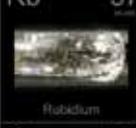
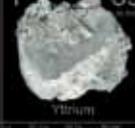
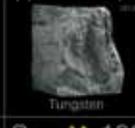
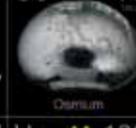
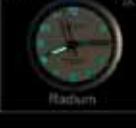
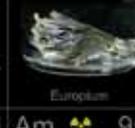


CHIMIE: LES ÉLÉMENTS S

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--|---|--|--|---|---|---|--|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  H 1 Hydrogen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  Li 3 Lithium |  Be 4 Beryllium | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  Na 11 Sodium |  Mg 12 Magnesium | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  K 19 Potassium |  Ca 20 Calcium |  Sc 21 Scandium |  Ti 22 Titanium |  V 23 Vanadium |  Cr 24 Chromium |  Mn 25 Manganese |  Fe 26 Iron |  Co 27 Cobalt |  Ni 28 Nickel |  Cu 29 Copper | | | | | | | | | |
|  Rb 37 Rubidium |  Sr 38 Strontium |  Y 39 Yttrium |  Zr 40 Zirconium |  Nb 41 Niobium |  Mo 42 Molybdenum |  Tc 43 Technetium |  Ru 44 Ruthenium |  Rh 45 Rhodium |  Pd 46 Palladium |  Ag 47 Silver | | | | | | | | | |
|  Cs 55 Cesium |  Ba 56 Barium |  La 57 Lanthanum |  Hf 72 Hafnium |  Ta 73 Tantalum |  W 74 Tungsten |  Re 75 Rhenium |  Os 76 Osmium |  Ir 77 Iridium |  Pt 78 Platinum |  Au 79 Gold | | | | | | | | | |
|  Fr 87 Francium |  Ra 88 Radium |  Rf 104 Rutherfordium |  Db 105 Dubnium |  Sg 106 Seaborgium |  Bh 107 Bohrium |  Hs 108 Hassium |  Mt 109 Meitnerium |  Ds 110 Darmstadtium |  Rg 111 Roentgenium | | | | | | | | | | |
| | |  La 57 Lanthanum |  Ce 58 Cerium |  Pr 59 Praseodymium |  Nd 60 Neodymium |  Pm 61 Promethium |  Sm 62 Samarium |  Eu 63 Europium |  Gd 64 Gadolinium |  Tb 65 Terbium | | | | | | | | | |
| | |  Ac 89 Actinium |  Th 90 Thorium |  Pa 91 Protactinium |  U 92 Uranium |  Np 93 Neptunium |  Pu 94 Plutonium |  Am 95 Americium |  Cm 96 Curium |  Bk 97 Berkelium | | | | | | | | | |

E DÉCHAÎNENT

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--|---------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--|-----------------------------------|--|----------------------------------|--|
| | | | | | He ² Hélium | | | | | | | | |
| B ⁵ Bor | | C ⁶ Carbone | | N ⁷ Azote | | O ⁸ Oxygène | | F ⁹ Fluor | | Ne ¹⁰ Neon | | | |
| Al ¹³ Aluminium | | Si ¹⁴ Silicium | | P ¹⁵ Phosphore | | S ¹⁶ Sulfure | | Cl ¹⁷ Chlore | | Ar ¹⁸ Argon | | | |
| Zn ³⁰ Zinc | | Ga ³¹ Gallium | | Ge ³² Germanium | | As ³³ Arsenic | | Se ³⁴ Sélénium | | Br ³⁵ Brome | | Kr ³⁶ Krypton | |
| Cd ⁴⁸ Cadmium | | In ⁴⁹ Indium | | Sn ⁵⁰ Étain | | Sb ⁵¹ Antimoine | | Te ⁵² Tellure | | I ⁵³ Iode | | Xe ⁵⁴ Xénon | |
| Hg ⁸⁰ Mercure | | Tl ⁸¹ Thallium | | Pb ⁸² Plomb | | Bi ⁸³ Bismuth | | Po ⁸⁴ Polonium | | At ⁸⁵ Astatine | | Rn ⁸⁶ Radon | |
| Uub ¹¹² Unbibium | | Uut ¹¹³ Ununtrium | | Uuq ¹¹⁴ Ununquadrupium | | Uup ¹¹⁵ Ununpentium | | Uuh ¹¹⁶ Ununhexium | | Uus ¹¹⁷ Ununseptium | | Uuo ¹¹⁸ Ununoctium | |
| Dy ⁶⁶ Dysprosium | | Ho ⁶⁷ Holmium | | Er ⁶⁸ Erbium | | Tm ⁶⁹ Thulium | | Yb ⁷⁰ Ytterbium | | Lu ⁷¹ Lutécium | | | |
| Cf ⁹⁸ Californium | | Es ⁹⁹ Einsteinium | | Fm ¹⁰⁰ Fermium | | Md ¹⁰¹ Mendelevium | | No ¹⁰² Nobelium | | Lr ¹⁰³ Lawrencium | | | |

2011 a été déclarée Année internationale de la chimie. C'est l'occasion pour les chercheurs de présenter leur discipline, souvent méconnue du grand public

L'UNIGE possède une chaire dédiée à l'étude d'une série d'éléments connus sous le nom de terres rares qui défraient l'actualité. Entretien avec son titulaire, le professeur Claude Piguet

Marylou Tercier-Waeber, du Département de chimie minérale, analytique et appliquée, a développé des sondes capables de détecter dans l'eau la présence de métaux lourds avec une très grande précision

Dossier réalisé par
Vincent Monnet et Anton Vos

UN «LEGO» MOLÉCULAIRE QUI D

Capables de créer des composés n'existant pas à l'état naturel, les chimistes ont longtemps souffert d'une image d'apprentis sorciers. D'où l'importance qu'ils accordent aujourd'hui à la maîtrise des méthodes et des processus qu'ils utilisent pour déclencher des réactions. Entretien avec Jérôme Lacour, professeur au Département de chimie organique et vice-doyen de la Faculté des sciences

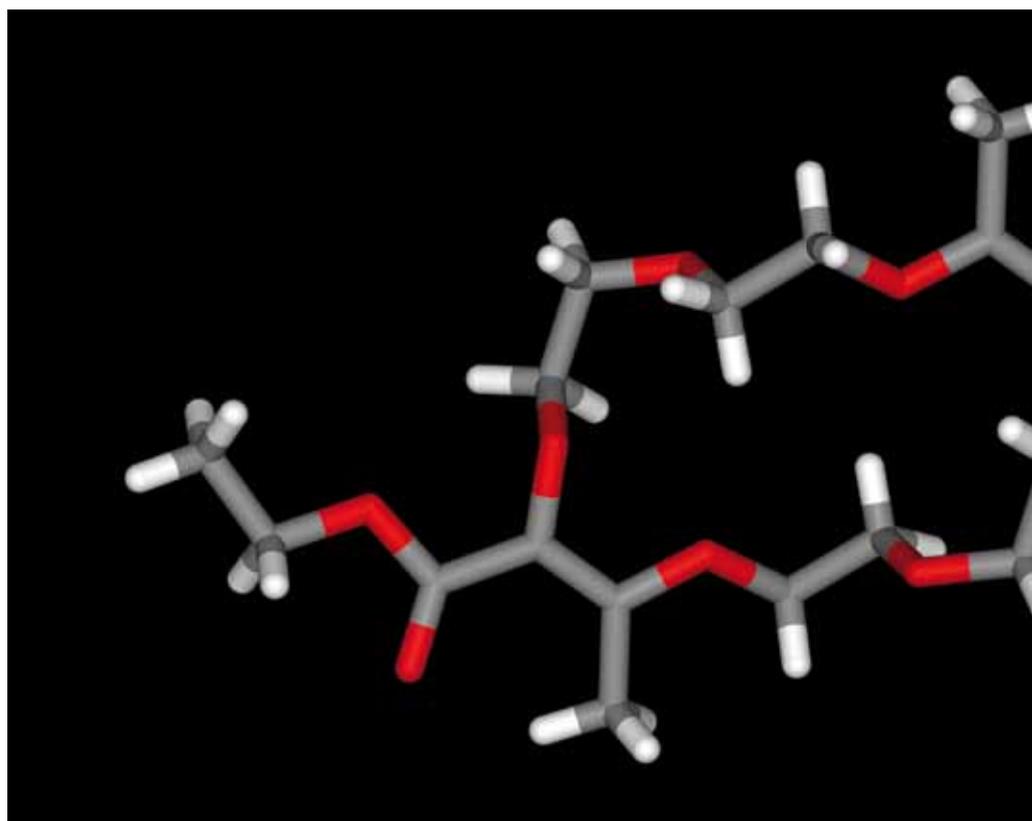
Campus: L'Année internationale de la chimie permettra de donner au public une autre image de la chimie que celle qui est liée aux catastrophes industrielles du XX^e siècle (Seveso, Bhopal ou encore Bonfol). Quel message souhaitez-vous faire passer à cette occasion?

JÉRÔME LACOUR: Que la chimie est partout. Pour fabriquer des objets aussi banals qu'un stylo jetable ou une batterie de téléphone, il faut de la chimie. Mais, ce dont le public ne se rend pas forcément compte, c'est que derrière le cachet que l'on prend pour soulager un mal de tête ou pour soigner une grippe, il y a le travail de 200 chimistes qui, en modifiant les substrats, en ajoutant de la polarité ici, en grattant quelques atomes par là pour que la molécule soit plus active, sont parvenus à produire la substance voulue. Quant à la question des risques et de l'image négative dont peut souffrir parfois la chimie, il me semble que c'est inhérent au pouvoir même de cette science.

Que voulez-vous dire par là?

Le travail du chimiste consiste à manipuler des matières qui peuvent avoir une grande puissance énergétique comme le fuel ou le kérosène. Mettre 10 litres d'essence dans une voiture semble tout à fait banal aujourd'hui. Mais, il faut réaliser que ce geste permet de propulser pendant plus de 100 kilomètres un engin qui pèse 2 tonnes à 150 kilomètres/heure. Ce qui suppose une énergie faramineuse, donc un danger potentiel. Tout le défi pour le chimiste, c'est de s'assurer de la maîtrise totale des méthodes et des processus qu'il utilise pour déclencher une réaction.

Si vous deviez mettre en avant un aspect de la chimie pour susciter de nouvelles vo-



Une molécule «en roue de vélo», développée par le laboratoire de Jérôme Lacour.

cations auprès des futurs étudiants, que diriez-vous?

La spécificité du chimiste est de pouvoir fabriquer son propre objet d'étude. La chimie permet en effet de concevoir de nouvelles molécules n'existant pas dans la nature, puis de produire ces objets nanoscopiques en quantité macroscopique. Nous disposons par ailleurs aujourd'hui d'outils avec lesquels nous pouvons analyser très précisément la structure des molécules afin de vérifier que le résultat obtenu correspond bien aux attentes.

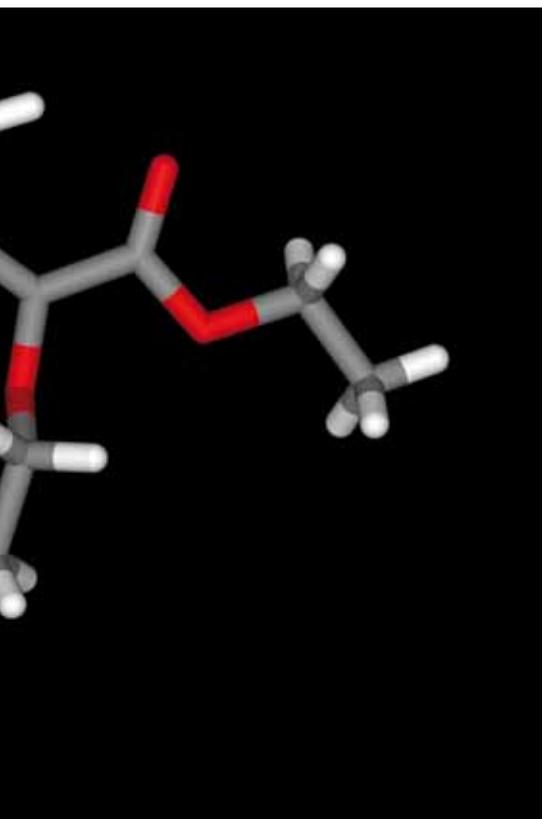
C'est une sorte de jeu de Lego infiniment petit qui nous permet parfois de faire ce que la nature ne veut pas ou de dépasser les contraintes qu'elle impose.

Avez-vous des exemples?

La bryostatine est une molécule sécrétée par une bactérie qui permet à des organismes marins proches du corail (les bryozoaires) de protéger leurs larves contre la prédation des poissons. Mais on s'est également aperçu que cette molécule avait des propriétés anticancé-

ÉFIE LES LOIS DE LA NATURE

reuses. Le problème, c'est qu'elle se trouve en faible quantité à l'état naturel, qu'elle est délicate à cultiver et très compliquée à synthétiser. Cependant, des chercheurs américains se sont aperçus qu'on pouvait obtenir un produit beaucoup plus réactif en supprimant purement et simplement une partie de la molécule particulièrement ardue à reproduire en



laboratoire. Du coup, une quinzaine d'étapes de synthèse ont été supprimées, ce qui permet de réduire considérablement les coûts d'un futur médicament. Un autre succès est celui du Taxol, un médicament utilisé pour le cancer ovarien. Il s'agit cette fois d'une molécule extraite à l'origine de l'if de Californie. Mais là encore, elle existait dans de très faible proportion à l'état naturel. Un peu par hasard, un chercheur français s'est aperçu que l'if européen contenait une molécule très proche, mais en beaucoup plus grande quantité. En

laboratoire, on est ensuite parvenu, grâce à l'adjonction d'un produit de synthèse, à réaliser une molécule sept fois plus active que le substrat naturel. Ce genre de bricolage moléculaire est souvent assez empirique, mais il constitue le fondement même de la chimie.

Ce type de manipulation se rapproche-t-il du concept de «chimie verte», dont on parle de plus en plus depuis la fin des années 1990?

Un des problèmes actuels de la chimie est que certaines transformations qui ont l'air superbes de prime abord supposent l'utilisation de réactifs en grande quantité. Cela génère des déchets importants, ce qui est naturellement nuisible à l'environnement. La réflexion autour de la chimie verte vise donc à développer des outils et des méthodologies permettant de réaliser des synthèses aussi «propres» que possible et à accélérer les transformations en utilisant des catalyseurs. En d'autres termes, il s'agit de raccourcir le chemin qu'il faut parcourir pour arriver au produit final.

Concrètement comment vous y prenez-vous?

On peut réaliser un produit final identique en réduisant le nombre d'atomes impliqués dans une réaction grâce à des réactifs plus performants. On peut également travailler sur les solvants, chercher à réduire le nombre de manipulations nécessaires à la réalisation d'une molécule. On peut également tenter d'abaisser le niveau d'énergie requis pour provoquer la réaction souhaitée. Si, au lieu de chauffer votre four à 150° pendant quarante-huit heures, vous pouvez obtenir le même résultat en dix minutes, vous réduisez considérablement les coûts énergétiques (et donc l'impact environnemental) de l'opération et vous contrôlerez mieux votre réaction. Et c'est vrai dans des domaines aussi variés que la production de médicaments, de polymères ou de parfums.

Un de vos domaines de prédilection est l'étude des molécules chirales, c'est-à-dire des molécules qui possèdent deux formes énantiomères dont l'une est l'image miroir de l'autre et qui ne sont pas superposables,

comme la main gauche est l'image symétrique de la main droite. Quel intérêt particulier présentent ces molécules?

Deux molécules composées des mêmes atomes, ordonnées selon la même séquence de liaison, mais dont l'arrangement dans l'espace est un peu différent, peuvent sentir soit le cumin soit la menthe selon leur forme énantiomère. Ces molécules sont donc naturellement très importantes pour l'industrie des arômes et des parfums. L'étude de la chiralité est aussi essentielle pour l'industrie pharmaceutique dans la mesure où, depuis 1993, il est interdit de mettre sur le marché un médicament contenant une molécule sous forme racémique, c'est-à-dire qui est composée d'un mélange des deux formes énantiomères d'une molécule chirale. Par ailleurs, avant de commercialiser un nouveau produit, il faut également s'assurer que celui-ci ne se racémisera pas une fois absorbé par l'organisme. Et cela même dans le cas de molécules très complexes ne pouvant passer d'un état à l'autre que ►

«Ce dont le public ne se rend pas forcément compte, c'est que derrière le cachet que l'on prend pour soulager un mal de tête, il y a le travail de 200 chimistes»

par le biais de très nombreuses manipulations. Ce qui constitue une contrainte très lourde pour l'industrie pharmaceutique qui se voit du coup forcée, pour chaque produit, de fabriquer et de tester ces deux énantiomères.

Pourquoi de telles précautions?

C'est notamment dû au scandale causé par le Thalidomine. Ce médicament a été commercialisé à la fin des années 1950 notamment pour lutter contre les nausées matinales chez les femmes enceintes. Il a été retiré quelques années plus tard après avoir été la cause de malformations chez des nouveau-nés. Ce problème est survenu parce que ce produit contenait les deux formes énantiomères du produit. Or, il se trouve que l'une agit de manière positive tandis que l'autre cause de graves problèmes. Et même si on sépare les deux formes de la molécule, la forme favorable est capable de se transformer à nouveau dans la mauvaise. Le paradoxe c'est que cette substance, qui a le grand avantage de ne pas être chère à fabriquer, revient aujourd'hui en force pour le traitement de certains cancers de la peau. La question qui se pose donc désormais est de savoir si on peut se permettre d'utiliser cette molécule qui est à la fois ange et démon.

Vous travaillez également sur le développement d'une molécule «en roue de vélo». De quoi s'agit-il?

Le but est de développer une longue molécule composée de carbone et d'oxygène qui soit capable de se refermer sur elle-même pour former une boucle. C'est simple à énoncer, mais c'est très compliqué à réaliser. Naturellement, les atomes de carbones ont tendance à s'arranger de manière linéaire. On intercale donc des atomes d'oxygène, qui sont plus flexibles, pour orienter la molécule et la faire tourner de 60°. Dans les molécules qui sont produites ainsi, tous les atomes d'oxygène ont la particularité d'être orientés vers le centre, ce qui leur permet de fixer certains éléments comme du sodium ou du potassium. On peut donc s'en servir pour fabriquer des sondes ou des senseurs permettant notamment de détecter des métaux en très faible quantité. Le problème, c'est que jusqu'ici pour arriver à fermer la chaîne, il

La chimie, le Nobel et les Juifs

Au cours du XX^e siècle, près d'un Prix Nobel de chimie sur cinq est revenu à un scientifique d'origine juive. Comment expliquer un tel succès pour une communauté qui ne représente que 0,25% de la population mondiale? Après s'être penché il y a quelques années sur le cas de la physique – discipline qui présente la même caractéristique – (lire Campus n° 69), Isaac Benguigui, privat docent au sein de l'Unité d'histoire et de philosophie des sciences de la Faculté des sciences, reprend le fil de sa réflexion dans un ouvrage qui se propose de rendre hommage à ces 23 personnalités ayant décroché la récompense suprême dans le domaine de la chimie.

En quelques pages, chaque portrait permet de découvrir non seulement l'environnement social et culturel dans lequel ces scientifiques ont évolué, mais également les épreuves et les obstacles qu'ils ont dû traverser, ainsi que des

épisodes relativement peu connus de leur parcours personnel ou professionnel.

Au fil du parcours, on croise notamment la figure patriarcale d'Adolf Johann Friedrich Wilhelm Von Bayer, fils d'un officier prussien qui mit au point la synthèse de l'indigo et régna en maître sur son laboratoire jusqu'à l'âge de 80 ans. Celle d'Alan Jay Heeger, lauréat de l'année 2000, qui découvrit le principe des polymères conducteurs (utilisés notamment pour la fabrication de diodes électroluminescentes ou d'écrans vidéo) de manière tout à fait fortuite, suite à une erreur de manipulation en laboratoire. «Dominant son siècle de sa stature de géant», Ilya Prigogine y trouve également sa place, au côté de personnages parfois moins enthousiasmants, à l'instar de Fritz Haber, père de l'hygiène (le sinistre gaz moutarde utilisé durant la Première Guerre mondiale) qui fut distingué par le comitè de Stockholm en 1918.

Tous les protagonistes du livre - ou presque - ont un cependant un point commun: celui d'avoir connu l'exil. Une expérience qui, selon Isaac Benguigui, n'est pas sans influence sur leur trajectoire: «A la douleur de cette séparation et de ce déracinement s'ajoute l'urgence d'une nécessaire intégration et d'un «dépassement de soi-même» qui s'exprime par une volonté surhumaine de s'adapter à un monde nouveau dans un contexte souvent hostile, angoissant, inhabituel et incertain», écrit ainsi l'auteur.

Quant à expliquer pourquoi ce rôle émancipateur est revenu à la science, Isaac Benguigui évoque d'une part le rapport très particulier que la tradition judaïque entretient avec le savoir et, de l'autre, un argument plus prosaïque: «Peut-être est-ce dû au fait que le savoir est la seule chose dont on ne peut pas se voir privé.» ■

Les Nobels juifs de chimie, par Isaac Benguigui, Slatkine, 235 p.

fallait isoler les molécules en les diluant dans de grandes quantités de solvants (3 à 5 litres pour 100 milligrammes du produit). Pour l'industrie, c'est un véritable cauchemar, parce que cela implique de nombreuses étapes de purification, ce qui est toujours très onéreux. Notre contribution a été de mettre au point une réaction qui fonctionne de manière exactement contraire. C'est-à-dire que plus elle est concentrée, plus les chaînes ont tendance à se refermer sur elle-même.

Au sein de l'Université, l'Année de la chimie sera principalement marquée par l'ouverture du chimiscope, prévue en septembre prochain. Quelle est la vocation de ce projet?

Tout simplement de motiver les jeunes à s'intéresser aux sciences et de mettre à

leur portée une compréhension technique et scientifique du monde qui les entoure. Nous souhaitons montrer l'importance de la chimie dans notre société et rendre le public attentif à l'excellence de la chimie genevoise. Nous voulons également communiquer notre enthousiasme pour la chimie et souligner les perspectives d'emploi et de carrière passionnantes offertes par des études scientifiques à l'Université de Genève, mais aussi dans les entreprises genevoises. Concrètement, le chimiscope est destiné en priorité à recevoir des classes d'écoliers. Il sera équipé de moyens de communication audiovisuels de pointe, dont l'agencement permettra des démonstrations et des projections en lien avec la chimie, la biochimie, les matériaux, les sciences pharmaceutiques et les autres sciences de la vie. ■

PREMIÈRE DÉCOUVERTE POUR LE PÔLE «BIOLOGIE CHIMIQUE»

Les chercheurs du Pôle de recherche national ont développé un nouveau composé qui permet de réaliser de l'interférence ARN, soit d'arrêter l'expression d'un gène donné. Un outil puissant pour la génétique

Le Pôle de recherche national (PRN) «Biologie chimique», basé à l'Université de Genève, débute fort. A peine a-t-il démarré officiellement le 1^{er} décembre dernier que son directeur, Howard Riezman, est allé frapper à la porte du service de transfert de technologie UNITEC. Dans sa mallette, le professeur au Département de biochimie a amené la première découverte de son PRN. Il s'agit d'un composé chimique, mis au point par son laboratoire et celui de Stefan Matile, professeur au Département de chimie organique. Cette molécule permet d'introduire des brins d'ARN dans des cellules vivantes et ce dans le but d'éteindre l'expression d'un gène précis.

«Ce phénomène s'appelle l'interférence ARN, rappelle Howard Riezman. Il a été découvert il y a une dizaine d'années et est devenu un outil très pratique pour les scientifiques actifs dans les sciences de la vie.» Concrètement, les chercheurs introduisent dans les cellules des doubles brins de siRNA (*small interference RNA*) conçus de telle façon qu'ils s'hybrident avec leur cible, à savoir l'ARN messager «produit» par le gène que l'on veut endormir. Cette action empêche l'ARN messager de mener à bien le processus de traduction du gène en une protéine. Il entraîne aussi la destruction de ce même ARN par le système de défense des cellules. Ces dernières, bernées, croient en effet avoir affaire à une invasion de virus et sortent l'artillerie lourde pour les éliminer.

ENTRE 80 ET 90% D'EFFICACITÉ

L'interférence ARN est efficace puisqu'elle parvient à diminuer entre 80 et 90% de l'activité d'un gène. Il suffit pour cela d'introduire dans les cellules un peu plus de siRNA que le gène ne peut produire d'ARN messager.

L'opération bute cependant sur une difficulté: l'entrée des siRNA dans les cellules. Ces petites molécules doivent en effet être amenées à destination à l'aide d'un «véhicule» moléculaire, sinon cela ne fonctionne pas.

«Il existe sur le marché un produit qui permet d'effectuer cette opération, précise Howard Riezman. C'est la *Lipofectamine 2000*, un produit assez efficace. Le problème, c'est que ce composé complexe coûte cher, que sa formule est secrète et qu'il ne fonctionne pas avec tous les types les cellules. C'est pourquoi, nous nous sommes lancés dans la recherche d'une molécule alternative. Avec succès.»

Il est trop tôt pour décrire le composé découvert par les chercheurs genevois, étant donné que la procédure de dépôt de brevet est en cours. Tout au plus le chercheur laisse-t-il filtrer que sa molécule est beaucoup plus simple que sa concurrente et qu'elle fonctionne au moins aussi bien, en tout cas selon les premiers tests effectués sur des cellules humaines mises

en culture. «Nous ignorons si notre produit peut fonctionner sur un être vivant», admet toutefois Howard Riezman.

Le PRN «Biologie chimique» part donc sur de bonnes bases d'autant que l'un de ses membres, Stefan Matile, a reçu un *ERC Advanced Investigator Grant* de 2 millions d'euros afin qu'il poursuive ses travaux sur la photosynthèse artificielle (lire en page 18). Par ailleurs, les premiers papiers commencent également à paraître dans les revues importantes comme *Science*. «Nous sommes déjà dans les actualités scientifiques», se réjouit le directeur.

NOMBRE GIGANTESQUE DE RÉACTIONS

L'objectif du pôle, doté d'un financement de 13,3 millions de francs sur quatre ans, est l'étude des processus biologiques qui se déroulent dans les cellules tout en gardant ces dernières vivantes. Ce qui se passe à l'intérieur de ces organismes échappe en effet encore largement aux sondes des chercheurs. Un nombre gigantesque de réactions biochimiques se déroule dans les cellules, mais elles restent en majorité invisibles et hors de contrôle.

La stratégie consiste à tableur sur des technologies innovantes déjà existantes ainsi que sur celles que les chercheurs du pôle développeront eux-mêmes. Ces derniers pourront également s'appuyer sur un outil puissant, la plateforme technologique ACCESS (pour *Academic Chemical Screening Platform for Switzerland*). Cette dernière ressemblera avant tout à une collection inédite de molécules de toutes formes et de toute nature, qu'elles soient organiques, métalliques ou autre.

ACCESS offrira la possibilité de réaliser des criblages, c'est-à-dire de soumettre des cellules vivantes à des séries de molécules et de dénicher celle qui possède exactement l'effet recherché. La plateforme sera établie pour l'essentiel à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, où travaille le codirecteur du pôle, le professeur Kai Johnsson. ■

Le pôle en deux mots

- **Directeur:** Howard Riezman, prof. au Département de biochimie, Fac. des sciences
- **Codirecteur:** Kai Johnsson, prof. au Laboratoire d'ingénierie des protéines, EPFL
- **Équipes genevoises participantes:** Prof. Marcos González-Gaitán, Dép. de biochimie et biologie moléculaire, Fac. des sciences
Prof. ass. Monica Gotta, Dép. de médecine génétique et développement, Fac. de médecine
Prof. Jean Gruenberg, Dép. de biochimie, Fac. des sciences
Prof. ass. Robbie Loewith, Dép. de biologie moléculaire, Fac. des sciences
Prof. Stefan Matile, Dép. de chimie organique, Fac. des sciences
Prof. ass. Aurélien Roux, Dép. de biochimie, Fac. des sciences
Andreas Zumbuehl, maître assistant au Dép. de chimie organique, fac. des sciences
- **Financement du Fonds national suisse:** 13,3 millions de francs sur quatre ans.

METTEZ DU BORE DANS VOTRE RÉSERVOIR

Le perfectionnement des voitures à l'hydrogène passe notamment par le développement de réservoirs efficaces pour contenir le précieux gaz à bord du véhicule. Les différentes formes d'hydrure de bore font l'objet de recherches depuis dix ans

A l'avenir, les millions de voitures immobilisées quotidiennement dans les embouteillages aux entrées des villes fonctionneront peut-être toutes à l'hydrogène. Si c'est le cas, il est presque sûr que le gaz sera stocké à bord des véhicules dans des réservoirs non pas creux mais pleins, fabriqués avec des matériaux jouant le rôle d'éponges à hydrogène capables de délivrer leur précieux contenu à la demande. C'est à la conception de tels conteneurs que contribuent les recherches de Hans Hagemann, maître d'enseignement et de recherche au Département de chimie physique de la Faculté des sciences. Une recherche très fondamentale pour l'instant mais qui obtient déjà des résultats intéressants, notamment sur des composés à base d'hydrure de bore (BH_4), de manganèse et de magnésium.

Les voitures roulant à l'hydrogène et équipées d'une pile à combustible existent déjà sous forme de prototypes chez différents constructeurs. Mais, sur le terrain économique, si cette filière veut rivaliser avec celle du moteur à explosion et de l'essence, championne toutes catégories en matière de concentration d'énergie chimique, elle doit encore relever plusieurs défis technologiques.

SOLUTION PEU DURABLE

Le premier est la production de l'hydrogène proprement dit. Aujourd'hui, 95% de ce gaz est issu de la réformation du gaz naturel (CH_4), un combustible fossile dont l'utilisation entraîne l'émission de gaz carbonique, principal contributeur au réchauffement climatique. Cette solution n'est ni durable ni en accord avec l'image écologique que voudrait colporter le moteur à hydrogène. Les alternatives existent, l'une d'elles étant l'électrolyse de l'eau, une technique maîtrisée depuis plus de deux siècles et perfectionnée depuis. Cette dernière consomme bien du courant électrique mais

Les alternatives existent, l'une d'elles étant l'électrolyse de l'eau, une technique maîtrisée depuis plus de deux siècles

celui-ci pourrait provenir de sources renouvelables telles que l'éolien ou le photovoltaïque. L'augmentation du prix du pétrole pourrait rendre cette piste économiquement de plus en plus intéressante.

Le deuxième défi est le stockage de l'hydrogène dans les automobiles. Sous forme comprimée dans des bombonnes (350 bars), le gaz occupe toujours, à énergie égale, dix fois plus de place que l'essence. L'hydrogène liquide (maintenu à $-252,85^\circ C$) fait mieux: il concentre 8 millions de joules par litre. Cela demeure toutefois insuffisant pour détrôner le carburant fossile et ses 32 millions de joules par litre.

Pour contourner ce problème, les chercheurs se sont tournés vers des matériaux qui jouent le rôle d'éponges à hydrogène. Ceux-ci, dans certaines conditions de température et de pression, absorbent le gaz à des concentrations très élevées. Certains alliages de métaux (à base de lanthane et de nickel, $LaNi_5$, par exemple) y parviennent très bien à température ambiante.

TONDEUSE AU LANTHANE

Klaus Yvon, professeur honoraire du Laboratoire de cristallographie, a beaucoup travaillé sur ce sujet et a même fabriqué il y a vingt ans une tondeuse à gazon fonctionnant sur ce principe. Elle marche encore. Le principal désavantage de cette technique de stockage d'hydrogène, rédhibitoire pour l'industrie automobile, est le poids excessif de ces réservoirs. Cette solution a néanmoins été retenue dans des applications différentes, comme pour la fabrication d'un sous-marin allemand qui a pu ainsi se doter d'un moteur électrique silencieux – indispensable pour l'utilisation furtive de cet engin de guerre – sans passer par un réacteur nucléaire.

«Cependant, pour une application automobile, il faut que l'hydrogène représente au moins 6% de la masse du matériau utilisé pour le réservoir», précise Hans Hagemann. C'est pourquoi les chercheurs s'intéressent depuis une dizaine d'années environ aux composés contenant de l'hydrogène alliés à un autre élément léger comme le bore, le carbone, l'azote ou encore l'aluminium.»

BEAUCOUP DE CONTRAINTES

Mais il ne s'agit pas là de la seule contrainte. Pour espérer marquer des points dans le domaine de l'industrie automobile, il faut également que le stockage de l'hydrogène soit réversible dans des conditions raisonnables (température inférieure à $100^\circ C$, pression



L'un des problèmes auxquels sont confrontés les constructeurs de voitures à l'hydrogène est le stockage du gaz. Des composés à base d'hydrure de bore (BH_4^-) pourraient représenter la solution.

maximale de 100 bars); que le matériau soit résistant aux cycles d'échange du gaz; que l'on puisse faire le plein rapidement; que le processus de «désorption» soit légèrement endothermique (pour ne pas créer d'emballement qui libérerait tout l'hydrogène d'un coup); que la réaction ne dégage pas de produits toxiques et que le matériau ne soit pas trop cher.

Dans ce contexte, c'est le bore qui mobilise actuellement l'attention de Hans Hagemann. Le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) est connu depuis longtemps. Il a été synthétisé initialement par le chimiste américain Herbert Charles Brown dans le cadre du projet Manhattan pour la purification de l'uranium. Le souci c'est que ce composé ainsi que le $LiBH_4$ et le KBH_4 , également disponibles dans le commerce, sont très stables. Ils ne libèrent leur hydrogène qu'à très haute température (plus de $300^\circ C$, voire $500^\circ C$), ce qui rend difficile leur utilisation dans des voitures.

«En réalité, jusqu'à il y a cinq ans, on ne connaissait pas grand-chose de la structure des hydrures de bore, souligne le chimiste genevois. Il se trouve qu'à l'Université de Genève, nous combinons depuis près de dix ans plusieurs compétences complémentaires très utiles pour avancer dans ce domaine: l'étude cristallographique (notamment grâce au Swiss-Norwegian Beamline une coopération qui assure un accès privilégié au synchrotron ESRF de Grenoble), la spectroscopie vibrationnelle et l'approche théorique. Ces deux dernières disciplines ainsi que

la synthèse en solution constituent ma spécialité. Le Laboratoire de cristallographie réalise, quant à lui, des synthèses «sèches» dans un moulin à billes ou par hydrogénation des solides sous pression. Cette concentration de forces nous rend très compétitifs, sur le plan international, dans la caractérisation des nouveaux composés contenant des ions BH_4^- .»

HYDROGÈNE ET DEUTÉRIUM

L'une des prouesses du groupe genevois* a été la caractérisation du $Mg(BH_4)_2$, ou borohydrure de magnésium. Plus de 20 modèles différents avaient été proposés par les spécialistes dans la littérature scientifique. Le résultat obtenu par Hans Hagemann et ses collègues s'est révélé tout autre, comme le montre l'article paru dans la revue *Chemistry of materials* du 10 mars 2009.

Plus récemment, le chercheur a réussi à remplacer les atomes d'hydrogène contenus dans le $Mg(BH_4)_2$, par du deutérium, qui est un isotope de l'hydrogène dont le noyau contient un neutron en plus du proton. Cette manipulation ouvre la voie à une meilleure compréhension des liaisons entre les atomes de bore et ceux d'hydrogène, qui représentent, après tout, la partie essentielle dans le processus de libération du précieux gaz.

D'autres travaux ont également été menés sur des composés contenant d'autres métaux. Pour l'instant, aucun d'entre eux ne s'est révélé idéal pour la fabrication de réservoirs d'hydro-

gène. Le $Mg(BH_4)_2$, par exemple, lorsqu'il est chauffé, commence à produire des espèces très stables, le $B_{12}H_{12}^{2-}$, qui empêche toute réversibilité du phénomène.

«Nous essayons maintenant de combiner les ions BH_4^- avec deux métaux différents dans l'espoir que leurs propriétés se rapprochent de celles que l'on cherche, poursuit Hans Hagemann. Nous avançons en terrain inconnu et nos recherches sont encore très fondamentales. Mais j'estime que les composés à base d'hydrure de bore ont de bonnes chances de répondre un jour à nos attentes.»

Quoi qu'il en soit, si cette prédiction se réalise et que l'hydrure de bore permet un jour ou l'autre de fabriquer un réservoir léger contenant une grande quantité d'hydrogène facilement disponible, il faudra encore régler un autre problème, qui est celui de la pile à combustible. C'est cet appareil qui produit, en faisant réagir l'hydrogène et l'oxygène de manière à obtenir de l'eau (H_2O), le courant électrique nécessaire à faire tourner le moteur de la voiture. Il faudra l'adapter à la nature du réservoir. Ce dernier est en effet susceptible d'émettre d'autres molécules en même temps qu'il relâche l'hydrogène. Mais cela est une autre affaire. ■

*Les principaux collaborateurs de Hans Hagemann sont Radovan Cerny, maître d'enseignement et de recherche au Laboratoire de cristallographie structurale de la Faculté des sciences, Yaroslav Filinchuk, à l'Université catholique de Louvain depuis janvier 2011.

LE SOLEIL SE LÈVE S ARTIFICIELLE

Le professeur de chimie organique Stefan Matile a reçu cet automne un financement européen de 2 millions d'euros pour poursuivre ses travaux sur la photosynthèse artificielle. Un domaine plein de promesses, bien qu'il en soit encore au stade de la recherche fondamentale

que s'est lancé depuis quelques années Stefan Matile, professeur au Département de chimie organique*, avec l'espoir que ses recherches permettent un jour de fabriquer des cellules solaires organiques d'un genre nouveau. L'idée plaît, puisque fort de plusieurs résultats préliminaires encourageants, le chercheur genevois vient de décrocher un rare et précieux *ERC Advanced Investigator Grant* de 2 millions d'euros afin de poursuivre ses travaux sur la photosynthèse artificielle**.

La matière de base des travaux de Stefan Matile est une molécule appelée le naphthalène diimide. Cette dernière existe sous différentes versions, chacune d'elles ayant la particularité d'absorber la lumière d'une couleur précise située entre le rouge et le bleu. Du coup, en combinant ces différentes molécules, il est possible de couvrir

Finalment, grâce à l'aide d'un spécialiste des naphthalènes diimides, Frank Würthner de l'Université de Würzburg en Allemagne, les chimistes genevois sont parvenus à leurs fins et ont pu fabriquer toute la gamme de couleurs voulue. La méthode de synthèse a également été améliorée et est désormais plus «douce».

DEUX PROBLÈMES

Physiquement, l'absorption d'un photon (grain de lumière) par les naphthalènes diimides provoque l'éjection d'un électron. S'il veut exploiter cette particularité pour produire un courant électrique utilisable, le chimiste doit alors trouver la solution à deux problèmes. Le premier consiste à séparer rapidement cet électron du «trou» qu'il laisse derrière lui et avec lequel il cherche à tout prix à se recombiner (le trou se comporte ensuite comme un électron chargé positivement). Le second revient à transporter ces deux particules loin l'une de l'autre de sorte qu'elles puissent être collectées par des électrodes différentes.

Les dispositifs dits à «deux couches» représentent actuellement la stratégie dominante dans le développement de cellules solaires organiques. Il s'agit de deux couches organiques conductrices (l'une attirant les trous et l'autre, les électrons) à l'interface desquels se trouvent les photosystèmes contenant les molécules sensibles à la lumière.

De manière générale, cette technique s'est avérée excellente pour la mobilité des charges électriques, mais médiocres en ce qui concerne

Simulation d'une structure supramoléculaire jouant le rôle de photosystème artificiel. Les molécules de naphthalènes diimides, qui absorbent la lumière, jouent aussi le rôle d'«autoroutes» pour les électrons (grenat). Les baguettes moléculaires (dorées) servent à guider les trous dans l'autre sens. La structure est stabilisée par des ions positifs (bleus) et négatifs (rouges) ainsi que par des domaines hydrophobes (blancs).

En matière de photosynthèse, il est illusoire de vouloir reproduire exactement en laboratoire ce que les plantes ont mis des centaines de millions d'années à perfectionner. En revanche, réaliser une version simplifiée en s'inspirant de ce processus ultra-complexe qui transforme la lumière en énergie chimique ou électrique, cela relève du domaine du possible. C'est en tout cas le défi

tout le spectre du visible.

«Ces composés sont connus depuis longtemps, explique le chimiste. Ils ont toutefois été peu étudiés, car leur synthèse a longtemps été difficile. D'ailleurs, quand nous avons commencé, c'était infernal. Nous avons utilisé des substances comme le pyrène, le chlorure gazeux, l'acide sulfurique (vitriol), l'acide nitrique, bref, tout ce que la chimie connaît de plus brutal.»

UR LA PHOTOSYNTHÈSE

leur séparation juste après l'absorption du photon. Le taux de recombinaison des électrons avec les trous, à l'intérieur même des photosystèmes, est trop important. Et les tentatives pour combler cette faiblesse se sont toutes soldées par une chute de la mobilité des charges.

Les meilleures cellules solaires organiques basées sur cette architecture (elles utilisent d'autres molécules que les naphthalènes diimides) affichent un rendement avoisinant les 8%. Ce qui est largement insuffisant pour concurrencer les cellules en silicium (entre 20 et 25% pour les meilleures).

APPROCHE DIFFÉRENTE

Pour contourner ces difficultés, Stefan Matile a récemment imaginé une approche différente. Son idée est de créer des structures supramoléculaires encore plus complexes. Des constructions capables de séparer naturellement les électrons des trous et de les transporter vers des électrodes par des «canaux» différents, eux-mêmes inclus dans les supramolécules. Ces structures, dans l'idéal, devraient bien entendu renfermer toute la gamme chromatique des naphthalènes diimides.

«Plusieurs équipes travaillent sur le concept des cellules solaires organiques supramoléculaires, précise le chimiste. Mais je suis le seul à vouloir y introduire des molécules de différentes couleurs et des gradients électrochimiques qui permettent de guider les électrons dans un sens et les trous dans un autre. Il faut dire que la chimie organique nécessaire à ces expériences est extrêmement difficile.»

Dans le processus de photosynthèse naturelle qui a lieu dans les feuilles, il existe dans les chloroplastes des arrangements moléculaires qui créent de tels gradients électrochimiques. Stefan Matile tente de parvenir au même résultat en alignant judicieusement des naphthalènes diimides de couleur différente.

La stratégie semble fonctionner. Dans un article paru dans le *Journal of the American Chemical Society* du 26 mai 2010, lui et ses collaborateurs présentent une construction

moléculaire ingénieuse. Il s'agit d'une forêt de longues supramolécules posées sur un substrat inorganique et imbriquées les unes dans les autres comme des fermetures éclair. Les parties inférieures de ces constructions renferment des naphthalènes diimides jaunes, les parties supérieures, des rouges. Cet agencement assure un gradient électrochimique pour les électrons et un autre pour les trous.

«Le résultat a dépassé nos espérances, s'enthousiasme Stefan Matile. Plus nous rallongeons nos structures, c'est-à-dire que nous augmentons l'épaisseur de notre dispositif, plus le courant mesuré croît. Il ne semble pas qu'il y ait de limite autre que la quantité de photons incidents. C'est comme si nous pouvions séparer les électrons des trous sur des distances très grandes.»

FERMETURE ÉCLAIR

Selon Stefan Matile, toutefois, cette architecture en fermeture éclair, bien qu'elle soit intéressante pour la recherche fondamentale, n'a pas d'avenir commercial ou industriel. Elle est trop laborieuse à mettre en œuvre. Qu'à cela ne tienne. Rarement à court d'idée, le chimiste a déjà en tête la suite des opérations: il faut simplifier le dispositif et il sait comment. Cette solution est toutefois confidentielle, car elle fait actuellement l'objet d'une publication scientifique en cours de rédaction.

Il n'est pas certain que ces recherches aboutissent un jour à des cellules solaires commercialisables, mais, si oui, il est sûr que ce n'est pas Stefan Matile qui s'en occupera. «Je fais de la recherche fondamentale, précise-t-il. Je produis des idées. La technologie, ce n'est pas mon domaine. Le développement de cellules solaires efficaces, c'est l'affaire des ingénieurs.» ■

Anton Vos

Le chimiste doit trouver le moyen de séparer rapidement l'électron du «trou» qu'il laisse derrière lui et avec lequel il cherche à tout prix à se recombinaison

*Les travaux interdisciplinaires du Prof. Stefan Matile sont réalisés en collaboration avec le Dr Naomi Sakai (codirection scientifique du laboratoire), du Dr Jiri Mareda (modélisation sur ordinateur), du Prof. Eric Vauthey (Département de chimie physique, mesure des processus chimiques ultrarapides), du Prof. Michal Borkovec (Département de chimie minérale, analytique et appliquée, imagerie des architectures supramoléculaires sur surface) et le Prof. Howard Riezman (Département de biochimie, applications biologiques). Ils font partie du nouveau Pôle de recherche national (PNR) «Biologie Chimique» à l'UNIGE.

**Le subside sera consacré à la recherche sur les systèmes biosupramoléculaires fonctionnels et à leurs applications dans le domaine des cellules solaires organiques, des biosenseurs et des systèmes de transport moléculaires.

LE MONDE PROLIFIQUE DES TERRES RARES

L'étude des dix-sept éléments chimiques qui composent les terres rares est une tradition à l'Université de Genève. La demande pour cette matière première a explosé ces quinze dernières années

Les terres rares sont actuellement au centre de dissensions économiques et politiques entre la Chine, principal fournisseur qui souhaite réduire ses exportations, et le reste du monde qui en consomme de plus en plus. Le Japon a subi l'année dernière un arrêt de son approvisionnement juste au moment d'une brouille territoriale avec son puissant voisin. Devant la menace d'une cessation unilatérale des échanges, les Etats-Unis comme d'autres pays songent à rouvrir leurs anciennes mines tandis que les Européens préconisent d'intensifier le recyclage de ces matériaux. C'est l'occasion de faire le point sur ces éléments chimiques qui représentent un sujet de recherche traditionnel à Genève depuis 170 ans. Entretien avec Claude Piguet, professeur au

Département de chimie minérale, analytique et appliquée.

Campus: Les terres rares, c'est quoi au juste?

CLAUDE PIGUET: Il s'agit d'un ensemble de 17 éléments du tableau périodique. Quinze d'entre eux, les lanthanoïdes*, sont situés entre les numéros atomiques 57 et 71, c'est-à-dire entre le lanthane ($_{57}\text{La}$) et le lutécium ($_{71}\text{Lu}$). Tous ces éléments correspondent au remplissage progressif de la couche électronique appelée 4f, une couche qui peut accueillir 14 électrons au maximum. Les deux dernières terres rares sont le scandium ($_{21}\text{Sc}$) et l'yttrium ($_{39}\text{Y}$), qui se trouvent dans la même colonne que le lanthane et dont les propriétés chimiques sont très similaires.

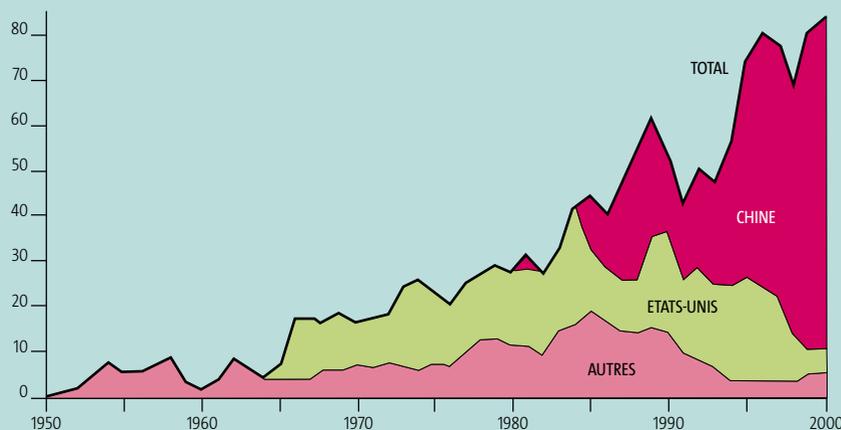
Ces éléments sont-ils aussi rares que le laisse supposer leur nom?

Non, leur abondance dans la croûte terrestre est même supérieure à celle de l'or ou du platine (mis à part le prométhium qui ne possède pas d'isotope stable et que l'on ne trouve que sous forme de traces). En revanche, leur distribution n'est pas uniforme. On en trouve un peu au nord de l'Europe, en Suède notamment où ils ont été découverts en 1787. Il y en a également dans des dépôts de sable en Inde, en Australie et au Brésil. L'Afrique du Sud possède quelques veines importantes. Les Etats-Unis ont ouvert une mine importante à Mountain Pass en Californie dans le milieu des années 1960 mais c'est surtout dans différentes localités en Chine que sont exploitées les terres rares aujourd'hui. En réalité, c'est la relative rareté de minerais exploitables dans le monde qui a donné leur nom à ces éléments. Et aussi le fait qu'ils sont très difficiles à séparer les uns des autres. On les trouve en effet toujours mélangés dans le même minerai. Comme ils ont tous des propriétés chimiques très semblables, il est très laborieux de les isoler. Aujourd'hui encore, c'est une opération de haute technologie.

Comment cela se fait-il qu'autant d'éléments aient tous les mêmes propriétés chimiques?

Cela vient justement du fait que ces éléments remplissent leur couche électronique 4f. Comme nous l'enseigne la physique quantique, c'est quasiment la seule couche (de valence) qui ne participe pas aux liaisons chimiques. Elle est en effet très interne, protégée du monde extérieur par les électrons des couches 5s, 5p et 6s qui les recouvrent et qui sont déjà pleines. Il faut savoir que la chimie est la science des couches externes ouvertes.

Production globale d'oxyde de terres rares entre 1950 et 2000 (en milliers de tonnes)



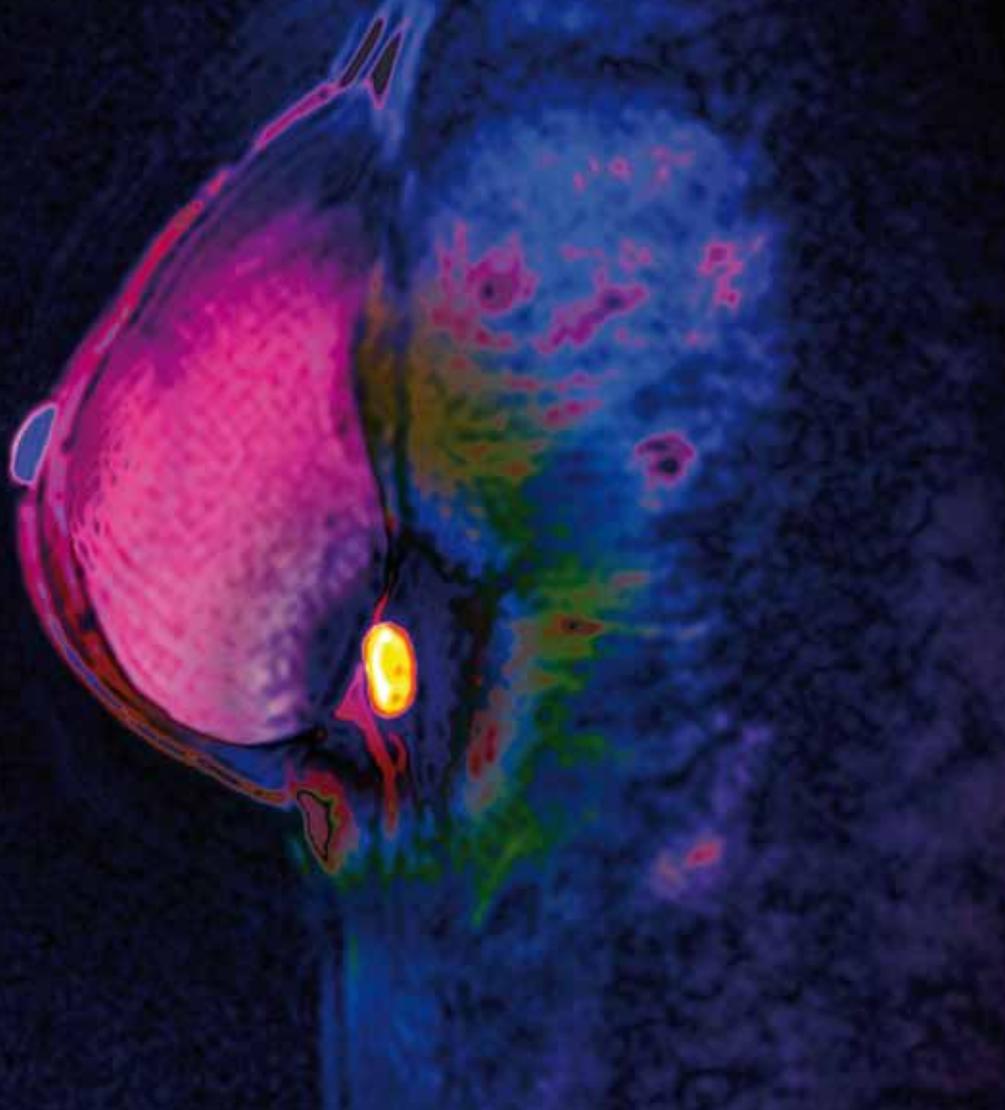


Image obtenue à l'aide d'un scanner à résonance magnétique nucléaire. La tumeur maligne a été contrastée grâce à l'injection préalable d'un produit à base de gadolinium.

Que s'est-il passé?

Il y a quinze ans, la Chine a lancé un vaste projet prévoyant que chaque université du pays développe au moins une unité de recherche sur les terres rares. C'était une manière de valoriser son sous-sol à une époque où la demande mondiale pour ces éléments n'était pas très importante. Les chercheurs ont ainsi exploré toutes sortes d'applications possibles nécessitant des terres rares en grande quantité mais pas nécessairement très pures, comme le polissage de lentilles ou encore la tannerie. La Chine exporte en effet des produits qui sont encore passablement mélangés. Cela peut suffire pour certaines utilisations, mais pour d'autres, comme la recherche fondamentale, il faut une pureté de 99,99%. Pour l'instant, les dernières phases de séparation sont souvent réalisées dans les pays occidentaux par des compagnies chimiques de pointe.

Pour les lanthanides**, les couches externes sont fermées. Ils se comportent dès lors comme des cations, c'est-à-dire des ions chargés positivement, car ils perdent facilement deux ou trois électrons (internes toujours). En d'autres termes, ils se «collent» à des composés ayant une charge opposée, sans presque jamais établir de véritable liaison chimique impliquant le partage d'électrons entre deux atomes.

L'exploitation de ces terres rares est-elle polluante?

L'extraction en elle-même non, mais la séparation des différents éléments oui. Cette opération se fait essentiellement à l'aide de la chromatographie. Le processus utilise différents acides organiques selon les méthodes. Ces substances toxiques peuvent être rejetées dans l'environnement si l'on ne prend pas les

bonnes mesures de sécurité. D'autant plus que les quantités mises en œuvre sont importantes, le processus très long et gourmand en énergie.

Pourquoi la Chine monopolise-t-elle le marché mondial des terres rares?

L'exploitation des terres rares est très délicate et coûte cher. C'est logiquement dans le pays où les ouvriers sont les moins payés et où les conditions de travail sont les moins sécurisées que ces opérations se sont révélées les plus rentables. Du coup, les autres pays ont alors petit à petit fermé leurs propres mines. A l'heure actuelle, la Chine assure 97% de la production de terres rares mais son sous-sol ne renferme, selon les estimations, que 30% des réserves mondiales. Il y a quinze ans, pourtant, ce pays était quasiment absent du marché.

En quinze ans, la demande en terres rares a explosé. Pourquoi?

En quinze ans, la demande en terres rares a explosé. Pourquoi?

Il y a eu deux révolutions dans ce domaine cette dernière décennie. La première est l'utilisation du gadolinium (Gd) comme agent de contraste dans l'imagerie par résonance magnétique nucléaire. C'est devenu un énorme marché car environ 80% des analyses réalisées aujourd'hui avec ces scanners le sont actuellement après injection d'un agent de ►

contraste à base de gadolinium. Ce dernier est le meilleur élément connu pour cela. Cependant, il en faut beaucoup pour chaque injection et il doit être très pur.

Le gadolinium n'est-il pas toxique?

Il est mortel pour le corps humain, même à faibles doses car il prend la place du calcium qui est un élément vital, notamment dans le fonctionnement du système nerveux. C'est pourquoi le gadolinium est «enveloppé» dans une molécule chimique qui l'empêche de se faire passer pour du calcium. Cette manipulation relève de l'art car tout en le neutralisant, elle doit laisser l'atome entrer en contact avec les molécules d'eau sur lesquelles il agit de manière à augmenter le contraste des images prises par IRM.

Quelle est la seconde révolution?

Dans le même temps, les terres rares ont commencé à entrer dans la fabrication de certaines armes, plus particulièrement dans le développement d'aciers plus durs ce qui est utile pour augmenter le pouvoir de perforation et

de fragmentation des obus. Ces éléments ont alors été considérés par les gouvernements, dont la Chine probablement, comme du matériel stratégique. D'où les tensions actuelles autour des terres rares, chacun campant sur ses réserves et préférant utiliser celles des autres.

Existe-t-il d'autres applications pour les terres rares?

Il y en a beaucoup. Les terres rares entrent dans la composition de certaines céramiques supraconductrices à haute température utilisées pour la génération, entre autres, de forts champs magnétiques. Les alliages à base de samarium (62Sm) ou de néodyme (60Nd) permettent de fabriquer des aimants puissants et donc des haut-parleurs miniaturisés pour les téléphones portables, les baladeurs divers, etc. Certains lanthanides jouent aussi un rôle important dans la transformation des hydrocarbures en sous-produits servant à confectionner des biens aussi divers que des vêtements ou de l'essence. L'oxyde de cérium (58Ce), déposé sur des mousses de platine, est utilisé dans les catalyseurs de voiture pour transfor-

mer respectivement le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote, très nocifs, en CO_2 et en N_2 . Comme elles possèdent une grande surface de capture neutronique, les terres rares sont aussi exploitées comme modérateurs à neutrons dans les centrales nucléaires. Enfin, si les terres rares ont des propriétés chimiques similaires et assez élémentaires, ce n'est pas du tout le cas pour leurs propriétés optiques qui sont exceptionnelles.

Comment cela?

Les lanthanides peuvent produire des lumières aux couleurs très propres. Ces éléments étaient d'ailleurs utilisés dans les tubes cathodiques des anciennes télévisions. Le terbium (65Tb) pour le vert, l'euporium (63Eu), pour le rouge et le thulium (69Tm) pour le bleu. Le néodyme est aussi très prisé pour la fabrication de lasers. On peut noter également les ampoules fluorescentes à basse énergie qui envahissent le marché depuis quelques années et dont l'intérieur est recouvert d'une couche de terres rares qui émet la couleur blanche. Et je ne parle même pas de la recherche scientifique.

CORBIS



Mine à ciel ouvert à Bayan Obo, en Mongolie intérieure, Chine. C'est l'endroit au monde où les plus grandes quantités de terres rares sont extraites du sous-sol.

Parlons-en, au contraire. Vous occupez la chaire dite «des éléments f». Cela signifie que l'étude des terres rares est une tradition à l'Université de Genève?

Il existe en effet à Genève une tradition de recherche sur les terres rares. Elle a commencé avec Jean-Charles Galissard de Marignac (1817-1894), qui a découvert deux lanthanides, le gadolinium et l'ytterbium (lire en pages 32-33). Plus tard est arrivé un chimiste très important à Genève, Christian Klixbüll Jørgensen (1931-2001), mon prédécesseur à cette chaire des «éléments f». Il a réalisé des prédictions théoriques très importantes pour l'utilisation des terres rares dans le développement de lasers.

Vous-même occupez ce poste en 1999. Sur quoi portent vos recherches?

Mes recherches sont de nature très fondamentale. En général, je me lance dans des expériences après qu'un très grand spécialiste eut affirmé qu'un tel phénomène ou une telle avancée est rigoureusement impossible. Je m'applique alors à lui donner tort. Il existe par exemple cette affirmation en physique – très juste par ailleurs – que les charges électriques identiques se repoussent tandis que les opposées s'attirent. En chimie, on a toute fois tendance à extrapoler cette vérité un peu trop vite. On prétend ainsi que des constructions moléculaires contenant trop de cations (atome ou groupe d'atomes chargé positivement) deviennent forcément instables parce que les charges positives, se repoussant les unes les autres, finissent par provoquer la fission de la molécule (fission ionique de Taylor). Il se trouve que les lanthanides se prêtent parfaitement pour tester cette théorie car ils sont naturellement très chargés positivement (en général ils perdent trois électrons). On m'a prévenu que je ne pourrais pas en rassembler plus de deux dans la même structure supramoléculaire. En fin de compte, j'ai réussi à en mettre quatre et à obtenir ainsi des objets chargés 12+. Et plus il y a de lanthanides, plus les structures sont stables.

Comment est-ce possible?

Il se trouve que la chimie ne se déroule pas dans des conditions de vide, auxquels sont habitués les physiciens, mais dans un milieu condensé, généralement un solvant. Il suffit que ce dernier contienne des molécules polaires pour que celles-ci s'orientent naturellement et tournent leur partie négative vers le «sac à lantha-

«En général, je me lance dans des expériences après qu'un spécialiste eut affirmé qu'un tel phénomène est rigoureusement impossible»

nides» de manière à neutraliser la surcharge positive et à stabiliser l'ensemble. C'est ce qu'on appelle l'énergie de solvatation qui, dans ce cas, s'oppose à l'énergie de coulomb.

Vous travaillez aussi sur des cristaux liquides comme ceux qui constituent les écrans plats actuels. Est-ce aussi parce qu'on pensait qu'il était impossible d'en fabriquer à partir de lanthanides?

Il était en effet largement convenu que les lanthanides, aux propriétés optiques pourtant exceptionnelles, ne pourraient jamais servir à cet usage. Ils sont trop gros, alors qu'il faut des cristaux en forme de bâtonnets, et sont chargés électriquement, ce qui n'est jamais bon pour ce genre d'application. Il n'en fallait pas plus pour me motiver. J'ai alors conçu des bâtonnets un peu différents dans leur forme et pas très conventionnels mais qui fonctionnent. Cela nous a pris du temps, mais nous y sommes arrivés. Les premiers cristaux liquides cubiques contenant des lanthanides ont été conçus en 2005. Nous avons ensuite perfectionné le système et nous avons aujourd'hui des cristaux liquides très fluides, c'est-à-dire qui s'orientent très vite. C'est une condition nécessaire pour leur éventuelle utilisation dans des écrans plats.

Quel autre axe de recherche suivez-vous?

Il existe un phénomène optique très particulier qui s'appelle l'up-conversion. Cet effet permet de diminuer la longueur d'onde d'une lumière incidente grâce aux propriétés quantiques de certains atomes, dont les lanthanides, intégrés dans une matrice inorganique, comme du sel (NaCl). L'up-conversion est notamment utilisée pour transformer la lumière infrarouge émise par le soleil en lumière visible. Cette dernière peut alors être captée par les cellules photovoltaïques, ce qui augmente leur rendement. En revanche, selon un spécialiste, les lanthanides placés dans des molécules organiques perdraient cette faculté en raison des vibrations moléculaires trop importantes dues à la chaleur. Contre toute attente, mon groupe, en étroite collaboration avec celui d'Andreas Hauser, professeur au Département de chimie physique et spécialiste en spectroscopie optique, vient de produire la première molécule organique contenant un lanthanide capable de transformer de l'infrarouge proche en une magnifique lumière verte. En fait, les spécialistes n'ont pas bien étudié les équations décrivant le phénomène et n'ont pas remarqué que certains termes peuvent être modifiés grâce à des manipulations chimiques.

A quoi peut bien servir l'up-conversion organique, puisqu'il existe déjà des dispositifs similaires en version inorganique?

C'est vrai, et en plus mes molécules sont difficiles à fabriquer et présentent un rendement très limité. Mais c'est une preuve de principe. Cette technique pourrait par ailleurs s'avérer intéressante pour d'autres domaines comme la microscopie en biologie. Les tissus vivants sont en effet transparents pour le proche infrarouge mais opaque à la lumière visible, ce qui rend l'intérieur des cellules inaccessible à la microscopie optique. On peut donc imaginer injecter dans des cellules ces molécules spéciales à base de lanthanides et les exposer avec une lumière rouge qui traverse les membranes. On pourrait ensuite étudier leur distribution grâce à la couleur verte qu'ils réémettraient et qui serait parfaitement visible au microscope optique. ■

**Les lanthanoides sont le lanthane (57La), le cérium (58Ce), le praséodyme (59Pr), le néodyme (60Nd), le prométhéum (61Pm), le samarium (62Sm), l'euporium (63Eu), le gadolinium (64Gd), le terbium (65Tb), le dysprosium (66Dy), le holmium (67Ho), l'erbium (68Er), le thulium (69Tm), l'ytterbium (70Yb) et le lutécium (71Lu).*

***Les lanthanides sont les lanthanoides à l'exception du lanthane.*

A LA CHASSE AUX MÉTAUX LOURDS

Les sondes submersibles développées par Marylou Tercier-Waeber permettent de détecter in situ, en temps réel et avec une très grande précision, la concentration des métaux lourds. Robustes et exigeant peu de maintenance, ces appareils offrent de nouvelles perspectives pour la surveillance des zones à risques et l'évaluation de l'impact à long terme des métaux lourds sur les milieux aquatiques

L'adversaire est redoutable. Potentiellement nocifs pour les végétaux, les animaux et l'homme, les métaux lourds peuvent provoquer des cancers, des mutations génétiques, des troubles neurologiques ou des lésions osseuses. Ils ont également l'inconvénient de ne pas se dégrader, contrairement à la plupart des polluants organiques, et de s'accumuler dans la chaîne alimentaire. Leur toxicité dépend toutefois fortement de leurs concentrations et des formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent. D'où l'intérêt de pouvoir détecter leur présence de manière aussi fine que possible.

ROBUSTES ET PERFORMANTS

C'est dans cette perspective que Marylou Tercier-Waeber, ingénieure de recherche au Département de chimie minérale, analytique et appliquée, développe depuis une quinzaine d'années, en collaboration avec la compagnie Idronaut à Milan et l'Institut de microtechnique de l'Université de Neuchâtel (IMT), des sondes submersibles dont les premiers modèles sont déjà commercialisés. Robustes, bon marché, nécessitant peu de maintenance tout en étant extrêmement performants, ces systèmes, qui n'ont pour l'instant aucun équivalent au monde, offrent des perspectives prometteuses pour traquer les pollutions aux métaux lourds dans les zones à risques. Ils devraient également permettre de mieux comprendre l'impact toxicologique des métaux sur les milieux aquatiques.

A l'instar de la plupart des appareils actuels utilisés pour des mesures dans des milieux aquatiques, les sondes mises au point dans le cadre des recherches de Marylou Tercier-Waeber permettent d'analyser les caractéristiques physico-chimiques du milieu: pH, température, proportion d'oxygène dissous, conductivité, salinité, turbidité, taux de chlorophylle A.

Ce qui fait leur spécificité, c'est la présence de capteurs chimiques miniaturisés permettant de détecter simultanément des traces de cuivre, de plomb, de cadmium et de zinc – et peut-être bientôt de mercure et d'arsenic – même à des concentrations extrêmement faibles de l'ordre de quelques dizaines de picogramme par litre (soit 10^{-12} grammes par litre). Mieux: ces sondes permettent de distinguer les diverses formes chimiques sous lesquelles ces métaux peuvent se rencontrer. Et ce grâce à l'intégration au système de techniques analytiques miniaturisées permettant d'effectuer *in situ* des étapes de séparation, pré-concentration ou dissolution chimiques.

«La difficulté, c'est que dans l'eau, les métaux sont répartis sous différentes formes, dont la proportion dépend des conditions physico-chimiques du milieu,

explique Marylou Tercier-Waeber. Ces formes n'ont pas toutes le même potentiel toxique. Ce qu'on appelle la fraction dynamique (soit les formes libres et labiles qui mesurent quelques nanomètres) peut être potentiellement assimilée par les organismes et représente par conséquent le plus grand risque en termes d'écotoxicité. En revanche, une partie des métaux va également se fixer sur divers colloïdes et particules, ce qui va la rendre plus inerte et donc moins nocive. C'est un aspect que les mesures traditionnelles, basées sur la concentration totale des métaux lourds, ne permettent pas de prendre en compte.» L'information est pourtant précieuse puisqu'une variation de pH due aux processus biologiques de photosynthèse et de respiration peuvent suffire à modifier l'état chimique de certains métaux et donc leur impact sur l'environnement.

COÛTS RÉDUITS

L'autre grand avantage des sondes développées par Marylou Tercier-Waeber, c'est qu'elles sont beaucoup moins chères et moins lourdes d'utilisation que les méthodes traditionnelles. Jusqu'ici en effet, pour obtenir le même type de données, il fallait procéder à des collectes d'échantillons puis les traiter et les analyser dans un laboratoire équipé d'une salle blanche et d'instruments analytiques spécifiques tels qu'un spectromètre de masse, dont le coût avoisine à lui seul les 200 000 francs. Cela sans compter des chercheurs qualifiés, l'utilisation de produits de grande pureté pour le nettoyage du matériel et de gaz rare pour les analyses.

«Le coût commercial d'une de nos sondes est de l'ordre de 35 000 francs, explique Marylou Tercier-Waeber. Par ailleurs, une fois déployé dans l'eau, le dispositif permet d'effectuer des mesures autonomes en surface ou à différentes profondeurs, à intervalle d'une heure, selon un cycle pré-programmé. Cela quasiment sans maintenance

Une fois déployé,
le système peut
fonctionner de façon
autonome durant
près d'un mois



pendant un mois, ce qui correspond à la durée de vie des capteurs.»

De manière tout à fait classique, ces nouveaux outils peuvent être immergés à partir d'un bateau ou d'infrastructures fixes. Mais ils peuvent également être déployés de manière automatique à partir de systèmes autonomes, tels que le kayak mis au point par l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer Brest). Un engin qui peut soit être télécommandé sur le point de déploiement, soit suivre un parcours préprogrammé.

DES APPLICATIONS MULTIPLES

Plusieurs solutions sont également possibles pour la transmission des données. S'il est nécessaire de couvrir de très grandes distances, les informations peuvent être envoyées vers une station côtière à l'aide d'un téléphone cellulaire ou par satellite, ce qui reste toutefois relativement coûteux. A plus petite échelle, le signal peut également transiter par un réseau de bouées équipées de nœuds de communication miniaturisés développés par le Centre suisse d'électronique et de microtechnique de Neuchâtel (CSEM) et fonctionnant par ondes radio sur une distance allant jusqu'à 600 mètres. Dans l'idée d'augmenter l'autonomie du réseau, l'Imperial College de Londres étudie actuellement la possibilité de produire des systèmes accumulant l'énergie générée par le mouvement des vagues, le flux des masses d'eau ou le vent.

Testées en milieu marin côtier, mais également dans des estuaires, des rivières, des lacs ou des eaux souterraines dans le cadre de différents projets européens, ces nouvelles sondes submersibles ont apporté la preuve de leur efficacité aussi bien en milieu salin qu'en eau douce. Quant aux applications futures, elles sont légion. Outre leur utilité pour mieux comprendre les cycles bio-géochimiques des

Les sondes développées par Marylou Tercier-Waeber peuvent détecter des quantités infimes de cuivre, de plomb, de cadmium et de zinc jusqu'à une profondeur de 500 mètres.

métaux lourds dans les milieux aquatiques, ainsi que leur propagation et leur devenir, elles peuvent également permettre de repérer de façon précoce de nouvelles pollutions ou de surveiller plus efficacement et à moindres frais certaines zones particulièrement exposées à ce type de contamination. *«Dans les régions qui ont connu une importante activité minière, de nombreux déchets contenant des métaux lourds ont été dispersés dans la nature, remarque Marylou Tercier-Waeber. Dans certains cas, on sait où se trouvent ces déchets, mais le plus souvent, leur trace a été perdue, ce qui constitue un danger potentiel à chaque événement pluvieux majeur. Grâce à nos appareils, il est tout à fait possible de remonter rapidement à la source de la pollution et de circonscrire les zones concernées.»*

A plus ou moins long terme, les sondes développées pourraient également être adaptées à la recherche d'autres types d'éléments que les métaux lourds. Techniquement parlant, il est en effet tout à fait imaginable de concevoir des capteurs permettant la détection électrochimique d'éléments inorganiques ou organiques comme les phosphates, les nitrates, les sulfates, les résidus pharmaceutiques ou les pesticides, voire la teneur en méthane ou CO₂ dans les eaux. Enfin, les capteurs actuels, permettant d'effectuer des mesures directes dans les milieux complexes, pourraient également être profitables au domaine bio-médical pour détecter une contamination par les métaux lourds dans le sang ou dans l'urine. ■

www.obesens.eu

AVEC «EMODOR», LE NEZ PREND DU CŒUR

Décrypter les liens qui existent entre l'odorat et les émotions, tel est l'objectif du projet conduit depuis 2005 par une équipe réunissant des spécialistes des sciences affectives et des neurosciences. Une recherche menée en étroite collaboration avec Firmenich, qui vient de déboucher sur la création d'un nouvel outil: l'olfactomètre

L'olfactomètre permet de diffuser jusqu'à 28 odeurs différentes (contre 4 ou 5 habituellement). Grâce à l'IRMf du Brain and Behaviour Laboratory, il est ensuite possible de visualiser la manière dont le cerveau traite ces différentes informations.

De la madeleine de Proust au *Flacon* de Baudelaire, en passant par le *Parfum* de Süskind, la littérature a abondamment exalté le pouvoir émotionnel de l'odorat. Restait à le démontrer scientifiquement. C'est la tâche à laquelle s'emploie depuis 2005 un groupe de chercheurs de la Faculté de médecine et de la Faculté de psychologie et des sciences de l'éducation conduit d'abord par le professeur Klaus Scherer, directeur du Centre interfacultaire en sciences affectives (CISA), puis par David Sander, professeur au CISA et Patrick Vuilleumier, directeur du Centre interfacultaire de neurosciences. Le tout grâce à un financement provenant de Firmenich.

Au croisement de la chimie, des sciences affectives et des neurosciences, le projet «Emodor» a pour principal objectif de développer des outils permettant de mesurer beaucoup plus finement qu'auparavant les interactions qui existent entre le nez et le cerveau. Il a déjà donné lieu à une petite dizaine de publications dans des revues internationales de haut niveau et vient de déboucher sur la conception d'un appareil permettant de diffuser des senteurs à l'intérieur d'un scanner, l'olfactomètre, dont il n'existe que très peu d'équivalents au monde.

«Jusqu'ici, pour évaluer l'impact d'une odeur, on se contentait généralement de tests de type «j'aime/je

n'aime pas», explique David Sander. Grâce à nos travaux, aussi bien les chercheurs qui travaillent sur les émotions que les chimistes qui conçoivent des arômes ou des parfums peuvent obtenir des analyses nettement plus fines dans la mesure où elles donnent davantage d'informations sur le ressenti.»

CARTE SÉMANTIQUE

Compte tenu du peu de vocabulaire disponible pour décrire l'impression causée par une odeur, une des premières étapes du projet a consisté à dresser une sorte de carte sémantique répertoriant les termes les plus appropriés pour ce type d'exercice. Baptisé GEOS (pour *Geneva Emotion and Odor Scale*), cet outil a été construit à partir d'une liste de près de 500 termes qui a été soumise à un panel de volontaires avant d'être épurée par différents moyens statistiques. Au final, une trentaine de mots ont été conservés par les chercheurs avant d'être regroupés selon six axes thématiques: tranquillité–apaisement, sensualité–désir, dégoût–irritation, nostalgie–ravissement, énergie–rafraîchi et bonheur-bien-être.

Utile pour distinguer les senteurs appréciées de celles qui apparaissent comme désagréables à la plupart des gens, GEOS permet également de mettre en évidence le caractère fédérateur ou, au contraire, segmentant d'une odeur. De-



puis sa mise au point, il a d'ailleurs été utilisé pour tester de nouveaux produits dans le domaine de la parfumerie fine.

Dans le cadre de «Emodor», l'équipe du CISA a obtenu un autre résultat qui intéresse au premier chef les chimistes. Elle a en effet montré que le fait d'être exposé plusieurs fois à une même odeur peut créer une préférence pour cette dernière. Le travail de thèse de Géraldine Coppin, doctorante au CISA, a également permis de démontrer que le simple fait de devoir désigner une préférence entre deux odeurs également appréciées suffit à renforcer cette préférence et ce, même lorsqu'on a oublié le choix que l'on a fait. Autre découverte: ce changement de préférence se stabilise dans le temps.

«Cette idée constitue un élément central dans le débat sur la question des liens entre chimie et émotions, explique David Sander. Selon certains, il y a en effet un lien direct entre la structure chimique d'une odeur et les émotions qu'elle déclenche, indépendamment de l'environnement. Pour d'autres, en revanche, il y a beaucoup de raisons de penser que les réactions dues aux odeurs sont très flexibles et que la même fragrance peut déclencher des émotions très différentes selon le développement d'un individu et le contexte auquel l'odeur en question a été associée.»

La vérité, comme souvent, se situe probablement quelque part entre les deux. Il n'y a en



SOPHIE JARJIER

Le simple fait de devoir désigner une préférence entre deux odeurs également appréciées suffit à renforcer cette préférence, et ce même lorsqu'on a oublié le choix que l'on a fait

effet pas de raison de douter que l'évolution a conduit à ce que certaines substances, notamment celles qui sont très nocives pour l'organisme, génèrent un rejet très marqué, comme c'est le cas pour le soufre ou l'ammoniac. D'un autre côté, les travaux menés par David Sander et ses collègues montrent une certaine plasticité des circuits neurologiques impliqués dans l'odorat qui sont capables de se modifier chez un individu au cours du temps mais qui varient également d'un individu à l'autre, ainsi qu'en fonction de la région du monde concernée.

Dans un article qui vient d'être accepté par la revue *Emotion*, les chercheurs du CISA, en particulier Camille Ferdenzi et Didier Grandjean, ont en effet utilisé GEOS pour comparer la sensibilité olfactive des habitants de Singapour, de Liverpool et de Genève. Il en ressort qu'il existe à la fois des réponses émotionnelles aux odeurs communes à toutes les cultures et d'autres qui sont plus spécifiques. C'est par exemple le cas pour la spiritualité, souvent évoquée en Asie et inexistante ailleurs.

«Si on admet l'hypothèse que tout est dans les molécules, on ne devrait pas trouver de différences interculturelles, résume David Sander. Or elles existent. A l'inverse si tout était dû au contexte, on devrait trouver des différences majeures et très fréquentes. Or ce n'est pas le cas non plus.»

À défaut de trancher définitivement la question, les chercheurs du CISA se sont dotés récemment d'un outil qui devrait leur permettre de pousser plus loin leurs investigations. Fruit d'une année de conception, en étroite collaboration avec les techniciens de Firmenich, l'olfactomètre est un appareil permettant de diffuser jusqu'à 28 odeurs différentes (contre 4 ou 5 habituellement) qui a été couplé avec le scanner IRMf (imagerie par résonance magnétique fonctionnelle) du *Brain and Behaviour Laboratory* pour permettre d'enregistrer la manière dont le cerveau perçoit et évalue des odeurs.

CONTOURNER LE CHAMP MAGNÉTIQUE

«Le summum en matière d'étude sur l'olfaction, c'est de pouvoir envoyer des odeurs directement dans l'IRMf», explique Sylvain Delplanque, collaborateur scientifique au CISA et coordinateur du projet «Emodor». Le problème, c'est qu'il faut parvenir à contourner le champ magnétique très puissant que génère l'IRMf. On ne peut en effet rien introduire de métallique dans l'environnement direct de l'appareil. Nous avons donc dû placer tous les éléments qui servent à ouvrir ou à fermer des vannes ou encore à laisser passer des fluides dans une régie qui se trouve à quelques mètres du sujet. A partir de là, le principal défi consistait à transporter le signal odorant le plus rapidement possible de façon à éviter

un trop grand décalage entre l'envoi du produit et la mesure de son effet sur le cerveau.»

La solution développée avec l'appui de Firmenich consiste à placer les odeurs dans des diffuseurs positionnés juste à côté du sujet, ce dernier étant relié au dispositif par des canules à oxygène placées directement dans son nez. Les différentes odeurs sont envoyées, puis évacuées, grâce à un système complexe gérant les flux d'air et permettant de cibler soit la narine gauche soit la narine droite, soit les deux. Actuellement en cours de test, le dispositif permettra notamment d'examiner la capacité des odeurs à influencer l'attention d'un sujet.

«On sait, notamment grâce aux travaux du professeur Patrick Vuilleumier, que notre attention est plus soutenue en présence d'une stimulation visuelle émotionnelle qu'en présence d'une stimulation visuelle non émotionnelle, explique David Sander. Nous allons tenter de vérifier si le même genre de mécanisme existe pour l'olfaction. Nous cherchons également à savoir dans quelle mesure nos sens et notre cognition sont plus fortement mobilisés par une odeur qui nous serait particulièrement importante sur le plan affectif. Grâce à l'olfactomètre, on pourra également mieux comprendre comment les émotions suscitées par les odeurs influencent la mémoire.» ■