

octobre 2014

Un regard sur les laboratoires en Centre Limousin Poitou-Charentes

Hors-série

2014

microscoop

Le magazine de la délégation CNRS Centre Limousin Poitou-Charentes



PALÉONTOLOGIE
Le bassin central de Myanmar :
fenêtre sur l'évolution des
primates



SOCIÉTÉ
Les SMS menacent-ils
l'apprentissage de l'orthographe ?

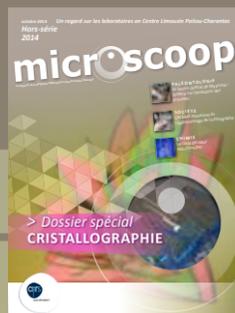


CHIMIE
Le coup de cœur
des chimistes

> Dossier spécial
CRISTALLOGRAPHIE



www.dr8.cnrs.fr



Photos couverture :
Arrière-plan : Morphologie cristalline d'une protéine < © CBM
Zoom : dioxyde de vanadium VO₂ < © XLIM.



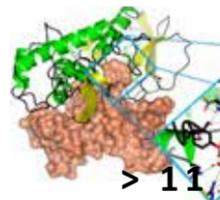
> 4



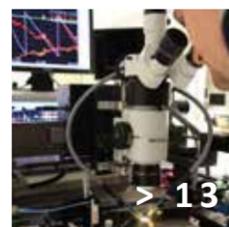
> 6



> 8



> 11



> 13



> 20



> 17



> 22



> 24



> 26

Paléontologie

Le bassin central du Myanmar : fenêtre sur l'évolution des primates > 4

Histoire

Sur les chemins de l'or monnayé antique > 6

La mode au Moyen Âge > 8

Cristallographie

Comprendre le Vivant à l'échelle de l'atome > 11

L'influence de la structure sur les propriétés des matériaux > 13

Du verre à la céramique : des transitions méconnues > 17

Organoclay non-ionique : le couteau suisse pour l'adsorption de micro-polluants organiques ? > 20

Société

Les SMS menacent-ils l'apprentissage de l'orthographe ? > 22

Économie

Le commerce des services, un cache-cache international > 24

Chimie

Le coup de cœur des chimistes > 26

Edito



2014 marque le centenaire de la découverte de la cristallographie aux rayons X et de ses applications. Depuis cent ans, les ingénieurs et les chercheurs font preuve de créativité et d'inventivité pour déployer des outils de mesure et de caractérisation

toujours plus performants. De leurs investigations au cœur même de la structure des molécules biologiques ou de l'organisation atomique des matériaux naissent des découvertes impactant la vie quotidienne.

« L'Histoire » est le fil conducteur de ce numéro de Microscoop. De l'ère tertiaire, à l'antiquité puis au Moyen Âge, la richesse des travaux scientifiques et des découvertes est une nouvelle fois au rendez-vous. Saviez-vous que les premiers primates anthropoïdes voyaient le jour il y a 37 millions d'années en Asie ? Connaissez-vous le périple de l'or dans le bassin méditerranéen ? Imaginez-vous que la mode était déjà une préoccupation au 14^{ème} siècle ?

D'autres sujets font eux aussi l'actualité, comme l'impact des SMS sur le niveau d'orthographe de nos chers enfants ou encore les mécanismes des échanges économiques internationaux et leur coût sur le consommateur. Nous finirons sur la note d'espoir que nous laissent entrevoir les chimistes qui s'affairent à découvrir les molécules qui permettront de traiter nos défaillances cardiaques.

Ce numéro hors-série de Microscoop sera, comme chaque année à la même époque, largement distribué lors de la Fête de la Science. La manifestation lancée voilà déjà plus de deux décennies reste le rendez-vous favori du public avec les scientifiques. Que le public soit nombreux et que l'ensemble des personnels des laboratoires soient remerciés de leur participation à cette 23^{ème} édition !

Bonne lecture !

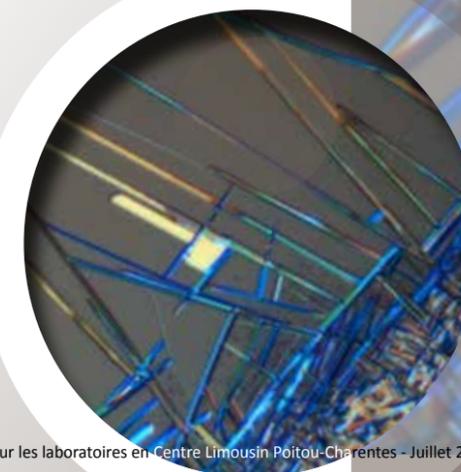
Patrice SOULLIE
Délégué régional

CRISTALLOGRAPHIE > 10 - 17

*Comprendre le Vivant à l'échelle de l'atome
L'influence de la structure
sur les propriétés des matériaux*

Du verre à la céramique : des transitions méconnues

Organoclay non-ionique : le couteau suisse pour l'adsorption de micro-polluants organiques ?



Agenda

Colloques

BIOTECHNOCENTRE

Ce colloque réunit les chercheurs en Sciences de la Vie et de la Santé de la région Centre, du secteur privé ou public.

10-11 oct. 2014 > SEILLAC

<http://www.univ-orleans.fr/en/ed/ssbcv/>

FORUM MÉDECINE ET PLASMAS

Les potentiels, les enjeux et les stratégies collaboratives pour les applications des plasmas froids en médecine.

14 oct. 2014 > LA PITIÉ-SALÉTRIÈRE, PARIS

<http://www.cnrs.fr/mi/spip.php?article577>

C'NANO NORD OUEST

Journée nanosciences et nanotechnologies en région Centre.

déc. 2014 > ORLÉANS

<http://www.cnano-no.org/>

4th SINO FRENCH WORKSHOP ON ATMOSPHERIC ENVIRONMENT

4^{ème} workshop franco-chinois sur l'environnement atmosphérique :

10-13 déc. 2014 > LYON

<http://sfjw2014.sciencesconf.org/>

ISGC 2015

3^{ème} symposium international de chimie verte

3-7 mai 2015 > LA ROCHELLE

www.isgc2015.com

Manifestations

FÊTE DE LA SCIENCE

23^{ème} rendez-vous du grand public et des scientifiques.

26 sept.-19 oct. 2014 > SUR TOUT LE TERRITOIRE

<http://www.fetedelascience.fr/>

24^{ÈMES} RENCONTRES CNRS JEUNES « SCIENCES ET CITOYENS »

Réunion de 450 jeunes européens, étudiants ou engagés dans la vie active, et d'une centaine de chercheurs de toutes disciplines.

17-19 oct. 2014 > POITIERS

www.cnrs.fr/sciencesetcitoyens

CNRS Centre Limousin Poitou-Charentes

3E, Avenue de la Recherche Scientifique

45071 ORLÉANS CEDEX 2

Tél. : 02 38 25 52 01 - Fax : 02 38 69 70 31

www.dr8.cnrs.fr

E-mail : Communication@dr8.cnrs.fr

ISSN 1291-8083

Directeur de la publication

Patrice SOULLIE

Responsable de la publication

Secrétaire de la publication

Florence ROYER

Création graphique

Linda JEUFFRAULT

Ont participé à ce numéro :

Mathieu ALLIX, Annie BESSAUDOU, Maryse BLET-LEMARQUAND, Abid BERGHOUT, Josie BERNICOT, Alain BERT-ERBOUL, Jean-Renaud BOISSERIE, Cédric BOUQUET, Pascal BOUYSSOU, Bertrand CASTAING, Olivier CHAVASSEAU, Françoise COSSET, Franck COSTE, Aurelian CRUNTEANU STANESCU, Vanessa ERNST-MAILLET, Cécile GENEVOIS, Antonine GOUMI, Régis GUÉGAN, Sarah-Grace HELLER, Jenny JOUIN, Frank LEZOUALCH, Olivier MASSON, Daniel MIRZA, Sylvia NIETO-PELLETIER, Nathalie POTHIER, Isabelle RABAUD, Laurent ROBIN, Florian TÉREYGEOL, Emmanuel VERON, Olga VOLCKAERT-LEGRIER.

Imprimeur - Prévost Offset - Impression sur papier 100 % recyclé Cyclusprint.



Récupération des blocs de sédiments fossilifères en vue de l'opération de tamisage.

Le bassin central du Myanmar : fenêtre sur l'évolution des primates

Une équipe internationale pilotée par l'Institut de Paléoprimatologie et Paléontologie Humaine : Évolution et Paléoenvironnements (IPHEP – UMR 7262 CNRS/Université de Poitiers) étudie la contribution des fossiles du Myanmar à la compréhension de l'évolution des primates. Les nouveaux restes de primates découverts dans ces faunes témoignent d'un rôle majeur de l'Asie du Sud-Est dans l'évolution des primates anthropoïdes (singes, grands singes, lignée humaine) et des grands singes.

Le Myanmar (ex-Birmanie) est un pays d'Asie du Sud-Est possédant une longue histoire paléontologique. Les premiers écrits concernant les fossiles de ce pays remontent en effet au 19^e siècle. Il a néanmoins fallu attendre 1927 pour voir la première description d'un primate fossile, baptisé *Pondaungia*, sur la base de quelques dents seulement. Les recherches paléontologiques se sont depuis développées au Myanmar, mettant au jour de riches faunes tertiaires à mammifères.

Une région propice à la paléontologie

Les recherches paléontologiques se concentrent dans le bassin central du Myanmar qui est un vaste bassin sédimentaire actif depuis le début de l'ère Tertiaire, il y a 65 millions d'années. Ce bassin est traversé de nord en sud par la rivière Ayeyarwady (Irrawaddy). Il est bordé à l'ouest par la chaîne Indo-birmane et à l'est par le plateau Shan. Bien que le Myanmar possède actuellement un climat tropical, une partie importante du bassin central connaît un climat

semi-aride, privé de masses d'air humides par la chaîne Indo-Birmane. Ces conditions climatiques particulières, qui favorisent l'affleurement naturel des roches, sont propices à la recherche paléontologique.

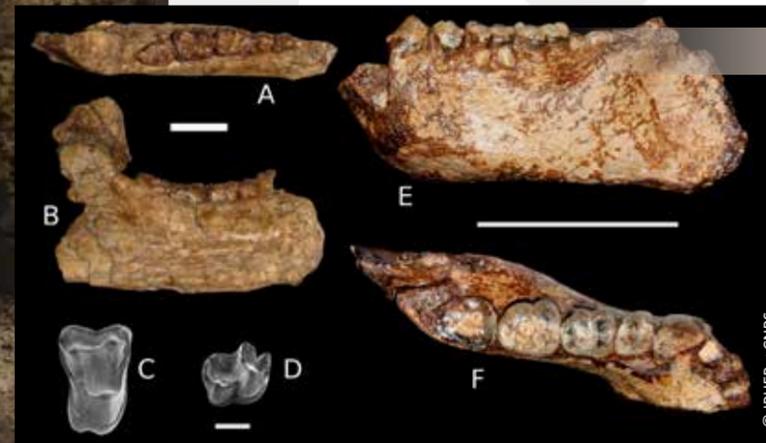
Origine et diversification des primates anthropoïdes

Jusqu'à la fin du 20^e siècle, l'origine des primates anthropoïdes était considérée comme africaine, les fossiles du Fayum (Égypte, 37 à 32 Ma) faisant référence. Des découvertes asiatiques plus anciennes en Chine et au Myanmar (45 à 37 Ma) ont par la suite bouleversé ce scénario, indiquant une origine asiatique du groupe. Les sites birmanes de la formation de Pondaung (37 Ma), qui ont livré une riche faune de mammifères (primates, rhinocéroïdes, rongeurs, ruminants, anthracothères...), ont largement contribué à ce changement de paradigme. Outre *Pondaungia* dont le statut d'anthropoïde a été confirmé, quatre autres genres d'anthropoïdes y sont désormais connus (*Afrasia*, *Myanmarpithecus*, *Ganlea*, *Bahinia*). La faune de Pondaung témoigne

donc d'une diversification précoce et importante de ces primates. Cette diversité s'accompagne d'une diversification écologique déduite d'une large gamme de taille (masses corporelles estimées = 100 g à 10 kg) combinée à des morphologies dentaires indiquant des régimes alimentaires disparates (insectes, feuilles, fruits).

Une évolution précoce complexe à déchiffrer

La diversité des primates anthropoïdes de Pondaung, encore insoupçonnée il y a dix ans, laisse présager d'une évolution précoce bien plus complexe à déchiffrer. Et ce ne sont pas les scénarios paléogéographiques qui vont contredire cette assertion : si l'origine géographique des premiers anthropoïdes est asiatique, l'anthropoïde birman *Afrasia* s'est révélé être le plus proche parent d'un genre...africain ! Ceci suggère qu'une migration d'Asie vers l'Afrique a eu lieu avant 37 Ma. Les chercheurs considèrent que d'autres



Quelques fossiles de primates du Myanmar.

A-B : mandibule de l'anthropoïde *Pondaungia* (échelle= 1cm).
C-D : une molaire supérieure (C) et une molaire inférieure (D) de l'anthropoïde *Afrasia* (échelle = 1 mm).
E-F : mandibule et unique fossile du grand singe *Khoratpithecus ayeayarwadyensis* (échelle= 5 cm).

giraffidés, bovidés, suidés...) et de familles éteintes (anthracothères, chalicothères...).

À proximité de la ville de Magway, l'équipe paléontologique Franco-Myanmar a décrit en 2011 une nouvelle espèce de primate

représentant le premier grand singe fossile connu dans le Tertiaire du Myanmar. Chaque découverte de grand singe est importante en Asie du Sud-Est car ce groupe y est particulièrement rare. Le primate de Magway, baptisé *Khoratpithecus ayeayarwadyensis*, se rapproche de deux espèces du même genre décrites en Thaïlande et connues entre 13 et 7 Ma. D'après l'analyse des caractères dentaires et gnathiques*, *Khoratpithecus* est un représentant de la sous-famille des orangs-outans, les ponginés, connue jusqu'alors uniquement dans le Tertiaire par les genres *Sivapithecus* (Pakistan, Inde, Népal) et *Indopithecus* (Inde) ainsi que dans le Quaternaire du Vietnam et de Chine par l'imposant *Gigantopithecus*. *Khoratpithecus* est actuellement considéré comme le plus proche parent des orangs-outans.

« l'évolution... reste extrêmement mal comprise »

Les grands mammifères ont permis de donner un âge compris entre 10,5 et 8,5 Ma pour *K. ayeayarwadyensis*, qui évoluait donc de manière grossièrement contemporaine à ses proches parents thaïlandais. D'après les premières analyses des paléoenviron-

nements, ce ponginé vivait dans une forêt tropicale sempervirente bordant une plaine alluviale, environnement qui diffère nettement de celui trouvé aujourd'hui dans cette région.

Une évolution des orangs-outans

Malgré les découvertes récentes, l'évolution des ponginés reste extrêmement mal comprise : par exemple, leur répartition géographique endémique, tel *Khoratpithecus* cantonné à l'Asie du Sud-Est, n'est pas encore expliquée. Les soupçons se tournent vers de subtiles différences de végétation et de climat. De plus, on connaît seulement des os longs chez *Sivapithecus* qui s'avère être un quadrupède terrestre ! L'évolution vers l'appareil locomoteur des orangs-outans n'est donc pas encore documentée. Ceci est vraisemblablement lié au fait qu'aucun ponginé n'est connu durant la fin du Tertiaire, nous privant ainsi de précieuses informations !

D'autres surprises en perspective

La richesse des sites actuellement fouillés et la surface importante du bassin central du Myanmar suggèrent que d'autres découvertes importantes pourront être réalisées dans un futur proche. C'est dans cet objectif que les chercheurs de la mission paléontologique Franco-Myanmar retournent annuellement au Myanmar.

Olivier CHAVASSEAU < IPHEP
olivier.chavasseau@univ-poitiers.fr

<http://iphep.labo.univ-poitiers.fr/>

*Relatifs à la mâchoire



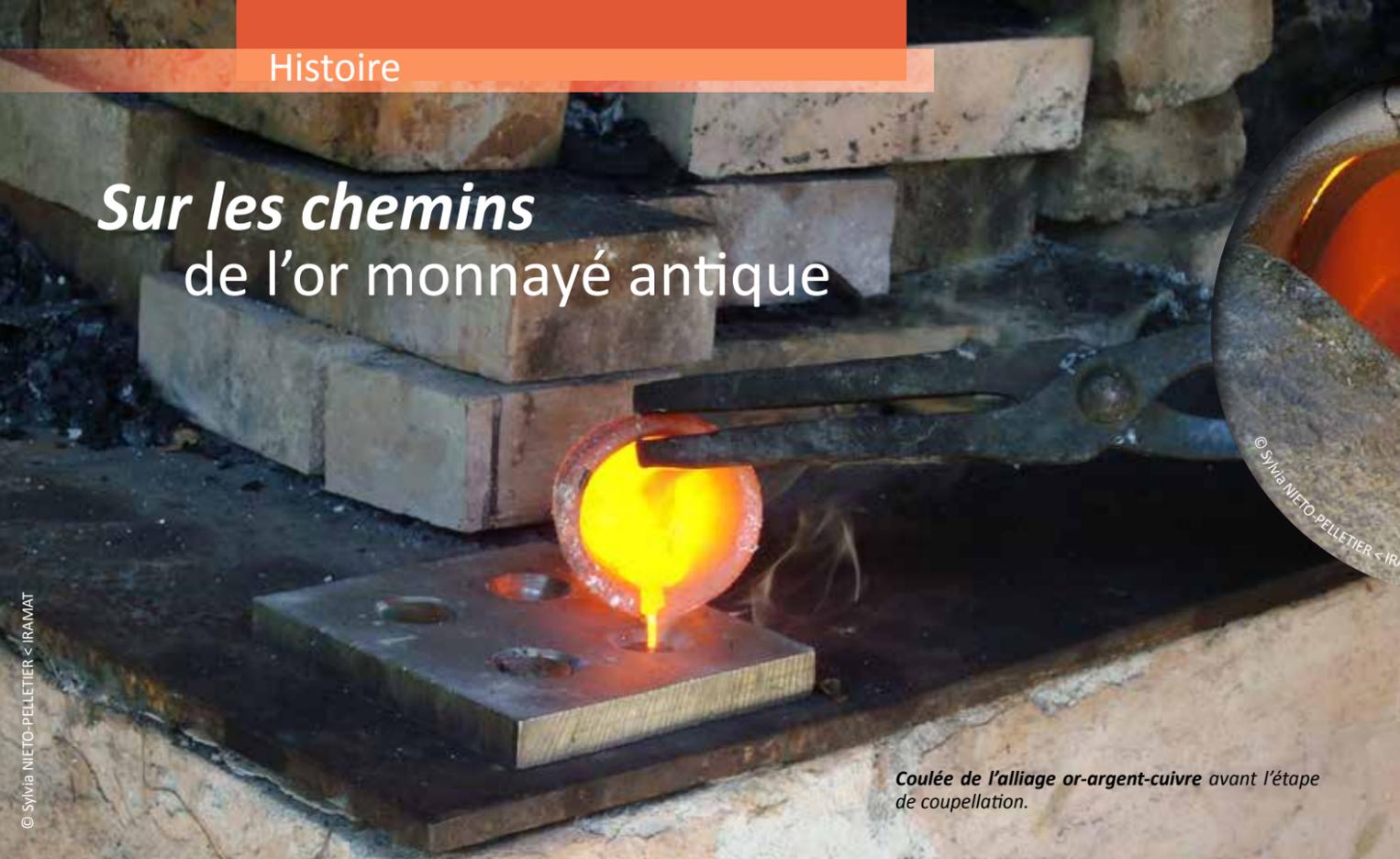
Lavage et tamisage à la rivière des sédiments fossilifères prélevés.



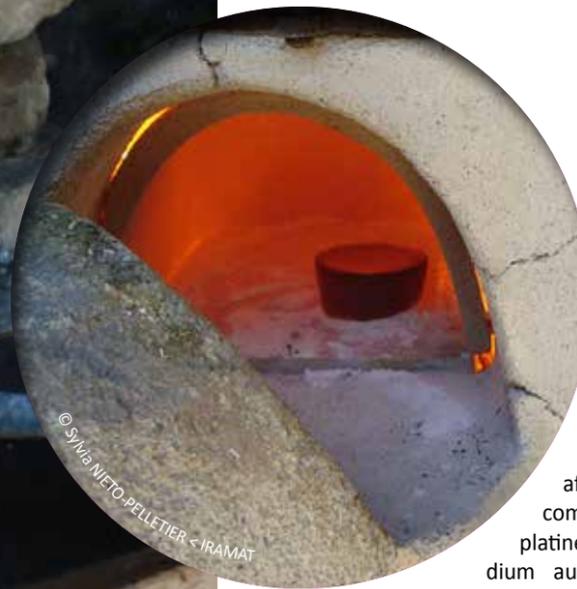
Vue des affleurements à Khoratpithecus près de Magway.

Sur les chemins de l'or monnayé antique

© Sylvia NIETO-PELLETIER < IRAMAT



Coulée de l'alliage or-argent-cuivre avant l'étape de coupellation.



Ci-contre : opération de coupellation en cours.

vements ont été effectués pour analyses afin d'étudier le comportement du platine et du palladium au cours de la chaîne opératoire.

Purifier l'or : les expérimentations de métallurgie ancienne

L'alliage de type gaulois a été fabriqué à partir d'une monnaie d'or de Louis XVIII, riche en platine et en palladium, à laquelle des quantités d'argent et de cuivre ont été ajoutées. L'ensemble a été chauffé dans un creuset à un peu plus de 1000°C. L'alliage ainsi obtenu a été coupellé** pour supprimer le cuivre et ne conserver que les métaux or et argent : c'est la première étape de la purification. Les boutons métalliques produits ont ensuite été cémentés** afin d'éliminer l'argent.

Pour cette seconde étape d'affinage, à l'issue de laquelle il ne doit rester que l'or, les expérimentations se sont fondées sur les résultats des fouilles archéologiques de l'atelier de Sardes (Asie mineure, VIe s. av. J.-C.) qui ont permis de reconstruire les différentes étapes du procédé de cémentation pour cette époque. Les boutons issus de la coupellation ont donc été laminés jusqu'à une épaisseur d'environ 50 micromètres. Les tôles obtenues ont été déposées dans une vaisselle en céramique commune en alternance avec des couches de ciment, un mélange de poudre d'argile cuite et de sel. La cémentation a été conduite pendant 8 heures à une température proche de 700°C. À la fin de cette dernière opération, les tôles métalliques étaient intactes et présentaient un aspect doré.

« Tracer » l'or : les analyses en laboratoire

Les études de laboratoire avaient pour objectif de déterminer la composition élémentaire des échantillons prélevés à chaque étape. Il fallait s'assurer que les opérations d'affinage avaient été correctement menées

et que les rapports des teneurs en platine, palladium et or étaient bien conservés tout au long de la chaîne opératoire. Les analyses réalisées au laboratoire par spectrométrie de masse à plasma avec micro-prélèvement par ablation laser ont mis en évidence 3 points :

- le premier échantillon obtenu en fondant la monnaie de Louis XVIII additionnée d'argent et de cuivre présente bien la composition or-argent-cuivre souhaitée. Les rapports platine/or (Pt/Au) et palladium/or (Pd/Au) sont similaires dans la monnaie de Louis XVIII et dans l'alliage réalisé.
- à l'issue de la coupellation, le cuivre a été en grande partie éliminé et les résultats d'analyses montrent que les ratios Pt/Au et Pd/Au sont restés identiques. Platine et palladium n'ont donc pas été affectés par la première opération d'affinage.
- La cémentation n'a été que partiellement réussie : la proche surface des tôles a été appauvrie en argent, mais la composition au cœur de celles-ci n'a pas été modifiée, signe que la cémentation n'a pas été conduite à son terme. Les rapports Pt/Au et Pd/Au n'ont pas été altérés à ce stade. Or, les températures atteintes et requises pour cette opération étant bien inférieures à celles nécessaires pour la coupellation, il est permis de supposer que la cémentation ne doit pas avoir d'effets notables sur le platine et le palladium.

Bien que la dernière opération d'affinage n'ait pas été pleinement couronnée de succès, ces travaux ont permis d'apporter la preuve expérimentale que les rapports Pt/Au et Pd/Au sont conservés au cours des opérations métallurgiques : platine et palladium sont assurément des marqueurs pertinents pour étudier la circulation des stocks d'or.

IRAMAT – UMR 5060 CNRS/Université technologique Belfort-Montbéliard/Université Bordeaux Montaigne/Université d'Orléans/Ministère de la culture et de la communication/CEA/INRAP.



- 1 : Réalisation de l'alliage « de type gaulois », or-argent-cuivre
- 2 : Bouton métallique obtenu après coupellation,
- 3 : Tôles laminées dans un pot de cémentation, avant cémentation
- 4 : Tôles laminées, après cémentation.

** LEXIQUE

Aureus : monnaie d'or romaine

Cémentation : Opération d'affinage qui a pour but d'éliminer la proportion d'argent des alliages or-argent. Comme elle opère à partir de la surface, l'alliage doit être sous forme finement divisée (particules) ou de minces tôles.

Coupellation : Procédé de purification des métaux précieux qui consiste à porter à hautes températures (950-1000°C) sous atmosphère oxydante de l'argent, ou un alliage or-argent, additionné de plomb placés dans une coupelle poreuse. Le plomb s'oxyde préférentiellement, il imprègne la coupelle et entraîne d'autres métaux aisément oxydables comme le cuivre.

Titre : teneur en métal précieux dans une monnaie

Des expérimentations menées sur la plateforme archéométallurgique de Melle (Deux-Sèvres) ont validé une approche originale pour l'étude de la circulation de l'or en Méditerranée occidentale dans l'Antiquité.

Entre le IV^e et le I^{er} s. av. J.-C., les Grecs, puis les Gaulois et enfin les Romains adoptent l'or pour leurs monnaies. La forte valeur de ce métal précieux en fait un instrument politique de premier rang, étroitement lié aux élites, à la diplomatie et à la guerre. Les butins, pillages, indemnités de guerre ou encore les cadeaux diplomatiques qui jalonnent l'histoire de ces populations ont conduit au transfert massif de monnaies d'un espace à un autre : les monnaies d'or circulent, elles peuvent être refondues et des opérations d'affinage sont parfois nécessaires avant que le métal ne constitue alors un stock prêt à être réemployé.

Il est en théorie possible de « suivre » ces stocks d'or à partir des compositions métalliques et ainsi d'appréhender les interrelations entre ces différentes aires culturelles. L'or à l'état natif contient en effet des impuretés, véritables signatures chimiques, qui permettent d'étudier la circulation voire l'origine des stocks métalliques. Parmi ces impuretés, deux sont particulièrement pertinentes : le platine et le palladium. Leurs propriétés chimiques associées aux quelques expérimentations réalisées jusqu'à présent ont montré que ces deux éléments

ne sont pas affectés par les opérations de fonte et qu'ils ne devraient pas non plus, en théorie, être sensibles aux procédés de purification de l'or. Platine et palladium seraient intégralement transférés du minerai aurifère à l'objet fini en or et pourraient jouer le rôle de traceurs.

Afin de valider cette hypothèse, différentes opérations de fonte et d'affinage de ce métal ont été réalisées en s'appuyant sur un cas numismatique précis : les ors monnayés gaulois et romains au lendemain de la guerre des Gaules (milieu du I^{er} s. av. J.-C.).

Ces expérimentations, menées à Melle s'inscrivent dans le cadre des programmes de recherche développés à l'Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT – UMR 5060*) sur l'or antique.

Les ors monnayés gaulois et romain au lendemain de la guerre des Gaules

Les analyses réalisées à l'IRAMAT, sur le site d'Orléans, depuis plusieurs années sur des monnayages en or gaulois ont montré que les autorités émettrices gauloises frappent, au milieu du I^{er} s. av. J.-C., des monnaies d'or fortement alliées d'argent et de cuivre

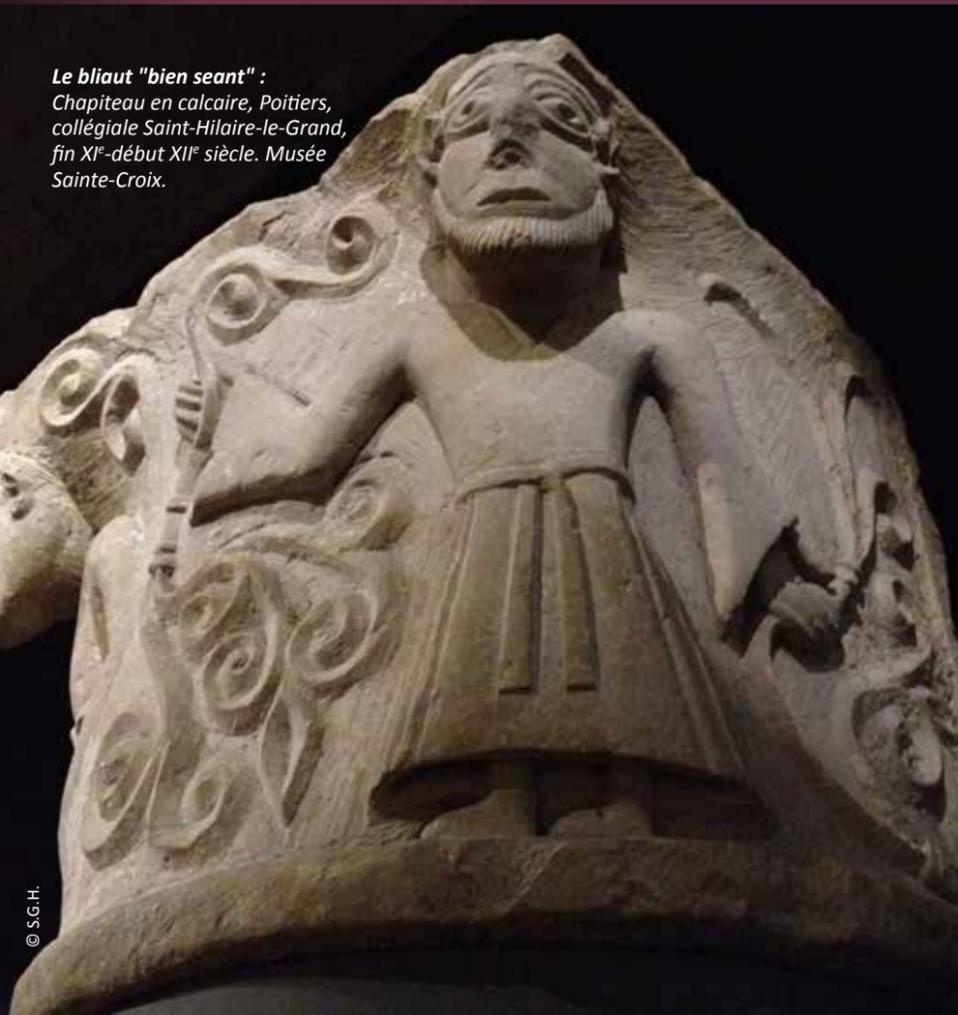
dont le titre** ne paraît pas dépasser 50 %. Au lendemain de la conquête de la Gaule, plusieurs sources textuelles signalent qu'une grande part de l'or gaulois a été saisie par César et ses successeurs (pillages de temples, impôts...). Cette arrivée massive d'or gaulois de bas titre à Rome aurait eu comme corollaire la baisse du prix de l'or, alors qu'à la même époque les Romains disposent d'une monnaie d'or de titre très élevé en or purifié (de l'ordre de 99 %).

« faire le lien entre les ors gaulois et romain »

L'hypothèse que cet or gaulois ait pu servir, en partie, à la fabrication de la monnaie d'or romaine a été suggérée par plusieurs auteurs. Essayer de faire le lien entre les ors gaulois et romain suppose au préalable de s'assurer de la faisabilité d'une telle étude.

Les expérimentations ont donc consisté à fabriquer un alliage or-argent-cuivre caractéristique de l'or monnayé des Arvernes au milieu du I^{er} s. av. J.-C. (en moyenne : Or 50 % ; Argent 30 % ; Cuivre 20 %) et à l'affiner pour parvenir à la composition de l'aureus** romain (Or 99 %). À chaque étape, des prélè-

Le bliaut "bien seant" :
Chapiteau en calcaire, Poitiers,
collégiale Saint-Hilaire-le-Grand,
fin XI^e-début XII^e siècle. Musée
Sainte-Croix.



La Mode au Moyen Âge

Quand la mode, au sens moderne du terme, est-elle née ? Quelle est la part de l'Antiquité et du Moyen Âge dans l'histoire du costume et de la consommation, périodes jusqu'alors négligées, en partie à cause des sources disponibles. Il est donc intéressant de s'interroger sur l'idée que le Moyen Âge représenterait le contraire de la mode, en tentant l'analyse approfondie et pluridisciplinaire de tout ce qui nous est parvenu de cette époque.

Signes de goût à l'époque romane

Les vestiges de la période romane (XI^e-XII^e s.) sont nombreux en Poitou, où l'on peut observer un goût affirmé pour des couleurs riches dans les peintures murales et manuscrites, et l'attention portée à l'ajustement des vêtements (masculins et féminins) dans la sculpture et d'autres supports iconographiques. Parallèlement, les témoignages de l'attitude envers les beaux habits dans les sources écrites deviennent nombreux à cette époque. Le roman anglo-normand d'Ipomedon (c. 1180), par exemple, qui circulait en milieu tant Plantagenêt que Capétien, décrit un chevalier qui rayonne devant une dame et sa cour, par l'excellence de son apparence. Il s'agit d'un fantasme de renouveau de garde-robe : lors d'un tournoi, il se déguise différemment à trois reprises. Le narrateur décrit cela en détail : il met par exemple un jour un bliaut de *pourpre cendal* (soie d'un rouge foncé), mais non doublé d'hermine comme son manteau, en raison de la chaleur. Le narrateur dit que "A merveille li aveneit," montrant l'approbation du public : encore, "Mult iert le bliaut bien

« Un système de Mode » constitue un des moteurs de l'économie, mais également de hiérarchie sociale, et de psychologie individuelle, lorsque le désir de consommer de la nouveauté se répand à travers la population et reste constante. La mode est d'abord une façon de concevoir le temps : elle privilégie le présent, au détriment du passé récent, « le nouveau », au lieu de l'héritage. On pense souvent qu'un système de Mode, à hauteur de la complexité de la mode dite "moderne" et occidentale, n'existe pas dans toutes les cultures. Pourtant, divers chercheurs ont relevé certains éléments historiques comme points de départ : l'invention des manches taillées, l'industrialisation, l'arrivée des cotons indiens bon marché en Europe, l'invention du corset – étroitement lié au remodelage du corps - parmi d'autres.

Beaucoup d'historiens ont accepté une naissance de la Mode moderne vers 1350 en Europe, avec une "révolution" dans le vêtement masculin au milieu du XIV^e s. : la robe longue est délaissée pour des pourpoints courts, bombés et fourrés, convenant mieux

aux nouveaux types d'armures. Pourtant, avant cette "révolution", certains systèmes de production, d'échange, et d'expression devaient déjà être en place : en effet, dès le milieu du XII^e s., bien des textes en langue vulgaire vantent et critiquent les désirs de la consommation, consacrant des centaines de vers à la description de parures qui font éclat. Et auparavant ? À quel point peut-on parler de mode en Europe avant le XIII^e s. ?

En remontant dans le temps, les sources se font plus rares. Pourtant, et bien que les études de costume n'aient jusqu'alors porté qu'une attention réduite au haut Moyen Âge, partant du principe que les modes n'avaient pas changé entre la fin de l'Antiquité et le XIV^e s., elles méritent toujours d'être analysées, dans une perspective pluridisciplinaire prenant en compte l'évidence documentaire, visuelle et archéologique. Ce dernier domaine présente bon nombre de découvertes récentes en matière de restes vestimentaires, jusqu'alors moins bien étudiés que d'autres, la mise en valeur du quotidien étant relativement nouvelle.

La pucelle "cointe" : Montmorillon, Eglise Notre-Dame, crypte de Sainte-Catherine, c. 1200.



seant/ E mult bien venoit a l'enfant,/ Mult li avenient ses dras" : son bliaut bien taillé et ses beaux tissus lui convenaient tellement bien que tout le monde l'admirait. v

Bien des siècles plus tard, Roland Barthes (sémiologue français 1915-1980) a signalé dans l'un de ses ouvrages* l'importance de la parole dans ce qu'il appelait "l'économie de la mode" : « c'est la parole de l'arbitre qui rend tel ou tel objet "à la mode," autant que la parole qui le déclare "démodé." Les historiens de l'art et du costume ont étudié la mode à travers l'image, mais cette dernière se trouve plutôt dans les expressions d'attitudes envers les objets. Elle est conceptuelle, non purement visuelle. »

« La mode, c'est la conformité et la variation personnelle en même temps »

Le vêtement serré comme forme d'expression personnelle

Les habits taillés sur mesure représentent une forme d'expression individuelle, autre aspect essentiel de la mode. Il faut attirer l'attention en manipulant les détails comme la coupe et le choix des tissus. On n'ose altérer radicalement la silhouette générale. La mode, c'est la conformité et la variation personnelle en même temps : elle présente une logique souvent contradictoire, qui peut contrarier ceux qui cherchent des explications rationnelles au comportement. La théorie de la Mode peut donc être utile

dans l'analyse de toutes sortes de phénomènes culturels d'imitation, où l'originalité n'est que dans la manipulation des détails, de la poésie amoureuse à la confection de bijoux.

Chez Ipomedon, on voit également l'aspect théâtral de la mode : la consommation ostentatoire attire l'attention, et dans un système de Mode serait même capable d'aider à élever le statut social. La mode nécessite alors un public, et se trouve donc plus souvent en milieu urbain ou courtois que rural. Dans le but de briller par son apparence, on ajoute ou exagère petit à petit les détails de sa mise, arrivant éventuellement à l'excès, ce qui entraîne la critique - encore un témoignage important de la Mode. La littérature didactique et les lois somptuaires révèlent les attitudes des ennemis de la nouveauté. Ces discours ne servaient souvent qu'à enflammer les désirs.

Fragments de la mode au bas Moyen Âge

Concernant les périodes mérovingienne (V^e-VIII^e s.) et carolingienne (VIII^e-X^e s.), les représentations visuelles sont rares. On a quelques textes, par exemple les Vies des saints qui présentent des refus de la nouveauté et du luxe, et dont la valeur est ainsi révélée. Les Mérovingiens pratiquaient la sépulture habillée, qui a transmis des quantités d'objets métallurgiques, mais peu de documentation à propos des attitudes. Certains archéologues ont interprété les objets inhumés comme amulettes. Doit-on y voir des fonctions religieuses ? Peut-il s'agir de mode ? Certains historiens ou archéologues, n'ont pas hésité à utiliser le lexique de la mode afin de décrire l'évolution des styles de ceintures, fibules et bijoux, qui évoluent visiblement tous les 25 ans.

On trouve de plus des exemples d'accessoires en argent et en or mais

Plaques de ceinture et boucles d'oreille en bronze provenant de la nécropole de Civaux, VI^e-VII^e siècles.



Petites variantes de détails dans un contexte de conformité générale : la Mode se trouve souvent dans les accessoires.

aussi en métaux moins précieux, suggérant que les objets n'étaient pas exclusivement destinés aux élites : il y avait une certaine popularisation des styles, autre aspect important d'un système de Mode. La sépulture habillée exclut l'héritage des objets mis dans le tombeau, ouvrant la possibilité de la consommation de la nouveauté pour les vivants.

Toutes les expériences médiévales montrent à quel point la parure a été très tôt importante. Grâce à une analyse renouvelée des œuvres, on peut ainsi voir les racines du système moderne de la Mode, voire de la "débauche d'excentricités" dont parle Gilles Lipovetsky**, philosophe et essayiste, à propos du système actuel.

Sarah-Grace HELLER < CESCO
Chercheuse invitée au CESCO,
Associate professor de lettres françaises et d'études médiévales à l'université Ohio State, Columbus.

<http://cescm.labo.univ-poitiers.fr>

* *Système de la Mode, Paris: Seuil, 1967,*

** *L'empire de l'éphémère, Paris: Gallimard, 1987*

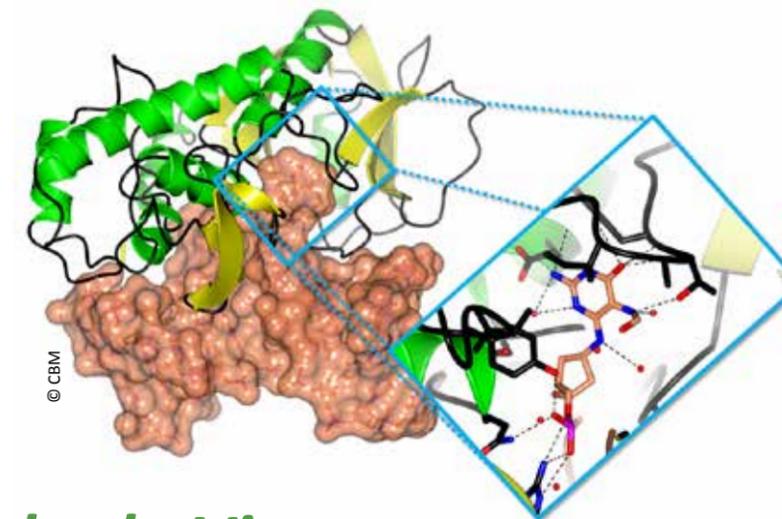
Cristaux de protéines.

Le monde est cristaux !

En un siècle la cristallographie, science qui étudie l'arrangement des atomes dans les solides, n'a cessé d'évoluer et de progresser. Bien plus que l'étude de la structure des matériaux, les connaissances acquises ont permis de les transformer, de leur donner de nouvelles propriétés ou de modifier leur comportement. Des laboratoires de la circonscription expliquent leurs travaux.

Lorsqu'il mit en évidence les rayons X, en 1895, Wilhelm Röntgen était sans doute loin de se douter de la portée de cette découverte. En effet, ce nouveau rayonnement invisible a la capacité de traverser la matière et de donner des informations quant à la composition du milieu traversé. En 1914, Max von Laue soumet des cristaux de sel à ce rayonnement X. Il observe les premiers clichés de diffraction mais est incapable de déterminer la structure moléculaire des constituants de ces cristaux. Ce sont les travaux de William Lawrence Bragg et de son père William Henry Bragg qui vont permettre d'extraire des clichés de diffraction les informations sur la structure tridimensionnelle (3D) du chlorure de sodium (le sel de table). Une nouvelle science expérimentale était née, la radiocristallographie.

Détail des interactions moléculaires entre une protéine ADN glycosylase et un morceau d'ADN possédant une base lésée.



Comprendre le Vivant à l'échelle de l'atome

Les rayons X se révèlent être un outil extraordinaire pour sonder la structure tridimensionnelle des macromolécules biologiques.

Ce n'est qu'à la fin des années 30 que des cristallographes ont commencé à s'intéresser aux cristaux formés par des protéines comme source d'informations structurales bien que les premiers cristaux d'hémoglobine (protéine transportant l'oxygène) furent obtenus dès 1840 par Friedrich Ludwig Hünefeld. Les protéines sont les macromolécules biologiques les plus abondantes des êtres vivants et sont essentielles à toutes les fonctions cellulaires. Elles sont composées d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique. La chaîne d'acides aminés se replie spontanément de façon à adopter une conformation stable constituant la structure tridimensionnelle de la protéine et déterminant ainsi sa fonction. En 1957, les cristaux d'hémoglobine révélèrent finalement le repliement spatial de cette protéine grâce aux efforts fournis par Max Perutz et son équipe. Depuis lors, la biocristallographie a produit plus de 100 000 structures 3D de macromolécules biologiques (protéines, ADN, ARN, complexes moléculaires). Par ailleurs, 29 prix Nobel ont été attribués à des scientifiques utilisant

la cristallographie pour mener à bien leurs recherches. Un exemple remarquable : les images de diffraction prises par Rosalind Franklin en 1953, en soumettant des cristaux contenant de l'acide désoxyribonucléique (ADN) aux rayons X permirent à James Watson et Francis Crick de comprendre que la molécule d'ADN se présente sous la forme d'une double hélice. Elles leur valurent le prix Nobel de médecine en 1962.

La réparation de l'ADN, un mécanisme indispensable à la vie

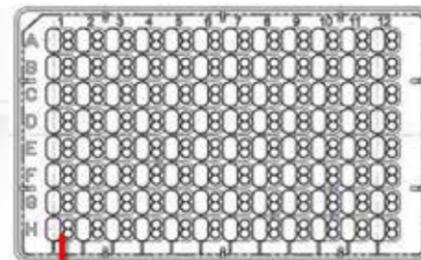
Au Centre de Biophysique Moléculaire (CBM – UPR 4301), l'équipe « Réparation de l'ADN : approches structurales et fonctionnelles » s'attèle à comprendre, au niveau atomique et grâce à la biocristallographie, un mécanisme indispensable à la vie : la réparation des bases oxydées de l'ADN. En effet, l'ADN, support de l'information génétique des êtres vivants, est constamment soumis à l'action d'agents génotoxiques d'origine endogène ou environnementale capables de modifier sa structure. Ces lésions de l'ADN peuvent interférer de façon négative avec le méta-

bolisme cellulaire et ainsi être à l'origine de processus cancéreux (via l'apparition de mutations) et de vieillissement (maladies dégénératives). Pour contrecarrer ces effets délétères, les organismes vivants (de la bactérie à l'homme) ont développé des stratégies moléculaires de réparation pouvant restaurer l'intégrité de leur ADN. En particulier, une famille de protéines appelées « ADN glycosylases » est chargée de repérer et d'éliminer les bases lésées de l'ADN. Le laboratoire recherche quels sont les déterminants structuraux importants pour le fonctionnement de ces enzymes, considérant qu'à une structure 3D donnée d'une enzyme est associée une fonction précise (catalyse enzymatique permettant d'effectuer une réaction chimique à très grande vitesse et avec une très haute spécificité). De plus, la cristallographie n'autorisant que des images figées d'un système, de nombreuses structures 3D sont donc indispensables pour comprendre le mécanisme catalytique de l'enzyme en piégeant celle-ci à différentes étapes de la réaction biochimique qu'elle catalyse.

Principe de la cristallisation des biomolécules par échange de vapeur

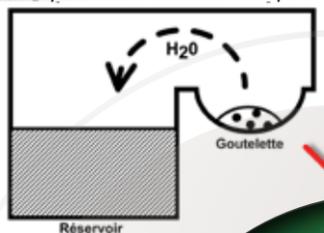


Automate de pipetage TECAN® microvolumes

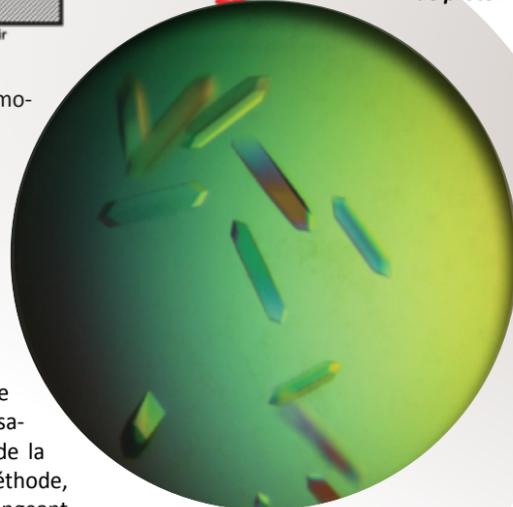


Vue de dessus d'une microplaque de cristallisation (96 puits)

Coupe transversale d'un des puits



Vue de dessus d'une gouttelette contenant des cristaux de protéine



La biocristallographie et de nouvelles stratégies anticancéreuses

Les études fondamentales sur le fonctionnement des édifices biomoléculaires de réparation de l'ADN font partie des étapes en amont d'une recherche appliquée dont l'objectif est de proposer des solutions thérapeutiques. De nombreuses observations indiquent que les ADN glycosylases constituent des cibles pharmacologiques prometteuses dans le traitement de certains cancers. Des inhibiteurs spécifiques de ces enzymes pourraient contourner les mécanismes de résistance de certains cancers au traitement par radiothérapie et chimiothérapie. Le décryptage au niveau atomique du fonctionnement des ADN glycosylases permet aux chercheurs de concevoir de petites molécules capables d'aller enrayer le bon fonctionnement de ces enzymes.

« déterminer... les conditions de cristallisation des biomolécules. »

Des automates de cristallisation

Dans le cadre d'une collaboration forte entre biologistes du CBM, chimistes de l'ICOA et l'entreprise GreenPharma, le laboratoire vient de recevoir le soutien financier de la Région Centre. Avec le financement obtenu deux automates de pipetage destinés à la cristallisation des macromolécules ont été acquis pour déterminer, avec une rapidité et une reproductibilité sans précédent, les

conditions de cristallisation des biomolécules.

La cristallisation des biomolécules est encore de nos jours complètement empirique et nécessite donc de tester de nombreux paramètres tels que la température, la nature et la concentration de l'agent cristallisant, la nature de la molécule étudiée et bien d'autres. La méthode la plus employée pour la cristallisation des macromolécules est celle de la diffusion de vapeur. Dans cette méthode, une gouttelette est formée en mélangeant la solution contenant la protéine purifiée avec une solution contenant un agent de cristallisation à faible concentration. Cette gouttelette de faible volume est placée dans une enceinte close possédant un réservoir de grande capacité contenant la solution d'agent de cristallisation qui est cette fois à forte concentration. Les espèces volatiles (molécules d'eau,...) vont être pompées par le réservoir par diffusion de vapeur. Cela conduit à une augmentation de la concentration de la macromolécule qui peut aboutir à la formation de cristaux si les conditions sont favorables. Le premier automate de pipetage permet de remplir les puits des microplaques de cristallisation avec soit des solutions commerciales soit des solutions qu'il créera lui-même à partir de celles déjà en stock. Le deuxième automate est spécialisé dans le dépôt de nano-volumes pour la réalisation des gouttelettes de cristallisation, lieu de formation des cristaux si les bonnes

conditions sont réunies.

Ainsi quelques dizaines de microlitres de protéine purifiée suffisent pour tester des centaines de conditions uniques.

Ces automates génèrent une économie en matériels biologiques purifiés et un gain de temps considérable dans l'exploration des conditions de cristallisation avec une très haute reproductibilité. Leurs performances ouvrent les portes d'une approche structurale par cristallographie de biomolécules difficiles à produire et purifier en grande quantité.

Franck COSTE < CBM

franck.coste@cnrs-orleans.fr

Bertrand CASTAING < CBM

Bertrand.castaing@cnrs-orleans.fr

<http://cbm.cnrs-orleans.fr/>

L'influence de la structure sur les propriétés des matériaux

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) d'un matériau permet de mettre en relation sa microstructure avec ses propriétés physiques (électriques, thermiques, mécaniques, optiques). Elles s'avèrent importantes lors de l'intégration du matériau dans un dispositif fonctionnel miniature, un commutateur électrique, des capteurs de gaz ou de pression. La structure d'un matériau détermine directement la capacité d'un dispositif final à fournir un comportement spécifique pour une application désirée.

L'étude de la structure des matériaux s'effectue à une échelle microscopique, de l'ordre de 0,1 nm. Elle a pour but de déterminer précisément la position des atomes constituant un matériau donné. Cette connaissance, indispensable à la compréhension des propriétés physiques des matériaux, permet de prévoir et d'améliorer leurs performances. Les études structurales sont très souvent réalisées sur des matériaux bien cristallisés (on parle alors d'étude cristallographique) et font appel à la technique de diffraction des rayons X (DRX). On utilise pour cela des équipements appelés diffractomètres. De nombreux laboratoires possèdent ce type d'instruments, notamment le laboratoire SPCTS (UMR7315/CNRS-Université de Limoges/ENSCI) avec sa plateforme « rayons X ».

Lors d'une expérience de DRX, un échantillon placé dans le diffractomètre est irradié par

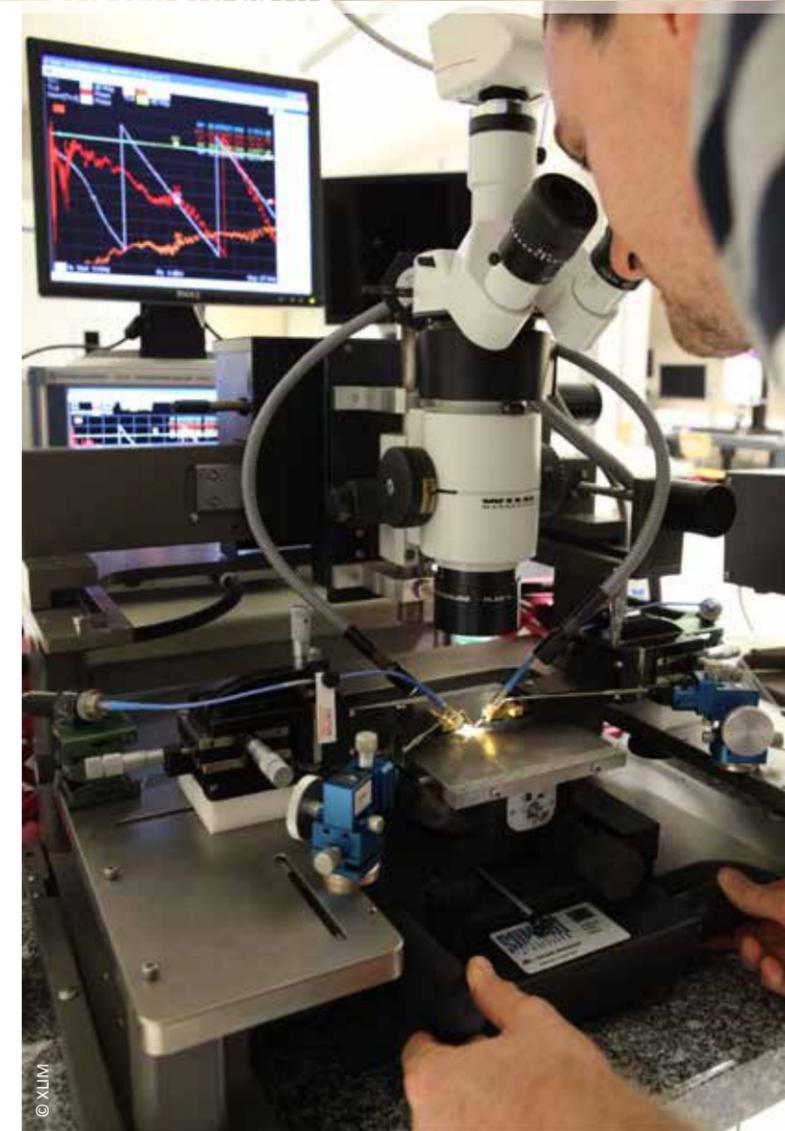
un faisceau de RX. Ce dernier est diffracté, c'est-à-dire fractionné en une multitude de faisceaux, lorsqu'il interagit avec les atomes de l'échantillon. Les faisceaux diffractés sont à leur tour collectés par un détecteur sous forme d'un diagramme (ou cliché) de diffraction, constitué d'un ensemble de pics d'intensités et de positions données. L'échantillon peut être monocristallin (un seul cristal de dimension généralement inférieure au millimètre) ou polycristallin (une poudre constituée d'un très grand nombre de cristaux micrométriques).

« une technique d'analyse et de caractérisation indispensable »

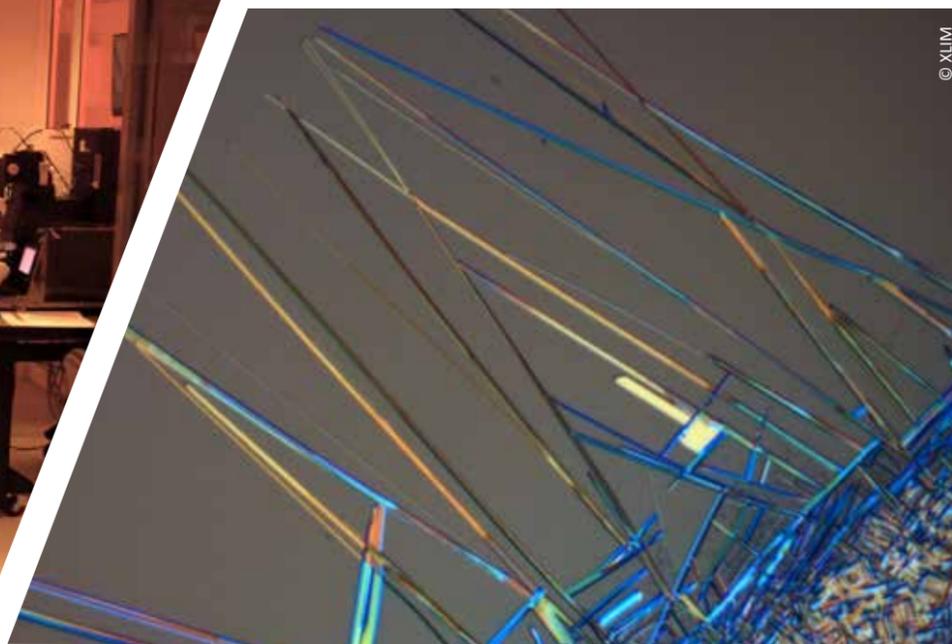
À partir de la position et de l'intensité des pics constituant le diagramme de diffraction, on peut remonter aux informations

structurales de l'échantillon. En particulier, la position des pics permet de trouver la « métrique du réseau cristallin » caractéristique de l'échantillon et l'intensité des pics aux positions relatives des atomes par rapport à ce réseau. Pour cela, on utilise généralement des méthodes mathématiques dites « directes » ou encore d'ajustement par les moindres carrés.

Dans le cas de diffraction sur échantillon polycristallin, l'analyse de la forme des pics peut donner d'autres informations très utiles sur la « qualité » de la structure du matériau étudié. En particulier on peut étudier les écarts de la structure réelle de l'échantillon par rapport à une structure idéale formée d'atomes parfaitement bien ordonnés, caractéristique d'un cristal parfait. En général, des pics de diffraction fins sont le signe d'un matériau bien cristallisé. Ces informations sont précieuses pour comprendre



© XUM

Fabrication de VO₂ en salle blanche

© XLIM

Ci-contre : dioxyde de vanadium VO₂

la microstructure des matériaux. Enfin, lorsqu'un échantillon polycristallin est déposé sous forme de couche sur un substrat, l'analyse des diagrammes de diffraction permet de mesurer l'orientation des grains du polycristal par rapport au substrat.

DRX et technologies de communication

Les matériaux "intelligents" peuvent changer leurs caractéristiques intrinsèques (résistivité, transmission optique...), sous l'effet de différentes excitations externes (électrique, optique, thermique, mécanique). Ainsi le dioxyde de vanadium (VO₂) présente une transition réversible isolant-métal (MIT) initiée par la température. Cette transition est accompagnée notamment par un changement de sa résistivité électrique, qui diminue lors du passage de l'état isolant à l'état métallique. Dans le même temps, le dioxyde de vanadium subit une transition de phase structurale : à l'état isolant, il présente une structure monoclinique tandis qu'à l'état métallique, il a une structure type rutile.

C'est la raison pour laquelle la DRX est une technique d'analyse et de caractérisation indispensable pour étudier cette transition. Deux laboratoires de Limoges, XLIM (UMR 7252 - CNRS/Université de Limoges/Université de Poitiers) et le SPCTS, collaborent sur l'étude de ce matériau fonctionnel, au niveau de son élaboration sous forme de couches minces (par ablation laser et par évaporation par faisceau d'électrons) et de sa caractérisation, notamment par DRX.

Identifier des propriétés remarquables

La transition MIT dans le VO₂ peut être déclenchée thermiquement, électriquement ou optiquement. La durée de la transition dépend de l'excitation utilisée ; elle est de l'ordre de la centaine de nanosecondes dans le cas de l'excitation thermique ; de plusieurs dizaines de nanosecondes dans le cas de l'excitation électrique et des centaines de femto-secondes lorsque la transition est déclenchée optiquement.

Ces propriétés remarquables peuvent être utilisées pour concevoir des dispositifs électroniques innovants à savoir des capteurs thermiques et optiques, des dispositifs microondes (commutateurs, filtres, limiteurs de puissance), ou encore des dispositifs de stockage d'information (mémoires résistives). Pour la réalisation de dispositifs plus pratiques, l'activation électrique du VO₂ et en particulier en configuration MIM (Métal-Isolant-Métal), est favorisée par rapport à l'activation thermique, en terme de vitesse de transition. Elle offre également plus de facilité d'intégration par rapport aux autres types d'activation.

Obtenir une qualité indispensable

Afin d'être intégré dans un dispositif MIM, le dioxyde de vanadium est réalisé sous forme de films minces, dans une enceinte sous vide par deux

techniques différentes : évaporation dans une atmosphère d'oxygène d'une cible de vanadium par un faisceau d'électrons et ablation laser. Les films de VO₂ sont obtenus sur des substrats de saphir (oxyde d'aluminium monocristallin). Les conditions de dépôt (pression de dépôt, débit en oxygène, vitesse de dépôt, puissance RF, température de substrat, ...) sont optimisées pour obtenir les propriétés structurales, électriques et optiques optimales. Des films de VO₂ d'épaisseurs de 100, 25 et 15 nanomètres sont déposés sur des substrats de saphir dans les mêmes conditions. Les propriétés structurales des couches minces obtenues sont étudiées par DRX à l'aide d'un diffractomètre Brucker D8.

Sur le diffractogramme obtenu l'identification des différents pics se fait par compa-

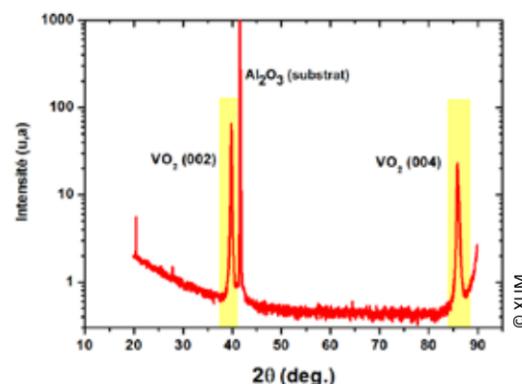


Diagramme de diffraction caractéristique d'un film mince de VO₂ (100 nm) obtenu par évaporation au canon à électrons.

© XLIM

raison avec des fiches de référence des différentes phases cristallines des matériaux, véritable base de données des matériaux déjà répertoriés. La netteté des pics montre que le film est bien orienté, avec une seule phase cristalline.

Cette qualité est indispensable pour avoir une bonne transition isolant-métal : en effet des couches réalisées dans d'autres conditions présentent une orientation

différente et parfois même un mélange de phases d'oxydes de vanadium qui ne permettent pas d'obtenir la transition souhaitée. Ces propriétés structurales sont étroitement liées aux propriétés électriques et optiques des films minces de VO₂.

Stocker plus, consommer moins

Lorsqu'on applique un cycle de chauffage (de 25°C à 95°C) suivi d'un cycle de refroidissement (de 95°C à 25°C) aux échantillons de VO₂ de différentes épaisseurs, on peut constater que durant le cycle de chauffage, la résistivité du matériau diminue progres-

sivement avant de subir une chute brutale autour de la température de transition (~ 69°C) et finit par se stabiliser vers 95°C (le matériau VO₂ passe dans son état métallique).

Le phénomène inverse se produit lors du refroidissement : la courbe ne passe pas par les points initiaux et présente un cycle d'hystérésis matérialisé par une variation de température ΔT dont la largeur a tendance à augmenter lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue. Le rapport de résistivité entre l'état isolant du VO₂ (mesuré à 25°C) et son état métallique (mesuré à 95°C) définit l'amplitude de la transition MIT du matériau. Ce rapport est de l'ordre de 10⁴ pour le dépôt de 100 nm d'épaisseur et diminue à trois ordres de grandeur pour les dépôts de 25 et 15 nm, ce qui montre que l'amplitude de la transition MIT est influencée par l'épaisseur de l'échantillon.

«L'analyse par DRX est ... incontournable»

Le VO₂ présente également une forte baisse de transmission optique (allant du visible jusqu'à la gamme de l'infra-rouge) lorsque sa température dépasse la température de transition. La largeur du cycle d'hystérésis optique est alors très faible, ce qui démontre la bonne qualité structurale (films orientés cristallographiquement par rapport au substrat) des films de VO₂ réalisés.

Des dispositifs MIM à deux terminaux, intégrant le film de VO₂, sont fabriqués sur des substrats de saphir, en utilisant les techniques

de micro fabrication en salle blanche. Ces commutateurs MIM basés sur la transition MIT du dioxyde de vanadium fonctionnent à des tensions d'actionnement faibles (inférieures à 3 V) avec des temps de réponse dans le domaine des nano-secondes. Les recherches actuelles montrent qu'ils ont un fort potentiel d'intégration pour la réalisation des éléments de commutateurs miniature ultra-rapides ou des mémoires à faible consommation d'énergie ayant une grande capacité d'intégration et de stockage. Ils peuvent être utilisés dans les futurs réseaux de transmission et traitement de l'information (microprocesseurs, disques durs etc.)

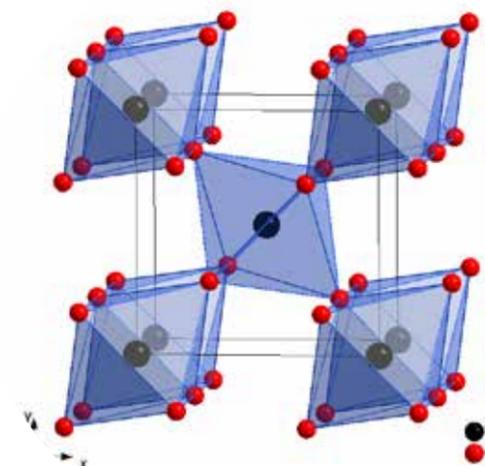
L'analyse par DRX est alors incontournable pour identifier les phases cristallines du VO₂ mais également caractériser les déformations et les contraintes présentes au sein des couches minces, susceptibles de modifier le comportement des dispositifs électriques (type MIM) qu'ils intègrent si elles ne sont pas contrôlées.

Françoise COSSET < XLIM
francoise.cosset@xlim.fr

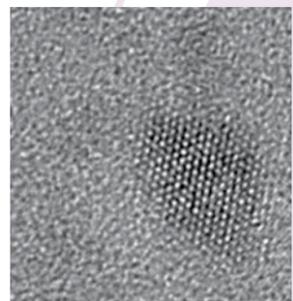
Annie BESSAUDOU < XLIM
annie.bessaudou@xlim.fr

Aurelian CRUNTEANU STANESCU < XLIM
aurelian.crunteanu@xlim.fr

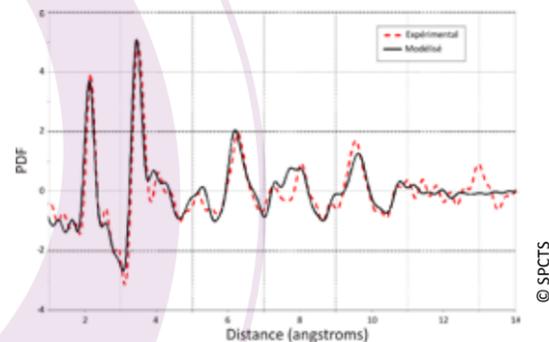
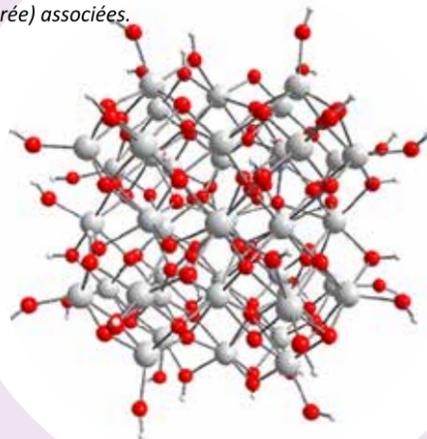
<http://www.xlim.fr/>*

Structure cristalline du VO₂

Pour un nanocrystal : son image observée au microscope, sa structure modélisée et les PDF (calculée et mesurée) associées.



5 nm



© SPCTS

Analyser la structure de matériaux mal-cristallisés : exemple des nanoparticules

Les matériaux ne possèdent pas tous une structure dans laquelle les atomes sont parfaitement organisés ou ordonnés. C'est le cas, par exemple, des nanoparticules, matériaux de plus en plus utilisés en catalyse par exemple, mais dont la structure ne peut pas être simplement décrite comme une petite partie d'un cristal parfait : les atomes ne sont pas positionnés à des emplacements précis et leurs positions fluctuent d'autant plus que leur distances relatives augmentent.

Dans le cas des nanoparticules, ces perturbations importantes de la structure proviennent du fait qu'un grand nombre d'atomes sont positionnés à la surface et non dans le cœur des particules. Les atomes de surface n'étant pas dans un environnement stable, ils cherchent à se déplacer pour former de « meilleures » liaisons chimiques et induisent le déplacement des atomes voisins. L'étude de tels objets nécessite de développer des méthodes cristallographiques propres, non conventionnelles, et adaptées au problème d'absence d'ordre à longue distance. A l'heure actuelle, la détermination de telles structures avec une bonne précision, est encore très difficile voire impossible.

Plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées afin d'obtenir des informations sur les nanoparticules : les méthodes spectroscopiques ou encore la microscopie électronique en transmission par exemple. Ces

méthodes, complémentaires, ne permettent pas d'obtenir des informations structurales complètes et univoques. Certaines d'entre elles sont bien adaptées à l'étude des nanoparticules, d'autres beaucoup moins. Jusqu'à présent, les méthodes de DRX se sont révélées très puissantes pour la détermination structurale de nanoparticules.

Le principe de la DRX est focalisé sur la mesure précise des positions et des intensités des pics du diagramme de diffraction de l'échantillon. Or, lors d'une expérience de diffraction, le détecteur mesure non seulement les pics mais également un signal diffus de faible intensité. Ce signal de « diffusion diffuse » provenant de l'échantillon contient également des informations structurales qui se révèlent d'autant plus importantes que la structure de l'échantillon est mal ordonnée. Dans les méthodes cristallographiques conventionnelles, utilisées pour étudier des matériaux bien cristallisés, ce signal n'est pas pris en compte tout simplement car il n'apporte rien de plus à l'étude des pics de diffraction.

« ...faire de la cristallographie sans données expérimentales »

En revanche dans le cas de structures mal organisées (comme dans le cas des nanoparticules), il devient indispensable d'analyser toute l'information mesurée. C'est ce que

l'on fait avec la diffusion totale des RX dont le principe consiste à mesurer précisément l'ensemble du signal, c'est-à-dire à la fois les pics de diffraction et la diffusion diffuse. Ces mesures permettent notamment d'accéder à la fonction de distribution de paires (PDF) du matériau étudié c'est-à-dire à la représentation des distances inter-atomiques présentes dans la structure, dont on peut déduire l'organisation des atomes. Cette technique a été, pendant longtemps, le seul moyen d'obtenir des informations structurales sur les verres et les liquides, et ce n'est qu'assez récemment, dans les années 80, qu'elle a été appliquée aux solides cristallisés. Cette évolution a été favorisée par la disponibilité de sources de rayonnement synchrotron intenses de courtes longueurs d'ondes qui ont permis d'obtenir des PDF de bonne qualité et améliorant la précision de la mesure des intensités diffusées.

Les méthodes de détermination structurale classiques, mises en place pour des objets ordonnés sur de longues distances (quelques centaines de nanomètres), deviennent alors trop limitées pour expliciter correctement les données. Il faut se tourner vers des méthodes de simulation structurale, ce qui revient à faire de la cristallographie sans données expérimentales. La résolution de structure d'échantillons mal ordonnés se fait donc en couplant la mesure des PDF à des méthodes de simulation numérique telles que la dynamique moléculaire. Introduite à la fin des années 50, la dynamique moléculaire consiste à simuler les trajectoires des atomes constituant le matériau étudié en appliquant les lois de la mécanique newto-

nienne. Selon l'approche (empirique ou quantique) utilisée pour calculer l'énergie du système étudié pour une configuration à un instant donné, la dynamique moléculaire peut être qualifiée de classique ou de quantique.

La structure par le calcul

La majorité des logiciels (commerciaux, ou sous licence GNU) développés ces dernières décennies sont devenus au fil des années de formidables microscopes théoriques sur lesquels s'appuie notre compréhension de l'organisation et des propriétés de la matière. Des moyens de calcul sont néces-

saires à leur mise en œuvre. Outre l'utilisation des ordinateurs de bureau, les laboratoires disposent du puissant calculateur "CALI" (CALcul en Limousin) de l'Université de Limoges.

Dans tous les cas, la structure calculée représente le système nécessitant le moins d'énergie pour exister. Il reste alors à vérifier la validité de ce modèle en comparant la PDF calculée à partir de ses distances inter-atomiques avec la PDF expérimentale mesurée sur les nanocristaux réels. Lorsque les deux sont proches, le modèle est considéré pertinent. Les développements à la

fois de techniques expérimentales et de modèles théoriques permettent dorénavant de modéliser ces structures complexes et de mieux comprendre les mécanismes de stabilisation de très petites entités.

Abid BERGHOUT < SPCTS
abid.berghout@unilim.fr

Jenny JOUIN < SPCTS
jenny.jouin@unilim.fr

Olivier MASSON < SPCTS
olivier.masson@unilim.fr

<http://www.unilim/spcts/>

Du verre à la céramique : des transitions méconnues

En élaborant de nouvelles céramiques ou vitrocéramiques transparentes aux propriétés physiques remarquables, le CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Hautes Températures et Irradiations – UPR 3079 CNRS) a constaté la formation d'arrangements originaux et méconnus des atomes. Il met donc en œuvre différentes techniques pour comprendre et expliquer ces nouvelles phases cristallines.

De récents travaux du laboratoire ont porté sur l'effet de la substitution de l'aluminium par le bore dans la gehlénite (alumine silicate de calcium). Ce matériau présente un grand intérêt dans l'industrie du verre, mais également dans le domaine de la minéralogie et des matériaux pour l'optique. En effet, sa structure en feuillet favorise l'incorporation de nombreux ions tels que des terres rares faisant de ce matériau un candidat potentiel pour la conception de LED (Diode électroluminescente).

C'est lors de l'étude de la cristallisation d'une phase gehlénite substituée au bore qu'une nouvelle phase cristalline non référencée dans la littérature a été identifiée. Expérimentalement, le suivi *in situ* en température par diffraction des rayons X de la cristallisation d'une poudre de verre a montré vers 750°C l'apparition de pics de diffraction non indexés, traduisant la formation d'une phase cristalline inconnue.

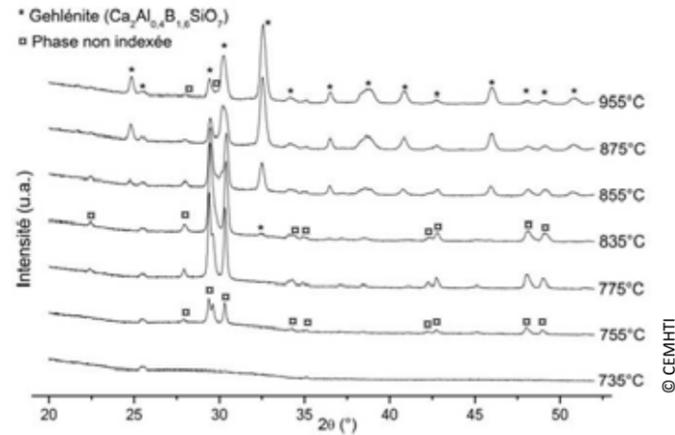
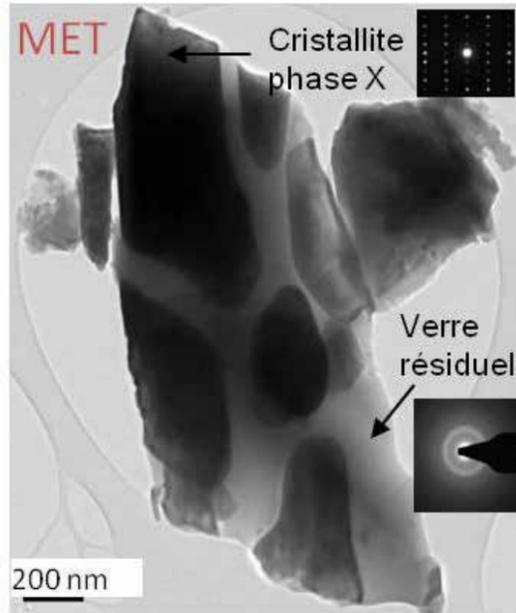
« identifier les structures cristallines... et... suivre leur évolution. »

La diffraction des rayons X sur poudre, utilisée *in situ* jusqu'à des températures de plus de 2000°C, est un outil de caractérisation servant notamment à identifier les structures cristallines apparaissant dans

© Thinkstock

17

Image MET de la phase X



Diffractogrammes in situ en température permettant de voir apparaître une phase inconnue

un matériau et de suivre leur évolution. En effet, les diffractogrammes font apparaître un ensemble de réflexions dont les angles et les intensités sont caractéristiques d'une phase donnée. Il arrive parfois que la base de données ne permette pas d'indexer certains pics (c'est-à-dire d'identifier la phase cristalline). C'est ce qui s'est passé lors de l'expérience de cristallisation du verre de gehlénite au bore, conduisant à l'observation de cette nouvelle phase cristalline. Son existence avait été mentionnée par Bauer en 1962 lors d'une étude sur des verres riches en bore, mais l'auteur n'ayant pu la définir, l'avait alors nommée « Phase X ».

La première étape de l'identification consistait à définir la composition chimique de cette nouvelle phase cristalline avec le

Microscope Électronique en Transmission (MET) du Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD – FRE 3520 CNRS/Université d'Orléans), couplé à un système de spectroscopie EDX. Il s'est ainsi avéré que cette phase était un oxyde riche en calcium (Ca) et en silicium (Si) avec un rapport d'un atome de Si pour 3 atomes de Ca (Ca/Si=3), sans aluminium. Concernant le bore (B), il s'agit d'un élément trop léger pour être analysé par cette technique. En conservant un rapport Ca/Si=3, de nouvelles synthèses ont été effectuées en faisant varier la quantité de bore afin d'obtenir cette phase exempte d'impuretés.

La seconde étape a été de définir la maille cristalline, plus petit motif atomique fini qui par translation répétitive permet d'obtenir

un cristal infini. Pour cela, les chercheurs ont déterminé sa taille (paramètres de maille), sa forme (angles entre les vecteurs des paramètres de maille), sa symétrie liée au groupe d'espace ainsi que les positions cristallographiques des atomes qui la composent. La diffraction électronique a permis de construire une première ébauche de la maille de la phase X : symétrie orthorhombique (maille de type parallélépipède rectangle). Pour le groupe d'espace, plusieurs possibilités étaient envisageables.

Afin de trancher et de définir l'agencement des atomes des différentes espèces chimiques présentes (Ca, Si, B et O), les chercheurs ont fait appel à la diffraction par rayonnement synchrotron pour accéder à une plus haute résolution et à la diffrac-

tion des neutrons, technique de choix pour la localisation des éléments légers tels que l'oxygène et le bore. Grâce aux données collectées, à l'utilisation de programmes informatiques spécifiques de détermination structurale et au travail d'affinement basé sur la simulation des paramètres tels que la position des atomes et la taille des cristaux, un modèle moyen probant de formule $Ca_3B_2SiO_8$ a été obtenu.

Cependant, certains indices (occupation d'un même site cristallographique par le bore ou par le silicium (site mixte Si/B), site cristallographique d'un oxygène partiellement occupé...) étaient le signe d'un arrangement spécifique des atomes à l'échelle locale, conduisant à compléter cette étude par des techniques sondant la matière à une échelle encore plus petite. Ainsi, les chercheurs ont fait appel à la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pour qualifier l'environnement d'un atome et notamment ses plus proches voisins. Les atomes de bore et de silicium sont observables par cette technique, ce qui n'est pas le cas de tous les éléments chimiques. Il a ainsi été déterminé que le site mixte B/Si (site occupé en partie

par B, en partie par Si), pour lequel la diffraction donnait une vision moyenne, formait en réalité des chaînes finies reliant des unités BO_3 à des tétraèdres SiO_4 .

La dernière interrogation portait sur la constitution de ces chaînes car plusieurs schémas étaient envisageables. Pour y répondre, sachant que les systèmes les plus stables (et donc observables) dans la nature sont ceux qui ont le niveau d'énergie le plus faible, la modélisation à partir de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) a été utilisée. Différentes configurations ont été étudiées dont deux présentant uniquement des chaînes courtes $BO_3-SiO_4-BO_3$. Il en ressort que ce dernier type de chaîne est énergétiquement favorisé et constitue donc sans doute l'élément de base de la structure cristallographique de cette nouvelle phase.

C'est donc une approche combinant des techniques de caractérisation multi-échelle (diffraction sur poudre (électronique, rayons X, synchrotron, neutron), spectroscopie RMN et modélisation par calcul DFT) qui a conduit à l'identification structurale de ce borosilicate de calcium ($Ca_3B_2SiO_8$)

jusqu'alors inconnu. Cette même démarche est actuellement appliquée à l'identification de nouvelles phases cristallines, notamment lors de l'élaboration de nouvelles céramiques transparentes obtenues par cristallisation complète de verre.

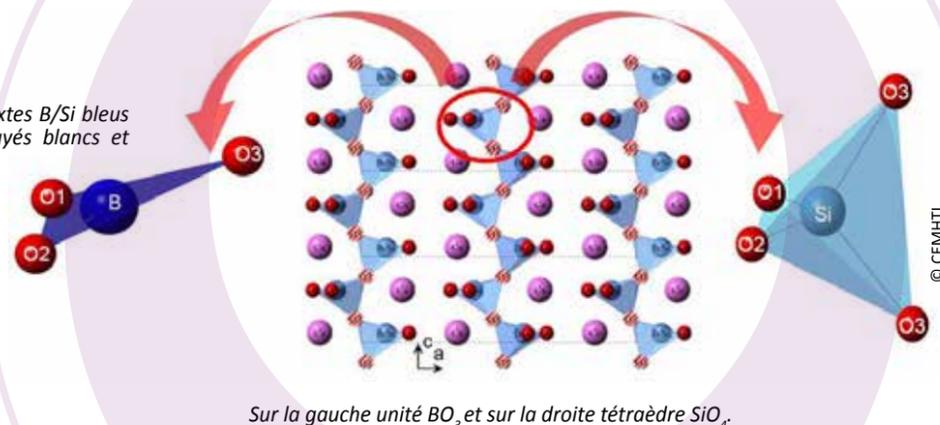
Emmanuel VERON < CEMHTI >
emmanuel.veron@cnrs-orleans.fr

Mathieu ALLIX < CEMHTI >
mathieu.allix@cnrs-orleans.fr

Cécile GENEVOIS < CEMHTI >
cecile.genevois@cnrs-orleans.fr

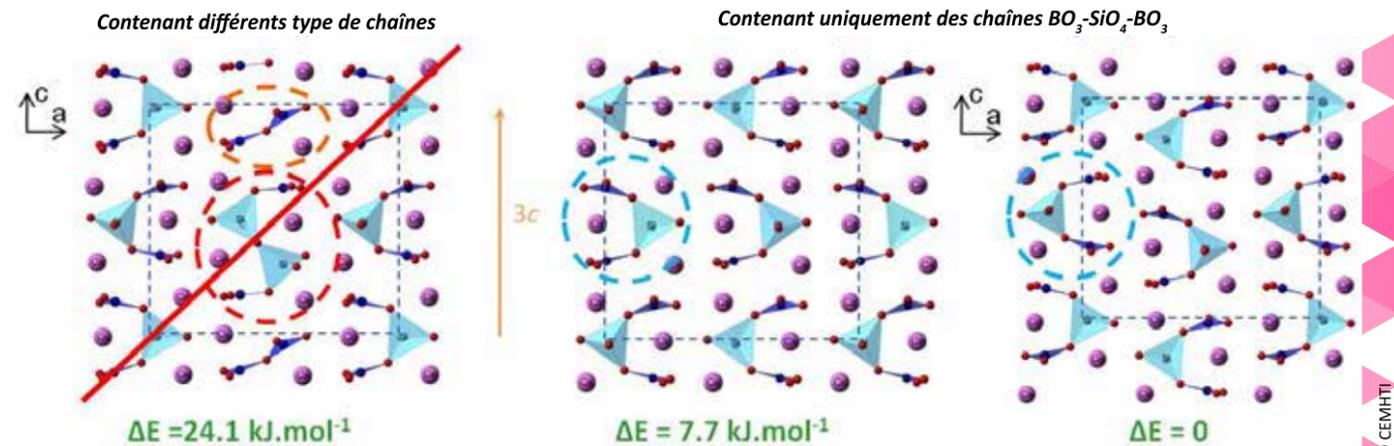
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/>

Modèle moyen de formule $Ca_3B_2SiO_8$
(atomes Ca roses, O rouges, sites mixtes B/Si bleus et sites O partiellement occupés rayés blancs et rouges.)



Sur la gauche unité BO_3 et sur la droite tétraèdre SiO_4

Niveau d'énergie, de différentes configurations, calculé par DFT :



Un exemple de pollution aquatique par le rejet de produits industriels.

Organoclay non-ionique : Le couteau suisse pour l'adsorption de micro-polluants organiques ?

L'intercalation de surfactants non-ioniques dans la structure interne de minéraux argileux, comme la montmorillonite ou la bentonite, génère des matériaux composites ou organoclays, aux propriétés d'adsorption élargies. Ils peuvent être utilisés comme filtres potentiels de polluants organiques dans les milieux aquatiques ou en sortie du robinet pour le traitement domestique de l'eau potable.

La production industrielle de divers produits manufacturés ainsi que les différentes activités humaines véhiculent un nombre considérable de polluants organiques dans les milieux aquatiques contaminant de facto de nombreuses sources d'eau potable dans le monde. Malgré la mise en place de

réglementations strictes concernant les rejets industriels et les différents traitements spécifiques développés ces dernières années pour les eaux usées et potables, de nombreux composés organiques répertoriés comme contaminants ou polluants tels que le benzène, les phthalates, bisphenol, ou

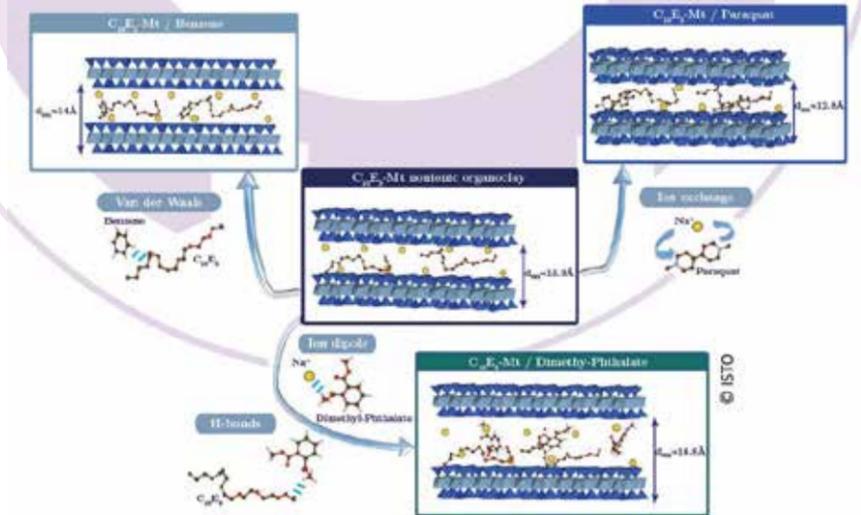
encore divers pesticides et herbicides s'accumulent à des concentrations non négligeable. Ces polluants sont reconnus par de récentes études épidémiologistes pour être responsables de nombreux cancers.

Propriétés d'adsorption des minéraux argileux et organoclays associés

Les minéraux argileux sont connus, depuis longtemps, pour leurs propriétés remarquables d'adsorption de nombreux composés organiques. Cependant, ces matériaux, bien qu'utilisés dans certaines usines de traitement de l'eau, s'avèrent être inefficaces pour piéger des contaminants hydrophobes (dont la nature chimique ne permet pas d'être miscible dans l'eau comme par exemple l'huile) présents dans

Intercalation du surfactant nonionique ($C_{10}E_3$) dans un minéral argileux. Le surfactant s'intercale sous forme de couches latérales. Par contre, au delà d'une certaine concentration critique de formation de micelle, le surfactant s'auto assemble dans une phase de type cristal liquide (LC) qui se condense dans l'espace interfeuillelet écartant largement celui-ci.

Possible mécanismes d'adsorption entre un organoclay nonionique ($C_{10}E_3$ -Mt), où le surfactant est intercalé dans l'espace interfeuillelet sous forme d'une monocouche latérale, et le paraquat, un cation organique (échange cationique), le benzène, un composé organique hydrophobe nonionique (interaction de type Van der Waals), et le phthalate de diméthyle (interaction ion-dipôle et liaison hydrogène).



les milieux aquatiques. L'intercalation, par échange ionique dans l'espace interfeuillelet des minéraux argileux, de surfactants, molécules amphiphiles ayant une double nature chimique hydrophile et hydrophobe permet de moduler la nature chimique de ces minéraux afin d'élargir les propriétés d'adsorption de ces matériaux. De plus, les matériaux composites obtenus ou organoclays montrent un accroissement respectif de leur espace interfeuillelet qui permet d'améliorer l'adsorption notamment de composés aromatiques, mais aussi des herbicides et pesticides. L'efficacité des organoclays dépend principalement de la nature et de l'organisation des surfactants entre les feuillets. Si des organoclays préparés avec des surfactants de type cationique ont été proposés comme une alternative réaliste pour le traitement de l'eau, l'étude des propriétés d'adsorption des organoclays synthétisés avec des surfactants non conventionnels de type non-ionique a montré beaucoup moins d'intérêt auprès de la communauté scientifique.

« ... une alternative pour le traitement de l'eau. »

Bien que mettant en jeu des mécanismes interactionnels plus complexes, les surfactants non ioniques montrent beaucoup plus d'avantages que leur analogues cationiques : une absence de toxicité ; une meilleure stabilité thermique et chimique ; une préservation des cations compensateurs après adsorption conférant un caractère double hydrophile/hydrophobe ; un contrôle de la structure des agrégats dont l'arrangement structural dépend de l'état en solution du surfactant (molécules isolées ou bien auto-assemblé dans des phases de type cristal liquide).

Processus multiples d'adsorption de polluants organiques

Une équipe de chercheurs regroupant physiciens et géologues à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO, UMR 7327 CNRS-Université d'Orléans) oeuvre à mieux comprendre l'adsorption de surfactants non ioniques sur des matériaux lamellaires dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux composites à propriétés environnementales. Les récents développements concernant la préparation d'un organoclay via l'adsorption d'un surfactant nonionique dans la structure interne du minéral argileux de départ constituent une alternative pour le traitement de l'eau. Les propriétés d'adsorption de ces organoclays ont été étudiées dans le cas de trois micropolluants solubles en milieu aqueux ayant trois natures chimiques différentes : le benzène, composé organique hydrophobe reconnu comme étant extrêmement cancérigène, issu le plus souvent d'hydrocarbures ; le phthalate de diméthyle, molécule polaire, identifié comme polluant des eaux via l'usage de solvants et de plusieurs plastiques ; et le paraquat, cation organique en milieu aqueux, extrêmement toxique dont l'usage comme pesticide a été récemment interdit dans l'Union Européenne.

Analyser l'arrangement structural

L'emploi de plusieurs techniques complémentaires présentes à l'ISTO a permis de caractériser l'efficacité de l'adsorption de l'organoclay nonionique comparée à un minéral argileux non traité et modifié par un surfactant cationique. La diffraction des rayons X s'est révélée indispensable pour suivre les changements structuraux du matériau composite avec la concentration des polluants adsorbés. L'identification des modes de vibrations des différents polluants

adsorbés, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier renseigne sur leur arrangement structural. Cette technique, couplée aux résultats de l'étude cristallographique et des données d'adsorption a permis de dégager les principaux mécanismes interactionnels mis en jeu lors de l'adsorption.

Si l'organoclay nonionique s'avère être le matériau le moins efficace comparé à l'utilisation seule d'un minéral argileux non traité ou d'un organoclay cationique, celui-ci permet toutefois de piéger contrairement aux deux autres matériaux testés l'ensemble des polluants étudiés. Dans l'organoclay nonionique, la préservation des cations compensateurs permet d'adsorber des composés cationiques ou polaires comme le paraquat ou encore le phthalate de diméthyle via des interactions relativement fortes. La présence de surfactant ayant des longues chaînes carbonées génère un milieu organique hydrophobe suffisant pour l'adsorption par des interactions faibles pour l'adsorption d'hydrocarbures saturés ou insaturés.

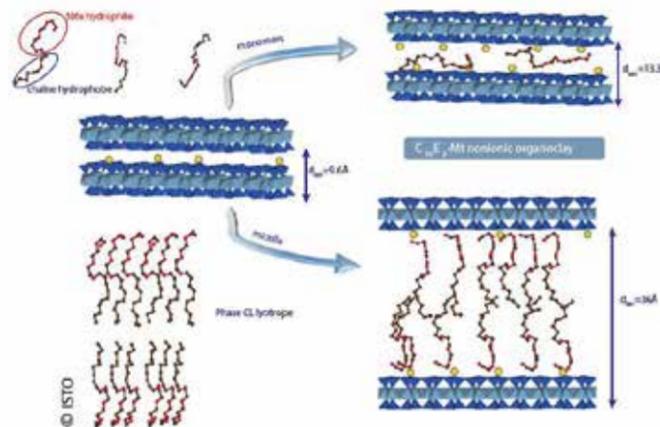
Ainsi, ces organoclays nonioniques ouvrent des perspectives plus larges d'utilisation dans le domaine du traitement des eaux et permettent d'entrevoir de possibles applications environnementales.

Régis GUEGAN < ISTO

regis.guegan@univ-orleans.fr

<http://www.isto.cnrs-orleans.fr>

Dans un minéral argileux (lames bleues), le surfactant s'intercale sous forme de couche latérale.



Les SMS menacent-ils l'apprentissage de l'orthographe ?

© Thinkstock

La pratique des SMS (ou textos) n'a pas d'influence sur l'orthographe des collégiens, c'est leur niveau en orthographe qui détermine le type de fautes dans les SMS. Cette réponse d'un groupe de chercheurs du Centre de Recherches sur la Cognition et l'Apprentissage (CeRCA UMR 7295 - Université de Poitiers/CNRS) repose sur les avancées théoriques et les données les plus récentes.

Pour la première fois dans l'histoire de l'humanité, les nouvelles technologies donnent l'opportunité à un très grand nombre de personnes d'utiliser la langue écrite dans le cadre des relations interpersonnelles. Auparavant, la langue écrite était essentiellement utilisée dans le cadre de la pratique de la religion, de l'administration et des lois, de la création et de l'apprentissage des connaissances, et de la littérature. La correspondance écrite de personne à personne était réservée à une minorité lettrée, les autres la pratiquaient très occasionnellement sous forme de courtes lettres ou de cartes postales. Les jeunes adolescents se sont emparés des nouvelles technologies démultipliant ainsi leur utilisation de la langue écrite avec les SMS (Service de Messages Succincts), le courrier électronique, la messagerie instantanée, les forums de discussion ou d'aide aux devoirs en ligne, les blogs, et les réseaux sociaux. Il en est de même à un moindre degré pour des personnes appartenant à toutes les générations.

Les SMS sont emblématiques de ce phénomène dans la mesure où les écarts avec l'écrit traditionnel peuvent être très importants, comme l'illustrent des messages produits par des collégiens de 11-12 ans :

- C toi ki socupe d chien a valentin?
- En maths sest qoi l exesice combien
- tro dégou t de pa etre alé au bal
- On mangera au flunch tu vien ver midi
- tu pourai prendre un rendé-vous ché le docteur pour mon genou

Cette pratique d'une langue écrite « différente » est souvent désignée par les parents, les enseignants ou les médias comme la cause des difficultés en orthographe des élèves. La fulgurance du phénomène, depuis le début des années 2000, rend ses conséquences cognitives et sociales difficiles à appréhender et a créé une inquiétude.

Un nouveau registre de la langue écrite

Les résultats scientifiques ne vont pas dans le sens de cette position « négative » et conduisent à définir les SMS comme un nouveau registre de la langue écrite. Un registre langagier est caractérisé par l'ensemble des marques langagières structurales (phonologiques, syntaxiques et sémantiques) appropriées dans une situation sociale donnée. L'existence de différents registres de la langue orale est admise par tous : on ne parle pas de la même façon à un copain, à un adulte non familier, à la

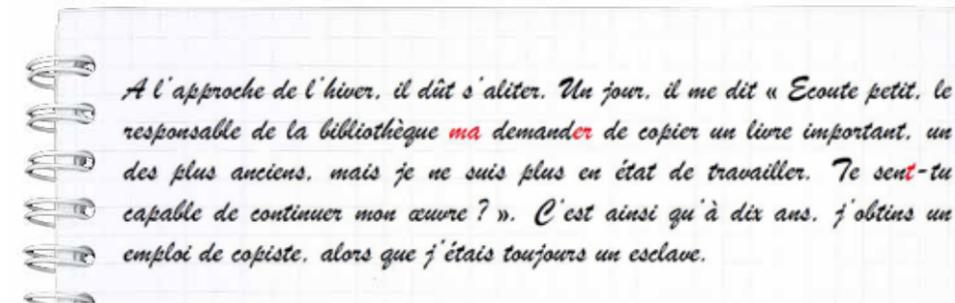
maison, en classe, etc. L'idée de l'existence de différents registres de la langue écrite est plus nouvelle dans la mesure où jusqu'à une période très récente elle n'était essentiellement utilisée que dans des situations formelles et institutionnelles avec des formes normalisées par l'Académie française (fondée en 1634 par Richelieu).



Exemples de SMS produits par des collégiens de 12 ans.

- Non maï jvai à soligny ché mon tonton et j'evai mennuyé à mourir Pourquoi t au stade?
- Nn je pe pa venir
- T tro cool jtd ofete heuresemen queje me sui reveile cet nui ma den es tombe toute seule i men reste plu qune et jore toute me den
- oué suuuuper mé heuresement c k 1 rêve =D
- salut sa va moi ouai sa se passe bien tes vacances nous on s'ammuse bien met ces mieu kan vous ette la. Bon a plus :-):D;-)

© CERCA



Dictée d'un collégien de 11 ans d'un bon niveau en orthographe (uniquement trois fautes en rouge) et faisant beaucoup de textismes en SMS (dans près de 7 mots sur 10 après un an de pratique, comme dans « bon kevin ô u ou c ki ki te la doné mon num? »)

© CERCA < CNRS

Suite à la multiplication des situations d'interaction écrites, on ne rédige pas de la même façon un SMS à un copain et le résumé de la dernière leçon de géographie à l'école. De même, lorsque l'on écrit en grec ancien, en russe ou en chinois les caractères ne sont pas les mêmes qu'en français : on ne fait pas immédiatement l'hypothèse que l'utilisation de ces caractères différents va nuire à l'apprentissage du français. Ce qui doit être appris par l'enfant et l'adolescent, ce ne sont pas les normes d'une langue écrite unique, mais les variations des formes de la langue écrite en fonction des situations de communication.

Des formes graphiques anciennes

Pour répondre à la question « Les SMS menacent-ils l'apprentissage de l'orthographe ? », les chercheurs du CERCA ont constitué un corpus de 4524 SMS produits dans la vie quotidienne par des collégiens de 12 ans. Les participants n'ont jamais possédé ou utilisé de téléphone mobile avant le début de l'étude ; leurs SMS sont recueillis pendant un an tous les mois. Les

SMS sont caractérisés par la densité de textismes, définie par le nombre de changements dans la forme orthographique d'un mot par rapport à l'écrit traditionnel divisé par le nombre total de mots du SMS : dans le message de 17 mots « coucou sandra sv? moi de trp jtmg c nul on ne soi pa dans la même classe » il y a 6 textismes (en italique) soit une densité de .35.

« le principe des abréviations...existe aussi dans les inscriptions latines sur les monuments »

Les chercheurs ont ajouté aux recherches déjà réalisées la distinction entre les textismes en accord avec le code traditionnel (« suit » pour « suis », « carote » pour « carotte », « parter » pour « partez ») et ceux en rupture avec ce code (« jme » pour « je me », « 2min » pour « demain », « c c » pour « coucou »), c'est-à-dire ceux qui sont les plus spécifiques du langage SMS. On peut remarquer que les formes graphiques utilisées dans les SMS ne sont pas nouvelles du point de vue de l'histoire des langues : par exemple le principe des rébus, comme « 2min » en SMS, existent dans la langue égyptienne ancienne (hiéroglyphes) et le principe des abréviations, comme « c c » en SMS, existent aussi dans les inscriptions latines sur les monuments de l'empire romain.

Une occasion de pratiquer l'écrit

L'analyse des résultats montre que le seul lien qui existe entre le niveau en orthographe et la densité de textismes concerne les textismes en rupture avec le code traditionnel au premier trimestre de pratique des

SMS. Contrairement aux craintes souvent exprimées, ce sont les bons élèves en orthographe qui font beaucoup de textismes en rupture avec le code traditionnel, et inversement. Cette étude montre que l'écrit traditionnel et l'écrit SMS dépendent des mêmes capacités cognitives symboliques. Cette étude permet aussi de conclure que les SMS ne sont pas une menace pour le niveau en orthographe à l'école, mais une occasion nouvelle et supplémentaire de pratiquer l'écrit. Il est important de souligner que dans les SMS, si en moyenne 52 % de mots contiennent des textismes, 48 % de mots sont écrits selon les règles traditionnelles.

Les recherches réalisées dans d'autres langues (en anglais et en finlandais) vont dans le même sens ; de plus, elles montrent que le niveau en grammaire traditionnelle n'est pas lié aux fautes de grammaire observées dans les SMS. Le téléphone mobile et les SMS sont utilisés avec facilité et enthousiasme par les adolescents et sont très peu onéreux, ils pourraient donc être utilisés comme support d'apprentissages scolaires. L'UNESCO a publié, dès 2010, un document appelant au développement de ce type de projet.

- Josie BERNICOT < CeRCA**
josie.bernicot@univ-poitiers.fr
- Alain BERT-ERBOUL < CeRCA**
alainberterboul@gmail.com
- Olga VOLCKAERT-LEGRIER < Université Toulouse II – Le Mirail**
olga.volckaert-legrier@univ-tlse2.fr
- Antonine GOUMI < Université Paris Ouest Nanterre La Défense**
antonine.goumi@u-paris10.fr

<http://cerca.labo.univ-poitiers.fr/>

Le commerce des services, un cache-cache international

Alors que l'inventeur des iPod, iPad et iPhone, Apple, est une entreprise américaine, les États-Unis importent ces produits de Chine. Ce constat a suscité l'émotion et une nouvelle piste de recherche. Quel est l'apport réel de la Chine à la valeur de ces produits ? Les exportations de la Chine ne seraient-elles pas surestimées ? Le déficit commercial des États-Unis avec la Chine ne serait-il pas plus faible que ne le montrent les chiffres officiels ?

En réalité, la Chine réalise uniquement l'assemblage des divers composants d'un iPad et contribue uniquement à 2 % de la valeur totale du produit. En revanche, les services amonts (la R&D, la conception, le design, ...) et avals (la distribution, la vente et la publicité, ...), toujours réalisés aux États-Unis, correspondent à 45 % de la valeur d'un iPad. Pour un prix d'achat de 275 dollars, la contribution de la Chine s'élèverait en fait à dix dollars seulement. Mesurées à leur valeur d'achat, les importations d'iPad participent pour 4 milliards de dollars au déficit commercial entre la Chine et les États-Unis, en 2011. Lorsque seule la contribution effective de la Chine, sa valeur ajoutée, est prise en compte, le déficit se réduit à 150 millions de dollars.

La mesure des exportations en valeur ajoutée

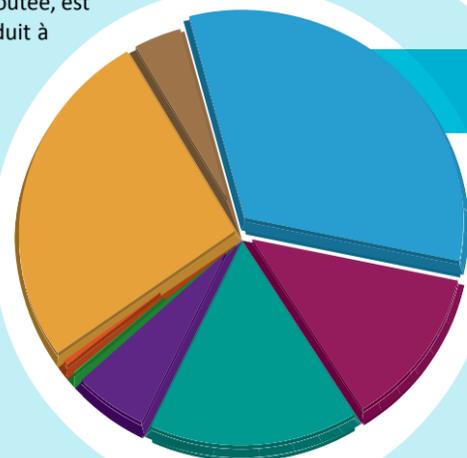
Attribuer toute la valeur de ces nouveaux gadgets électroniques à la Chine apparaît donc comme une erreur. Une démarche a été entreprise pour connaître la contribution réelle de chaque pays à la fabrication de

ces nouveaux produits. Les résultats furent surprenants. Ainsi, sur les 299 dollars d'un iPod vendu aux États-Unis, un tiers correspond à de la production réalisée... au Japon. Cette valeur ajoutée inclut la fabrication, par des entreprises japonaises, Toshiba notamment, de l'écran tactile, de l'appareil photo et de la batterie. Le Japon exporte donc aux États-Unis environ 100 dollars de valeur ajoutée comme élément de la production de l'iPod. La mesure des exportations en valeur ajoutée n'offrirait donc pas un moyen de réduire le déficit commercial américain. Elle en modifierait, cependant, la répartition géographique.

L'excédent de la Chine à l'égard des États-Unis serait sensiblement réduit, mais celui du Japon et de l'Allemagne augmenterait, pour ces produits électroniques.

« la part des services dans les échanges mondiaux double »

Appliquée au niveau des échanges mondiaux, cette nouvelle mesure qui attribue à chaque pays ce qu'il a réellement produit, modifie le panorama des échanges. Ainsi, alors qu'ils représentent les deux tiers des exportations mondiales en valeur brute, les



Répartition des coûts de production de l'iPhone par entreprise et pays.

- TOSHIBA 33%
- SAMSUNG 13%
- INFINEON 16%
- ÉTATS-UNIS 6%
- AUTRES JAPON 1%
- AUTRES ALLEMAGNE 1%
- RESTE DU MATÉRIEL 27%
- ASSEMBLAGE 4%

(Source : Calculs et réalisation des auteurs à partir de données de ABDI Institute)
Note : Toshiba est une entreprise japonaise, Samsung coréenne et Infineon allemande.

Part de valeur ajoutée domestique dans les exportations brutes totales, 2009

Pays riches	2009	Pays émergents	2009
Allemagne	35,9 %	Afrique du Sud	31,9 %
États-unis	46,0 %	Chine	18,1 %
Espagne	46,5 %	Corée du Sud	24,4 %
France	41,3 %	Inde	43,1 %
Italie	40,0 %	Mexique	21,0 %
Royaume-Uni	50,2 %	Russie	28,0 %
		Singapour	30,0 %

(Source : Calculs des auteurs, d'après les données de l'OCDE)

produits manufacturés* ne comptent que pour 41 % des exportations en valeur ajoutée. En revanche, la part des services dans les échanges mondiaux double, passant de 20 % en valeur brute à 39 % en valeur ajoutée. C'est ce que les économistes qualifient de commerce manquant de services parce qu'il n'est pas mesuré dans les statistiques usuelles en valeur brute. En effet, les activités manufacturières comprennent d'importantes consommations intermédiaires** en services. Les exportations manufacturières en valeur brute incluent donc de la valeur ajoutée du secteur des services. La mesure en valeur ajoutée soustrait ces services des exportations manufacturières pour la réintroduire dans les exportations de services.

D'après la nouvelle base de l'OCDE, la part des services contenus dans la valeur ajoutée exportée est de 50 % pour des pays riches représentatifs (France, États Unis, Royaume Uni). Elle est de près du tiers pour des pays en développement (ex. la Chine, voir tableau). De plus, dans le secteur manufacturier un plus grand nombre de composants sont produits dans des pays étrangers (voir l'exemple de l'iPad) que dans les services, soit un contenu plus élevé en importations des exportations. Dans la mesure où il faut enlever un montant plus élevé de consommations intermédiaires, cette particularité réduit la valeur ajoutée.

Mais même avec une meilleure mesure des échanges, la part de services dans les exportations mondiales (39 %) demeure 50 % plus faible que leur proportion dans le PIB mondial (60 %). Pourquoi cette disproportion ? Pourquoi ce manque de commerce international de services ?

La réglementation, frein aux échanges de services

L'importance des monopoles et des activités réglementées fournirait une première réponse. Elle suscite d'ailleurs l'intérêt du gouvernement qui réaffirme la volonté de moderniser l'activité des huissiers, des opticiens ou des prothésistes dentaires en assouplissant les règles de l'urbanisme commercial. Il vise ainsi une réduction du prix des prestations. En effet, dans certaines professions juridiques un *numerus clausus* ou un agrément de l'ordre professionnel sont demandés avant l'installation. Cette pratique réduit le nombre d'entreprises qui s'implantent et leur permet de pratiquer des prix plus élevés. Les firmes étrangères sont encore plus pénalisées. N'ayant pas l'information nécessaire pour éviter ou rendre ces réglementations moins coûteuses, les vendeurs étrangers y sont plus sensibles.

Mais le mystère du commerce manquant reste entier. Une autre piste réside dans le degré d'ouverture aux échanges. La part des exportations dans la production de services professionnels est près de 15 fois moindre que la part des exportations dans la production manufacturière. Cet écart reflète une divergence dans le nombre d'entreprises exportatrices. Les entreprises exportatrices de services professionnels sont 14 fois moins nombreuses que ce qui prévaut dans la manufacture.

Ainsi, l'importance des services dans le commerce international est réelle. Mais elle n'est pas nécessairement là où on l'at-

tend. Elle est cachée dans les flux de biens. S'employer à harmoniser les réglementations dans les services n'est pas la meilleure façon d'améliorer leurs exportations. Il peut être plus efficace de trouver des pistes pour accroître la productivité et réduire les coûts dans les services. Ces activités forment, en effet, une grande part de la valeur ajoutée de nos pays riches.

Daniel MIRZA < LEO

Daniel.Mirza@univ-tours.fr

Isabelle RABAUD < LEO

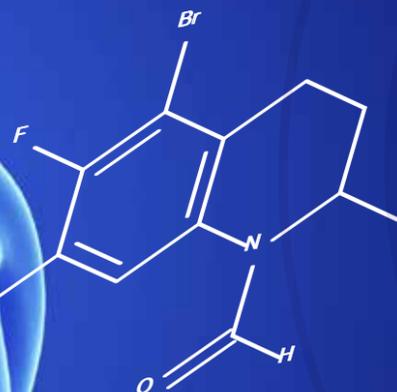
Isabelle.rabaud@univ-orleans.fr

<http://www.univ-orleans.fr/leo/>

* Le secteur manufacturier qui fabrique les produits manufacturés correspond à l'industrie à l'exception de l'agroalimentaire. L'industrie regroupe les activités non extractives, non agricoles et qui ne correspondent pas à des services.

** Les consommations intermédiaires sont les biens et services qui ont été utilisés ou détruits lors de la production, comme la farine ou l'électricité utilisée par le Boulanger pour faire son pain et le cuire. Ils ne sont utilisés que durant un seul cycle de production. A l'exception des logiciels, tous les services achetés par les entreprises sont considérés comme des consommations intermédiaires.

Le coup de coeur des chimistes



CE3F4, un intermédiaire de synthèse aux propriétés biologiques passionnantes.

L'hypertrophie cardiaque est une des premières étapes dans le développement clinique de l'insuffisance cardiaque. Elle constitue un risque majeur de morbidité et de mortalité dans les pays industrialisés. Des candidats médicaments sont à l'étude

Des chercheurs de l'Institut des Maladies Métaboliques et Cardiovasculaires de Toulouse (Inserm UMR-1048), de l'Institut de Chimie Organique et Analytique (UMR 7311 - CNRS/Université d'Orléans) et de la plateforme de criblage moléculaire CIBLOT (Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry/Université Paris-Sud) collaborent à l'identification de nouvelles molécules médicamenteuses.

L'hypertrophie cardiaque est un processus d'adaptation qui se développe lorsque la pression s'exerce sur la paroi du muscle cardiaque, le myocarde, est trop importante. Elle se traduit par un véritable remodelage cardiaque qui conduit à une augmentation du poids du cœur et qui permet de normaliser cette pression. On distingue deux types d'hypertrophie cardiaque: l'hypertrophie physiologique et l'hypertrophie pathologique.

L'hypertrophie physiologique correspond au développement normal du cœur avant et après la naissance. Elle s'observe également chez les sportifs et correspond à une forme bénéfique de croissance cardiaque. En revanche, l'hypertrophie pathologique est une réponse fonctionnelle et compensatoire mal adaptée à de nombreux stimuli pathologiques comme l'hypertension artérielle ou un défaut de fermeture d'une valve. I

Rechercher une cible

L'adénosine-3',5'-monophosphate cyclique (AMPC), est une petite molécule informative produite à l'intérieur de la cellule en réponse à une stimulation hormonale. L'AMPC est l'un des messagers chimiques les plus importants dans le cœur, régulant les processus de contraction, de relaxation et d'automatisme cardiaques. L'activation des récepteurs β -adrénergiques par l'adrénaline (une hormone libérée lors d'un stress) augmente la concentration d'AMPC intracellulaire. Plusieurs études montrent que les récepteurs β -adrénergiques sont impliqués dans l'hypertrophie cardiaque.

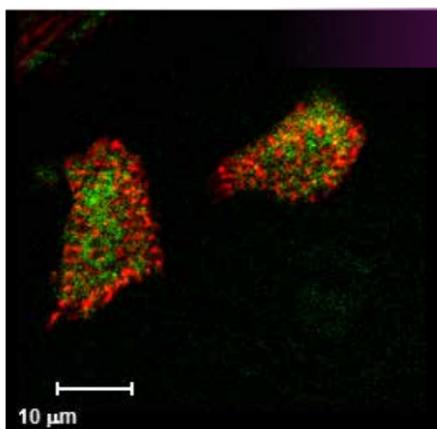
« la protéine Epac... cible pharmacologique potentielle »

La protéine de signalisation Epac (acronyme de "Exchange protein directly activated by cAMP") est l'un des récepteurs intracellulaires de l'AMPC. Les chercheurs biologistes Toulousains ont montré que Epac est responsable de la croissance pathologique des cardiomyocytes induite par l'adrénaline. L'activation spécifique de Epac par cette hormone provoque une croissance disproportionnée de la taille des cardiomyocytes de rat en culture, associée à la mise en place de structures contractiles (sarco-

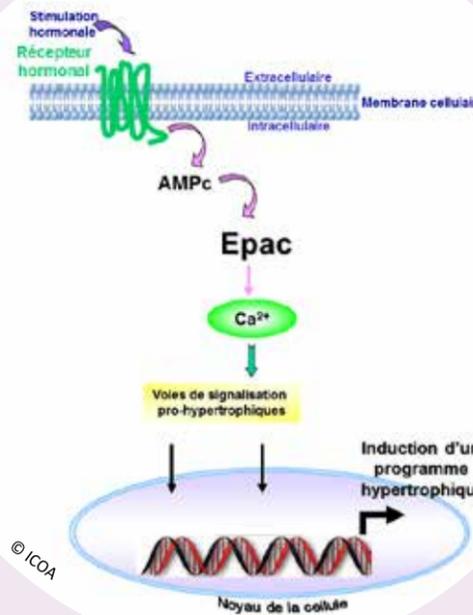
mères) donnant un aspect strié à la cellule. Epac induit également l'expression de gènes marqueurs de l'hypertrophie pathologique. L'ensemble de ces observations identifie la protéine Epac comme un nouvel acteur de la croissance des cardiomyocytes conduisant à l'hypertrophie cardiaque de type pathologique et donc comme une cible pharmacologique potentielle pour le traitement de l'hypertrophie et la prévention de l'insuffisance cardiaque.

Identifier des composés chimiques

Afin d'identifier des molécules inhibitrices de Epac, les chercheurs de la plateforme de criblage CIBLOT de Châtenay-Malabry ont mis au point un test biochimique mesurant l'activité de cette protéine, à grande



© ICOA



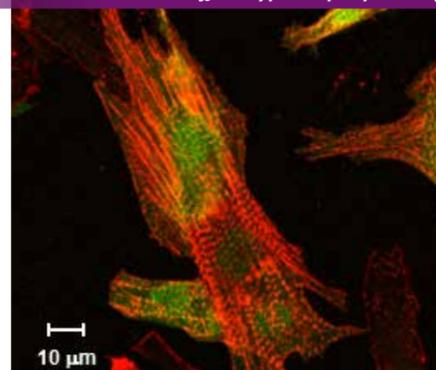
© ICOA

échelle et sur des volumes réactionnels très petits. La protéine Epac a été produite par génie génétique pour détecter son activité biochimique *in vitro* par spectrométrie de fluorescence. L'identification de composés chimiques inhibiteurs a été réalisée par une méthode de criblage moléculaire à haut débit, ou HTS (*pour High Throughput Screening*). Ce procédé consiste à tester le potentiel thérapeutique d'un nombre important de molécules chimiques en utilisant une station de travail modulaire et totalement automatisée. La miniaturisation des tests biochimiques engendre une économie importante de réactifs. L'automatisation totale des processus permet, elle, d'effectuer un nombre élevé de tests en un minimum de temps et avec un maximum de fiabilité et de reproductibilité.

Le test de centaines de molécules

Les molécules chimiques testées dans cette étude étaient issues de la Chimiothèque Nationale (CN), Groupement d'Intérêt Scien-

Photographies en microscopie optique de cellules cardiaques montrant les effets hypertrophiques d'Epac.



Comparée aux cellules contrôles (à gauche), l'activation d'Epac par l'adrénaline (à droite) induit une augmentation de la surface cellulaire

Cela s'accompagne d'un remodelage du cytosquelette de la cellule avec la mise en place de structures contractiles (appelées sarcomères) donnant un aspect strié (coloration rouge) aux cardiomyocytes.

Epac est activé par l'AMPC en réponse à un stimulus hormonal.

La stimulation prolongée d'Epac induit des dérèglements calciques et un programme génique hypertrophique qui est délétère pour la cellule cardiaque.

tifique (GIS) entre le CNRS et 29 Etablissements d'Enseignement Supérieur et de Recherche. Principalement, elle regroupe les collections de produits de synthèse, de composés naturels et d'extraits naturels existants dans les laboratoires de chimie publics français, et d'en promouvoir la valorisation scientifique et industrielle. Un sous-ensemble de 640 composés, sélectionnés sur la base d'une diversité chimique maximale et appelé "Chimiothèque Nationale Essentielle" (CNE), a été mis à disposition des chercheurs de la plateforme de criblage afin d'évaluer leur éventuelle activité inhibitrice de l'activité de Epac.

Un résultat engageant

L'opération de criblage moléculaire de la CNE a identifié une petite molécule, appelée "CE3F4", puissant inhibiteur de l'activité biochimique de Epac. Il s'agit d'une tétrahydroquinoléine, préparée dans les années 1980 par les chercheurs chimistes Orléanais, au cours de l'une des différentes étapes de synthèse moléculaire qui ont abouti à la fabrication de quinolones carboxyliques à propriétés antibactériennes. Il est intéressant de noter qu'il s'agit de la seule molécule intermédiaire de cette série qui avait été isolée et conservée pendant toutes ces

années par l'équipe de chimistes, avant d'être incluse dans la collection de la CN, puis sélectionnée pour être incorporée dans la CNE.

Par les tests biologiques qu'ils ont réalisés les chercheurs toulousains ont pu vérifier que le CE3F4 inhibe l'activité de Epac dans des cultures de cardiomyocytes de rat. Ces résultats sont prometteurs car la molécule bloque également l'expression des différents marqueurs de l'hypertrophie cardiaque pathologique.

Les chercheurs chimistes orléanais ont ensuite synthétisé plusieurs dérivés ou analogues de CE3F4, qui se sont tous révélés moins actifs que la molécule originale. Cependant, CE3F4 présente un carbone asymétrique, donnant à la structure chimique deux formes, images l'une de l'autre dans un miroir. Les tests effectués se sont déroulés avec un mélange égal de ces deux molécules, les chimistes ont donc synthétisé séparément les deux formes. Ils ont découvert que seulement un des deux composés (la forme lévogyre) de CE3F4 est biologiquement actif.

Les chercheurs travaillent actuellement à la mise au point de nouveaux dérivés du CE3F4 ayant des propriétés améliorées, afin de les utiliser chez l'animal et d'initier des études précliniques pour évaluer leurs propriétés thérapeutiques dans des modèles expérimentaux d'hypertrophie et d'insuffisance cardiaques.

Pascal BOUYSSOU < ICOA

pascal.bouyssou@univ-orleans.fr

Frank LEZOULCH < IMMC

frank.lezoulch@inserm.fr

<http://www.icoa.fr/>

Ces travaux ont été financés par l'INSERM, la Région Midi-Pyrénées, la Fondation pour la Recherche Médicale, l'AFM et le CNRS (PIR Innovation Thérapeutique 2010).

Colloque

3 salles

90 conférences

1 salon d'exposition

20 stands

21^{ème}

édition des

Journées

Information

4 - 5 - 6
novembre

J
I
N
F
O
R
M
A
T
I
O
N

1974
40 ans
2014

Eaux

Organisées par l'**APTEN**

et l'équipe Eaux - Géochimie - Santé (EGS)
de l'**IC2MP** (UMR CNRS 7285)

à l'**ENSI Poitiers**

- Qualité des ressources en eau - Analyse
- Traitement des eaux
- Eaux potables
- Eaux résiduaires urbaines et industrielles
- Micropolluants
- Eau et santé
- Entartrage - corrosion
- Légionelles - biofilms



Inscriptions sur
www.jie-poitiers.com

Renseignements
contact@apten.org