles en fonction de la nature de l'interface qui associe les composantes organiques (biologiques) et minérales [2].

La classe I correspond à des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organique et minérale interagissent par des liaisons faibles, Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques.

La classe II correspond à des matériaux hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes. Bien entendu de nombreux matériaux hybrides possèdent à la fois des interfaces organo-minérales à liaisons fortes et faibles, mais vue l'importance de la présence de liaisons chimiques fortes dans les propriétés d'usage du matériau hybride final, ce type d'hybride sera également rangé dans la classe II.

Les composés hybrides de classe I, présentent un certain nombre d'intérêts tels que la facilité de synthèse du matériau, la non nécessité de précurseurs métallo-organiques hétérofonctionnels, la facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique, permettre aisément de créer des architectures fonctionnelles par auto-assemblage.

On assiste cependant à un développement de plus en plus important des travaux de recherche sur les matériaux hybrides de classe II. Selon les conditions de synthèse et la nature chimique des précurseurs utilisés, ces matériaux peuvent apparaître comme des co-polymères organo-minéraux ou des nano-composites. Le fait d'avoir un lien chimique covalent entre les composantes organiques et minérales présente en effet un certain nombre d'avantages : - la possibilité de synthèse de matériaux entièrement nouveaux à partir d'alcoxydes

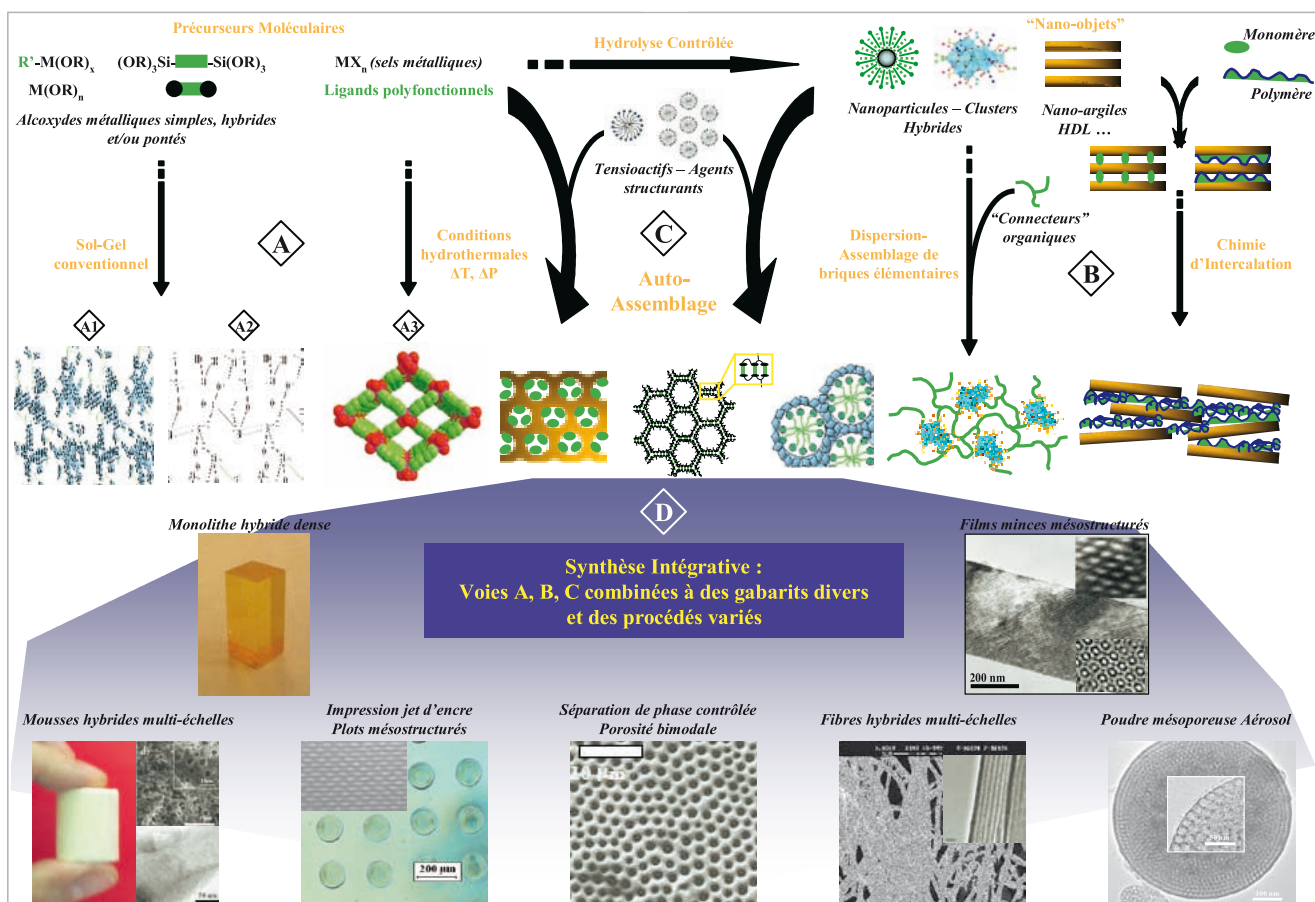


Figure 1 : Stratégies de synthèse des matériaux hybrides (voies A, B, C et D). Exemples de matériaux obtenus par le couplage chimie / procédé.

fonctionnalisés, - une minimisation des séparations de phase, - une meilleure définition de l'interface organique-inorganique. Cela peut permettre d'aboutir à une meilleure compréhension du matériau et de la relation microstructure-propriétés, un ajustement plus aisé de la balance hydrophile-hydrophobe...

Le greffage efficace des fonctions organiques au réseau inorganique permet d'éviter un inconvénient des composés hybrides de classe I, le départ éventuel des composants organiques au cours de l'utilisation du matériau, par exemple dans les applications de type capteurs ou catalyseurs. Ce greffage dans de nombreux cas a permis une meilleure optimisation des propriétés optiques de nombreux chromophores organiques en particulier pour le développement de matériaux laser, photochromes linéaires ou pour le stockage optique de l'information.

Stratégies de synthèse : de la « légochimie » aux approches bioinspirées

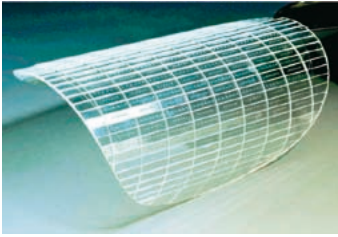
Indépendamment de la nature de l'interface hybride un point important qui mérite d'être souligné est la richesse des stratégies de synthèse et de procédés permettant d'élaborer et de mettre en forme des matériaux hybrides [4, 9]. Ces principales stratégies de synthèse sont illustrées schématiquement dans la Fig. 1.

Les chemins réactionnels (voie A) correspondent aux procédés sol-gel et aux synthèses hydro- ou solvo-ther-

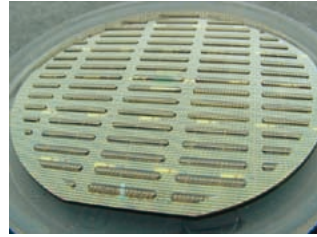
males. Ils utilisent des précurseurs moléculaires de type alcoxydes, sels métalliques en présence de complexants polyfonctionnels ou précurseurs organofonctionnels dans lesquels la fonctionnalité organique R' non labile est terminale ou pontante.

La voie sol-gel conventionnelle (voie A1) met en jeu des réactions d'hydrolyse et de condensation à partir d'alcoxyorganosilanes ou d'alcoxyorganostannanes ($R'-Si(OR)_3$, $R'-Sn(OR)_3$ R' est une fonctionnalité organique), d'alcoxydes ou d'halogénures métalliques ($M'(OR)_n$, MX_n M= Ti, Zr, Nb, Al...) et de leur mélanges. Le solvant peut aussi permettre l'introduction de composants organiques ou biologiques très diverses (colorants, macromonomères polyfonctionnels, biopolymères, virus, enzymes etc..) qui peuvent soit être réticulées photochimiquement ou chimiquement au cours de la croissance du réseau minéral soit rester piégées dans la matrice obtenue. La grande variété de microstructures accessibles peut être ajustée par un soigneux contrôle de la chimie et du procédé d'élaboration. Ces stratégies sont simples, économes, versatiles et donnent naissance à des hybrides faciles à mettre en forme. De ce fait, ces dernières années, de nombreux matériaux hybrides de cette famille ont été commercialisés. Cependant, ces matériaux sont amorphes, polydispersés en taille et donc complexes ce qui rend plus difficile l'étude de leurs relations structure-propriétés.

L'utilisation de précurseurs pontés du type silsesquioxane ou silsesquistananane ($X_3-M-R_p-M-X_3$ (M = Si, Sn, Rp est un pont organique, X est un groupe



Lentille constituée de Micro-lentilles hybrides
Photo : Fraunhofer IOF



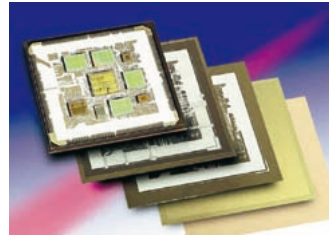
Micro-lentilles déposées sur un semiconducteur InP
Photo : Fraunhofer IOF/Infineon



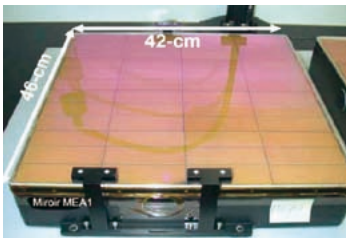
Micro-lentilles déposées sur du verre BK 7
Photo : Fraunhofer IOF



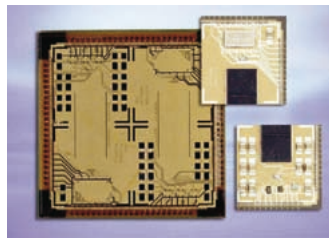
Guides d'onde à base d'Ormocers® hybrides déposés sur substrat flexible
Photo : Fraunhofer ISC



Circuits imprimés types Pentium® constitués par des multicouches d'Ormocers®
Photo : Fraunhofer ISC



Miroir (cavité laser) recouvert de plusieurs couches hybrides
Photo : CEA



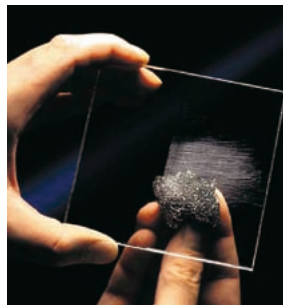
Circuits électro-optiques imprimés constitués par des multicouches d'Ormocers®
Photo : Fraunhofer ISC

Figure 2: Matériaux hybrides pour l'optique et la micro-électronique.

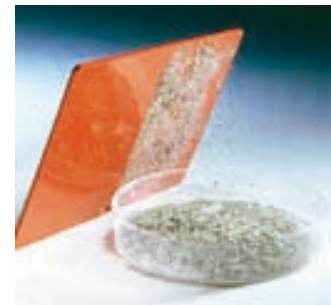
Figure 3: Revêtements hybrides : protection, décoration, anti-abrasion, antistatique.



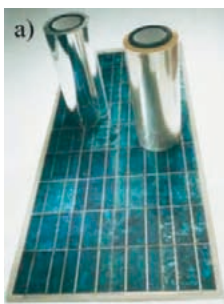
Dépôts colorés - Photos : Fraunhofer ISC



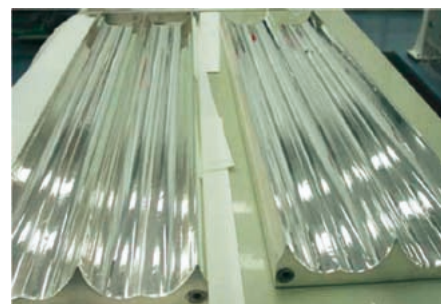
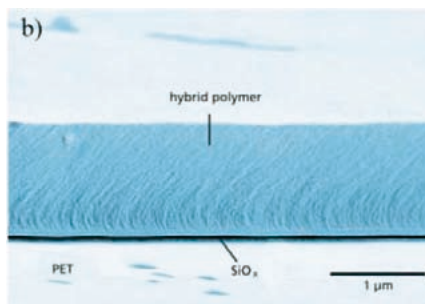
Dépôt anti-abrasion
Photo : Fraunhofer ISC



Dépôt Ormocer® antistatique
Haas et al. (1999) Thin Solid Films



Cellules photovoltaïques (a) protégées par une barrière hybride (b) - Photos : Fraunhofer IVV



Réflecteurs métalliques en argent (cavité laser) protégés par un revêtement hybride à base de silice - Photo : CEA

hydrolysable généralement Cl ou OR) permet l'obtention de matériaux hybrides homogènes à l'échelle moléculaire (Route A2). En particulier la combinaison de ponts aromatiques encadrés par des groupes espaceurs porteurs de fonctions urée permet via les interactions et liaisons hydrogène d'optimiser l'empaquetement des motifs organiques et de produire des hybrides à l'échelle moléculaire possédant un meilleur degré d'organisation. [10]

Dans des solvants polaires (eau, formamide, DMF, etc..) les traitements hydro- ou solvothermiques de solutions contenant des cations métalliques et des gabarits organiques polyfonctionnels porteurs de fonctions complexantes de métaux (des di ou tri acides carboxyliques ou des polyphosphonates par exemple) ont permis récemment la découverte de nouveaux solides hybrides microporeux cristallisés (Route A 3) [11,12]. Ces nouveaux hybrides de structures bien définies nommés MOF (Metal Organic Frameworks), possèdent des surfaces spécifiques remarquables (de 1000 à 5000 m²/g) et présentent des propriétés catalytiques et d'adsorption de gaz très prometteuses. D'autre part le choix judicieux de cations métalliques possédant des orbitales d ou f partiellement remplies leur confère des fonctionnalités électroniques additionnelles permettant de générer des propriétés magnétiques ou optiques [11,12].

La voie B (Fig. 1) correspond aux stratégies basées sur l'assemblage de nano-objets monodisperses préformés [4,13]. Ces nano-objets peuvent être des clusters ou des nanoparticules (oxydes métalliques, métaux et alliages, chalcogénures), des nanoparticules composites de type cœur-écorce, des nano-feuillets de composés lamellaires (argiles, hydroxydes double, phosphates, oxydes et chalcogénures lamellaires). Ces nano-objets de composition variée doivent être stables dans les conditions chimiques imposées par l'étape d'assemblage. Par conséquent ils sont très souvent pré- ou post-hybridés par des composantes organiques fixées à leur surface afin d'assurer une meilleure stabilité et transférabilité dans leur milieu d'usage (solvants aqueux ou non aqueux, polymères etc...). Ces nanobriques peuvent être fonctionnalisées en surface par des ligands polymérisables, des espaceurs organiques, des molécules ou des polymères téléchéliques, des dendrimères fonctionnels, des biomolécules etc...

L'utilisation d'objets préformés hybrides ouvre la voie à une « légochimie » qui permet de construire sur mesure des matériaux ou des assemblées hybrides. Cette approche vectorielle à partir de nano-briques présente un certain nombre d'avantages. L'élaboration du matériau étape par étape permet un meilleur contrôle de sa structure à l'échelle semi-locale. L'objet préfabriqué présente souvent une réactivité moindre par rapport à celle des précurseurs moléculaires, la composante inorganique est nanométrique et relativement monodisperse en taille ce qui permet l'élaboration de structures mieux définies

qui facilitent la caractérisation et le contrôle de la qualité du matériau final.

La voie C correspond à l'utilisation des propriétés d'auto-assemblage des molécules et polymères amphiphiles afin de générer des gabarits supramoléculaires permettant de contrôler la texture et la morphologie des phases en croissance [4,5,7,9]. Ces phases inorganiques ou hybrides, peuvent être générées à partir des précurseurs précédemment décrits dans les voies A et B (précurseurs moléculaires, clusters, nanoparticules). Deux approches sont actuellement en cours d'exploration : - par simple "transcription", en utilisant des gabarits pré-organisés, organiques, biologiques ou inorganiques, afin de servir de moules structurant le matériau, - par assemblage en synergie : dans ce cas, les précurseurs et les agents texturants (les gabarits) sont co-assemblés in situ dans des architectures organisées.

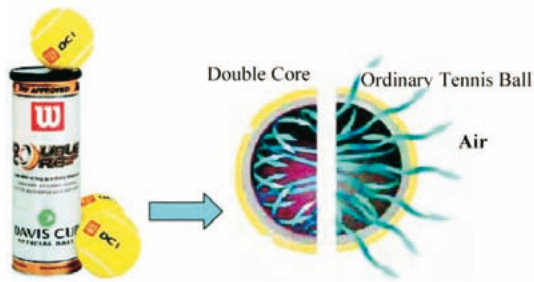
La voie C est particulièrement intéressante car elle permet la construction d'un ensemble continu de nanocomposites allant de dispersions ordonnées de nano-objets minéraux dans des matrices organiques à la nano-segrégation contrôlée de polymères organiques dans des matrices minérales. Un exemple frappant est celui des phases hybrides mésostructurées permettant d'accéder aux solides mésoporeux minéraux ou hybrides. Récemment cette approche, conjuguée à l'utilisation d'organosilanes hexafonctionnels, a permis de synthétiser une nouvelle catégorie de solides hybrides mésoporeux. Ces matériaux élaborés à partir de silicoxanes pontés en présence de tensioactifs présentent un fort degré d'organisation et possèdent une porosité qui reste accessible pour une seconde fonctionnalisation via un post greffage [15].

La voie D correspond à une approche intégrative dans laquelle l'arsenal chimique précédemment décrit peut être combiné à des gabarits de taille variable (organogélifiants, bactéries, latex, colloïdes minéraux submicroniques) et à la physico-chimie de la matière molle. Cette dernière s'exprime fortement au travers de l'utilisation de procédés d'élaboration (nano-moulage et répliquations multiples, extrusion réactive, extrusion électro-assistée). Elle utilise aussi la morpho-synthèse qui met en jeu des transformations chimiques dans des géométries confinées (micro-émulsions, micelles, vésicules...), des phénomènes de séparations de phases cinétiquement contrôlées par la gélification du réseau (spinodale, figures de respiration, instabilités RB...) et la texturation de matériaux induite par des sollicitations externes (mécaniques, champs optiques, électriques ou magnétiques...) générées pendant leur processus de formation. [5,6, 8,9].

Ces stratégies permettent de générer en une seule étape des matériaux hybrides possédant des structures hiérarchisées. Cette hiérarchie structurale est l'une des caractéristiques essentielles des matériaux biologiques dont l'organisation topologique et structurale est à tou-



Elastomères hybrides - Photos : Bescher-Mackenzie



Nanocomposite hybride déposé à l'intérieur de balles de tennis limitant la perte de gaz



Matériaux barrières hybrides à base de nylon - Photo : Mitsubishi



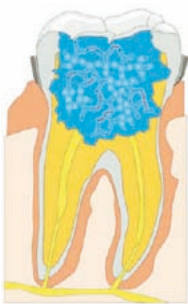
Nanocomposites hybrides à base d'argile pour les marchepieds et les baguettes de protection - Photos : référence 16



Charge hybride à base de nanoparticules de silice : Pneu Vert Photos : Michelin-Rhodia

Figure 4 : Matériaux hybrides dans le sport, l'emballage et l'automobile.

Figure 5 : Matériaux hybrides pour la cosmétique et le biomédical.

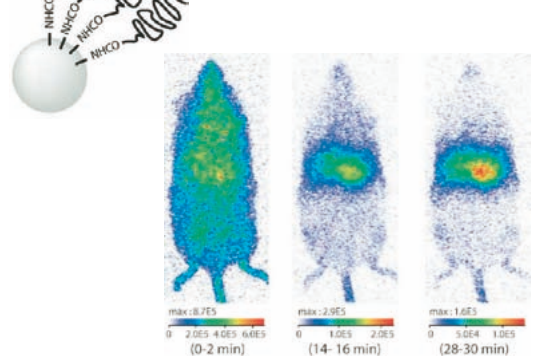


- Besoins:
- Retrait minimal lors de la polymérisation
 - Forte adhésion à la dentine/émail
 - Absorption élevée aux Rayons X
 - Facilité de mise en œuvre
 - Biocompatible
 - Aspect émail
 - Résistance

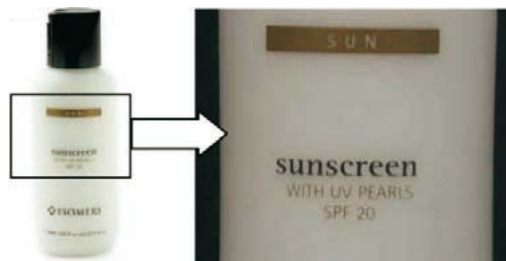
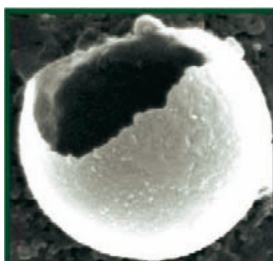
Photos : Fraunhofer ISC



Nanoparticules hybrides à luminescence retardée utilisables dans l'imagerie du petit animal



le Masne de Chermont et al. (2007) PNAS USA



Microcapsule hybride à base de silice pour le relargage contrôlé de principes actifs (UV pearls SPF 20®) - <http://www.sol-gel.com>.

tes les échelles, nanométrique ou supramoléculaire, micrométrique, et au delà millimétrique. Ces hiérarchies de constructions observées *in vivo* sont d'une grande complexité mais aussi d'une haute sélectivité. Les matériaux naturels peuvent servir de modèles pour inspirer et développer de nouveaux concepts et de nouvelles « stratégies bioinspirées » dans l'ingénierie des matériaux. L'apprentissage du savoir-faire de certains systèmes vivants et de la transcription de leurs règles et modes de construction devrait nous permettre d'élaborer des matériaux nouveaux, plus performants que ceux que nous connaissons actuellement [L3,6,5].

Applications des hybrides : des matériaux fonctionnels sur mesure

Les matériaux hybrides à caractère inorganique – organique ou biologique ne représentent pas seulement un nouveau champ de recherche fondamentale dans lequel la créativité du chimiste peut s'exprimer pleinement pour élaborer de nouveaux matériaux mais aussi grâce à leur propriétés nouvelles et remarquables associées à leur multifonctionnalité les hybrides permettent déjà l'émergence d'applications industrielles innovantes [16].

Ces matériaux hybrides permettent d'envisager de nombreuses applications dans des domaines extrêmement variés.

L'optique linéaire et non linéaire (colorant laser à matrice solide, capteurs chimiques ou biochimiques, cloisons électro-optiques d'écrantage à base de composites cristaux liquides-gel de silice/doubleurs de fréquences, filtres, polariseurs, composants logiques) ont constitué les premiers développements des hybrides. La facilité de mise en oeuvre des hybrides par combinaison de méthodes lithographiques [16,17], de procédés de moulage et de dépôts de films permet l'élaboration d'éléments pour la micro-optique. Déposés sur des substrats de silicium ou de semi-conducteurs III-V, certains hybrides de type ORMOCERS (ORGanically MODified CERamicS, Franhofer de Wursburg) permettant d'élaborer aisément des réseaux de lentilles de diffraction ou de réfraction sont déjà industrialisés. Des développements récents au CEA concernent des revêtements multicouches anti-rélecteurs hybrides pour cavité de miroir laser. Ces revêtements polymère-oxyde de métaux de transition sont prometteurs. Ils présentent de bonnes propriétés de réflexion et un seuil d'endommagement à très haut flux laser élevé. D'autres ORMOCERS hybrides sont aussi sur le marché de la microélectronique en tant que diélectriques, isolants, agents de scellement ou de moulage. Leur très bonne qualité optique permet leur usage dans des dispositifs pour l'optoélectronique ou l'optoélectronique en tant que guides d'ondes sur substrats souples, dans les transmetteurs et récepteurs

télécommunications, les commutateurs thermo-optiques, les coupleurs (Fig. 2).

Les revêtements fonctionnels hybrides protecteurs (Fig. 3) contre les rayures, l'abrasion, la corrosion, des films anti-buée, anti-statiques, anti-salissures et décoratifs déposés sur des supports très variés tels que des verres, des métaux ou alliages, des plastiques, des céramiques, du papier, du cuir sont à l'étape de la commercialisation. Certains de ces revêtements hybrides sont déjà utilisés dans l'industrie automobile par au moins une dizaine des plus grand constructeurs dont Ford, Toyota, Honda mais aussi comme composants hydrides dans des écrans de télévision vendus annuellement à un million d'exemplaires par Toshiba.

Les propriétés mécaniques, barrière et de coloration modulables des hybrides les rendent particulièrement intéressants dans des domaines d'applications concernant la décoration de bouteilles et d'objets de luxe et la restauration des œuvres d'art. La modification des propriétés tribologiques, l'exaltation de l'effet hydrophile-hydrophobe (en optimisant la rugosité des surfaces), le contrôle ou pilotage des caractéristiques optiques des surfaces (en s'inspirant d'une certaine manière de ce que l'on trouve dans les systèmes naturels), permettront la synthèse de nouveaux matériaux hybrides sous forme de films protecteurs, de membranes, de nouveaux textiles et tissus multifonctionnels...

D'autres applications potentielles concernent *les matériaux "intelligents"* (matériaux capables d'adapter une réponse à l'information acquise : actuateurs, muscles artificiels etc...) et *les nouveaux adhésifs*, s'inspirant des biomatériaux, pourront être conçus en optimisant les interfaces par amélioration des emboîtements entre nanostructures solides, par augmentation de la qualité de l'interface (en ajustant les liaisons chimiques entre phases différentes et/ou en modifiant les phénomènes de décohésion via la synthèse d'interfaces à gradient).

Les nanomatériaux hybrides devraient aussi être utiles dans des domaines associés à *l'énergie, l'environnement et la robotique*. Ces hybrides permettent une meilleure accessibilité à cœur, une miniaturisation des systèmes et une haute sensibilité pour une puissance d'adressage minimum, une diffusion plus aisée et donc des cinétiques plus rapides. Des temps de réponse plus courts ou des rendements plus élevés pourraient être ainsi obtenus dans les applications concernant les capteurs, les afficheurs, les muscles artificiels, les piles et batteries. Des développements de gels hybrides conducteurs ioniques électrolytes pour microbatteries flexibles, cellules photovoltaïques et cellules solaires sur substrat flexible, piles à combustibles à membranes conductrices de protons sont déjà au stade de prototypes [16].

Les applications mécaniques et le renfort de matériaux composites dans lesquels les problèmes d'interface ou d'interphase sont souvent cruciaux [18]. Les applications des nanocomposites hybrides basées sur la dispersion de nanoparticules (argile, silice, métaux, etc..) dans des matrices polymères sont déjà très développées. A titre d'exemple nous citerons les pneus verts développés par Michelin, l'industrie de l'emballage, les articles de sport, et l'automobile (baguettes de protection et de renfort, marche-pieds, etc..) (Fig. 4). Dans le futur, les associations biopolymère/minéral pourraient permettre d'élaborer de nouveaux nanocomposites pour implants biocompatibles et plus performants en ingénierie tissulaire.

Le domaine des bio-hybrides est en pleine expansion [19,20, L3]. En effet, les hybrides commencent aussi à être utilisés au contact du Vivant. Ainsi, dans le domaine cosmétique, des microcapsules incorporant des filtres UV ou améliorant la stabilité de principes actifs sont développées pour la protection et les soins de la peau. Les matériaux hybrides trouvent aussi des applications dans les soins dentaires comme ciments ou adhésifs photoréticulables dont la dureté, l'élasticité et l'expansion thermique sont parfaitement modulables [16] (Fig. 5).

La bio-fonctionnalisation, par voie chimique ou par incorporation de systèmes biologiques (enzymes, anticorps, cellules...), de matériaux inorganiques amorphes ou mésosstructurés, permet d'élaborer des systèmes hautement spécifiques et sensibles afin d'obtenir des biomatériaux, des bioréacteurs, des membranes sélectives, des catalyseurs et des capteurs extrêmement efficaces. Ainsi, des bio-capteurs basés sur l'encapsulation dans des gels d'oxydes métalliques d'enzymes, permettant la détection du glucose dans le sang et les boissons, et d'anti-corps pour la détection ultra-sensible (quelques ppm) de pesticides et d'explosifs ont été développés au cours de la dernière décennie. Des catalyseurs enzymatiques hybrides chimio-régio- et stéréo-sélectifs permettant certaines pharmaceutiques) ou la modification et le raffinage de lipides et d'essences sont d'ores et déjà commercialisés.

Les recherches en plein développement sur les bio-hybrides concernent la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques (immobilisation d'anti-gènes pour tests immunologiques), l'imagerie du petit animal (nanosondes fluorescentes biocompatibles) et la construction de nouveaux vecteurs thérapeutiques hybrides multifonctionnels couplant ciblage, imagerie, hyperthermie et délivrance contrôlée [19, 20]. Très récemment, l'observation de la conservation de l'activité métabolique de bactéries encapsulées dans des gels minéraux ouvre sans aucun doute des perspectives intéressantes pour la biocatalyse, les biotechnologies et les bio-piles.

Sur le plan industriel et technologique, de nombreux domaines d'applications tirent bénéfice de la richesse de fonctionnalité, de composition et de mise en forme des matériaux hybrides mais les nombreuses applications commerciales aujourd'hui recensées ne représentent qu'une toute petite partie « du sommet de l'iceberg » !

Conclusions et perspectives

Il existe un fort courant de pensée et d'action dont la quête est l'harmonisation des relations entre la nature et les productions humaines. Pour cela, les matériaux et systèmes conçus par l'homme doivent être de plus en plus sophistiqués, miniaturisés, recyclables, respectueux de l'environnement, économes en énergie, très fiables et peu coûteux.

Dans ce contexte, l'irruption du monde des hybrides dans les technologies avancées au sens large a déjà débuté, son amplification paraît inéluctable, compte-tenu d'un certain nombre de facteurs aisément identifiables : les limitations techniques ou économiques auxquelles finissent toujours par se heurter les solutions existantes, le foisonnement, a contrario inépuisable, des structures hybrides et de leurs propriétés, foisonnement apprivoisé et orienté par le développement d'une démarche prédictive d'ingénierie moléculaire, l'établissement de plus en plus perceptible d'un profond courant de rapprochement sur ce thème entre physiciens et chimistes, tendance qui s'élargit à la biologie.

La définition de filières d'enseignement permettant de dépasser l'actuelle dichotomie de fait entre Chimie, Biologie et Physique et assurant une formation de base réellement pluridisciplinaire aux futurs acteurs du domaine devrait permettre d'enrichir les stratégies offertes par une chimie douce, biomimétique et intégrative. Ces stratégies basées sur un codage de plus en plus précis, sont en train de donner naissance à une « chimie vectorielle » assemblant des édifices variés (nanoparticules, clusters, nanocomposites hybrides) dans des architectures hiérarchisées et fonctionnelles de plus en plus complexes qui ouvriront sans aucun doute un jour la porte à des matériaux encore plus originaux, entièrement recyclables, autoréparables ou autorépliquables ■

Pour aller plus loin : Quelques articles et livres du domaine :

Articles

1. "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides". J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid St. Chem. Vol.18 (1988) 259.
2. "Chemical Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry" C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chemistry, 10,1037,1994.
3. "Design of Functional Nanostructured Materials Through the Use of Controlled Hybrid Organic-Inorganic Interfaces". C. Sanchez, G. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso, Comptes-Rendus Acad Science Chimie, (2003), 8, 109.

4. "Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites From Functional Nanobuilding Blocks" C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chemistry of Materials*, 13, 3061. 2001.
 5. "Sol-Gel Synthesis of Organized Matter" S. Mann, S.L. Burkett, S.A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whitton, *Chemistry of Materials*, 20, (24), 1997, 2300
 6. "Biomimeticism and Bioinspiration as Tools for the Design of Innovative Materials and Systems": C. Sanchez, H. Arribart, M.M. Giraud-Guille *Nature. Materials*, April vol 4, 277, 2005.
 7. "Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso?" M. Antonietti, G.A. Ozin, *Chem. Eur. J.* 10, 28, 2004.
 8. "Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures", R. Backov, *Soft Matter*, 2, 452, 2006.
 9. "Chemical Strategies to Design Textured Silica and Metal Oxide-Based Organised Networks: From Nanostructured Networks to Hierarchical Structures" G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews*, 102,4093, 2002
 10. "Auto-organisation of hybrid organic-inorganic materials prepared by sol-gel process" B. Boury, RJP Corriu, *Chemical Communication*, (8), 795. 2002
 11. "Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks... Ecumenism in Chemistry" G. Férey, *Chemistry of Materials*, 13(10), 3084. 2001.
 12. "Hybrid porous solids: past, present, future" G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 191, 2008.
 13. "Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials" L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri, C. Sanchez, *Monatshefte Für Chemie*, 137, 507, 2006.
 14. "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity" C Sanchez, C Boissière, D Grosso, C Laberty, L Nicole. *Chem. Mater.*, 20, 682, 2008.
 15. "Direct synthesis of bifunctional mesoporous organosilicas containing chelating groups in the framework and reactive functional groups in the channel pores " J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, RJP Corriu et al., *Journal of Materials Chemistry* 17 (4), 349, 2007.
 16. "Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Materials", C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, 15,3559, 2005
 17. "Optical Properties of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites": C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J-P Boilot., *Advanced Materials*, 15,1969, 2003.
 18. "Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials", F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, *J. Mater. Chem*, 15,3787,2005.
 19. "Recent bio-applications of sol-gel materials" D. Avnir, T. Coradin, O. Lev and J. Livage, *J. Mater. Chem.* 16, 1013-1030, 2006.
 20. "Encapsulation of biomolecules in silica gels" J. Livage, T. Coradin, C. Roux, *J. Phys. : Condens. Matter* 13, R67,2001.
- Livres**
- L1 "Matériaux Hybrides": C. Sanchez coordinateur, Arago 17, OFTA, Ed Masson Paris, 1996.
- L2 "Functional Hybrid Inorganic-Organic Materials", Eds P. Gomez-Romero and C. Sanchez, Wiley-VCH, 2004.
- L3 "Biomimétisme et Matériaux". C. Sanchez coordinateur, OFTA, Arago 25, ED Tec et Doc, Paris

Nanoparticules et Chimie organométallique : synthèse, organisation et applications

Le terme « nano » a envahi la littérature scientifique, voire les médias, sous diverses formes : nanosciences, nanotechnologies, nanobiologie et même nanochimie, et des promesses plus ou moins sérieuses d'applications dans des domaines très différents apparaissent tous les jours. Cependant, derrière ce bruit médiatique et une appellation « nano » mal définie, il existe de nombreux champs scientifiques qui ont chacun leur propre dynamique et dans lesquels on assiste à des avancées réelles. Je vais me concentrer sur un aspect très particulier : les nanoparticules organométalliques.

Tout d'abord, définissons ce que sont ces nanoparticules organométalliques. Un composé, ou complexe, organométallique est l'association d'un atome métallique et de molécules organiques au travers de liaisons chimiques. De tels édifices moléculaires possèdent une réactivité très riche et notamment la propriété de transformer la matière organique, en général par des processus catalytiques. Les nanoparticules quant à elles, sont de petits morceaux de matière dont la taille globale est comprise entre 1 et 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Pour ma part, je m'intéresse essentiellement à des particules de métaux, d'oxydes métalliques ou de composés semi-conducteurs dont la taille est comprise entre 1 et 15 nm. Pour un chimiste moléculaire, ce sont donc des objets de grande taille qui peuvent contenir entre 50 et quelques milliers d'atomes métalliques et possèdent une chimie très riche à leur surface.

Par **Bruno Chaudret**

Membre de l'Académie des sciences, directeur de recherche au CNRS, laboratoire de chimie de coordination, Toulouse

Bien que les nanoparticules soient connues depuis plus d'un siècle et que l'Homme sache en préparer depuis plusieurs millénaires, le contrôle des propriétés de ces objets, qu'elles soient chimiques, physiques ou biologiques, nécessite une parfaite maîtrise de leur synthèse. Contrairement à la synthèse chimique traditionnelle qui consiste à préparer une molécule, la synthèse de nanoparticules présente 5 types de défis :

- Le contrôle de la taille des nanoparticules ; en effet les propriétés physiques de ces nano-objets sont fortement



dépendantes de leur taille. Ceci concerne les propriétés de luminescence des semi-conducteurs, les propriétés magnétiques et les propriétés de transport électronique des métaux, les propriétés catalytiques, etc...

- Le contrôle de la forme des particules (sphères, cubes, bâtonnets, fils, oursins, structures fractales,...) qui peut influencer aussi bien les propriétés physiques que les propriétés chimiques et qui influencera également la mise en forme ou l'adressage de ces nano-objets.
- Le contrôle de l'ordre chimique de nanoparticules bimétalliques possédant une même composition globale (alliages, ségrégation, structures cœur-coquille, nucléation hétérogène,...)
- Le contrôle de la surface; ces nanoparticules possèdent une chimie de surface extrêmement riche, assez peu étudiée, qui peut influencer évidemment les propriétés chimiques des nanoparticules mais également leurs propriétés physiques.
- Le contrôle de l'organisation des nanoparticules. L'utilisation de ces objets peut nécessiter, notamment en micro- ou nanoélectronique leur organisation à grande distance sur une surface ou sous forme de « super-cristaux ».

Nous allons détailler ci-dessous ces différents aspects.

Synthèse

Les méthodes de synthèse de nanoparticules sont relativement peu développées eu égard à la complexité des nanomatériaux formés. Nous avons mis au point à Toulouse une méthode de synthèse fondée sur la décomposition de précurseurs organométalliques par l'hydrogène dans des conditions douces de température et de pression. Ceci permet d'une part un accès aisé à de très petites particules mono- ou bimétalliques (1-3 nm) et d'autre part la formation de nuclei homogènes servant de germes pour la croissance ultérieure de nanoparticules de tailles et formes bien définies. L'avantage principal de cette méthode de synthèse est le contrôle des espèces (« ligands ») qui se trouvent à la surface des particules. Par exemple, la synthèse de nanoparticules de ruthénium peut être effectuée en utilisant comme stabilisant un polymère comme la polyvinylpyrrolidone (PVP), une amine (hexadécylamine, HDA) ou des diphosphines (1-10, bisdiphénylphosphinodécane, dppd; 1-4 bisdiphénylphosphinobutane; dppb). Ces nanoparticules sont monodisperses en taille et possèdent un diamètre de 1 à 3 nm selon les ligands. A leur surface sont directement liés un certain nombre de « ligands », tels que des atomes d'hydrogène (hydrures), des amines ou des phosphines comme

ceci a été démontré par diverses techniques, la plus sensible étant la RMN. Un dosage de ces différents ligands peut être effectué ce qui permet d'arriver à une caractérisation précise de ces espèces.

Avant toute utilisation de ces particules, il nous a fallu démontrer la pertinence de leurs propriétés physiques. Nous avons par exemple établi que des nanoparticules de cobalt de 1,6 nm présentaient le même excès d'aimantation par rapport au métal massif que des particules de même taille préparées en phase gazeuse dans l'ultra-vide.

Le même type de procédure permet de fabriquer dans de conditions très douces de nanoparticules bimétalliques. Nous avons pu ainsi obtenir des nanoparticules d'alliages (PdCu, PtRu, FeCo,...) ou des nanoparticules cœur-coquille (NiFe, FeRh) dans lesquelles il est possible de contrôler la nature de la couche métallique en surface (par exemple Fe@Rh ou Rh@Fe). Les conditions de réaction permettent de stabiliser ces particules et d'éviter la diffusion des deux métaux.

Croissance

En absence de tout ligand, l'étape de croissance qui suit l'étape initiale de nucléation ne peut être contrôlée et de grosses particules agglomérées sont obtenues. A l'inverse, si de bons ligands sont présents à la surface des nanoparticules (diphosphines pour le ruthénium, thiols pour le platine,...), on ne peut pas faire croître la taille de ces dernières. Le contrôle de la croissance est donc contrôlé par l'environnement des particules.

Dans un solide inorganique la croissance s'effectue au sein de la matrice qui impose la taille des particules pouvant être formées, voire leur forme. La formation et la diffusion de ces particules au sein des matrices poreuses peut être facilitée par la présence de fonctions chimiques (phosphonates, carboxylates, thiolates, amines, etc...). Cette matrice peut être par exemple une silice mésoporeuse fonctionnalisée ou un composé de coordination poreux (MOF). On trouvera ci-dessous un exemple illustrant la formation de nanoparticules de ruthénium dans une silice mésoporeuse fonctionnalisée. **Fig. 1**

En solution, cette croissance peut être contrôlée par l'utilisation de surfactants : en général acides carboxyliques ou amines à longues chaînes alkyles ou un mélange des deux. Ceci permet d'accéder à des objets de forme et taille parfaitement contrôlés. Selon le matériau et sa structure cristalline, on peut fabriquer dans des conditions très voisines des objets de formes variées. Ainsi des cubes de fer, des bâtonnets de cobalt et des sphères de fer/cobalt sont obtenues à 150 °C sous 3 bars de dihydrogène en présence d'un mélange acide/amine. **Fig. 2**

Une étude mécanistique entreprise dans le cas du fer démontre que la croissance de particules cubiques s'effectue dans des super-structures organiques créées par les ligands alors que des particules sphériques sont produites en dehors de ces super-structures.

La structuration de la solution dans laquelle se forment les particules peut être beaucoup plus légère. Ainsi la démixtion d'un alcane dans un solvant polaire peut créer des gouttelettes

au sein desquelles se forment et croissent des nanoparticules fractales.

Enfin, il peut être nécessaire de réaliser des jonctions entre nano-objets, notamment pour faciliter leur organisation ou pour les contacter électriquement. Nous avons pu ainsi faire croître sélectivement des nanoparticules d'or sur l'extrémité de nano-bâtonnets de cobalt ou des nanoparticules de cobalt sur l'extrémité de nano-bâtonnets de séléniure de cadmium. **Fig. 3**

Organisation

Pour pouvoir utiliser les propriétés physiques des nanoparticules, notamment les propriétés électroniques et magnétiques, il est nécessaire de les organiser. Ceci peut se faire soit par un dépôt sur support, soit par la connexion chimique des nanoparticules, soit enfin par une auto-organisation spontanée en solution conduisant à la formation de super-cristaux au sein desquels les nanoparticules sont rangées comme des atomes dans une maille cristalline. De telles super-structures sont obtenues quelle que soit la forme des nanoparticules de départ : sphériques, ovoïdes, cubiques ou cylindriques. Dans ce cas, nous avons montré que la présence de charges s'avérait nécessaire.

Applications

Nous distinguerons les applications actuelles des nanoparticules (catalyse et micro-électronique) des applications à l'étude (enregistrement magnétique, nano-électronique, nano-médecine). Toutes les applications ne seront pas détaillées

Catalyse

Les nanoparticules préparées par voie organométallique possèdent une surface propre et bien définie. Elles peuvent être utilisées dans des processus catalytiques sans activation préalable après dépôt dans des solides poreux. On peut par ailleurs coordonner à leur surface des ligands asymétriques dans le but d'effectuer des réactions de catalyse énantiosélective, voire, ce qui est un défi actuel, des réactions en cascade utilisant différentes régions de la nanoparticule. Les domaines d'applications concernent notamment l'hydrogénation de dérivés aromatiques, la formation de liaisons carbone-carbone et des réactions de dépollution.

Microélectronique

L'utilisation de solutions de nanoparticules peut être une alternative aux procédés de dépôt de couches de métaux ou d'oxydes pour des applications variées qui utilisent les propriétés intrinsèques des particules : semi-conduction (capteurs ou nano-varistances), conduction (couches de cuivre conductrices) ou magnétisme (inductances). **Fig. 4**

Capteurs : le dépôt de nanoparticules d'étain sur des plateformes en silicium permet la réalisation de capteurs de gaz sensibles et sélectifs (CO, H₂, hydrocarbures, NO₂,...), la sélectivité pouvant être apportée par un dopage de nanoparticules de métaux nobles ou par la réalisation de filtres catalytiques

(par exemple Ru/SiO₂). Ces capteurs sont industrialisés par la société MiCS et utilisés notamment pour le pilotage des circuits d'air conditionné des BMW.

Couches de cuivre conductrices : la multiplication du nombre de fonctions intégrées sur une même plaquette conduit à la nécessité de fabriquer des circuits utilisant le volume du silicium. Le dépôt de métal devient alors problématique que ce soit pour les couches barrières ou les couches conductrices. L'utilisation de nanoparticules préformées permet de réaliser beaucoup plus simplement des dépôts conformes et à des coûts très faibles (travail réalisé avec ST-Microelectronics).

Inductances : l'encapsulation d'inductances dans des matrices magnétiques et isolantes doit permettre d'améliorer très sensiblement les performances des appareils électroniques « nomades » (téléphones portables, ordinateurs portables, etc...) et d'en diminuer les consommations électriques. Ceci peut être réalisé par le dépôt d'une couche auto-organisée de nanoparticules monodisperses de fer/cobalt de fort moment magnétique et de faible anisotropie (travail réalisé avec Motorola puis Freescale).

Applications en cours d'études

Enregistrement magnétique : les bâtonnets de cobalt de diamètre de 8 nm sont ferromagnétiques à température ambiante et peuvent donc être chacun un bit d'information si l'on peut les assembler sur un support et les adresser. L'étude de l'organisation des bâtonnets à longue échelle sur support est en cours avec notamment le soutien de l'ANR.

Nano-électronique : des nanoparticules auto-organisées sous formes de couches sur un substrat ou sous forme de supercristaux de taille millimétrique présentent des propriétés de transport très intéressantes, et notamment une magnéto-résistance très importante (jusqu'à 3 000 %). L'étude de l'origine exacte de ce phénomène et la formation de dispositifs est en cours.

Nano-médecine : des nanoparticules d'oxyde de fer sont déjà utilisées comme agents de contraste en IRM. Nous développons en partenariat avec deux hôpitaux toulousains des nanoparticules de fer pur qui devraient être, à des tailles plus faibles, de meilleurs agents de contraste et qui pourraient en même temps être utilisées en hyperthermie (chauffage à distance par un champ magnétique oscillant). Nous développons également des nanoparticules luminescentes bio-compatibles et entreprenons par ailleurs une étude de la toxicité de ces nano-objets, notamment pour celles qui ne sont pas composées d'éléments toxiques (fer, oxyde de zinc) ■

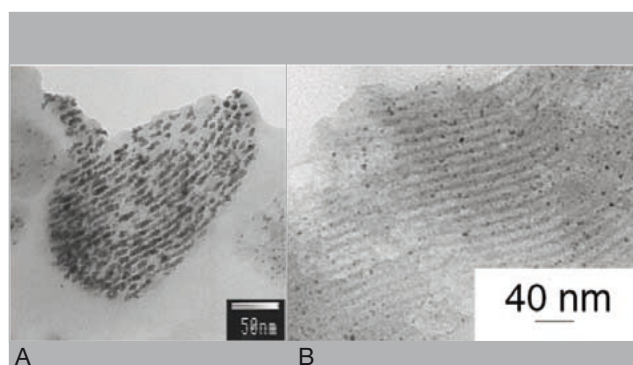


Figure 1 : Croissance de nanoparticules de ruthénium dans une matrice de silice mésoporeuse.

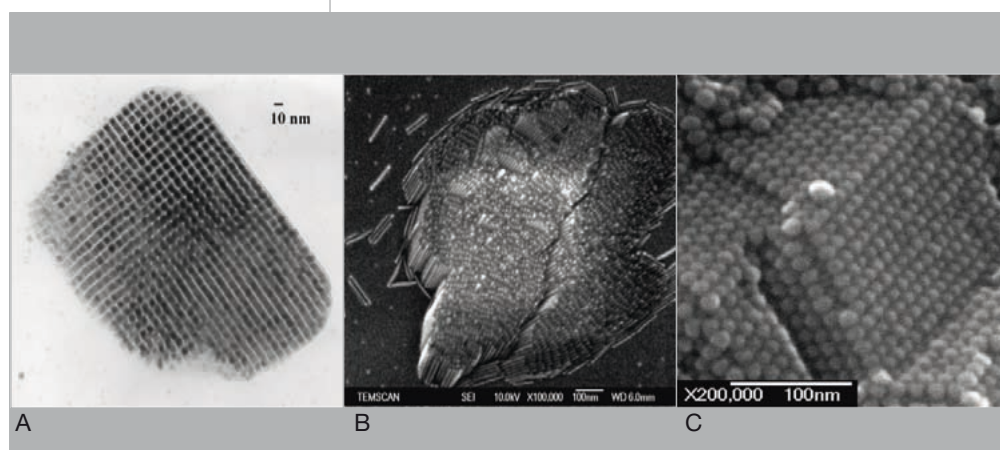


Figure 2 : Nanoparticules auto-organisées : (A) nanocubes de fer ; (B) nanobâtonnets de cobalt ; (C) nanosphères de fer-cobalt.

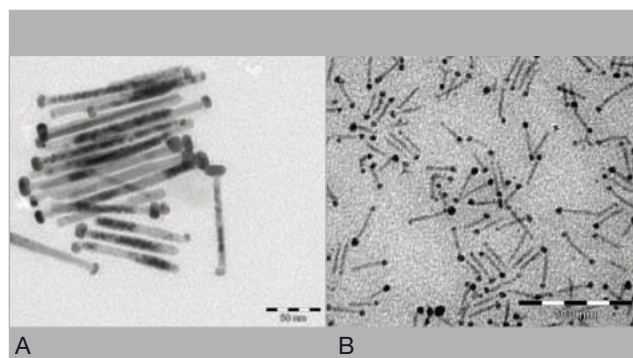


Figure 3 : Hétéro-jonctions : (A) croissance de nanoparticules d'or sur des bâtonnets de cobalt ; (B) croissance de nanoparticules de cobalt sur des bâtonnets de CdSe.

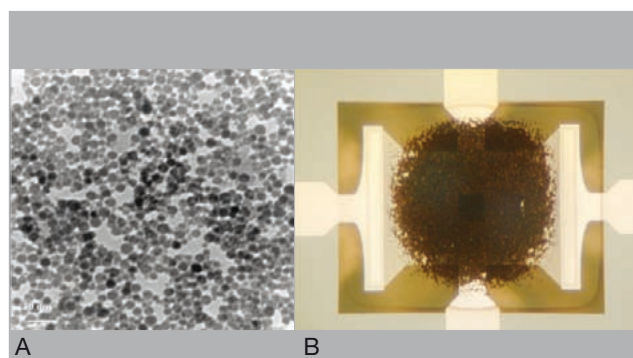


Figure 4 : Nanoparticules de SnO₂ (A) et capteur formé par dépôt d'une micro goutte de solution colloïdale (B; taille de l'image 100 µm).

Comment les chimistes jouent avec le nano-minéral, le nano-organique, le nano-vivant et même le nano-vide

Par rapport à l'histoire de la chimie du solide, quelles sont les tendances qui s'expriment dans les recherches actuelles ?

La chimie du solide, telle qu'on l'entend aujourd'hui, est apparue dans les années 60 sous l'impulsion de gens comme Paul Hagenmuller ou Robert Collongues. Elle est sortie de l'ancienne chimie minérale et le but c'était essentiellement de faire de beaux monocristaux ayant de belles propriétés physiques et d'établir les corrélations structure-propriétés. Il y avait donc un lien fort avec la physique du solide et cela a été le point de démarrage de toutes ces écoles de chimie du solide, de cristallographie du solide, étudiant des propriétés qui pouvaient être passionnantes comme la supraconductivité ou la magnétorésistance géante.

Il y a eu ensuite une extension de cette problématique lorsque les chimistes ont commencé à considérer non seulement la structure de leurs composés mais aussi leur texture. Savoir par exemple si c'était une poudre fine ou des aiguilles allongées... Les propriétés magnétiques des oxydes de fer dépendent beaucoup de leur morphologie, et pas simplement de leur structure. Par conséquent, cet aspect « forme » devenait important et là, les chimistes se sont inspirés des céramistes pour lesquels la morphologie des poudres est un paramètre essentiel. Ce que l'on avait un peu oublié avec les monocristaux ! En suivant cette piste des textures, on passe, soit aux nanoparticules, soit à des systèmes ouverts comme les poreux. Il y avait déjà les zéolithes qui sont des poreux naturels, surtout intéressants pour les gens de la catalyse, comme supports pour des produits actifs.

On assiste aujourd'hui à une diversification de la recherche vers des matériaux qui présentent des morphologies particulières peut-être plus que des structures cristallographiques particulières.

Dans ce domaine, il y a bien évidemment tout ce qui est poreux, des matériaux qui permettent d'avoir une énorme surface pour le contact entre le solide et un milieu extérieur, gaz ou liquide, avec potentiellement des réactivités très importantes. Derrière les poreux « normaux », que sont les zéolithes, il y a les mésoporeux avec des surfactants comme les templates qui connaissent un développement considérable, et les microporeux ou plutôt les nanoporeux, comme ceux que fabrique Gérard Ferey dont les pores sont de l'ordre du nanomètre, donc comparable à la taille de la molécule. L'intérêt de ces matériaux pour les applications, c'est que l'on peut mettre quelque chose dans les pores, échanger des molécules à partir d'un milieu extérieur, et, naturellement, aujourd'hui, on pense au gaz carbonique ou à l'hydrogène. On peut concevoir des réservoirs, soit pour capter le CO₂ soit pour stocker l'hydrogène, car il s'avère effectivement que dans ces matériaux il y a des interactions gaz-solide telles que l'on peut y stocker beaucoup plus de gaz que dans des bouteilles sous pression !

Il y a un autre aspect, qui correspond à l'article de Bruno Chaudret, c'est de faire des nano-matériaux avec deux intérêts qui se développent dans des voies différentes. La première voie repose sur la taille effective de l'objet car les propriétés physiques dépendent de la taille. Quand on arrive à des tailles nanométriques qui sont comparables aux longueurs de corrélation des phénomènes, des effets particuliers apparaissent ; comme dans le cas du magnétisme, le super-paramagnétisme. Ces propriétés nouvelles et originales sont dues au fait que la taille du matériau devient comparable aux longueurs caractéristiques des phénomènes physiques. Ce n'est pas la seule possibilité liée à la taille. Dans le domaine de la médecine, une nanoparticule peut traverser des membranes cellulaires et donc, bien entendu, il faut faire attention. Mais si on charge cette nanoparticule avec un médicament,



Entretien de **Jacques Livage**¹
avec **Paul Caro**²

1. Membre de l'Académie des sciences,
professeur au Collège de France
2. Correspondant de l'Académie des
sciences, directeur de recherche
honoraire au CNRS

on peut cibler, aller à la tumeur cancéreuse et larguer le médicament là où il y a la tumeur et non pas à côté. L'avantage pharmacologique est évident.

L'autre intérêt, celui de la deuxième voie, consiste à exploiter le fait que ces nanoparticules, forment en fait une poussière très fine. Or, on peut les auto-assembler pour faire ce que l'on appelle un matériau « bottom-up ». Il ne s'agit pas de faire comme les physiciens de partir du grand et de réduire la taille, par photolithographie par exemple, mais, en partant de la particule élémentaire, de les assembler de façon contrôlée pour fabriquer un objet qui va avoir des propriétés particulières.

Et cette chimie douce que vous avez inventée ?

Il y a une troisième voie, en effet, celle de ce que j'appelle la « chimie douce »², et qui consiste à fabriquer nos matériaux à température ambiante dans les conditions extérieures ordinaires et non pas dans des conditions extrêmes, ce qui fut longtemps le cas de la chimie du solide utilisant, comme Robert Collongues, des températures très élevées. L'histoire de l'humanité accompagne celle des matériaux, de la pierre au métal et maintenant au silicium. Cette progression correspond à une évolution de la culture et de la civilisation qui entraîne une recherche de la maîtrise de l'obtention et de l'usage de températures élevées, donc une histoire du feu à laquelle s'intégrait la chimie du solide. Pourtant, dès le début de l'histoire de la vie, on s'aperçoit que beaucoup d'organismes fabriquent des matériaux pour se protéger du milieu extérieur sans l'arsenal technique des arts du feu ! De là l'idée de la « chimie douce », partie des anciennes pratiques de précipitation, de co-précipitation, de la chimie des solutions. C'est ce que décrit l'article de Clément Sanchez sur les hybrides. L'intention était d'obtenir à partir de précurseurs métallo-organiques sophistiqués des sortes de polymères minéraux en solution pour faire un verre ou une céramique, un peu comme on fait un polymère organique dans des conditions ambiantes. On peut contrôler la morphologie pour faire des poudres fines, des fibres, des revêtements, c'est tout l'enjeu du développement industriel de ces procédés, mais on peut aussi associer le minéral et l'organique et réconcilier chimistes organiciens et minéralistes ! Faire deux types de chimie en même temps (de là les « hybrides ») ! Et dans ces hybrides il ne s'agit pas du concept classique de matériau composite (comme des fibres de carbone dans une matrice de verre) parce que les deux partenaires sont à l'échelle moléculaire. Ce sont vraiment des nano-composites à l'échelle moléculaire, si bien que par

exemple le matériau est parfaitement transparent car il n'y a pas de diffusion de la lumière, les deux phases étant trop petites. D'où des développements dans le domaine de l'optique, celle des lasers par exemple.

De l'organique, on passe facilement au biologique. On peut repartir de l'exemple des microorganismes qui se protègent dans une carapace et faire une carapace en verre ou en céramique ! Et mettre à l'intérieur des organismes vivants : une levure, une bactérie, un virus, par exemple, qui vont être protégés mais aussi englobés dans un système solide, une fibre, une capsule, un film mince, ce qui va permettre d'associer cet objet biologique avec un détecteur électronique, par exemple pour faire des mesures bio électroniques, concevoir des capteurs.

Est-ce que ce sont les chercheurs qui suggèrent les applications ou est-ce qu'il y a une demande de la part du monde industriel ?

Je pense qu'il y a les deux, les industriels sont à la recherche de matériaux à développer par des moyens plus économiques. Par exemple dans le domaine des sols-gels, (une technique d'élaboration de matériaux en solution), c'est l'industrie qui a développé les premiers procédés. Schott en Allemagne dès 1939 a pris des brevets. Le premier Congrès scientifique date de 1981, ce qui montre l'avance de l'industrie ! Il y a en Allemagne beaucoup de centres de recherche qui travaillent à l'interface recherche fondamentale – recherche industrielle, comme les Instituts Fraunhofer par exemple. En France les universitaires sont mal armés pour faire du développement technologique et les industriels peu orientés vers la recherche théorique. Par contre le CEA fait beaucoup de travaux.

Quel est donc l'apport de la recherche fondamentale ?

Beaucoup de produits étaient connus depuis longtemps, avant la chimie douce, par exemple la silice précipitée, matériau industriel. Par contre, ce qui n'était pas connu c'est la chimie qui est derrière, en particulier la compréhension des phénomènes et je crois que c'est là que l'industrie était demandeuse de recherche académique en amont sur tous ces procédés de fabrication en solution mélangeant minéral et organique.

Est-ce qu'il y a des perspectives dans le domaine de l'énergie ?

Il s'agit là clairement des poreux, de leur capacité de concentrer un gaz. Donc cela dépend de l'interaction entre les molécules du gaz et l'espace confiné du solide qui les accueille. Pour le moment je crois qu'il n'y a pas autre chose que des manips de labo mais pour l'hydrogène on voit la possibilité d'applications par exemple

2. Jacques Livage est l'inventeur du concept de « chimie douce » (in french in the text...) aujourd'hui largement répandu dans la littérature chimique internationale

pour les transports. Quand au gaz carbonique, pour le moment les objets dont on parle coûtent horriblement cher... il faut être réalistes... Par ailleurs, je ne vois pas bien l'intérêt de stocker le gaz carbonique, qu'est ce que l'on va en faire? C'est pourtant une molécule extraordinaire, c'est la source de la vie à partir de laquelle l'oxygène est apparu sur la Terre grâce à l'activité des cyanobactéries!

Quelles sont les utopies de la chimie du solide aujourd'hui?

Je ne sais pas trop... Mais, mon utopie à moi, c'est d'être aussi intelligent qu'une diatomée... Ce sont des microalgues qui font quelques microns et ont quelques centaines de millions d'années d'existence et qui se fabriquent des carapaces de silice, donc de verre, absolument extraordinaires au point de vue des formes et des morphologies, suscitant même l'étonnement de Darwin! Pourquoi sont-elles aussi belles? Elles se fabriquent à température ordinaire en une à deux heures alors qu'il faut à l'industrie du verre à partir du sable au moins 1 000 °C durant une journée! J'aimerais bien savoir faire comme les diatomées! Si on arrivait à comprendre comment cela se passe! Il y a toute une série de microorganismes qui ont ce genre de capacités, qui sont capables d'assembler des molécules et des ions à partir de solutions. Il y a 100 000 variétés de diatomées, toutes avec des morphologies totalement différentes, certainement les processus sont contrôlés génétiquement.

Le nano-monde basé sur les diatomées ou plus généralement les protistes, êtres unicellulaires, est l'objet d'intenses recherches pluridisciplinaires, d'abord au niveau biologie marine pour des études génétiques, ensuite les chimistes essayent de comprendre comment elles procèdent pour fabriquer du verre. Comment elles font, on le sait car on est capable de fabriquer en laboratoire de petites billes bien rondes de silice, mais on ne sait pas expliquer comment on peut en arriver aux morphologies! L'assemblage des particules est un défi sur lequel biologistes et minéralistes travaillent ensemble. Mais il est aussi intéressant d'utiliser ces carapaces, les frustules, dans le cadre de « nanotechnologies diatomées ». Ces squelettes se transforment en sédiments qui sont utilisés depuis longtemps (terre de diatomées ou kieselguhr). L'application la plus historique étant le travail d'Alfred Nobel qui a fabriqué la dynamite en faisant absorber la nitroglycérine sur des diatomées. Plus récemment les physiciens ont constaté que ces squelettes avaient des propriétés photoniques car la porosité y est très bien répartie de façon périodique. Les diatomées se reproduisent assez bien, on peut les mettre en culture avec une sélection génétique, et on arrive très vite à avoir des milliards de petites coquilles de diatomées ayant toutes les mêmes propriétés. Il arrive que les cavités qui abri-

tent des formes vivantes aient des formes géométriques comme les icosaèdres de Platon avec leurs axes de symétrie d'ordre 5!

A propos est-ce que la géométrie, notamment celle des solides platoniciens, est toujours une obsession des chimistes du solide?

Je crois que cela se poursuit et que le souci de la géométrie est profondément inclus dans l'âme humaine, la beauté, la symétrie se retrouvent partout. Les pores par exemple sont des solides platoniciens en négatif.

Est-ce qu'il y a beaucoup d'équipes engagées en France dans la recherche sur les nanostructures?

Dans le domaine des matériaux nanostructurés, il y a énormément d'équipes ne serait-ce que pour des raisons économiques. Il y a aussi un effet de mode. Il y a beaucoup de projets de contrats, européens ou régionaux, et évidemment des collaborations avec l'industrie. Il y a un grand nombre de revues spécialisées... Mais pour beaucoup d'équipes, la relation structure-propriétés reste la culture de base en chimie du solide ■

Mathématiques financières et industrie bancaire le point actuel ; quelques perspectives

Par **Jean-Pierre Kahane¹**, **Stéphane Jaffard²**,
Denis Talay³, **Marc Yor⁴**

1. Membre de l'Académie des sciences, professeur émérite à l'université Paris-Sud Orsay
2. Président de la SMF, professeur à l'université de Créteil
3. Président de la SMAI, directeur de recherche à l'INRIA
4. Membre de l'Académie des sciences, professeur à l'université Pierre et Marie Curie

Le mardi 1^{er} Avril 2008, de 16 h à 19 h, a eu lieu, dans la salle des 5 Académies, une table ronde, suivie d'un débat dont le sujet était le titre même du présent article. Celui-ci est un compte-rendu, aussi fidèle que possible, de cette rencontre, dont l'objectif principal était de faire un état des lieux, concernant le flux des étudiants en MF⁵, au niveau Mastère 2, lesquels deviennent analystes financiers dans une banque (= "quants" dans le jargon professionnel) à l'issue de leur formation. Plus généralement, il s'agissait de décrire les interactions entre départements universitaires de probabilités – statistiques d'une part, et banques d'autre part. De façon à pouvoir comparer la situation en France avec celles d'autres pays européens, les Professeurs :

- Peter Bank [Technische Universität - Berlin] pour l'Allemagne,
- Mark Davis [Imperial College - Londres] pour la Grande-Bretagne,

5. Pour éviter les répétitions, nous écrivons seulement MF pour Mathématiques Financières. De même, nous écrivons JPK, SJ, DT, MY au lieu de nos noms respectifs.

• Paul Embrechts [ETH-Zürich] pour la Suisse, étaient les invités étrangers de cette table ronde, alors que les Professeurs :

- Nicole El Karoui [École Polytechnique]
- Damien Lambertson [Université de Marne-la-Vallée] détaillaient la situation en France.

Rappelons dès maintenant qu'une présentation à l'Académie des sciences des principaux aspects des MF avait déjà été faite le 1^{er} Février 2005, avec d'ailleurs certains orateurs communs à ces deux séances. La présentation de 2005 était, pour l'essentiel, d'ordre purement scientifique, son but étant l'explication par les principaux chercheurs académiques européens des concepts et des techniques mathématiques en plein essor dans le domaine. Cette même présentation de 2005 a donné lieu à la publication d'un volume des éditions Lavoisier : "Aspects des MF" récemment traduit entièrement en anglais, et publié par Springer. Ce 1^{er} Avril 2008, il ne s'agissait évidemment pas de faire une présentation scientifique bis, mais plutôt de dégager une vue d'ensemble sur les impacts de l'impressionnant développement des emplois de "quants" dans l'industrie bancaire, en relation avec le flux total des étudiants engagés, dans les années récentes, dans un cursus type Mastère 2 - Recherche en Mathématique.

Voici maintenant comment s'est déroulée la table ronde du 1^{er} Avril 2008 : JPK puis Jean Dercourt, Secrétaire perpétuel de la 1^{ère} division de l'Académie des sciences, puis DT et enfin SJ expliquent brièvement les raisons de la tenue de cette table ronde :

- JPK rappelle l'initiative de 2005, et situe la table ronde dans l'actualité, à savoir l'inquiétude générale ressentie ces derniers temps à l'égard du système bancaire (subprimes, affaire Kerviel de la Société générale). Sans être mis en accusation, les mathématiciens se trouvent désormais, au même titre que les physiciens ou les biologistes, en face d'un questionnement public sur l'orientation et l'utilisation de leurs travaux.

Les MF intéressent légitimement les sociétés de mathématiciens, la SMF et la SMAI, dont les présidents vont assurer le bon déroulement de la table ronde. Les MF ont le vent en poupe, en France et en Europe, comme le montreront les exposés. Elles attirent des étudiants, des chaires et des prix créés par les banques, elles se nourrissent des problèmes rencontrés par le système bancaire. Les débats vont alimenter une réflexion d'ensemble sur les progrès à réaliser, les dangers à éviter, et les inflexions souhaitables, et MY aura la tâche redoutable d'une première mise en forme.

- Jean Dercourt accueille les participants de la table ronde, et se réjouit de ce que la SMAI, la SMF et l'Académie des sciences œuvrent en commun sur le thème de cette journée.
- DT rappelle que les mathématiques s'enrichissent de leurs interactions avec d'autres domaines scientifiques ou techno-

logiques. Il explique pourquoi, parmi les applications spectaculaires des probabilités, les mathématiques financières ont un statut particulier. Ainsi, si la finance quantitative est un champ transverse à des pans entiers de l'analyse et suscite de manière féconde des problèmes mathématiques, numériques et informatiques, les modèles contribuent largement à la création de valeurs virtuelles pour lesquelles le facteur humain joue un rôle aussi important que les facteurs objectifs et mesurables. Par ailleurs, l'industrie financière est un extraordinaire vivier d'emplois mais compromet l'attrait des doctorants pour les carrières académiques. En conclusion de son exposé, DT souligne que la finance moderne devrait utiliser plus de mathématiques à bon escient pour rationaliser les marchés et contrôler les risques.

- SJ prononce encore quelques mots d'introduction à la table ronde, et interviendra plus tard à nouveau pour lancer le débat public.

Après cette ouverture, ce sont cinq exposés qui constituent véritablement cette table ronde⁶ :

- D. Lambertson brosse un tableau quasi-complet des formations M2 en MF à forte composante mathématique, et met en évidence l'importance des masters de Paris VI – École Polytechnique, ainsi que Paris VII, axés sur la modélisation aléatoire et le calcul stochastique appliqués aux MF, les formations de Paris I (liens avec économie mathématique), Marne-la-Vallée en partenariat avec l'École des Ponts (: méthodes numériques), Besançon (: l'Université où enseignait Louis Bachelier). En fait, sur tout le territoire français, la plupart des Masters de probabilités contiennent au moins un cours présentant les applications du calcul stochastique.
- Ce sont ensuite les trois invités étrangers (: Peter Bank, Mark Davis et Paul Embrechts) qui présentent les spécificités des interactions entre MF et industrie bancaire dans leurs pays respectifs : de façon générale, ils mettent en évidence une longue tradition de relations entre mathématiciens et compagnies d'assurance, les liens entre MF et industrie bancaire se développant à partir du début ou du milieu des années 90. En Allemagne, 1 étudiant en mathématiques sur 2 se dirige vers l'industrie bancaire; en Angleterre, de plus en plus de PhD en physique, mathématique, engineering sont employés dans l'industrie bancaire, et de nombreux étudiants de 1^{er} cycle s'y dirigent. P. Embrechts, pour la Suisse, souligne l'importance des accords de Bâle (1988 : Bâle I, 1996 : Bâle I½, 2006 : Bâle II) et de l'évolution de la prise en compte du Risque Quantitatif (: Quantitative Risk Management). En Suisse également, ce sont entre un tiers et la moitié des étudiants en mathématique qui se dirigent vers l'industrie financière au sens large (celle-ci incluant le domaine des assurances). Bien sûr, l'importance de l'industrie financière en Suisse joue un rôle spécifique.

6. Ces exposés peuvent être consultés sur le site de l'Académie des sciences : http://www.academie-sciences.fr/conferences/seances_publicques/pdf/Seance_01_04_08_programme.pdf

Les relations institutionnelles entre le monde académique et l'industrie bancaire varient d'un pays à l'autre : ainsi, à Berlin, le Quantitative Products Laboratory dont P. Bank est le directeur scientifique est une entreprise commune à Deutsche Bank, Humboldt Universität, et Technische Universität. En Angleterre, les collaborations institutionnelles sont l'exception. En Suisse, différentes collaborations coexistent : de banque à professeur individuel, de banque(s) au système académique dans son ensemble, de banque(s) à étudiants, de banques à universités. En France, avec la création des pôles de compétitivité, 15 chaires de 300 k € sont proposées par la Fondation de Recherche.

- N. El Karoui, après avoir rappelé le démarrage du DEA "Probabilités et Finance", au début des années 90, cohabilité par Paris VI et l'École Polytechnique, insiste sur la part importante tenue par la gestion des risques dans le métier de quant, faisant ainsi écho à la discussion de P. Embrechts. Ainsi, au fil des années et des recherches, la compréhension des risques de marchés est bien meilleure, mais le "système" s'emballé : la crise General Motors en 2005 est suivie d'une bulle de 2 années liée au marché de l'immobilier. Concernant la "validité" des modèles mathématiques utilisés, N. El Karoui souligne que celle-ci nécessite certaines conditions, et qu'un modèle "raisonnable" au niveau de 100 k€ ne l'est vraisemblablement plus si les tailles négociées sont beaucoup plus grandes. Enfin, selon N. El Karoui, l'exploration des méthodes mathématiques en Finance devrait également amener à rechercher des interactions entre Mathématiques et autres disciplines.

A la suite des exposés des intervenants de la table ronde, le débat public est introduit par SJ qui résume les interrogations qui s'élèvent au sein de la communauté mathématique à propos des MF ; ces préoccupations peuvent être rassemblées suivant 4 grands thèmes :

- Comment remédier au déséquilibre croissant de nombreux M2 qui ne survivent que grâce à des filières de MF ? Celles-ci attirent la plupart des étudiants, et très peu de ceux-ci poursuivent par une thèse.
- L'attrait des MF au sein des mathématiques risque-t-il d'appauvrir la recherche dans les domaines proches ?
- La grande médiatisation actuelle des MF n'en donne-t-elle pas une image faussée ?
- Les recherches en MF ont-elles une utilité sociale, directe ou indirecte ?

Nous résumons maintenant succinctement la teneur du débat :

- Comme cela est apparu lors des exposés de la table ronde, Allemagne, Grande-Bretagne et Suisse ont une longue tradition de collaborations entre milieu académique et institutions bancaires ou compagnies d'assurances. Dans ces pays, recherche et formations académiques bénéficient largement de soutiens financiers venant de l'industrie bancaire. En France, ces interactions en sont à un stade bien moins avancé. Comment vont-elles se développer ?

- Les carrières dans les banques attirent les étudiants parce qu'elles offrent des emplois à haute technicité mathématique, à forts revenus, et qui sont excitants car situés au cœur du monde économique. Il est alors mentionné que le "cœur du monde" peut être recherché dans d'autres applications des Mathématiques, par exemple en neurosciences, épidémiologie, environnement...
- Pour les mêmes raisons, ces carrières attirent aussi les étudiants des pays en voie de développement, mais également parce que ceux-ci prévoient l'essor prochain de l'industrie bancaire dans leur pays.
- Dans les prochaines années, les besoins de recrutement dans cette industrie seront fluctuants, mais resteront importants.
- Pour autant, les formations et recherches en MF ne doivent pas menacer de sains équilibres, et il faudra veiller à continuer de faire vivre d'autres sujets essentiels aux sciences et à la société.

Enfin, c'est à MY que revient la tâche (malaisée) de conclure cette séance :

- Les limites des modèles (ou des outils) mathématiques dont il a été question à la fin de la table ronde illustrent particulièrement bien la maxime de A. Greenspan "We need more humility", reprise par H. Föllmer dans son article à "Aspects of MF".
- Durant les vingt dernières années, l'industrie bancaire s'est dotée - et a été largement aidée en cela par la communauté probabiliste - d'une réelle culture de l'aléatoire, offrant ainsi des emplois très attractifs à de nombreux jeunes probabilistes.
- Il serait souhaitable de prendre appui sur cette excellente situation (dans le milieu probabiliste tout au moins) pour dégager des possibilités équivalentes dans d'autres domaines scientifiques, techniques, ou industriels.
- L'idée est alors lancée de fonder un Observatoire des applications des Mathématiques, lequel serait soutenu par l'Académie des sciences, la SMAI et la SMF. Le rôle et la composition de cet Observatoire restent à définir ; cela pourrait faire l'objet d'un rapport de l'Académie des sciences sur les mathématiques dans le monde de l'industrie, qui serait le pendant⁷ du rapport : *Les Mathématiques dans le monde scientifique contemporain*, RST n° 20, novembre 2005, coordonné par Jean-Christophe Yoccoz ■

7. En plusieurs passages dans ce rapport, il est souhaité que les applications des mathématiques fassent l'objet d'un second rapport, qui compléterait ce RST n° 20.

Les onze Membres élus en décembre 2007 ont été solennellement reçus sous la coupole de l'Institut de France le 17 juin 2008



Claude Berrou

Élu dans la section des sciences mécaniques et informatiques et l'intersection des applications des sciences

Claude Berrou, né en 1951, est Professeur à TELECOM Bretagne (Institut TELECOM) et Conseiller scientifique du laboratoire de sciences et technologies de l'information, de la communication et de la connaissance (LAB-STICC).

Les recherches de Claude Berrou portent sur l'écriture numérique de l'information, son transport par des moyens électroniques et son traitement en réception. Ces travaux ont abouti à l'invention des turbocodes, premiers codes correcteurs d'erreurs quasi-optimaux.



Catherine Cesarsky

Élue dans la section des sciences de l'univers

Catherine Cesarsky, née en 1943, est Conseiller scientifique à la Direction des sciences de la matière au CEA, et Chercheur associé au laboratoire

Galaxies, étoiles, physique et instrumentation à l'Observatoire de Paris.

Après avoir animé l'école française des travaux théoriques en astrophysique des hautes énergies, Catherine Cesarsky a joué un rôle clé dans l'évolution de l'astronomie spatiale européenne et française vers l'astronomie infrarouge, puis a lancé les grands projets actuels d'astronomie au sol.



Jean-Pierre Demailly

Élu dans la section de mathématique

Jean-Pierre Demailly, né en 1957, est Professeur à l'université Joseph Fourier à Grenoble.

Les travaux de Jean-Pierre Demailly concernent principalement la géométrie analytique complexe. Ils utilisent les techniques de l'analyse et de la géométrie différentielle complexe, et ont des applications en géométrie algébrique ou en théorie des nombres.



Michel Devoret

Élu dans la section de physique
Michel Devoret, né en 1953, est Professeur à l'Université de Yale (New Haven, Connecticut, États-Unis) et Professeur au Collège de France, titulaire de la chaire de physique mésoscopique.

Michel Devoret a contribué à l'établissement d'un pont expérimental entre l'électronique des circuits intégrés et la mécanique quantique, ouvrant un nouveau champ de la physique quantique avec des applications potentielles dans le traitement de l'information.



Catherine Dulac

Élue dans la section de biologie intégrative

Catherine Dulac, née en 1963, est Professeur titulaire à l'université de Harvard, directeur du "Department of Molecular and Cellular Biology" et chercheur au "Howard Hughes Medical Institute" (États-Unis).

Catherine Dulac a apporté des contributions majeures aux neurosciences, plus spécifiquement dans le domaine des récepteurs sensoriels.



Paul Knochel

Élu dans la section de chimie

Paul Knochel, né en 1955, est Professeur de chimie organique à "Ludwig-Maximilians Universität" à Munich en Allemagne.

Paul Knochel a consacré ses recherches au développement de nouvelles méthodes de synthèse et de catalyse utilisant des espèces organométalliques. Ses méthodes ont été appliquées à la préparation d'intermédiaires de produits pharmaceutiques ou de produits naturels ayant des propriétés biologiques.



Jacques Pouysségur

Élu dans la section de biologie moléculaire et cellulaire, génomique

Jacques Pouysségur, né en 1943, est directeur de recherche au CNRS.

Il a dirigé l'Institut de signalisation, biologie du développement et cancer (ISBDC) du CNRS à Nice, de 1997 à 2007.

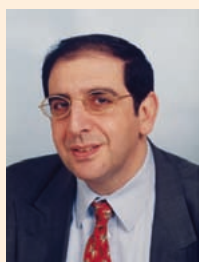
Jacques Pouysségur a exploré certains des mécanismes fondamentaux de la cellule cancéreuse : contrôle de la division cellulaire, mécanisme d'action des facteurs de croissance, métabolisme glycolytique, régulation du pH intracellulaire, angiogénèse, autophagie et signalisation hypoxique des tumeurs.



Jacques Prost

Élu dans la section de physique Jacques Prost, né en 1946, est directeur de l'École supérieure de physique et chimie industrielles (ESPCI) à Paris.

Jacques Prost a jeté les bases du rapprochement entre la physique de la matière molle et de la physique statistique d'une part et la biologie d'autre part, et il a créé la physique de la cellule aux échelles intermédiaires.



José-Alain Sahel

Élu dans la section de biologie humaine et sciences médicales José-Alain Sahel, né en 1955, est professeur d'ophtalmologie à l'Université Pierre et Marie Curie et à l'"Institute of Ophthalmology" à Londres (UCL). Chef de service

d'ophtalmologie, il dirige l'Unité Inserm "Physiopathologie cellulaire et moléculaire de la rétine" à l'Institut de la Vision à Paris.

José-Alain Sahel a mis en évidence un mécanisme clé du maintien de la vision diurne et centrale dans une approche globale de la neuroprotection des neurones de la rétine, avec des implications thérapeutiques dans des rétinopathies aujourd'hui incurables.



André Sentenac

Élu dans la section de biologie moléculaire et cellulaire, génomique André Sentenac, né en 1939, est Directeur de recherche émérite au CEA.

André Sentenac a identifié les constituants essentiels de la machinerie de transcription de la levure *Saccharomyces* et a décrit les interactions moléculaires conduisant à l'activation de l'expression des gènes au niveau transcriptionnel.



Roger Temam

Élu dans la section des sciences mécaniques et informatiques Roger Temam, né en 1940, est Professeur émérite à l'université Paris-Sud et Directeur de l'"Institute for Scientific Computing and Applied Mathematics" à l'université de

l'Indiana (États-Unis).

Roger Temam a étudié, à l'interface de l'analyse mathématique, de l'analyse numérique et du calcul scientifique, des problèmes non linéaires provenant de la mécanique et de la physique, notamment la mécanique des fluides classiques ou géophysiques et la physique des plasmas ■

Un Livret sur l'environnement¹

Le Comité de l'environnement de l'Académie a élaboré un Livret sur l'environnement, composé de fiches thématiques dont l'objet est de fournir aux enseignants des collègues et des classes adjacentes de l'enseignement primaire et des lycées, un matériau pédagogique leur permettant d'aborder, sur des bases objectives, divers aspects concrets de la problématique de l'environnement.

Plusieurs de ces fiches répondent aux questions les plus fréquemment posées, en renvoyant éventuellement, pour la justification détaillée de la réponse, à un texte structuré, présentation scientifique du problème étudié.

La liste des fiches n'est pas close et sera enrichie progressivement.

Fiches thématiques

- Introduction
- Le changement climatique mondial
- L'air
- L'ozone stratosphérique
- La biodiversité
- Les écosystèmes
- Les problèmes de l'eau
- Les risques naturels
- Les risques technologiques

1. A consulter sur le site de l'Académie : www.academie-sciences.fr/publications/rapports/pdf/livret_environnement_04_08.pdf

Jumelages Parlementaires / Membres de l'Académie des sciences / Chercheurs

En 2005, l'Académie des sciences et l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST) ont créé les « Jumelages Membres de l'Académie-Parlementaires-Chercheurs » afin de jeter des passerelles entre ces mondes si différents que sont les mondes scientifique et politique. Les jumelages permettent aux parlementaires de mieux connaître le milieu de la recherche à travers des contacts personnels et une expérience de terrain. Ils offrent aux académiciens et aux jeunes chercheurs la possibilité de découvrir la réalité du travail parlementaire, tant à Paris que dans les circonscriptions électorales.

Ces jumelages reposent sur la constitution de trinômes associant chacun un parlementaire, un académicien et un

jeune chercheur et se déroulent en trois parties : accueil de l'ensemble des partenaires scientifiques au Parlement, visite des parlementaires dans les laboratoires de leurs partenaires scientifiques, accueil de ceux-ci dans la circonscription du parlementaire auquel ils sont jumelés. Devant le succès de la première session de 10 trinômes en 2005-2006, la deuxième session a été organisée en 2007-2008. Elle a compté onze trinômes et s'est achevée en juin 2008. La satisfaction de tous les partenaires de cette deuxième session conduit à une troisième édition en 2008-2009.

Information :

Dominique Meyer et Anne Bernard

Tél. : 01 44 41 44 00

disc@academie-sciences.fr

Le Président de l'Assemblée nationale, Bernard Accoyer, entouré par les Membres de l'Académie des sciences, les jeunes chercheurs et les parlementaires participant à la session 2007-2008.



Congrès de la SM2A à Rabat du 6 au 8 février 2008

Notre Confrère François Gros, Président du COPED (COMité pour les Pays En Développement) de l'Académie, nous a transmis le texte suivant rédigé par Jean-Pierre Kahane à la suite d'une réunion qui s'est tenue au Maroc. Le COPED existe depuis 13 ans et anime diverses manifestations en faveur de l'éducation et de la recherche dans les PED, notamment africains. Ces mini forums se déroulent en France, le plus souvent à Paris. Toutefois, depuis la création du GID (Groupe-ment Interacadémique pour le Développement, auquel sont affiliées 10 Académies, dont 5 françaises) les mini forums-COPED servent de rencontres préparatoires à des actions de formation d'ingénieurs et de cadres africains, en Afrique même. Le premier atelier de formation (énergies) a eu lieu en novembre 2007. Dans les actions de formation du COPED s'inscrivent de nombreux mini forums orientés vers la bio médecine, l'agriculture, les problèmes énergétiques, mais aussi la formation en mathématiques, considérées comme bases au développement d'autres sciences exactes, comme la physique. Le COPED a donc co-organisé avec le CIMPA (Centre International de Mathématiques Pures et Appliquées), situé à Nice et aidé par l'Unesco, plusieurs rencontres entre mathématiciens français et mathématiciens africains sous le titre général « Convergences mathématiques franco-maghrébines », dont l'animateur principal, pour le COPED, est Jean-Pierre Kahane. Ces rencontres ont reçu l'appui du MAE.

Quelques mots sur la SM2A

Qu'est-ce que la SM2A ? C'est la Société marocaine de mathématiques appliquées, qui s'est créée récemment,

et a tenu son premier congrès à Rabat du 6 au 8 février 2008. J'y étais invité à faire la première conférence, sur « le retour de Fourier », et j'ai été tout de suite frappé par l'importance de l'audience et par la qualité des conférences qui ont suivi. C'est donc par mes impressions du congrès et ce que j'y ai appris de l'état actuel de la recherche mathématique au Maroc que je commencerai. Puis je ferai un retour en arrière, où il sera question du COPED et de notre Académie. Enfin je ferai part de quelques réflexions, personnelles, sur la notion de mathématiques appliquées.

Le congrès était remarquablement organisé, dans l'ENIM, l'École nationale des industries minérales, qui est l'analogue pour son recrutement de notre École des mines. Parenthèse : le système des grandes écoles et des classes préparatoires, importé de France, fonctionne, s'étend, et coexiste avec un secteur purement universitaire qui s'étend également. A ma conférence assistaient des élèves de l'école et les élèves d'une classe préparatoire, qui m'ont ensuite posé une foule de questions relatives aux mathématiques, aux autres sciences et à leurs études. Des élèves de l'école patronnent des élèves de classes préparatoires ; l'efficacité de la transmission de jeunes à jeunes est avérée. Fin de la parenthèse.

La séance d'ouverture groupait à la tribune les membres du comité d'honneur du congrès présents à Rabat ; si François Gros était venu, il aurait été à la tribune au titre du COPED et de l'Académie. Les interventions étaient brèves mais significatives de l'intérêt que le congrès provoquait dans la société marocaine : je retiens en particulier celle de Madame Amina Benkhadra, ministre de l'énergie et des mines, de l'eau et de l'environnement, et celle du secrétaire perpétuel de l'Académie Hassan II des sciences et techniques, Omar Fassi Fihri. Cette académie est active

et elle a aidé à la constitution de la SM2A ; parmi les 9 conférenciers pléniers, pour la plupart non-marocains, deux étaient membres de l'Académie Hassan II. Il est bon de les nommer et d'apporter une précision : Madame Nadia Ghazzali est professeur à l'Université Laval à Québec, et M. Abdelhaq El Jai est professeur à l'université de Perpignan ; dans la liste des participants ils apparaissent comme venant du Canada et de France. La diaspora était présente et active.

La SM2A compte actuellement 350 membres et il y avait environ 300 participants au congrès (hors auditeurs occasionnels, comme les étudiants dont j'ai parlé). Sur ces 300 participants, 55 venaient de France, 7 d'Algérie, 4 de Tunisie, 3 d'Espagne, 3 des USA, 2 de Belgique et du Canada, et un de l'Arabie saoudite, du Burkina Faso, de Norvège et de Suède. La précision s'impose encore : sur les 55 venant de France, la majorité était maghrébine. Encore une précision : nous étions deux membres de l'Académie, Pierre Auger et moi. Beaucoup d'universités françaises et d'écoles étaient représentées, ainsi que l'INRIA, le CNRS, l'IRD et l'INRA. La plupart des communications étaient en français.

Les sujets étaient variés, souvent directement liés à des préoccupations locales comme l'intrusion des eaux salines ou la gestion des pêches, souvent aussi formulés en termes purement mathématiques. La statistique était bien représentée, comme, bien sûr, les équations d'évolution. Une réflexion sur la modélisation et ses pièges était présente dans plusieurs communications, et c'était le thème principal de celle de Claude Lobry dans sa conférence plénière. Il était impossible de suivre le congrès dans son ensemble, à cause de la multiplicité des sessions parallèles, mais il y avait beaucoup à apprendre en beaucoup d'endroits.

Je retire donc de ce congrès une impression très tonique. Pour son premier congrès, la SM2A a frappé un grand coup. Son président, Khalid Najib, et la vice-présidente Rajae Aboulaich, et tous leurs collaborateurs, se sont dépensés sans compter. Ils peuvent être satisfaits du résultat et surtout encouragés à continuer.

Pour moi s'impose un regard en arrière. Il y a dix ans, Claude Lobry et Mohamed Jaoua, alors directeur et président du CIMPA, le centre international de mathématiques pures et appliquées, créé à Nice comme institution de l'Unesco avec l'ambition de former des chercheurs mathématiciens dans les pays en développement, poussaient un cri d'alarme : malgré le succès de ses écoles, réalisées sur le terrain de façon scientifiquement impeccable et incroyablement économique, le CIMPA n'était soutenu ni par la France ni par l'Unesco et son existence était menacée. Gérard Toulouse a eu l'idée d'alerter le COPED et l'Académie, et François Gros, alors secrétaire perpétuel en même temps que président du COPED, a animé une action de l'Académie dans ce domaine, qui a abouti au sauvetage du CIMPA par un nouvel investissement de l'Unesco et du gouvernement français. Le CIMPA a pu continuer à mener ses actions, à les étendre,

et à développer l'argumentation de fond qui les justifiait : permettre aux pays pauvres de participer à la production scientifique de façon à être en prise avec la production scientifique mondiale, au moins dans certains domaines, et ainsi garantir à la fois un bon niveau pour les études supérieures et une certaine indépendance à l'égard des pays économiquement dominants.

le COPED a alors fait sa place aux mathématiques dans sa vision du concours à apporter aux pays en développement. Un miniforum en 2002 a permis de faire un bilan provisoire des actions de coopération menées dans ce domaine. Le rapport RST sur Science et pays en développement en a tiré parti. l'an dernier, en 2007, le COPED et l'Académie ont joué un rôle, aux côtés des sociétés savantes des deux côtés de la Méditerranée, pour la tenue d'un important colloque à Nice, en janvier, sur le thème des « Convergences mathématiques franco-maghrébines ». la suite du colloque a été marquée par une réunion du comité scientifique à l'Institut sur invitation de l'Académie ; c'est à cette occasion que Khalid Najib m'a fait part du congrès à venir de la SM2A et m'y a invité. On prévoit une école sur la documentation en Tunisie à l'automne. D'autres initiatives seraient bienvenues.

Le Maghreb est l'héritier lointain d'une grande tradition scientifique, et occupe une place particulière en Afrique. L'un des obstacles à son développement est l'absence de communication entre les trois pays : Maroc, Algérie, Tunisie. Le colloque de Nice avait été l'occasion pour des mathématiciens des trois pays de se réunir et de se concerter. Le congrès de Rabat me paraît en être un rebondissement spectaculaire. Pour moi, un tel congrès était inimaginable il y a quelques années, et montre que l'Afrique émerge comme un partenaire à considérer dans une coopération qui ne se contente pas d'être une aide au développement. Je suis convaincu que cette coopération peut engendrer de nouveaux développements scientifiques en France même. Les mathématiques exigent des moyens humains considérables, mais relativement peu d'outillage technique spécifique ; c'est donc un bon champ pour tester un élargissement de la coopération vers des échanges de mieux en mieux équilibrés.

Reste à dire un mot sur les mathématiques appliquées, et d'abord sur l'apparition de la SMA2 au Maroc. Il y avait une société mathématique marocaine, mais elle était inactive. La SMA2 a pris sa place ; il me semble qu'elle a désormais vocation à couvrir tout le champ des mathématiques.

Le terme de mathématiques appliquées a son histoire et sa vertu. Depuis deux siècles on parle de mathématiques pures et appliquées, en les opposant ou en les confondant. En France, leur essor universitaire, parallèle à celui de l'informatique, date des années 1970, et il repose sur l'analyse numérique et sur les probabilités. Mais dès les années 1980 le CNRS lançait une RCP sur les applications des mathématiques pures ; les mathématiques qui s'appliquent sont loin de se borner aux mathématiques

appliquées. Le mouvement réel de la science mathématique est comme une noria : puisant des méthodes et des concepts dans les autres sciences et les techniques, ainsi que des problèmes dans l'ensemble de la vie sociale, travaillant sur cette matière pour en tirer par distillation comme un élixir qui mérite tous les soins et tous les retraitements, et retrouvant ensuite le contact avec la société, avec les sciences et les techniques, souvent loin des sources qui l'ont alimentée. Ma spécialité, l'analyse de Fourier, est emblématique à cet égard. L'importance de la modélisation et des interactions entre les mathématiques et les autres sciences contemporaines, bien mise en évidence par le rapport RST dirigé par Jean-Christophe Yoccoz, élargit considérablement le domaine des mathématiques et le nombre de ceux qui contribuent à leurs progrès. Le terme de « sciences mathématiques » tente de répondre à cette situation : il y a des physiciens, des informaticiens, des ingénieurs, des biologistes qui contri-

buent aux progrès des sciences mathématiques sans être des mathématiciens au sens classique du terme.

Y a-t-il alors un risque de dilution, voire de disparition des mathématiques comme science autonome et formation de l'esprit ? Le risque existe, mais là encore la scène mondiale permet de mieux situer le problème. Les jeunes marocains que j'ai rencontrés sont sensibles à la beauté en même temps qu'à l'utilité des mathématiques. L'Union mathématique africaine, dont la secrétaire, Madame Samira El Yacoubi, est marocaine, mène une excellente action de sensibilisation des jeunes de toute l'Afrique, marquée en particulier par la difficile organisation d'Olympiades mathématiques africaines. La passion de la recherche, la passion de la science n'ont pas disparu ; elles n'ont jamais animé autant de jeunes énergies qu'aujourd'hui. À nous de faire qu'en France ces jeunes énergies trouvent à se déployer ; elles trouveront alors, comme par le passé, des répondants dans tous les pays du monde ■

Hormones, santé publique et environnement

Rapport RST
n° 28

Sous la direction de Edwin Milgrom et Étienne-Émile Baulieu

Editions EDP Sciences

La recherche en endocrinologie a été un des points forts de la biologie française au cours des dernières décennies. Elle joue un rôle majeur sur le plan fondamental où, en dehors de son intérêt propre, elle sert de modèle à la compréhension des mécanismes généraux de signalisation. En outre, elle débouche sur certains des problèmes les plus préoccupants de santé publique, donnant lieu à de très importantes approches pharmacologiques et thérapeutiques.

Ce nouvel ouvrage évoque les plus importants de ces problèmes, situés à l'interface des sciences médicales et des sciences de la société.

Du point de vue strictement médical, plusieurs questions se posent en effet avec une acuité croissante : les relations entre hormones et cancers, le traitement substitutif de la ménopause, la contraception hormonale au long terme et l'influence de certaines hormones sur le développement de l'obésité et du diabète de type 2. Un autre sujet

important concerne le vieillissement, conçu comme un ensemble complexe de facteurs biologiques, cognitifs, sociaux et finalement sociétaux. Un aspect, plus technique mais également de grande importance, concerne les perturbateurs hormonaux, des produits chimiques qui peuvent modifier de façon indésirable la production de certaines hormones. Un dernier aspect concerne l'utilisation des hormones hors de la médecine, notamment chez les animaux comestibles.

L'ambition de ce rapport est de donner l'arrière-plan scientifique permettant de comprendre les mécanismes biologiques impliqués dans ce groupe de problèmes majeurs de santé publique. Les voies de recherches actuelles sont résumées, les voies futures sont indiquées et des recommandations sont présentées. Les principaux partenaires institutionnels intervenant dans chaque cas sont cités. Lorsqu'elles existent, les controverses scientifiques et quelquefois politico-médiatiques sont explicitées ■

Erratum

Une erreur s'est produite, de notre faute, dans la liste des auteurs de l'article intitulé "Comprendre la formation

et l'évolution des marges passives : importance de la caractérisation des Transitions Océan-Continent" Lettre n° 22. Il fallait lire l'ordre suivant Gwenn Péron-Pinvidic, Gianreto Manatschal, Philippe Huchon.