Nouveaux cahiers 2/2006

«Nombres, métropoles, terres rares»

ijS,L+A
Institut Jurassien
des Sciences, des Lettres
et des Arts

ijS,L+A
Institut Jurassien des Sciences, des Lettres et des Arts

Président:
Gervais Chapuis, Lausanne,
professeur à l'EPFL
gervais.chapuis@epfl.ch

Vice-Président:
Henri Carnal, Berne,
professeur honoraire de l'Université de Berne
henri.carnal@stat.unibe.ch

Secrétaire général:
Jean-René Moeschler, Malleray,
artiste peintre
jrmoeschler@tribu.ch

Secrétaire des procès-verbaux:
Daniel Sangsue, Neuchâtel,
professeur de littérature française à l'Université de Neuchâtel
daniel.sangsue@unine.ch

Trésorier:
Roger Duc, Courtedoux,
pianiste
roger.duc@gmail.com

Bibliothécaire:
André Bandelier, Peseux,
historien
andre.ban@vtxnet.ch

Assesseurs:

Christiane Jacquat Bertossa, Zurich,
archéobotaniste
cjacquat@botinst.uzh.ch

Alexandre Voisard, Courtelevant,
écrivain
rue de la Vendeline 8
F - 90100 Courtelevant

4 Gervais Chapuis, Président de l'Institut jurassien
Introduction

6 Michel Bassand
Pour une altermétropolisation de la Suisse?

22 Jean-Claude Bünzli
Les lanthanides: lumière, chimie et magnétisme à notre service

52 Paul Jolissaint
A propos de la loi de Benford

Jacques Bélat, photographies
5 «Végétal 3»
51 «Fougère»
61 «Nervation»

Table des matières

Responsable de la publication et de la réalisation
Jean-René Moeschler, secrétaire général, selon la conception graphique de G. Bertossa 1/2005
Impression
Juillerat & Chervet, Bévilard
Tirage
300 exemplaires
Distribution
Bibliothèque cantonale jurassienne
Hôtel des Halles
Rue Pierre Péquignat 9
Case postale 64
2900 Porrentruy 9
ISSN: 1661-3546

© Tous droits réservés auprès des auteurs

Publié avec l'aide de:

l'Office de la culture du Canton de Berne
l'Office de la culture de la République et Canton du Jura

Gervais Chapuis
Président de l'Institut jurassien

Les Journées d'Etudes organisées annuellement par l'Institut Jurassien donnent aux membres l'occasion de présenter leurs travaux. Comme leurs spécialités couvrent un large spectre de branches qui va de la création artistique à la recherche fondamentale dans les sciences en passant par les sciences appliquées, ces rencontres sont une occasion unique pour faire découvrir toute la richesse culturelle et l'étendue des connaissances réunies au sein de l'Institut. Pour chaque membre, c'est aussi une occasion de parfaire ou compléter ses connaissances dans d'autres domaines, voire d'approcher de nouveaux domaines, et de susciter l'échange et la création d'idées nouvelles par l'effet d'interactions mutuelles.

Le rôle de l'Institut ne serait de loin pas atteint sans une diffusion plus large des thèmes abordés au cours des Journées. Le but des nouveaux cahiers de l'Institut est précisément d'en assurer la diffusion.

Le présent fascicule donne un aperçu de quelques thèmes abordés lors des dernières rencontres 2004 et 2005, thèmes couvrant les mathématiques, la chimie, les sciences sociales et la création artistique.

L'article de Michel Bassand, spécialiste de l'environnement, nous présente un thème de grande actualité. Dans son article intitulé « Pour une altermétropolisation de la Suisse ? », l'auteur nous montre les étapes de l'étalement urbain et de son débordement sur les territoires avoisinants. Les conséquences pour la Suisse et notre société sont analysées sous de nombreux aspects avec beaucoup de compétence et de précision. Les effets des phénomènes observés par l'auteur se remarquent déjà à l'échelle des collectivités publiques. Les structures politiques actuelles évoluent en effet à une vitesse beaucoup plus lente que celle de notre société. Ce décalage est à l'origine de nombreux problèmes d'ordre socio-économique.

Le chimiste Jean-Claude Bünzli nous fait découvrir le monde des lanthanides, une série de 15 éléments sur le tableau périodique à partir de l'élément 57. Ces éléments, connus également sous le nom de terres rares, se distinguent par des propriétés très particulières telles que luminescence et magnétisme. Jean-Claude Bünzli nous montre l'intérêt particulier de ses travaux de recherche qui vont de la construction de sondes luminescentes, utiles en imagerie médicale, jusqu'aux cristaux liquides luminescents. Les applications pratiques des lanthanides dans notre vie quotidienne sont nombreuses. Par exemple, les dérivés de lanthanides sont utilisés systématiquement pour améliorer la détection des rayons X pour les applications médicales et pour la recherche fondamentale. En conséquence, il a été possible de diminuer au cours des années la dose de rayons X nécessaire à l'obtention d'une radiographie, pour le grand bénéfice de chaque patient. Un autre exemple concerne les billets de banques européens qui sont marqués par des dérivés de lanthanides afin de dissuader les faux-monnayeurs.

Le mathématicien Paul Jolissaint, quant à lui, nous fait découvrir quelques aspects intéressants de divers ensembles de valeurs numériques aussi disparates que les montants inscrits au bas des tickets de caisses que vous obtenez lors de vos achats ou les cours de la bourse. En étudiant la distribution du premier chiffre de chaque valeur, on réalise que le chiffre 1 apparaît beaucoup plus souvent que le chiffre 2 qui lui-même est plus fréquent que le chiffre 3 et ainsi de suite. Cette propriété connue actuellement sous le nom de « loi de Benford » a été décrite pour la première fois par Frank Benford (1938), un physicien qui en a énoncé le principe. Cette loi est d'une grande importance pratique : il suffit de savoir qu'elle est utilisée par certains États pour la détection de fraudes dans les déclarations fiscales !

En guise de conclusion, nous espérons que les photographies du monde végétal qui parsèment ces articles donnent à ce cahier une touche de légèreté et poésie atténuant la rigueur scientifique des articles présentés. Elles ont été réalisées par Jacques Bélat, qui a été récemment élu à l'Institut.

Lausanne, mai 2006

Jacques Bélat, «Végétal»

Michel Bassand
Professeur honoraire
Laboratoire de sociologie
urbaine(LASUR),
Faculté de l'environnement naturel,
architectural et construit
(ENAC) / EPFL
adresse privée:
route de Loëx 41
1213 Onex

POUR UNE ALTERMÉTROPOLISATION DE LA SUISSE ?

Liminaire

Ce titre peut paraître à certains ambigu. D'emblée précisons nos idées. Depuis un certain temps déjà, les termes de villes et d'urbanisation sont désuets, et scientifiquement ils doivent être remplacés. Avec d'autres spécialistes, nous pensons que les termes de métropoles et métropolisation décrivent convenablement la situation nouvelle. Pourtant comme les transformations contemporaines de l'organisation du territoire posent déjà problème, nous suggérons de concevoir une autre métropolisation, que nous appelons une altermétropolisation. En quoi consiste-t-elle? Dans quelle mesure la Suisse est-elle concernée?

Les termes de métropoles et métropolisation pour certains évoquent l'horreur et l'enfer sur la terre. En effet, ils font implicitement référence à des collectivités urbaines gigantesques et chaotiques où coexistent des pollutions de toutes sortes, des inégalités sociales, des violences, etc. Chacun donne des exemples concrets de métropoles chaotiques, par exemple : New York avec ses gratte-ciel, sa ségrégation sociale, ses violences, ses pollutions, ses engorgements; Mexico avec ses bidonvilles à perte de vue, sa menace de pénurie d'eau; Tokyo avec son effrayant gigantisme et les mêmes problèmes que les deux précédentes; la Nouvelle Orléans récemment anéantie par un cyclone. Nous n'allons pas plus loin avec nos exemples, ce serait très rapidement ennuyeux.

La Suisse se métropolise bel et bien, mais Dieu soit loué, les problèmes susmentionnés n'existent pas, ou très très peu… Ne perdons-nous rien pour attendre? Qu'entendons-nous alors par métropoles et métropolisation?

C'est une réalité nouvelle complexe que dans un tout premier temps nous définissons en deux phases. D'abord par l'étalement urbain : la ville ne peut plus contenir la population et les activités qu'elle attire, aussi se déverse-t-elle dans les territoires avoisinants; il se forme deux collectivités urbaines nouvelles sous le couvert du terme de métropolisation : l'agglomération urbaine et la métropole. Ensuite cette réalité nouvelle étalée se fragmente. Le territoire métropolitain se diversifie de manière complexe et fonctionne comme un vaste kaléidoscope…

Parmi les agglomérations urbaines, certaines deviennent gigantesques en avoisinant et dépassant le million d'habitants, ce sont les métropoles. La Suisse comme la plupart des pays d'Europe occidentale connaît ces collectivités, dorénavant son territoire est structuré par un réseau d'agglomérations urbaines dont certaines sont des métropoles. Le processus se poursuit toujours.

Les propos que nous tenons ont été élaborés à partir de recherches et débats scientifiques menés depuis 1990 dans l'Institut de recherche sur l'environnement construit (IREC) et puis dans le Laboratoire de sociologie urbaine (LASUR) de l'E.P.F.L. Nous avons synthétisé ces travaux scientifiques dans un récent petit livre[1], le présent article en est issu.

La société industrielle, ses villes et l'urbanisation

Dès la première moitié du XIX^e^ siècle se structure une société nouvelle : la société industrielle. L'industrialisation se développe dans les villes d'alors mais aussi dans les campagnes avoisinantes, surtout celles avec accès à un cours d'eau générant d'abord de l'énergie hydraulique puis plus tard électrique. L'industrialisation se répand comme une traînée de poudre et transforme profondément la société et son organisation territoriale. Cette dernière est dès lors fondée sur des villes – en Suisse, on entend par là des communes de 10'000 habitants et plus - dont le nombre et la taille ne cessent de croître. Le Tableau[1] donne une idée de cette urbanisation rapide et continue.

Tableau 1. Urbanisation de la Suisse

	1850	1900	1950	1970
Taux d'urbanisation en % (d'après les villes de 10'000 habitants et plus)	8.9	24.9	36.7	45.4
Nombre de villes	9	21	42	92
Population suisse totale (chiffres arrondis)	2'340'000	3'310'000	4'710'000	6'270'000

Ces villes industrielles actualisent les principales caractéristiques de la société industrielle, à savoir d'abord la création d'une

[1] Michel Bassand, 2004, *La métropolisation de la Suisse*, Le Savoir Suisse, PPUR, Lausanne. Les personnes intéressées trouveront dans une publication de l'Office fédéral du développement territorial (Rapport 2005 sur le développement territorial) des informations utiles. Ce cahier luxueux contient en effet de nombreuses cartes et statistiques utiles sur notre sujet. Nous le recommandons bien que nous ne soyons pas d'accord avec sa « théorie ».

économie industrielle accompagnée de la lutte des classes. Cette dernière implique d'une part, la bourgeoisie, propriétaire des moyens de production industrielle, qui s'oppose vigoureusement à la classe ouvrière qui n'a pour ressource que son travail; elle est contrainte de le vendre à vil prix. En d'autres termes, la classe ouvrière est dominée, exploitée par la bourgeoisie. D'où sa résistance, son opposition, son refus qui prennent la forme d'émeutes, de grèves, de manifestations de toutes sortes. Progressivement la classe ouvrière s'organise en syndicats, partis politiques, coopératives. Les villes sont la scène où ces luttes se développent et où la classe ouvrière est très souvent perdante. Pourtant progressivement elle s'organise en un front qu'on ne peut plus ignorer. En particulier dès le 20e siècle, le Parti socialiste devient un acteur politique qui est dominant dans les villes et qui progressivement est considéré comme un des acteurs du système de gouvernement helvétique de « tous les partis », cela aux niveaux communal, cantonal, fédéral.

De 1850 à 1960, la croissance économique et démographique des villes est importante; plus précisément encore, le système économique urbain est le moteur de la croissance démographique urbaine. En effet, la division du travail qui s'organise dans les villes est d'une très grande efficacité, incomparablement plus grande que celle qui se développe dans les campagnes, d'où le pouvoir d'attraction des villes qui met en branle un exode rural considérable. Ainsi les villes grandissent du point de vue de leur économie et de leur population, d'où leur grande densité démographique et économique dans un environnement construit compact, enfin s'ajoute une grande diversité socioculturelle des citadins. Ces divers aspects s'articulant et se cumulant ne cessent de rendre la ville attractive et toujours plus dynamique, on connaît peu de systèmes socio-spatiaux aussi puissants et novateurs.

L'intensité de ces croissances et leur rapidité ont une face négative, ils génèrent notamment un désordre urbanistique, qu'architectes, urbanistes, ingénieurs tentent de corriger, en vain. D'aucuns pensent que leurs interventions amplifient le désordre… En Suisse, comme les villes restent de petite taille, cette situation n'a pas de conséquences graves.
Au point de vue politique les villes sont autonomes et seuls les cantons peuvent intervenir dans leurs affaires, mais ils le font peu, justement au nom de l'autonomie communale. D'ailleurs ils ne sont pas suffisamment puissants pour infléchir la force de la croissance socio-économique urbaine. En fait le fédéralisme permet ce système désordonné; le pouvoir politique l'accompagne mais ne le rectifie pas.

Bien sûr ces processus prennent des formes différentes, selon qu'ils se déroulent à Zurich, Genève, Bâle, Neuchâtel ou encore à Delémont.

C'est dans ce processus complexe et confus que progressivement se développe un mouvement nouveau : la métropolisation. Elle a deux faces, comme le dieu Janus, l'une positive, l'autre négative, mais elle a un contexte nouveau : la société informationnelle.

La métropolisation de la Suisse et la société informationnelle[2]

Nous en rendons compte en six aspects qui nous paraissent particulièrement significatifs.

1. Etalement et fragmentation métropolitains

Les croissances économiques et démographiques des villes se poursuivant, ces dernières étant saturées, elles ne peuvent plus accueillir les flux démographiques qui convergent sur elles, d'où elles les redistribuent dans les communes voisines. Ce changement est possible grâce à toute une série d'innovations en transport et en télécommunication. Ces communes voisines des villes, appauvries par l'exode rural, accueillent facilement ces mouvements qui sont au nombre de trois : la suburbanisation, la périurbanisation et la rurbanisation.

Ils se combinent inextricablement à deux autres transformations du territoire: la spécialisation fonctionnelle du sol et la ségrégation sociale. *La spécialisation fonctionnelle* consiste à répartir spatialement les activités économiques selon une logique du même type. Par exemple se mettent d'abord ensemble les entreprises industrielles et ailleurs se concentre le logement, puis se créent des rues commerciales, des quartiers de gare, des quartiers administratifs, d'hôpital, de prison, etc. *La ségrégation sociale* désigne le processus qui sépare dans l'espace les différents citadins selon leur catégorie socioprofessionnelle, leur âge, leur nationalité, etc.

Revenons aux trois mouvements susmentionnés.

Le premier mouvement appelé suburbanisation implique que les citadins appartenant aux catégories populaires, en raison de l'augmentation des loyers et de la pénurie de logements bon

[2] Nous décrivons précisément dans notre livre *La métropolisation de la Suisse* (op.cit) les concepts de sociétés industrielle et informationnelle.

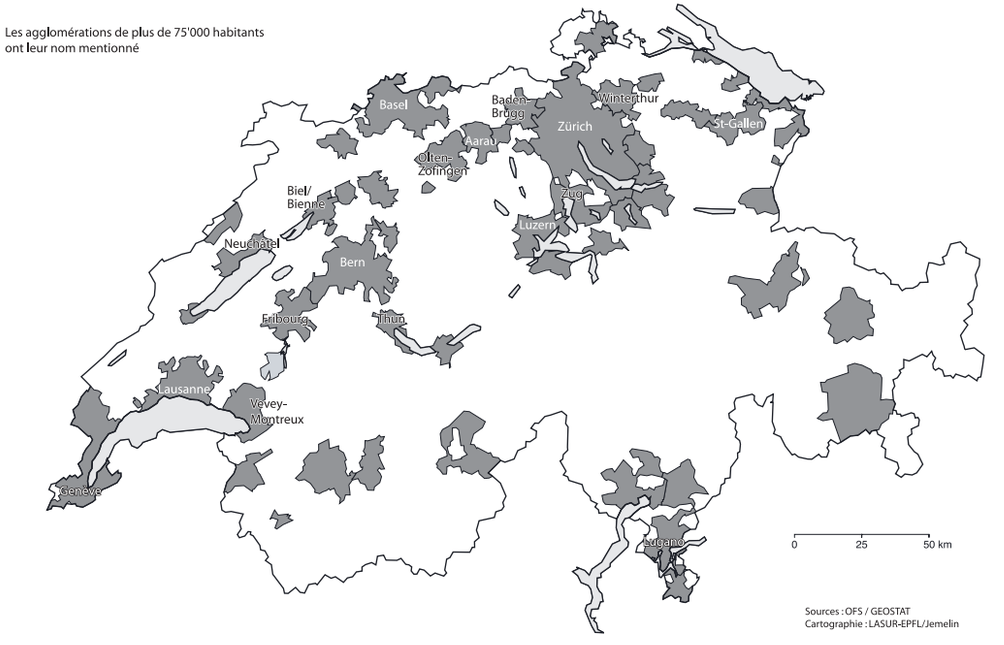
marché en centre-ville, ne pouvaient plus s'y loger. En outre, cette pénurie de logements et cette augmentation des loyers génèrent des revendications salariales qui remettent en cause la croissance économique des sociétés d'alors. La solution fut de construire massivement du logement bon marché hors des villes. Les communes rurales à côté des villes apparurent comme l'espace idoine : faible coût du sol, proximité relative du centre-ville, vastes parcelles de sol disponibles qui rendaient possible l'utilisation de modes de construction industriels, ce qui abaissait le coût du logement. Les communes suburbaines avec leurs grands ensembles d'habitation étaient nées. Une masse de catégories socioprofessionnelles (CSP) populaires alla s'y établir.

Evidemment les catégories dirigeantes n'étaient pas intéressées par ces opérations immobilières, et pourtant beaucoup de ces CSP ne se plaisaient plus en centre-ville… Qu'à cela ne tienne, *se mit en branle la périurbanisation.* Il s'agissait de construire, aux confins des centres-villes et des grands ensembles, des lotissements de maisons individuelles dans la verdure, au calme, au soleil, avec de la vue. Pour ces habitants périurbains plutôt riches, facilement équipés d'automobiles et de télécommunication, l'éloignement du centre-ville et de ses divers équipements, de ses postes de travail, ne posait pas de problèmes, d'autant plus que la voiture était quasiment un plaisir.

Un troisième mouvement s'est mis plus récemment en marche : la rurbanisation. D'abord, les communes rurales ont perdu par l'exode rural de nombreux habitants, ce qui fait qu'elles sont à la recherche d'atouts pour un développement. Ces communes dépeuplées sont confrontées à de nouveaux enjeux. En effet nombreuses sont celles qui se transforment en sites touristiques, en communes de résidences secondaires. D'autres s'industrialisent grâce à l'implantation d'entreprises et d'équipements qui ne trouvent plus de place dans les communes urbaines précédentes parce qu'ils sont gênants de différentes manières (bruits, odeurs, risques, etc.). Ces équipements sont par exemple des dépôts d'ordures, de déchets industriels, des autoroutes, des trains à grande vitesse, des aéroports, des gares, des usines d'incinération et d'épuration, etc. Ces équipements s'implantent donc dans ces communes rurbaines qui sont aux confins des communes suburbaines et périurbaines. Est-ce que ces communes font partie des agglomérations urbaines et des métropoles? Certains pensent que non, nous ne sommes pas de cet avis, ce type de commune fait intégralement partie des agglomérations urbaines et des métropoles.

Il est indispensable de mentionner que ces trois mouvements se font par rapport à un nouveau développement des centres-villes. Ce type d'espace correspond souvent à une ancienne commune qui a été successivement ville médiévale, classique et enfin industrielle. On en retrouve d'ailleurs des traces parfois importantes. Y sont empilées des populations et des activités diverses, dans un cadre bâti compact. Cet héritage étant plus ou moins considéré comme du patrimoine, les interventions architecturales modernisatrices y sont donc très complexes et rarement possibles. Ce centre-ville est subdivisé en divers quartiers : un centre historique médiéval et classique aux monuments et tissus urbains rigides, des quartiers des XIX^{e}-XIX^{e} siècles mélangeant activités économiques et habitations,

Carte 1 : les agglomérations urbaines en 2000
(définition OFS, hors zones transfrontalières)

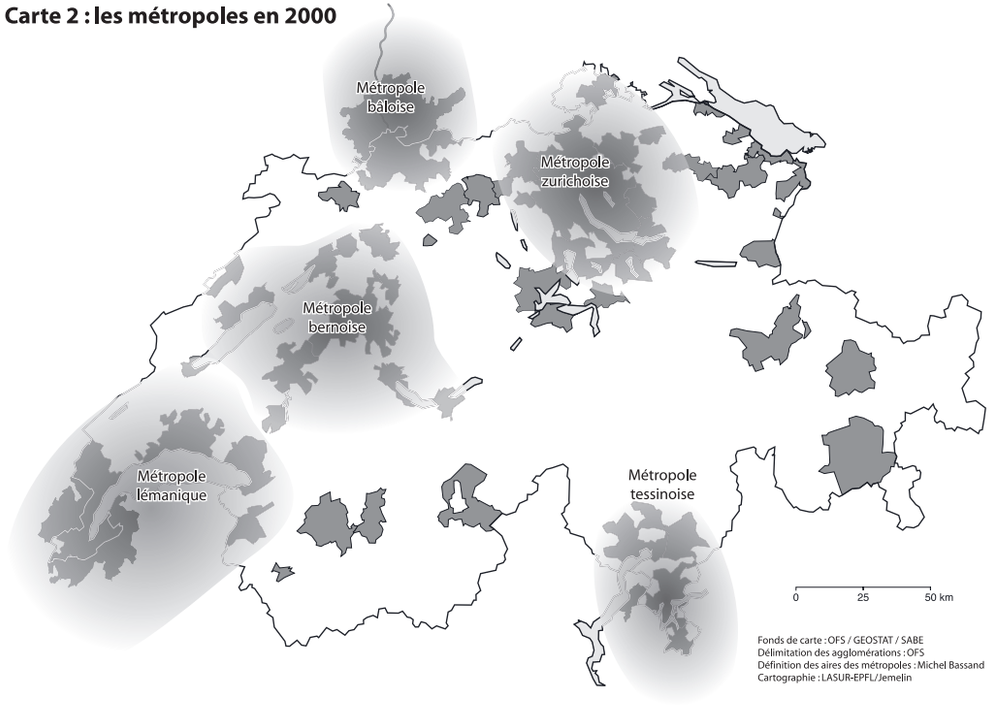


des quartiers populaires qui sont souvent des taudis, des quartiers de CSP dirigeantes très chic, le tout est truffé de rues commerciales, de zones administratives publiques et privées, de quartiers de gare, d'hôpital, etc. Depuis un certain temps, ce centre-ville se dépeuple et se vide de ses activités au profit des communes suburbaines et périurbaines.

Ainsi la Suisse n'est plus un réseau de villes, mais bien d'une part, un réseau d'agglomérations urbaines (faites chacune

d'un centre-ville et de communes suburbaines, périurbaines et rurbaines) et d'autre part, parmi elles, de métropoles qui se fragmentent de la même manière. Le recensement de 2000 est clair, il dénombre 50 agglomérations urbaines et parmi elles 5 métropoles, ou aires métropolitaines (Cartes 1 et 2), ensemble elles regroupent 75% de la population suisse, il n'y a quasiment plus de villes, il n'en subsiste que 5. Ces 50 agglomérations n'occupent que le 25% du territoire de la Suisse.

Carte 2 : les métropoles en 2000



En résumé, la Suisse du point de vue socioéconomique est faite de cinq métropoles (Zurich, Genève et Lausanne, Bâle, Berne, Tessin du Sud) ou aires métropolitaines et de 45 agglomérations urbaines, toutes – surtout les plus grandes - sont subdivisées de manière originale en un centre-ville, en communes suburbaines et périurbaines et entourées de communes rurbaines. Souvent les métropoles englobent encore des agglomérations urbaines de moindre taille, mais très proches. Ces cinq métropoles forment des collectivités urbaines spécifiques qui avoisinent ou dépassent le million d'habitants. L'organisation du territoire suisse devrait se faire selon ces cinq entités, cela reste à faire et doit résulter d'une négociation politique sous la houlette de la Confédération.

La métropolisation a donc fait naître une nouvelle organisation sociale, économique et spatiale; il faut maintenant doter cette réalité nouvelle d'institutions politiques spécifiques qui s'inspirent du fédéralisme et de la démocratie helvétiques. C'est une tâche considérable avec un enjeu tout aussi crucial : il s'agit de combiner à une réalité socioéconomique nouvelle des institutions politiques elles aussi nouvelles. Or les acteurs politiques et de nombreux citoyens sont très attachés aux institutions politiques traditionnelles. Le changement politique sera très difficile.

2. La mobilité

Ces cinq métropoles et les agglomérations urbaines sont donc faites de communes centre-ville, suburbaines, périurbaines et rurbaines. Elles forment chacune une collectivité urbaine spécifique et cohérente socioéconomiquement parlant, mais étalée. Pour qu'elles puissent fonctionner, les citadins de ces espaces métropolitains doivent être interdépendants, c'est-à-dire qu'ils doivent être aisément mobiles et qu'ils puissent télécommuniquer. C'est un des enjeux majeurs de ce système nouveau de collectivités urbaines.

D'entrée précisons d'une part, que mobilité et télécommunication vont de pair, la mobilité fluide nécessite des télécommunications aisées et que d'autre part, l'une ne peut pas remplacer l'autre, il est en effet démontré scientifiquement que les télécommunications ne pourront pas réduire les problèmes de mobilité, bien au contraire elles amplifient la mobilité. Dans les années 1960, les acteurs urbains quasiment à l'unanimité optent pour l'automobile : on diminue la part des transports publics comme les trams, on agrandit les rues en réduisant au maximum les trottoirs, les autoroutes pénètrent les tissus urbains, etc. Quand les automobiles n'étaient pas trop nombreuses, cela n'allait pas trop mal. Mais au fur et à mesure qu'elles deviennent plus nombreuses, parce que la périurbanisation se développe très significativement, et qu'on ne peut pas changer le cadre urbain du centre-ville en raison de sa grande taille et des coûts induits, on prit conscience de l'impasse qu'on avait créée de toutes pièces : les très nombreuses automobiles encombrent, au point de ralentir la mobilité dans les collectivités urbaines, et occasionnent une perte de temps considérable. En outre elles polluent, elles enlaidissent, elles provoquent des accidents, etc. C'est un gaspillage indéfendable. Comment faire marche arrière ? Comment stimuler les citadins à faire un report modal, c'est-à-dire à les encourager à abandonner en partie leur automobile ?

Pour le moment les automobilistes considèrent leur voiture comme une vache sacrée, au nom des valeurs d'individualisme et de liberté qu'elle implique. Inversement les transports publics, pensent-ils, sont lents, pas assez fréquents, peu confortables et agréables, coûteux. Pas question d'abandonner la voiture pour ces transports publics. Que peuvent faire les autorités politiques pour façonner une autre image de ces transports ? Il y a bien des solutions, mais elles coûtent très cher et prennent beaucoup de temps. Pour le moment il n'y a pas d'alternative, il faut s'engager hardiment dans la construction de transports publics compétitifs et faire une ferme pression sur les citadins pour qu'ils les adoptent. Les analyses scientifiques mettent en relief à quel point cela sera difficile et nécessitera beaucoup d'ingéniosité et de patience pour réaliser un report modal significatif. Si la montée, en force du coût de l'essence, se poursuit ou se maintient, le report modal se fera peut-être «naturellement»!!! Pour le moment, la croissance massive du nombre d'automobiles engendre des comportements qui détruisent la qualité de vie métropolitaine et remettent en cause la justice sociale, car les automobilistes, les plus irréductibles et les plus résistants aux appels de report modal, appartiennent surtout aux catégories socioprofessionnelles au sommet de la hiérarchie sociale.

3. La mondialisation

La métropolisation se fait dans le contexte des sociétés de l'information et ces dernières se construisent avec le processus de mondialisation, d'aucuns disent globalisation, pour nous ces deux termes sont synonymes.

La métropolisation est une des conditions sine qua non de la mondialisation, cette dernière se développe en effet grâce à un réseau sophistiqué mondial de métropoles. C'est pourquoi les métropoles sont marquées par les crises inhérentes à la mondialisation.

Entre autres elles se font en raison de la généralisation du marché, qui est une institution efficace. Le système économique métropolitain adopte le marché comme étant le moyen soi-disant le plus efficace pour faire fonctionner une réalité sociale aussi complexe. S'ensuivent des conséquences inattendues. Relevons-en quelques-unes.

Les métropoles sont des gouffres écologiques par les pollutions de l'air, de l'eau, du sol dont la gestion devient la quadrature du cercle. A cela s'ajoutent d'une part, la gestion des ordures et des déchets industriels et d'autre part, le réchauffement climatique : ces problèmes environnementaux sont de véritables casse-tête chinois qui remettent en cause la qualité de la vie métropolitaine. Or l'économie de marché ne se préoccupe que peu de ces questions environnementales, elles empirent donc.

Les inégalités sociales déferlent au plan mondial en raison de cette économie de marché et se répercutent aussi dans les métropoles sous la forme notamment de la ségrégation sociale. Si un seuil est franchi, les divers aspects des inégalités sociales sont une des causes de la violence urbaine; les essais de répressions policières souvent perçues comme injustes, provoquent à leur tour de nouvelles violences, et ainsi de suite, les métropoles sont entrées dans un cercle vicieux fou d'incivilités et de violences.

De notre point de vue les crises écologiques, les incivilités et les violences sont les obstacles les plus lourds rendant impossible une réelle qualité de vie métropolitaine, il y a bien sûr d'autres aspects à ce maldéveloppement.

L'association entre métropolisation et mondialisation poussent d'aucuns à conclure que cette combinaison sonne le glas de tout ce qui est local dans les métropoles. Il n'en est rien, la dimension locale reste vigoureuse et fait l'objet de revendications farouches. Partant certains lancent l'idée pertinente que les métropoles sont «glocales», à savoir qu'elles doivent se préoccuper aussi bien de leur nouvel horizon global que de leurs dynamismes locaux, c'est-à-dire des questions relatives aux voisinages, aux quartiers, aux communes; leurs citadins restent d'ailleurs très attachés à ces micro collectivités.

4. La déficience démocratique

Les métropoles sont bel et bien réelles socioéconomiquement parlant, par contre elles n'existent pas, du moins en Suisse, au point de vue démocratique. Certains pensent que par une «bonne gouvernance» il est possible de remédier à cette déficience démocratique. Qu'entend-on par «bonne gouvernance» ?

Le débat en sciences sociales fait rage autour de ces termes. De notre point de vue la bonne gouvernance consiste en ce que certains acteurs métropolitains, généralement les acteurs politiques, les acteurs économiques et les professionnels de l'espace se cooptent en fonction de leurs ressources financières, de leurs compétences en matière de gestion

territoriale pour résoudre des problèmes comme par exemple les embrouilles de la mobilité spatiale, de la gestion écologique, du développement économique métropolitain, de l'urbanisme, de certaines questions culturelles ou sociales, des problèmes de la drogue, etc. Ces acteurs cooptés, souvent dans la confidence, ont pour mission de résoudre le problème; lorsqu'une solution est trouvée, elle est rendue publique et peut-être les citoyens peuvent-ils être conviés en votation à dire oui ou non. Souvent aussi, on se passe de leur avis prétextant qu'ils disent toujours non… En fait cette bonne gouvernance est une forme de technocratie, c'est-à-dire un déni de démocratie… C'est un des maux de la métropolisation. Il est impératif de réinventer des institutions démocratiques pour les agglomérations urbaines et les métropoles.

5. Le vieillissement de la population

Ce n'est pas un problème spécifique de la métropolisation, mais les agglomérations urbaines et les métropoles, surtout du monde occidental, subissent le maldéveloppement relatif au vieillissement, c'est donc une autre forme de malfonctionnement des métropoles qu'on ne peut pas ignorer. Nous n'en dirons pas plus sur ce thème.

6. Les acteurs métropolitains

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la métropolisation implique, inextricablement mélangés, des fonctionnements et des malfonctionnements et que les deux résultent d'acteurs précis. Comment définissons-nous ce concept d'acteur ? En simplifiant, nous reconnaissons deux catégories d'acteurs. D'abord des acteurs individuels, et ensuite plus difficilement saisissables des acteurs collectifs, les deux jouent un rôle important.

Pour ce qui est des acteurs individuels, on en repère quatre types, il s'agit des acteurs économiques (chefs d'entreprises de toutes sortes, propriétaires fonciers, l'un et l'autre organisés en diverses associations), des acteurs politiques (différents types d'élus, hauts fonctionnaires, leaders de partis politiques), des professionnels de l'espace (architectes, urbanistes, aménagistes, ingénieurs qui les uns et les autres s'inspirent des travaux de chercheurs scientifiques), des habitants-usagers-citoyens qui se différencient selon leurs positions dans des hiérarchies de catégories socioprofessionnelles, d'âges, de genres, de nationalités et qui sont organisés en associations, partis politiques, mouvements sociaux.

Incontestablement ce sont les acteurs économiques qui dominent le jeu tout en faisant des alliances entre eux, alliances qui varient selon les conjonctures. C'est dire que les acteurs économiques fixent les objectifs du développement urbain et social des agglomérations urbaines et des métropoles, notamment par des politiques publiques et ensuite les mettent en œuvre.

Comment définissons-nous les acteurs collectifs? Nous le faisons en termes de mouvement social. Ce concept correspond à une fraction importante de la population d'une société et se définit en désignant son adversaire, en se construisant une identité, en élaborant un ou des projets de société impliquant des valeurs qui lui sont propres. Les sociétés informationnelles, donc la Suisse, sont subdivisées au moins en trois mouvements sociaux :

- les rationalisateurs qui englobent principalement les dirigeants des grandes entreprises et leurs partis politiques. Ils valorisent l'efficacité et la rentabilité, ils préconisent une économie de marché aussi pure que possible, ils sont favorables à la mondialisation et la métropolisation;
- les contestataires ont évidemment pour adversaires les premiers. Les contestataires sont favorables au développement durable, à l'équité, à la solidarité, à la paix, à la démocratie et à la participation. Ils rassemblent les groupes de pacifistes, de tiers-mondistes, d'écologistes, les groupes politiques de gauche et parfois du centre;
- les réactionnaires sont opposés aux deux premiers. En Suisse et en Europe, ils sont souvent racistes, xénophobes, nationalistes, populistes et accrochés aux institutions politiques désuètes de la société industrielle.

Ces trois mouvements font système, mais ce système est très conflictuel, et se manifeste fréquemment plus ou moins bruyamment dans de nombreuses circonstances. Pourtant c'est le mouvement des rationalisateurs qui domine le système des mouvements sociaux et qui fait la métropolisation de la Suisse et du monde.

Quelles sont les relations entre ces deux typologies d'acteurs? Intuitivement et spontanément on sent qu'il existe des corrélations, mais rapidement on se rend compte qu'elles sont complexes, d'où nous préférons répondre plus tard à cette question, car c'est encore une recherche à faire, patience donc…

L'altermétropolisation

Répétons une de nos idées : la métropolisation a deux faces au moins, comme le dieu Janus, l'une est positive, l'autre négative. Avec la face positive, la métropolisation apparaît comme un processus qui maximise la rentabilité de l'économie en optimisant la taille des collectivités urbaines et en cherchant en elles et entre elles la division du travail la plus pertinente. Elle ouvre la société au monde et permet une modernisation faite d'individualisation et de liberté. Elle a une population cosmopolite, donc potentiellement créatrice. Tout le système est en permanence à la recherche de la plus grande efficacité et de solutions novatrices.

La face négative met en relief l'amplification des inégalités sociales qui s'articulent avec d'autres processus qui ensemble dégénèrent en incivilités et violences de toutes sortes. Avec une crise écologique sans pareil, la qualité de la vie se dégrade de manière irréversible. La gouvernance n'est en fait qu'une forme déguisée de technocratie, la démocratie bat de l'aile.

Nous dénommons la face positive par le terme de fonctionnement et la face négative par celui de malfonctionnement.

Quelle est la face qui correspond le mieux à la réalité ? En fait les deux coexistent, l'enjeu consiste à mettre en œuvre des politiques qui corrigent les aspects négatifs, le malfonctionnement, sans anéantir ceux qui sont positifs, le fonctionnement. C'est ce que nous appelons l'altermétropolisation. Contrairement aux utopies qui concernent le très long terme, l'altermétropolisation peut démarrer à court terme.

Donnons trois directions.

Il faut lutter contre les inégalités sociales. C'est clair que ce n'est pas à court terme qu'on réduira ces inégalités, de plus nous sommes lucide, on ne les supprimera jamais. Elles sont quasiment indissociables de la vie en société, mais on peut les atténuer pour leur enlever leur caractère scandaleux et destructeur. Il faut d'abord s'attaquer aux diverses formes d'exclusion : chômage, travail à temps partiel imposé, travail mal payé générant des travailleurs pauvres, etc. A ces efforts, il faut en outre

- toujours améliorer les niveaux d'instruction générale et professionnelle en mettant en œuvre une instruction publique permanente et pas seulement pendant la jeunesse,
- il faut exiger des formes de rémunération équitables,
- il faut développer l'action culturelle, etc.

Avec ces mesures, il faut prendre des dispositions évitant la ségrégation sociale qui est en fait l'inscription au sol des inégalités sociales, on peut le faire par les politiques du logement idoines et un urbanisme participatif. Il faut également se prémunir contre les formes d'incivilité et de violence par des mesures policières. En fait lutter contre les inégalités sociales concerne presque tous les domaines d'activités humaines, ce qui ne doit pas occulter les causes socioéconomiques qui sont incontestablement premières.

L'altermétropolisation c'est aussi le développement durable. Il s'agit de satisfaire les besoins d'une population sans compromettre la satisfaction des besoins des générations qui suivront. Cette définition concerne pour ainsi dire tous les aspects de la crise écologique (pollutions de l'air, de l'eau, du sol, réchauffement climatique par l'effet de serre, etc.) qui se manifestent dans les métropoles quand ce ne sont pas elles qui les déterminent. La question du développement durable est bien connue, nous n'allongerons donc pas ici, si ce n'est pour insister sur un aspect souvent oublié. En effet pour d'aucuns, comme nous venons de le dire, qui dit développement durable, dit lutte pour supprimer les crises environnementales, ce qui est évidemment juste. Mais c'est oublier que pour les fondateurs du développement durable, c'est aussi mettre en branle d'une part, des formes de développement social, équitable et solidaire, et d'autre part, des mesures de développement économiques pertinentes.

Enfin l'altermétropolisation c'est encore réinventer la démocratie pour les nouvelles collectivités urbaines. Il n'est pas question de faire ici un cours d'instruction civique sur la démocratie. Chacun sait qu'elle implique des formes de participation directe non seulement en architecture, en urbanisme, en aménagement du territoire, mais encore dans tous les domaines de l'action humaine. Impossible, trop lourd et trop compliqué diront certains!

Aux politiciens et politologues de trouver des modalités souples, progressives, intelligentes, nuancées, etc. Mais en aucun cas l'altermétropolisation ne peut se faire sans une généreuse démocratie, tant pour des raisons d'équité que d'efficacité. Insistons sur l'idée que cette action ne doit pas concerner que la dynamique interne des agglomérations et des métropoles, mais encore ce qui concerne leurs rapports à l'intérieur d'une société.

Nous résumons donc l'altermétropolisation en trois points, mais nous constatons après réflexion qu'ils concernent à eux trois toute la société qui englobe et fait les agglomérations et les métropoles.
En fait, en Suisse et dans le monde, de nombreuses métropoles lancent des expériences d'altermétropolisation selon ces trois directions, c'est encourageant, il faut poursuivre et amplifier l'effort.

Conclusion

La métropolisation réorganise les sociétés contemporaines en fonction d'un réseau d'agglomérations urbaines et de métropoles. C'en est fini des villes et de l'urbanisation. La métropolisation se fait dans un contexte de globalisation. La planète terre fonctionne grâce à un réseau de plus de quatre

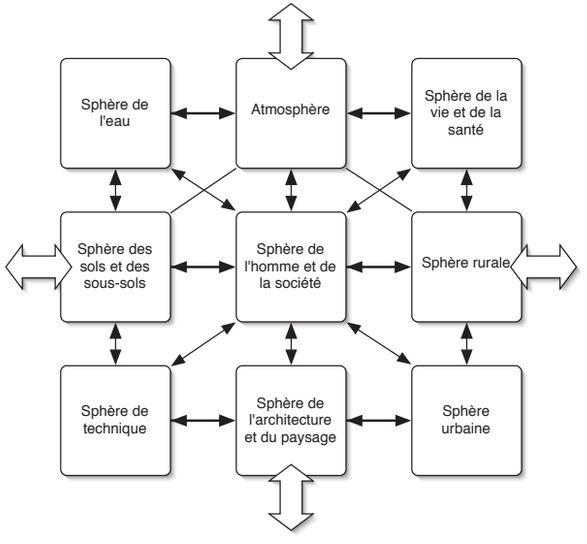


Figure 1

cents métropoles qui met en relation les deux cents sociétés qui quadrillent le globe. Certes, mais ce système mondial fonctionne grâce aux métropoles. Cette vision est biaisée car tout indique qu'il faudrait autant parler de malfonctionnement : inégalités sociales, crises écologiques, déficit démocratique, guerres civiles et autres, etc. qui frappent toutes les métropoles et parfois plus particulièrement violemment certaines d'entre elles, et notamment celles du Sud, mais pas exclusivement. Cela dit la métropolisation existe partout de manière incontournable. Elle est tellement inscrite intimement dans la réalité que ce n'est qu'à très long terme qu'on pourra la corriger. Sous certains angles la Suisse n'échappe pas à ces processus, même si souvent ils sont dans notre pays beaucoup moins douloureux qu'ailleurs. Nous sommes donc bien placé pour démontrer qu'il n'y a pas de fatalité : les Hommes peuvent agir contre ces malfonctionnements. C'est l'altermétropolisation. Il nous reste, nous autres Suisses, à accentuer notre effort et à aider les sociétés du Sud dans leur démarche, même si notre aide est modeste.

Nous aimerions terminer cet article en suggérant une recommandation à l'intention des scientifiques : il est absolument indispensable qu'ils s'organisent interdisciplinairement pour faire de la recherche urbaine (Figure 1). Sciences humaines et sociales, sciences exactes, architectures et urbanismes, sciences de l'ingénieur doivent s'allier pour produire des connaissances sur les collectivités urbaines et leur dynamique, il n'est plus possible que chacun reste replié dans son institut et tente des essais isolés de synthèse. Les universités et les fondations de recherche scientifique ainsi que divers offices publics doivent absolument encourager cette interdisciplinarité et en faire une condition sine qua non de toute aide financière. Plus encore cet effort doit se faire avec les praticiens des collectivités urbaines et avec les habitants-usagers-citoyens. Enfin les scientifiques et les praticiens ne doivent pas oublier que les collectivités urbaines ont un futur et que ce dernier doit absolument être pris en considération pour agir maintenant, cela ne simplifie pas la recherche urbaine interdisciplinaire, mais cette exigence est incontournable.

Septembre 2005.

Jean-Claude Bünzli
École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides
BCH 1402, 1015 Lausanne
jean-claude.bunzli@epfl.ch

Les lanthanides : lumière, chimie et magnétisme à notre service

1. Découverte des éléments et premières applications

Les éléments

En 1787, Carl Axel Arrhenius, un lieutenant d'artillerie de l'armée suédoise trouve un curieux caillou noir dans une mine de feldspath située près d'Ytterby sur l'île de Vaxholm au large de Stockholm (Figure 1). Il y est en garnison car l'île est fortifiée et défend l'accès du port de Stockholm.[1] Arrhenius est un minéralogiste amateur éclairé, il sera d'ailleurs élu membre de l'Académie Royale Suédoise des Sciences en 1817, et le caillou l'intrigue en raison de sa forte densité et de son intense couleur noire. Il soupçonne qu'il a affaire à un minéral inconnu et l'appelle «la pierre lourde (tung sten en suédois) d'Ytterby».

Figure 1.
La plaque commémorative historique à l'ancienne carrière d'Ytterby (photographiée par Malcom Brown, reproduite avec l'assentiment de l'auteur).

Une première analyse est faite par B. R. Geijer à Stockholm en 1788, qui lui attribue une densité de 4,2 et suggère que le minerai contient soit du baryum, soit du tungstène, deux éléments récemment découverts. L'analyse chimique du minéral prit quelque temps en raison de la vacance des postes de professeurs de chimie à Stockholm. C'est la raison pour laquelle Arrhenius finalement confie un échantillon du minerai à Johan Gadolin (1760-1852, Figure 2), nommé professeur extraordinaire de chimie à l'Université d'Åbo en 1785 (aujourd'hui Turku, ville de Finlande), mais qui s'était absenté durant deux ans entre 1786 et 1788 pour effectuer des stages dans diverses universités européennes. Ce dernier analyse le minéral en 1792 et publie ses résultats deux ans plus tard, dans les Comptes-rendus de l'Académie Suédoise des Sciences[2] (une traduction allemande paraîtra en 1796)[3]. Il trouve que le minéral, que l'on nomme maintenant ytterbite, contient un nouvel élément, l'yttrium.

Figure 2. Johan Gadolin

La découverte de ce premier élément parmi les 17 qui constituent les terres rares est à l'origine d'une série d'investigations effectuées par les meilleurs scientifiques d'Europe, autrichiens, français, suédois et suisses, qui conduisirent à la découverte de 15 autres éléments entre 1804 et 1907. Le dernier élément, radioactif et artificiel, fut synthétisé par une équipe américaine au Laboratoire National d'Oak Ridge en 1947 (Tableau 1). Plusieurs de ces éléments portent un nom dérivé d'Ytterby : yttrium, terbium, ytterbium, erbium, alors que le scandium, le thulium et l'holmium sont nommés en l'honneur de la Scandinavie (Thulé signifie «pays du Nord») et de Stockholm (Holmia en latin). D'autres noms révèlent les difficultés rencontrées pour identifier certains membres de la série et tirent leur origine de noms grecs: lanthane pour «caché», dysprosium pour «difficile d'accès», ou encore le néodyme et le dysprosium qui furent longtemps inséparables sous le nom de didyme («jumeau»). Johan Gadolin n'a pas été oublié et a donné son nom au gadolinium, alors que l'Europe et Paris sont également honorés par l'europium et le lutécium. Notons aussi que deux éléments ont été découverts à Genève, l'ytterbium et le gadolinium, alors qu'un troisième, l'holmium, était co-découvert dans la cité de Calvin. Ce sont les trois seuls éléments chimiques découverts en Suisse. La concurrence entre les groupes de recherche était fort vive à l'époque, ce qui se traduisit par la mise en évidence de neuf nouveaux éléments entre 1878 et 1886 par six équipes de chercheurs différentes.

Les lanthanides

Jean-Claude Bünzli

Dans la nomenclature chimique officielle, prônée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, le terme lanthanides devrait être utilisé pour la série des quatorze éléments allant du cérium au lutécium, alors que lanthanoïdes est réservé à la série complète, du lanthane au lutécium ; si l'on adjoint les deux éléments scandium et yttrium, l'ensemble prend le nom de terres rares. Ces éléments sont tous métalliques, avec une apparence un peu semblable au sodium métallique, et la dénomination terres rares est donc trompeuse, d'autant plus que ces éléments ne sont pas extrêmement rares dans la croûte terrestre. De fait, «terre» était utilisé aux XVIII^e^ et XIX^e^ siècles pour désigner l'oxyde d'un élément (ou sa forme minérale), spécialement pour les éléments qu'il est difficile d'obtenir purs, ce qui est le cas des terres rares qui réagissent très rapidement avec l'air et l'humidité pour former oxydes et hydroxydes. Actuellement, le terme lanthanoïdes a tendance à disparaître au profit de lanthanides et ce dernier terme est souvent utilisé comme synonyme de terres rares…

Tableau 1. Historique de la découverte des dix-sept éléments des terres rares.

Symbole Numéro atomique	Nom	Année	Auteur(s) de la découverte et explications
Y, 39	yttrium	1794	J. Gadolin, Åbo (Turku), Suède (Finlande). D'après Ytterby
Ce, 58	cérium	1803	J. J. Berzelius et W. Hisinger, Vestmanland, Suède. D'après l'astéroïde Ceres, découvert en 1801.
La, 57	lanthane	1839	C. G. Mosander, Stockholm, Suède. D'après *lanthanein*, «caché» en grec.
Er, 68	erbium	1842	C. G. Mosander, Stockholm, Suède. D'après Ytterby.
Tb, 65	terbium	1843	C. G. Mosander, Stockholm, Suède. D'après Ytterby.
Sc, 21	scandium	1878	L. F. Nilson, Uppsala, Suède. D'après *Scandia*, mot latin pour Scandinavie.
Yb, 70	ytterbium	1878	J. C. Galissard de Marignac, Genève, Suisse. D'après Ytterby.
Tm, 69	thulium	1879	P. T. Cleve, Uppsala, Suède. D'après *Thule*, mot latin pour «pays du nord».
Ho, 67	holmium	1879	P. T. Cleve, Uppsala, Suède et J.-L. Soret et M. Delafontaine, Genève, Suisse. D'après *Holmia*, mot latin pour Stockholm.
Sm, 62	samarium	1879	P. E. LeCoq de Boisbaudran, Paris, France. D'après le minerai samarskite, trouvé près de Samarkande.
Gd, 64	gadolinium	1880	J. C. Galissard de Marignac, Genève, Suisse. D'après Johan Gadolin.
Pr, 59	praséodyme	1885	C. Auer von Welsbach, Vienne, Autriche. D'après les mots grecs *prasios* (vert) et *didymos* (jumeau).
Nd, 60	néodyme	1885	C. Auer von Welsbach, Vienne, Autriche. D'après les mots grecs *neos* (nouveau) et *didymos* (jumeau).
Dy, 66	dysprosium	1886	P. E. LeCoq de Boisbaudran, Paris, France. D'après le mot grec *dysprositos*, «difficile d'accès».
Eu, 63	europium	1901	E. A. Demarçay, Paris, France. D'après Europe.
Lu, 71	lutécium	1907	G. Urbain, Paris, France. D'après *Lutetia*, mot latin pour Paris.
Pm, 61	prométhium	1947	J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, C. D. Coryell, Oak Ridge, USA. D'après *Prometheus* qui déroba le feu aux dieux pour l'apporter aux hommes.

Les lanthanides occupent une place particulière dans le tableau périodique des éléments (Figure 3) car ils correspondent au remplissage de la sous-couche électronique 4f, pouvant comporter jusqu'à quatorze électrons, et un autre synonyme pour lanthanides est éléments 4f (ou éléments de transition 4f).

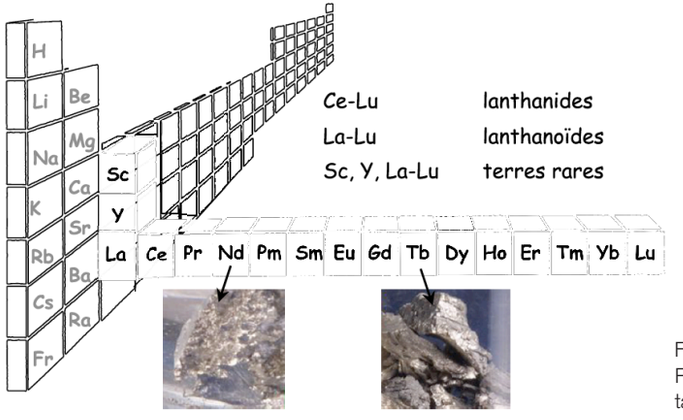


Figure 3.
Place des terres rares dans le tableau périodique des éléments.

Premières applications : et la lumière fut!

Il fallut attendre près de cent ans après la découverte du premier élément des terres rares, l'yttrium, pour qu'une application industrielle voie le jour en 1891. Cette application est d'importance. Tout d'abord, elle est proposée par un extraordinaire scientifique et entrepreneur, Carl Auer von Welsbach (1858-1929, Figure 4), un Autrichien qui a étudié la chimie à Vienne, puis à Heidelberg, avec R. W. Bunsen, le concepteur du fameux bec de gaz qui porte son nom. Ensuite, cette invention est liée à la production de lumière, un domaine dans lequel la contribution des terres rares est encore très actuelle. Parmi les réalisations scientifiques de Carl Auer von Welsbach, nous mentionnerons bien sûr la découverte des deux éléments, praséodyme et néodyme, en 1885, trois ans après avoir obtenu son doctorat à Heidelberg,

mais aussi les ampoules électriques à filament d'osmium et de tungstène (brevet en 1885), le manchon incandescent, dit manchon Auer (1891), la pierre à briquet (1903) ainsi que l'utilisation de fluorures de terres rares dans les lampes à arc de carbone pour les projections cinématographiques (1910).

Le manchon incandescent qui fit le succès de Carl Auer von Welsbach est constitué d'oxyde de thorium contenant un pour cent d'oxyde de cérium. C'est une amélioration considérable par rapport à une première invention, en 1885 aussi, basée sur de l'oxyde de zirconium contenant de l'oxyde de lanthane; ce manchon était en effet extrêmement fragile et produisait une lumière trop verte, dont le consommateur ne voulait pas. Ce n'est qu'au début du XX^{e} siècle que le nouveau manchon Auer se répand dans le monde, après l'invention de la pierre à briquet qui permet de l'allumer facilement et lui donne une supériorité momentanée sur l'éclairage électrique effectué au moyen d'ampoules à filament de carbone proposées par Thomas Edison. De fait, la production de ces manchons, dont il s'est vendu plus de cinq milliards d'exemplaires jusqu'en 1935, est relativement aisée. Il suffit de tremper un manchon de coton

Figure 4.
Portrait de Carl Auer von Welsbach et timbre et billet de banque à son effigie.

dans une solution de sels de thorium et de cérium; lorsqu'il est placé dans une flamme, les oxydes luminescents se forment et émettent une lumière blanche très vive. Carl Auer von Welsbach est également le fondateur de deux entreprises qui subsistent de nos jours : *Treibacher Chemische Werke*[a] à Treibach, Autriche, en 1898, qui produit les manchons et le *Mischmetal* (un alliage de 30% de fer et de 70 % d'un alliage de lanthane, cérium, néodyme et samarium) pour les pierres à briquet, ainsi qu' *Osram*[b] en 1906, dont le nom est une contraction des deux éléments utilisés pour le filament des ampoules électriques,

osmium et *Wolfram* - nom allemand du tungstène, et qui emploie actuellement 38'000 personnes dans le monde. Nous terminerons ce court aperçu des activités de Carl Auer von Welsbach en mentionnant qu'il fut l'un des premiers Autrichiens à utiliser la photographie en couleurs et qu'il s'intéressait aussi à l'arboriculture fruitière : il a développé une variété de pomme connue sous le nom de pomme Auer[c].

2. Principales applications des terres rares

Bien que le tonnage annuel d'oxydes de terres rares utilisés mondialement soit relativement faible, environ 40'000 tonnes, le nombre d'applications auxquelles elles contribuent est élevé, particulièrement en haute technologie. Ces applications se divisent en deux groupes, l'un utilisant des composés peu raffinés et l'autre nécessitant des produits de très haute pureté. Elles se sont développées lentement au cours du XX^{e} siècle, en raison du mystère qui entourait les propriétés (et la découverte) de ces éléments, ainsi que la complexité du traitement chimique des minerais requis pour leur séparation.

Utilisation de mélanges ou produits bruts

Parmi les applications qui font usage de mélanges ou de produits peu raffinés, nous citerons, outre le «Mischmetal» maintenant proposé par plusieurs industriels, les verres, la métallurgie, les catalyseurs et, partiellement, les céramiques. Pendant longtemps, les terres rares ont eu beaucoup d'applications dans les verres manufacturés par l'entreprise *Schott*, dès 1880. En particulier, l'adjonction de cérium permet de les rendre plus transparents en oxydant le fer divalent, qui leur confère une coloration jaune. L'oxyde de lanthane, qui n'absorbe pas la lumière, entre pour 40 % dans la fabrication des verres au borate nécessaires au façonnage de lentilles pour caméras, télescopes et microscopes. Certaines terres rares comme le praséodyme (vert), le néodyme (violet) ou l'erbium (rose) permettent de colorer des verres, grâce à la pureté de leur couleur et au fait que ces composés résistent chimiquement très bien aux conditions extrêmes prévalant dans la fabrication des verres; des applications existent notamment en bijouterie, mais aussi pour l'amélioration des écrans de télévision en réduisant leur réflectivité. Par ailleurs, l'oxyde de

a http://www.treibacher.com
b http://www.osram.com
c Un musée fondé en 1998 lui est consacré dans la petite ville de Treibach-Althofen en Autriche : http://www.borg-althofen.asn-ktn.ac.at

cérium est la composante principale des poudres de polissage pour verres optiques, en raison de sa structure très compacte, qui lui confère une grande dureté. Cet oxyde est aussi utilisé comme principe photo-actif des lunettes de protection des soudeurs et des lunettes de soleil.

La grande affinité des métaux de terres rares pour l'oxygène et le soufre résulte dans leur emploi, souvent sous la forme de petites quantités de «Mischmetal», dans des applications sidérurgiques, principalement pour éliminer oxygène et soufre des aciers et améliorer leurs propriétés mécaniques. Le pays le plus actif dans le développement d'applications sidérurgiques est la République Populaire de Chine, qui possède 50-70% des réserves mondiales de terres rares. Des améliorations considérables ont été obtenues, tant pour les métaux ferreux que non-ferreux par l'utilisation de terres rares, en particulier dans le domaine des propriétés électrochimiques et magnétiques. Par exemple, l'alliage de samarium et cobalt, de formule chimique $SmCo_5$, et son alter ego meilleur marché mais moins performant $NdFe_5$, présentent des propriétés magnétiques remarquables qui les font entrer dans la composition de la plupart des aimants utilisés de nos jours, particulièrement les aimants miniatures (aimants pour haut-parleurs de baladeurs ou pour la micro-motorisation) et pour les spectromètres et «scanners» de résonance magnétique nucléaire. Il est à noter que les hydrures métalliques des terres rares permettent le stockage d'hydrogène et entrent aussi dans la composition des batteries rechargeables.

La transformation de pétrole en essence nécessite l'utilisation de catalyseurs dits de «cracking» qui sont des zéolites (aluminosilicates hydratés trouvés dans des roches volcaniques et possédant des pores de taille bien contrôlée) dont les propriétés chimiques sont exaltées par de l'oxyde de cérium. Celui-ci, ainsi que l'oxyde de lanthane, entrent aussi dans la composition des catalyseurs de postcombustion effectuant la conversion des gaz de voitures à essence en transformant les oxydes d'azote en azote et le monoxyde de carbone très toxique (ainsi que les hydrocarbures imbrûlés) en dioxyde de carbone. De plus, l'oxyde de cérium a pu récemment être synthétisé sous la forme de nanoparticules sphériques (un nanomètre est un milliardième de mètre) qui sont la composante active des filtres équipant maintenant les véhicules à moteur Diesel et qui permettent l'élimination de plus de 99,9 % des produits cancérigènes émis par ceux-ci.[d]

Les propriétés des céramiques sont aussi considérablement améliorées par l'adjonction de terres rares, soit par stabilisation de leur structure, comme dans les fameuses tuiles de la navette spatiale américaine, soit parce que ces éléments leur confèrent des propriétés fonctionnelles particulières, comme une stabilisation de la constante diélectrique par rapport à la température par adjonction d'oxyde de néodyme, ou la production de semi-conducteurs par dopage de titanate de baryum avec différentes terres rares trivalentes. La conductivité ionique des céramiques peut aussi être considérablement augmentée par adjonction de terres rares pour obtenir des senseurs d'oxygène ou pour développer des électrolytes pour les piles à combustible.

Le laser au néodyme

Les produits nécessitant des terres rares à de très grandes puretés sont très nombreux. Certains ont été développés dès les années 1950 pour l'industrie nucléaire, comme le gadolinium, qui possède la propriété d'absorber très facilement les neutrons thermiques[e] et agit ainsi comme régulateur des réacteurs nucléaires. Les applications dans l'optique, particulièrement dans le domaine des lasers ont nécessité la mise au point de procédés efficaces de séparation et de purification des éléments de terres rares, qui ont vu le jour dans les années 1960. Le procédé le plus efficace, et pratiquement le seul utilisé de nos jours, même en Chine, est l'exclusivité de la firme française *Rhodia (ex Rhône Poulenc)* dont la division «terres rares» s'appelle maintenant *Rhodia Electronics and Catalysis* et qui est un procédé d'extraction liquide-liquide. Une des premières applications nécessitant un produit de grande pureté a été la fabrication des lasers néodyme-YAG («Yttrium Aluminum Garnet») qui consistent en une matrice d'aluminate d'yttrium dopée à un pourcent par des ions néodyme, qui prennent la place des ions yttrium. Ce laser émet une radiation cohérente pulsée dans l'infrarouge, à 1064 nm (1,064 μm), dont la puissance peut atteindre 20 mégawatts (20 milliards de watts). Il en existe aussi une version continue et d'autres matériaux-hôtes peuvent être utilisés, comme le vanadate d'yttrium ou le fluorure double de lithium et d'yttrium. La longueur d'onde de sortie peut être doublée, triplée ou quadruplée, pour fournir de la lumière verte à 532 nm (celle des pointeurs lasers verts), bleue à 355 nm ou ultra-violette à 266 nm.

---

[d] Ce produit, appelé «Eolys», est commercialisé par la firme française Rhodia Electronics and Catalysis, http://www.rhodia-ec.com/images/events_press/documentation_pdf/eolys_fr.pdf

[e] Pour les lecteurs physiciens, la section efficace d'absorption des neutrons est de 46'000 barns par atome.

Dispositifs d'éclairage

Un des usages les plus spectaculaires des terres rares dans la vie courante est leur présence dans des substances appelées phosphores qui sont des convertisseurs de lumière que l'on trouve dans les lampes fluorescentes, les écrans de télévision et autres moniteurs en couleurs. L'œil humain contient trois sortes de récepteurs sensibles au rouge, au vert et au bleu (stimulus trichromatique, Figure 5). Toutes les couleurs, et également la lumière blanche, peuvent être produites à partir d'un mélange de ces trois couleurs fondamentales, d'où la notion de diagramme trichromatique (Figure 6).

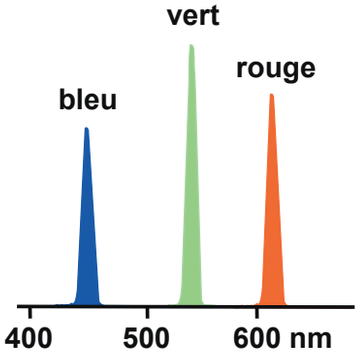


Figure 5.
Les trois couleurs fondamentales pour lesquelles l'œil humain possède des récepteurs spécifiques (stimulus trichromatique).

Pour produire de belles couleurs, il faut partir de couleurs fondamentales les plus pures possible, c'est-à-dire ayant un spectre très étroit. Dans ce domaine, les terres rares sont particulièrement appropriés, en raison de la finesse de leurs raies d'émission : rouge pour l'europium trivalent, vert

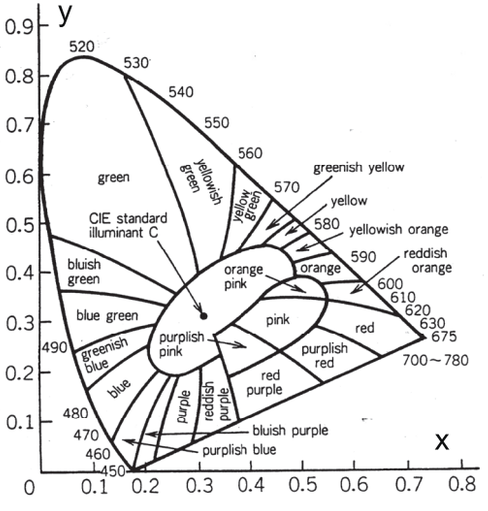


Figure 6.
Diagramme trichromatique de la Commission Internationale de l'éclairage (CIE, 1936). Le point central représente la lumière blanche et les chiffres autour du diagramme sont une indication de la longueur d'onde des couleurs décrites (voir l'annexe pour une définition des coordonnées).

pour le terbium trivalent. Le bleu pose par contre un réel problème, car si le thulium trivalent pourrait convenir, il est difficile de synthétiser des matériaux le contenant ayant un bon rendement d'émission, c'est-à-dire un rapport important entre la puissance émise et la puissance excitatrice. Plusieurs solides inorganiques ont été testés et il s'est avéré qu'un dérivé de l'europium divalent était le meilleur phosphore bleu, malgré le fait qu'il émette une raie assez large (Figure 7). Pour l'instant un mélange des trois phosphores ci-après est utilisé : $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{II}$ pour le bleu, $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{III}$ pour le vert et $Y_2O_3:Eu^{III}$ pour le rouge.

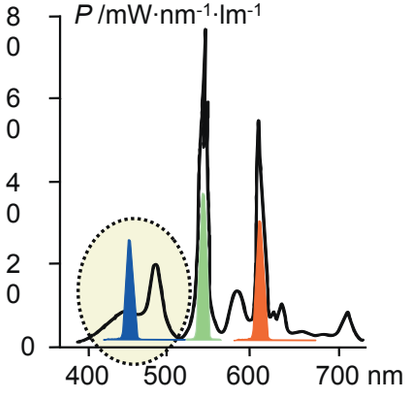


Figure 7.
Spectre d'émission d'un mélange des trois phosphores mentionnés dans le texte, comparé au stimulus trichromatique. L'ovale pointillé indique la mauvaise adéquation dans le bleu.

La technologie est délicate, mais bien au point ; elle met en œuvre des particules de tailles très petites (2-3 nm de diamètre). Il est important de réaliser que les rendements de ces phosphores sont élevés (70-90 %) et qu'ils ont permis d'améliorer considérablement le rendement énergétique de dispositifs d'éclairage qui ont passé d'environ 5-10 % pour les ampoules incandescentes classiques à 25-30 % pour les lampes fluorescentes. La prochaine génération de dispositifs d'éclairage mettra en œuvre des diodes émettrices de lumière (LED en anglais : «light emitting diodes») dont le rendement énergétique sera de l'ordre de 60-70 % et qui contiendront au moins un phosphore basé sur l'europium, le phosphore rouge. Elles sont en développement notamment dans le cadre d'un projet européen de recherche dirigé par *Philips SA.*

Quand l'europium rend service à l'euro

Une autre application grand public des substances luminescentes contenant des ions de terres rares est leur utilisation dans les billets d'euros. La banque centrale européenne est naturellement très discrète sur la composition des encres de sécurité des billets (fabriquées par l'entreprise

suisse *SICPA* localisée dans la banlieue lausannoise), mais un examen spectroscopique des billets d'euros placés sous éclairage UV (Figure 8) démontre de façon non équivoque que le pigment donnant lieu à la couleur orangée contient de l'europium trivalent (c'est très probablement un dérivé appelé beta-dicétonate).

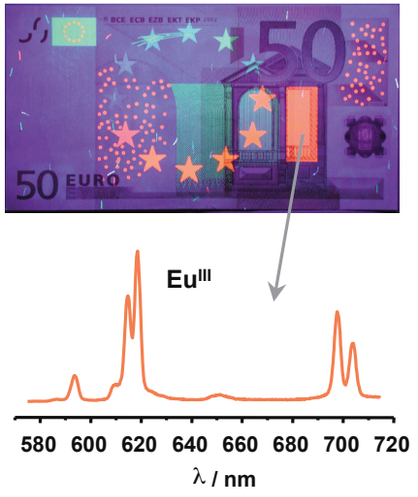


Figure 8.
En haut, billet de 50 euros sous éclairage UV (270 nm) et en bas, spectre d'émission de la tache orangé, caractéristique d'un composé d'europium trivalent (enregistré dans le laboratoire de l'auteur en 2005).

Applications biomédicales

Nous terminons ce rapide tour d'horizon en parlant des applications dans le diagnostic médical. La première application est déjà ancienne et concerne les écrans intensificateurs de rayons X. Lorsqu'un flux uniforme de rayons X traverse un patient, une image radiologique se forme, qui doit être convertie en image optique. Initialement, la détection se faisait simplement par un film photographique; comme les rayons X traversent facilement le film sans l'impressionner, il fallait utiliser des doses considérables de rayons X. Pour diminuer ces dernières, on a imaginé la détection de l'image au moyen d'écrans fluorescents contenant des pigments inorganiques dispersés dans un polymère organique. Pendant très longtemps, ces écrans contenaient du tungstate de calcium, mais dès les années 1970, de nouveaux phosphores inorganiques apparaissent qui fonctionnent grâce à la présence de terres rares. Ce sont des oxysulfures ou des oxyhalogénures dans lesquels on introduit de petites quantités de lanthanides trivalent, terbium, europium et thulium. L'amélioration des images est spectaculaire car ces composés augmentent l'absorption des rayons X et ont une grande efficacité de conversion de ceux-ci en lumière visible. La dose de rayons X que le patient subi peut ainsi être divisée par cinq. Néanmoins, la radiographie aux rayons X ne peut que difficilement fournir des images des organes mous comme le cerveau, la rate ou les artères. C'est pour pallier à ce manque que l'on s'adresse à l'imagerie par résonance magnétique nucléaire. Or cette technique utilise de très petites différences dans les propriétés des molécules d'eau qui sont à l'intérieur ou à l'extérieur des cellules, différences qu'il est très difficile de détecter. Par contre, ces différences sont considérablement amplifiées si les molécules d'eau sont mises en contact avec une substance fortement paramagnétique. Dès le milieu des années 1980, on administre au patient un agent de contraste qui est un complexe de gadolinium trivalent. Cet ion possède un moment magnétique élevé créé par sept électrons non appariés qui en interagissant avec les molécules d'eau à l'extérieur des cellules permettent de mieux les différencier de celles qui sont à l'intérieur. Le contraste des images s'en trouve considérablement augmenté (Figure 9). Cette méthode est maintenant largement répandue, car malgré un coût élevé, elle donne des renseignements indispensables au diagnostic de maladies telles que le cancer. Elle permet aussi de suivre les progrès de la guérison et certains chercheurs l'utilisent pour suivre l'évolution d'embryons d'animaux.

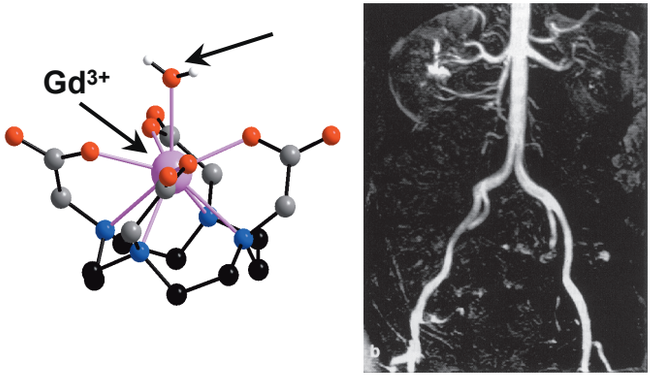


Figure 9.
A gauche, agent de contraste $[Gd(dota)]^-$ interagissant avec une molécule d'eau (flèche) et, à droite, angiographie réalisée par résonance magnétique.

Vers la fin des années 1980, la panoplie des applications médicales des lanthanides s'est élargie par l'apparition de méthodes de dosage d'hormones grâce à des marqueurs luminescents contenant du samarium, de l'europium ou du terbium. Ces méthodes ont rapidement supplanté les analyses radiochimiques car elles se sont avérées être aussi sensibles et, avantage décisif, elles ne génèrent pas de déchets radioactifs. Ces mêmes senseurs luminescents permettent aussi de marquer de grandes molécules pour une meilleure visualisation sous le microscope. Il est intéressant de noter que les premières applications dans ce domaine ont vu le jour à Turku en Finlande, la ville où travailla Johan Gadolin.

3. Constructions d'édifices moléculaires fonctionnalisés

Le laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, dirigé par l'auteur de ce compte-rendu, a pour problématique principale la compréhension de la relation entre la structure d'une molécule contenant un ion lanthanide et ses propriétés luminescentes. Un prolongement logique est la synthèse de molécules luminescentes (éventuellement magnétiques) avec, en toile de fond, une potentialité pour le diagnostic médical. Malgré une apparente spécificité, le sujet est vaste car la spectroscopie des ions lanthanides est très riche. La Figure 10, qui présente des schémas partiels des niveaux d'énergie de ces ions, ainsi que leur niveaux luminescents repérés par une flèche pointant vers le bas, en donne une idée.[4] Les énergies sont données dans une unité peu orthodoxe, mais largement répandue en spectroscopie, le cm^{-1}, qui correspond à une énergie d'environ $2x10^{-23}$ Joule. Sur la droite du diagramme, sont indiquées les longueurs d'onde correspondantes ; ainsi, les lanthanides offrent de nombreuses possibilités puisque leur luminescence apparaît soit dans l'UV, soit dans le visible (350 à 750 nm), soit dans l'infrarouge proche. Les niveaux sont caractérisés par leur label spectroscopique basé sur les trois nombres quantiques S (mouvement intrinsèque des électrons, spin), L (mouvement orbital des électrons) et J (couplage entre ces deux mouvements).

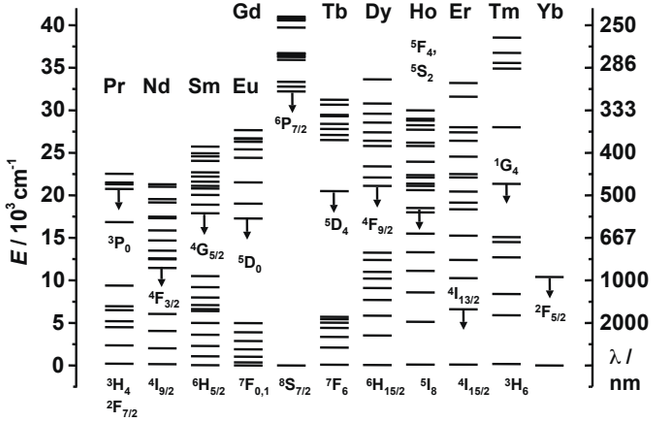


Figure 10.
Schémas énergétiques partiels des principaux ions luminescents des lanthanides.

Ces ions présentent des avantages certains par rapport à la problématique des sondes luminescentes en ce sens que leurs raies d'émission sont très étroites, donc bien définies et qu'elles dépendent peu de l'environnement de l'ion en raison d'un blindage des électrons de valence par des sous-couches électroniques pleines. Mais pour atteindre un niveau luminescent, il faut que l'ion soit excité en captant une quantité d'énergie, en générale lumineuse, telle qu'il atteigne le niveau luminescent. Dans le cas des lanthanides, ce processus est très peu performant et par conséquent, on est obligé d'effectuer une excitation indirecte (Figure 11). L'ion luminescent est inséré dans une matrice ou dans une molécule qui absorbe facilement l'énergie lumineuse et qui est capable ensuite de transmettre cette énergie à l'ion par un processus radiatif analogue au dispositif émetteur (l'environnement de l'ion) – récepteur (le lanthanide). Dans les lampes fluorescentes dont nous avons parlé plus haut, le mercure qu'elles contiennent est soumis à une décharge électrique et émet une intense raie lumineuse dans l'UV à 254 nm. C'est ensuite le rôle des matrices des phosphores d'absorber cette lumière et d'en transmettre partiellement l'énergie à l'ion lanthanide qui, à la fin du processus, émet sa couleur caractéristique. Il en va de même lorsque l'on travaille avec des molécules plutôt qu'avec des solides ioniques.

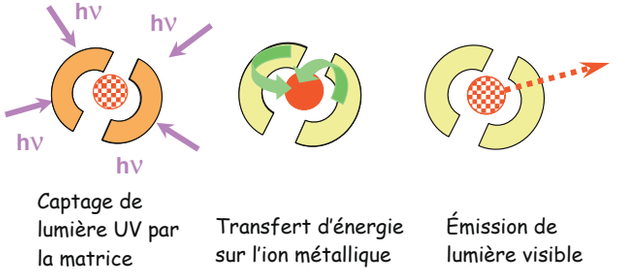


Figure 11.
Excitation indirecte (sensibilisation) de la luminescence d'un ion lanthanide.

Les contraintes sur la construction de molécules luminescentes sont très nombreuses. Tout d'abord en raison de la spécificité des ions lanthanides, dont les propriétés chimiques sont très semblables et qui présentent peu d'effets stériques, donnant lieu à des liaisons non directionnelles.[5] Ensuite, il y a lieu d'optimiser les transferts d'énergie et d'empêcher que les ions lanthanides ne se désexcitent sans émettre de lumière, la déperdition d'énergie se faisant alors sous la forme de chaleur. Finalement, si l'on pense à des applications biologiques ou médicales, il faut que l'ion lanthanide, qui est toxique pour les organismes vivants, soit fermement maintenu à l'intérieur de la molécule qui l'enserre (que l'on appelle ligand)[6,7]. C'est ainsi que plusieurs stratégies de synthèse ont été testées dans notre laboratoire durant ces deux dernières décades, qui font usage de récepteurs macrocycliques préorganisés ou prédisposés (c'est-à-dire munis de bras fonctionnalisés), de podands (voir la définition plus loin) ou de processus d'auto-assemblage.[8] Nous décrivons brièvement certains de ces travaux dans les paragraphes suivants.

Dans l'agent de contraste dont la formule est montrée sur la Figure 9, l'ion gadolinium est maintenu à l'intérieur d'une cavité qui se crée lors de la formation du composé par repliement des bras fonctionnalisés comportant des fonctions acide carboxylique. Le composé résultant, que l'on appelle complexe métallique, figure parmi les complexes les plus stables des lanthanides connus. Les bras sont fixés sur un petit cycle azoté, appelé cyclène, que l'on peut modifier facilement. C'est ainsi que nous avons greffé des chromophores sur les atomes d'azote, dont le rôle est de capter la lumière et de transmettre une partie de leur énergie à l'ion fixé au centre de la cavité (Figure 12).

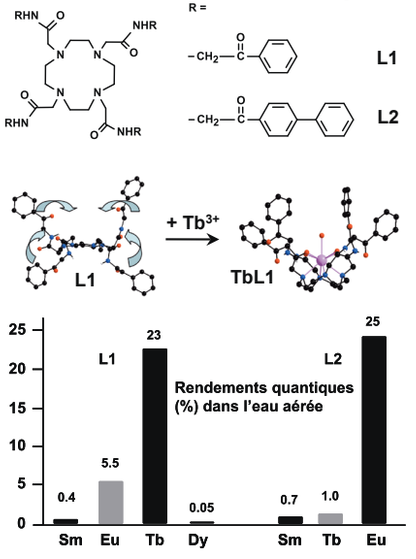


Figure 12.
En haut, formule des ligands utilisés ; au milieu, formation du complexe par repliement des bras fonctionnalisés ; en bas rendements quantiques obtenus.

Ces bras ont été choisis de manière à ce que l'un de leurs états excités, qui transfère facilement son énergie aux ions lanthanides et qui l'on nomme état triplet, ait une énergie favorable à ce transfert. Une règle d'or veut que le transfert optimal se passe lorsque la différence d'énergie entre l'état triplet du ligand et l'état excité de l'ion lanthanide est de 3000 à 5000 cm^{-1} environ. Si la différence est plus grande, le transfert devient moins efficace; si elle est plus petite, l'ion peut transférer l'énergie en retour, sur le ligand, ce qui diminue aussi l'efficacité du processus. En modulant l'énergie du triplet, on peut moduler l'effet de sensibilisation de la luminescence, privilégiant un ion par rapport à un autre. C'est ce que nous avons fait pour obtenir un ligand L1 qui sensibilise particulièrement bien la luminescence du terbium (DE = 5000 cm^{-1}), alors que le ligand L2 est programmé pour sensibiliser la luminescence de l'europium (DE = 3500 cm^{-1}). Une mesure de la sensibilisation est la détermination du rendement quantique, qui se définit comme étant le nombre de photons émis par le lanthanide divisé par le nombre de photons absorbés par le ligand; c'est donc un nombre qui peut varier entre zéro (composé non luminescent) et un; il est souvent exprimé en pourcents. L'efficacité des ligands L1 et L2 est illustrée sur la Figure 12. Pour apprécier ces données, il faut savoir que l'eau est un désactivateur extrêmement efficace de la luminescence des lanthanides et qu'il est rare de trouver des rendements quantiques supérieurs à 30 % dans ce milieu.[9]
Une suite logique à ce travail a été de remplacer un des bras fonctionnalisés par un bras permettant le couplage avec du matériel biologique. Les analyses d'hormones se font en utilisant une technique particulière qui évite de nombreuses manipulations de l'échantillon. La molécule luminescente

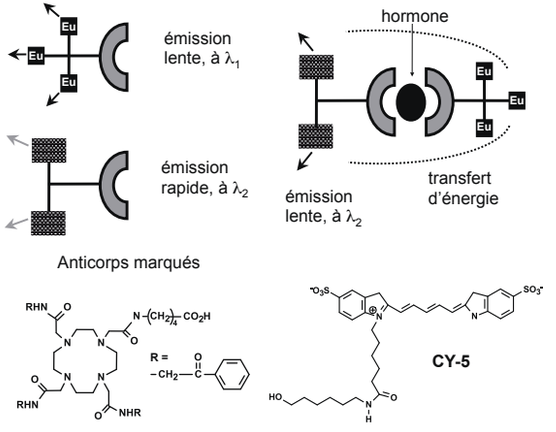


Figure 13.
Principe d'une analyse immunologique homogène luminescente. En bas à gauche, formule du ligand testé et à droite, formule d'un accepteur d'énergie possible : le colorant cyanine 5.

contenant l'ion lanthanide est greffée sur un anticorps spécifique à la molécule à analyser. Un autre anticorps est muni d'un colorant qui pourra accepter l'énergie émise par le lanthanide et qui, à son tour, émettra une lumière facilement reconnaissable. Normalement la vitesse d'émission des photons par le colorant est très grande (ordre de grandeur 10^9 s^{-1}), alors que celle d'émission des photons par l'ion lanthanide est lente (ordre de grandeur 10^3 s^{-1}). Le transfert entre le complexe de lanthanide et le colorant n'aura lieu que si les deux anticorps sont liés simultanément à l'hormone à analyser et il conduira à une luminescence du colorant qui sera émise avec une vitesse lente, celle de l'ion lanthanide. Ainsi, il sera facile de différencier, soit de manière spectrale, soit de manière temporelle la luminescence émise par le complexe de lanthanide non lié à l'hormone, de celle du colorant non lié à l'hormone et de celle du colorant lié à l'hormone (Figure 13). La technique

s'appelle analyse immunologique homogène par luminescence en temps résolu et elle conduit à des limites de détection très petites (10^{-15} à 10^{-16} mole par litre).[f] Elle est couramment utilisée dans les hôpitaux et dans les laboratoires d'analyses pharmaceutiques et médicales.
Dans notre cas, nous avons testé que le complexe de terbium avec le ligand de la Figure 13 transfère bien son énergie sur le colorant cyanine 5 et des essais sont maintenant en cours pour le couplage de ces entités sur des anticorps.

Podands

Un podand est un ligand constitué de bras fonctionnalisés qui sont greffés soit sur un atome (carbone, azote, par exemple), soit sur un petit composé aromatique cyclique, comme le benzène ou des cycles azotés. Leur synthèse est souvent plus facile que celle des macrocycles fonctionnalisés et la plus grande flexibilité de la molécule est à la fois un avantage et un désavantage. Un avantage parce qu'elle permet un meilleur ajustage à la taille de l'ion métallique qu'il s'agit de complexer, mais un désavantage parce que le ligand doit effectuer un changement de conformation important lors du processus de complexation, ce qui coûte de l'énergie et peut rendre le produit final, que l'on appelle podate, moins stable. L'ingénierie d'un podand doit donc tenir compte de ces facteurs. Nous présentons deux exemples tirés de nos travaux.

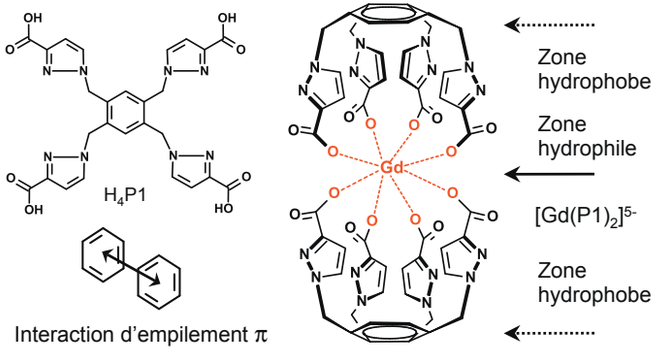


Figure 14.
Podand utilisé pour encapsuler l'ion gadolinium trivalent.

Le premier consiste en l'élaboration d'un complexe de gadolinium trivalent pouvant fonctionner comme agent de contraste pour l'imagerie médicale par résonance magnétique. Parmi les nombreux facteurs qui gouvernent cette propriété figurent le nombre de molécules d'eau fixées sur l'ion métallique, la taille de la molécule et le nombre d'ions gadolinium que l'on peut insérer dans l'édifice moléculaire. Pour essayer de maximiser ces paramètres, nous avons synthétisé le podand décrit en Figure 14 qui comporte quatre bras complexants hydrophiles et un cœur lipophile. La molécule est un tétra-acide carboxylique et elle réagit dans l'eau avec les ions gadolinium trivalents pour donner un podate chargé négativement cinq fois et de formule $[Gd(P1)_2]^{5-}$. La molécule résultante comporte deux zones : la zone centrale est hydrophile et permet l'interaction avec les molécules d'eau alors que les extrêmités de la molécule, constituées par les noyaux benzéniques sont d'une part hydrophobes et d'autre part autorisent des interactions entre molécules, par le biais des cycles benzéniques qui ont tendance à s'empiler les uns sur les autres (on appelle ce phénomène une interaction d'empilement π). Ainsi, dès que la concentration de ce podate dépasse un dixième de millimolaire (10^{-4} M) les molécules s'agrègent les unes aux autres et forment deux types de nanoparticules sphériques dont le diamètre est de 10 et 60 nm (1 nm = 10^{-9} m) respectivement. Si l'on augmente la concentration, ces nanoparticules s'agrègent entre elles pour donner lieu à des amas non sphériques de plus grande taille (environ 280 nm en moyenne).

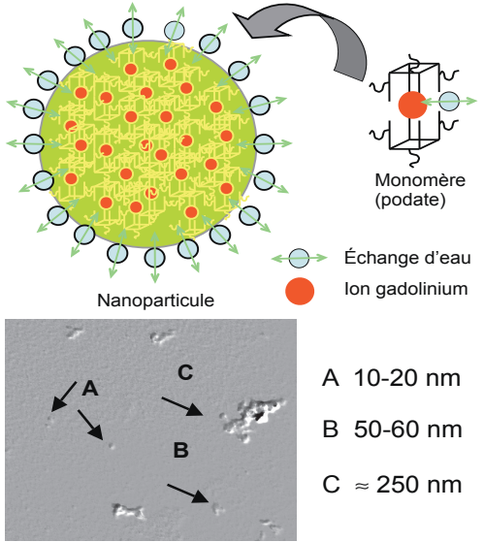


Figure 15.
Formation des nanoparticules $\{[Gd(P1)_2(H_2O)_n]\}_x$ et leur observation en microscopie électronique.

Les nanoparticules ont été caractérisées par plusieurs méthodes instrumentales, incluant le microscope électronique à transmission (Figure 15). La détermination exacte de leur composition et de leur structure est difficile, mais certaines expériences ont montré qu'en moyenne il y avait 2-3 molécules

[f] La mole est l'unité pour les quantités de substances; une mole représente la masse de $6{,}023\times10^{23}$ (nombre d'Avogadro) atomes, molécules ou ions; les concentrations s'expriment en moles par litre, mol/l, symbolisé par M.

d'eau fixées sur l'ion gadolinium. Ainsi, les trois conditions mentionnées ci-dessus sont-elles satisfaites, et cet achèvement se traduit par une relaxivité importante. La relaxivité est la grandeur utilisée pour décrire la propriété d'agent de contraste. Les agents commerciaux de première génération, encore largement utilisés de nos jours dans les hôpitaux, ont une relaxivité de 4-6 (l'unité est $mM^{-1}\cdot s^{-1}$). Des calculs théoriques prédisent que la relaxivité maximale qu'il est possible d'atteindre est 120. Les mesures effectuées sur les nanoparticules décrites ci-dessus indiquent une relaxivité de 53.[10] C'est la raison pour laquelle nous les avons testées, *in vitro*, au *Centre Universitaire Hospitalier Vaudois,* avec d'excellents résultats. L'entreprise parisienne *Guerbet SA*, qui commercialise l'agent de contraste mentionné dans la Figure 9 s'est intéressée à ce produit et a entrepris des tests biologiques poussés. Malheureusement, il s'est avéré que les nanoparticules ne résistent pas au milieu biologique, qui les dégrade.[11] Ceci démontre la difficulté d'élaborer des produits pour la médecine, car en plus des critères chimiques et physicochimiques, il faut tenir compte des conditions spéciales du milieu biologique.

Retournons maintenant à la luminescence. Un domaine spectral intéressant pour les applications biomédicales est l'infrarouge proche, qui s'étend de 750 nm à 2000 nm environ (2 μm). En effet, les tissus biologiques deviennent transparents à la lumière dès que sa longueur d'onde est supérieure à 700 nm. On peut en faire facilement l'expérience en plaçant sa main devant une source de lumière blanche et une de lumière rouge (par exemple un pointeur laser) : cette dernière se voit facilement de l'autre côté, ce qui n'est pas le cas de la lumière blanche. La médecine moderne ne saurait s'exercer sans des méthodes performantes de visualisation qui permettent non seulement de mettre en évidence d'éventuels problèmes, mais aussi et surtout de suivre l'effet d'un traitement thérapeutique. C'est particulièrement vrai pour le cancer dont le traitement a fait des progrès considérables. Aussi la mise à disposition de sondes capables de se fixer spécifiquement sur les cellules cancéreuses et par conséquent d'en indiquer la localisation pourrait-elle contribuer de manière décisive aux progrès des traitements de ces cancers. Puisque les tissus biologiques sont transparents à la lumière infrarouge proche, il est donc naturel que l'on essaie de construire des sondes luminescentes émettant dans ce domaine de longueur d'onde.[12] Beaucoup de systèmes ont été testés avec plus ou moins de succès, et dans ce contexte, il apparaît que certains ions lanthanides qui émettent dans l'infrarouge proche pourraient être intéressants. Ces ions sont le praséodyme avec une ligne d'émission vers 1 μm, le néodyme dont la ligne d'émission à 1,06 μm est bien connue puisqu'elle constitue l'émission des lasers néodyme-YAG *(vide supra)*, l'erbium dont la raie d'émission à 1,54 μm est l'une des plus utilisées en télécommunications (fibres optiques), ainsi que l'ytterbium qui fluoresce à environ 1 μm. Comme les sondes luminescentes biomédicales doivent être efficaces *in vivo*, il faut qu'elle restent bien luminescentes dans les milieux biologiques, qui contiennent beaucoup d'eau; c'est la raison pour laquelle praséodyme, néodyme et erbium ont moins d'intérêt, leur luminescence étant très facilement éteinte par la présence d'eau. Nous avons donc centré notre stratégie sur l'élaboration d'un ligand capable de sensibiliser la luminescence de l'ytterbium. C'est un podand, dont le squelette est l'éthylènediamine, sur lequel sont greffés quatre dérivés de l'hydroxyquinoline (HQ). Ce groupe fonctionnel est bien connu, en ce sens que certains de ses complexes, comme celui d'aluminium, sont des composés extrêmement luminescents qui, de plus, peuvent être excités par un champ électrique, c'est-à-dire présentant le phénomène d'électroluminescence. C'est ainsi que la molécule $[Al(HQ)_3]$ est l'un des composants de certaines diodes émettrices de lumière. Cependant, un survol de la littérature parue sur ce sujet montre que la réaction de l'hydroxyquinoline avec les ions des terres rares conduit à des composés mal définis, ayant des rapports ion métallique : HQ différents et qu'il est difficile de maîtriser les conditions expérimentales pour obtenir un composés bien particulier; néanmoins, il semble que les composés avec quatre unités hydroxyquinoline coordonnées sont plus facilement obtenus.

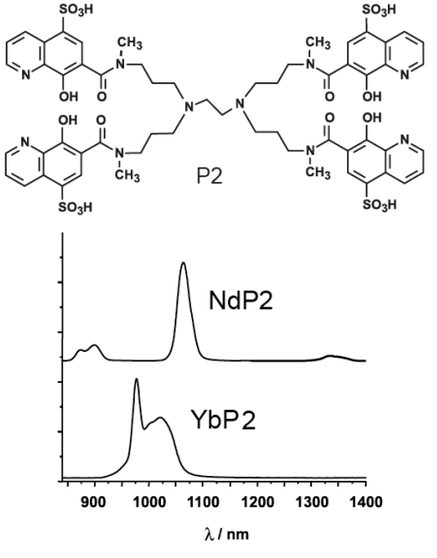


Figure 16.
Podand P2 pour la sensibilisation de la luminescence des ions trivalents ytterbium et néodyme; la partie inférieure montre les spectres de luminescence des podates de néodyme et d'ytterbium dans l'eau (concentration 10^{-5} M).

C'est la raison pour laquelle, nous avons greffé quatre de ces groupes sur un «squelette» N-CH_2-CH_2-N (éthylènediamine) pour isoler le podand P2 (Figure 16). Les complexes résultants sont stables dans l'eau et présentent une intensité de luminescence intéressante. Les rendements quantiques restent faibles, par exemple 0,35 % pour le podate d'ytterbium, mais ce sont parmi les plus élevés reportés à ce jour pour ce genre de composés et pour des applications commerciales, un rendement quantique de 1 % suffit, si bien que nous n'en sommes plus très éloignés. Le point fort de ce travail est le fait que même si les podates sont dissous dans l'eau, aucune molécule d'eau ne vient interagir avec l'ion métallique, un fait prouvé par l'intensité de luminescence qui ne varie pas lorsque l'on prépare la solution dans de l'eau deutériée, qui contient un isotope plus lourd de l'hydrogène et qui n'éteint pas de manière aussi efficace que l'eau la luminescence des ions lanthanides.[13,14]

Processus d'auto-assemblage : reconnaissance simultanée de deux ions lanthanides

Les exemples décrits précédemment impliquent que le récepteur des ions métalliques est préparé à l'avance si bien que lorsqu'il réagit avec ces ions, pas (ligands macrocycliques préorganisés) ou peu (ligands macrocycliques prédisposés, podands) de réarrangements structuraux prennent place. Le concept d'auto-assemblage est un peu différent, encore qu'il puisse être considéré comme étant une prolongation du principe d'adéquation induite et donc de la stratégie utilisant les podands. Dans ce concept, le récepteur qui enserre l'ion métallique est formé spontanément au contact de celui-ci avec des brins de ligands, petites molécules comportant la fonctionnalité désirée. Celles-ci s'arrangent autour de l'ion métallique, créant l'environnement requis pour ce dernier, en établissant des liens entre elles. La différence avec la chimie précédente est que ces liens ne sont pas des liaisons chimiques classiques. Ce sont des interactions faibles qui conduisent à un autre type de chimie révélé depuis une trentaine d'années seulement, qui est proche de ce que l'on observe en biologie. Parmi ces interactions figurent les liaisons hydrogène, dont l'énergie est d'environ un dixième de celle d'une liaison chimique classique et qui sont responsables de la structure en double hélice de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Ou bien les interactions d'empilement π que nous avons évoquées à la Figure 14. Ce sont à elles que nous avons fait appel pour construire des molécules hélicoïdales contenant un (Figure 17) ou deux ions métalliques. Le processus chimique décrit dans

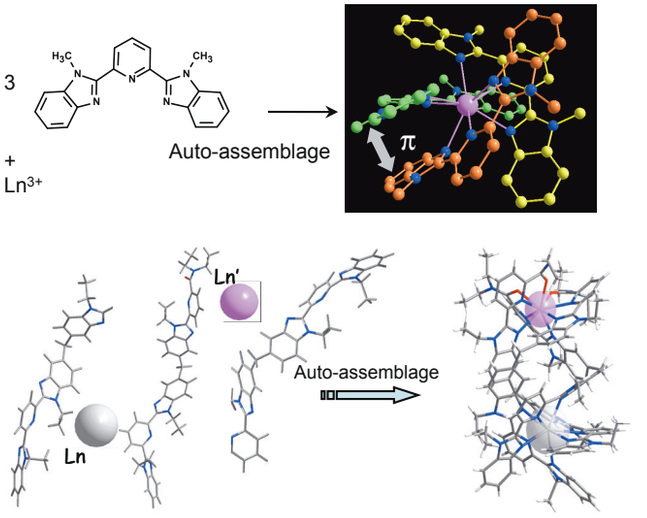


Figure 17.
En haut, auto-assemblage d'un complexe métallique hélicoïdal et, en bas, principe de la reconnaissance de deux ions lanthanides différents, Ln et Ln'.

la partie supérieure de la Figure 17 est remarquable en ce que neuf liaisons chimiques Ln-N se forment simultanément à partir de trois brins de ligands *bis*(benzimidazolepyridine) et d'un ion métallique, ainsi que trois interactions d'empilement π qui contribuent à maintenir la cohésion des trois brins de ligands autour de l'ion métallique (une seule interaction est montrée sur la figure)[15]. Ces composés ne sont cependant pas stables dans l'eau et l'étape suivante a été de synthétiser des composés stables en phase aqueuse et comportant deux ions métalliques (on parle d'hélicates dans ce cas-là). Après avoir réussi à obtenir de telles molécules,[16] nous nous sommes fixés comme but de reconnaître et de fixer simultanément deux ions lanthanides différents dans le même édifice moléculaire. En effet, il peut être extrêmement utile de disposer d'une sonde luminescente émettant à deux longueurs d'onde différentes, ou bien qui comporte à la fois un centre luminescent et un centre magnétique : ce dernier peut aider à des déterminations structurales, par exemple de protéines par la méthode de résonance magnétique nucléaire. Puisque les ions lanthanides ont tous une chimie extrêmement semblable, le défi était de taille car il faut jouer sur de subtiles différences entre les ions et sur plusieurs paramètres dont parfois les effets s'annihilent les uns les autres. Par ailleurs, l'eau a une très grande affinité pour les ions lanthanides, si bien que les récepteurs envisagés doivent conduire à des liaisons chimiques qui sont plus fortes que celles avec l'eau. C'est la raison pour laquelle les expériences initiales sont effectuées dans un solvant non aqueux, l'acétonitrile.

Pour toutes ces raisons, le projet évolue assez lentement et est loin d'être terminé, mais des résultats significatifs ont été obtenus avec le ligand L4 décrit dans la Figure 18. Cette molécule est non symétrique et contient deux unités tridentées, c'est-à-dire comportant chacune trois atomes susceptibles de se lier à l'ion métallique, trois atomes d'azote d'un côté,

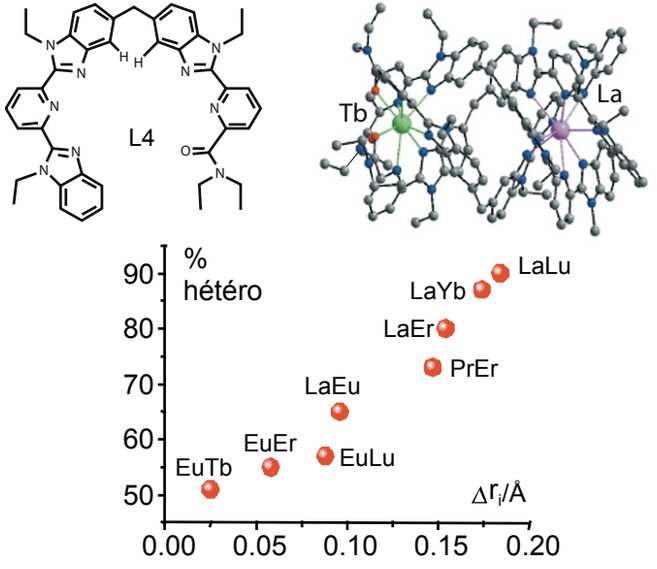


Figure 18.
En haut : formule du ligand non symétrique utilisé pour la reconnaissance de deux ions lanthanides différents et structure du composé $[LaTb(L4)_3]$; en bas : pourcentage d'espèce hétérobimétallique $[LnLn'(L4)_3]$ en fonction de la différence de rayon ionique des deux ions.

deux atomes d'azote et un d'oxygène de l'autre. En raison du caractère non symétrique de la molécule, sa synthèse est très laborieuse et comporte seize étapes distinctes si bien que seules de petites quantités peuvent être isolées lors d'une synthèse (0,1 à 0,3 gramme). La formation des hélicates par contre s'effectue en une seule étape au cours de laquelle 18 liaisons métal-ligand se forment, ainsi que plusieurs interactions d'empilement π. La structure de l'hélicate de lanthane et terbium, $[LaTb(L4)_3]$, obtenue par la diffraction des rayons X est présentée sur la Figure 18. Les deux ions sont complètement encapsulés par les trois brins de ligands qui s'enroulent autour d'eux; la distance entre ces deux ions est d'environ 9 Å.[g] Si l'affinité des deux unités tridentées pour les ions lanthanides était la même, le mélange de trois brins de ligands L4 avec deux ions lanthanides Ln et Ln' différents devrait conduire à un mélange statistique d'espèces homobimétalliques, $[Ln_2(L4)_3]$ (25 %) et $[Ln'_2(L4)_3]$ (25 %), et hétérobimétallique, $[LnLn'(L4)_3]$ (50 %). Or des mesures par résonance magnétique nucléaire et par spectrométrie de masse

[g] Un angström Å vaut 10^{-10} m ou 0,1 nm.

démontrent que ce n'est pas le cas et que les solutions sont enrichies en espèce hétérobimétallique. Cet enrichissement dépend de la différence de rayon ionique des ions lanthanides, augmentant avec un accroissement de cette différence, pour atteindre 90 % pour la paire lanthane-lutécium, c'est-à-dire pour les éléments les plus éloignés de la série.[17,18] Ainsi, le but d'introduire simultanément deux ions lanthanide différents dans le même édifice moléculaire est partiellement atteint. Sept autres ligands ont été synthétisés et leur étude nous permettra de comprendre quels sont les facteurs principaux qui gouvernent la sélectivité par rapport à une hétéropaire d'ions lanthanides.

Par ailleurs, il est possible de modifier les ligands ditopiques ci-dessus en retirant un atome d'un des groupes tridentés pour le rendre bidenté. La molécule résultante permet la complexation simultanée d'un ion lanthanide et d'un ion d'un métal de transition comme le fer, le cobalt, le chrome ou le zinc. Au travers d'une série de passionnants travaux en collaboration avec l'Université de Genève, nous avons ainsi pu contrôler les propriétés d'un ion métallique par l'autre, par exemple les propriétés magnétiques du fer[19] ou la luminescence de l'ytterbium.[20]

Cristaux liquides luminescents

Les cristaux liquides sont un état de la matière intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Très schématiquement, à l'état solide les molécules sont positionnées dans l'espace suivant un ordre dicté par les propriétés cristallographiques du solide. En solution, les molécules sont généralement libres, se déplacent sous l'influence du mouvement brownien et sont donc orientées de manière aléatoire, ce qui rend ce milieu isotrope, c'est-à-dire ayant les mêmes propriétés dans toutes les directions. Dans l'état liquide cristallin, un certain ordre subsiste malgré le fait que la substance n'est plus solide, ce qui lui confère des propriétés non isotropes, intéressantes du point de vue magnétique et optique. Les cristaux liquides sont entrés dans la vie de tous les jours par le biais des affichages électroniques de toute sorte, depuis les thermomètres et montres numériques jusqu'aux moniteurs d'ordinateurs et de télévision dont les plus récents utilisent cette technologie. Bien que les techniques de traitement d'image aient fait des progrès considérables ce dernier lustre, les affichages par cristaux liquides soufrent souvent d'un problème d'orientation : pour un effet optimal, l'image doit être en général visualisée de face. C'est une raison pour laquelle la disponibilité de phases liquides cristallines luminescentes serait un avantage. Et les terres rares

ont naturellement leur mot à dire dans ce domaine, en raison du fait qu'elles sont luminescentes et qu'elles émettent des couleurs extrêmement pures à partir desquelles on peut former n'importe quelle autre couleur (voir la partie introductive sur les phosphores).
Nous avons par conséquent entrepris deux séries de travaux. Dans l'une, nous synthétisons des ligands tels que les complexes résultants ont des propriétés liquides cristallines; dans l'autre, nous introduisons de faibles quantités de composés de lanthanides luminescents dans une phase liquide cristalline existante. La première approche est très satisfaisante intellectuellement parlant puisque le système peut être construit *de novo*. Elle comporte cependant de sérieux obstacles en ce sens qu'il est difficile d'obtenir des complexes métalliques (on parlera de lanthanomésogènes) qui sont liquides cristallins à

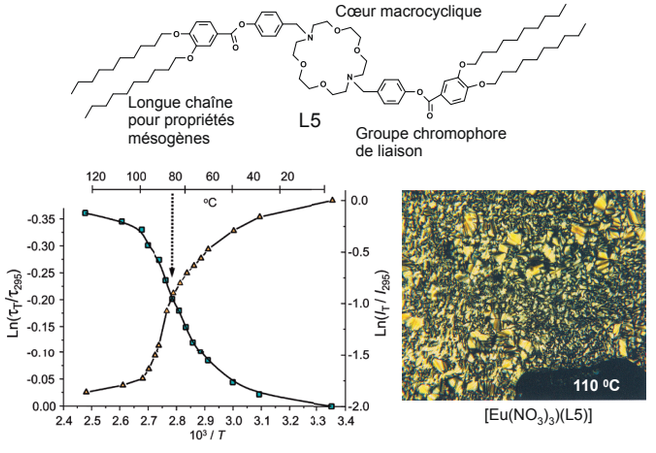


Figure 19.
En haut : ligand macrocyclique conduisant à des complexes liquides cristallins; en bas : à gauche, détermination de la température de transition cristal-cristal liquide pour $[Eu(NO_3)_3(L5)]$ au moyen des paramètres de luminescence et à droite, phase colonnaire hexagonale du même complexe observée en microscopie sous lumière polarisée.

température ambiante. Dans notre cas, nous n'y sommes pas encore arrivés, les meilleurs composés (Figure 19) entrant dans leur phase liquide cristalline vers 85 °C seulement et leurs propriétés de luminescence restant modestes.[21] Néanmoins, leur étude a démontré que les paramètres de luminescence peuvent être utilisés pour déterminer avec précision la température de transition, ajoutant ainsi un outil relativement simple à la panoplie des techniques existantes, analyse thermique, microscopie en lumière polarisée, diffraction de rayons X à bas angle, mesure de l'indice de réfraction.[22]
Dans la deuxième stratégie, nous avons utilisé un liquide ionique (sel qui est liquide à température ambiante) et qui présente une phase liquide cristalline entre environ 0 et 100 °C, le chlorure de méthyl-dodécyl-imidazolium. L'introduction de simples sels de lanthanides luminescents en quantités relativement faibles

(5 %) a conduit à la formation de phases liquides cristallines luminescente dont la couleur peut être variée du bleu au rouge orangé en variant la nature du sel ou la longueur d'onde d'excitation (Figure 20).[23] Dans un travail subséquent, nous avons démontré que le dopage du liquide ionique par 1 % de complexe luminescent (β-dicétonate) permettait l'obtention de phases liquides cristallines luminescentes dans l'infrarouge proche.[24]

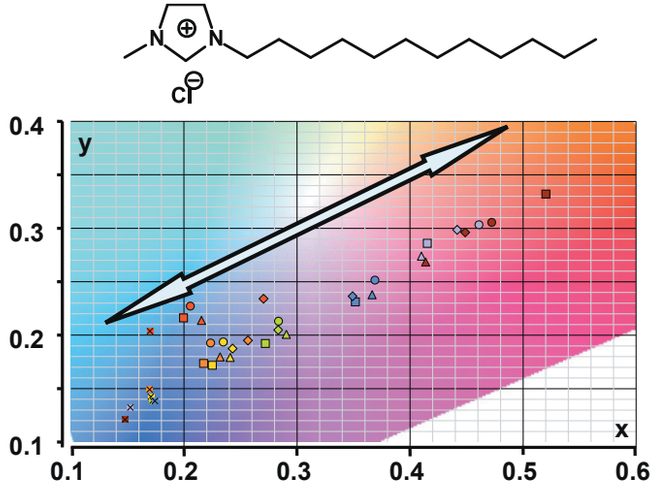


Figure 20.
Partie du diagramme trichromatique montrant les différentes couleurs obtenues en dopant le liquide ionique avec des sels de lanthanides luminescents.

4. Conclusion

Bien que peu connus du grand public, les lanthanides sont une série d'éléments qui sont indispensables à notre quotidien technologique et à notre bien-être. L'amélioration des méthodes de synthèse des molécules dans lesquelles on peut les insérer constatée durant ces dernières vingt années fait qu'il est maintenant possible de façonner des édifices adaptés à ces ions. Ces édifices non seulement retiennent les ions lanthanides dans leur structure mais permettent aussi de contrôler, voire d'exalter, leurs propriétés physico-chimiques, en particulier le magnétisme et la luminescence. Ces éléments resteront des partenaires de choix dans le futur, notamment pour le diagnostic médical et pour les dispositifs d'éclairage et de signalisation, en plus des applications classiques bien établies. Une contribution à la résolution du problème d'énergie auquel l'humanité est confrontée sera l'élément fort des recherches sur ces éléments.

Ainsi, la promenade de Carl Axel Arrhenius dans la carrière de l'île de Vaxholm en 1787 aura-t-elle été le début d'une formidable aventure scientifique, industrielle et sociale qui se prolonge au XXIe siècle.

Remerciements

Je remercie le professeur R. Malcolm Brown de la Faculté des Sciences Biologiques de l'Université de Texas à Austin pour avoir mis la Figure 1 à notre disposition, mes collaborateurs, en particulier Frédéric Gumy, qui a mesuré le spectre de luminescence de la Figure 8, ainsi que le Fonds National Suisse, l'Office Fédéral pour l'Enseignement et la Recherche, l'Université de Lausanne et l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne pour leur soutien financier. Ma gratitude va également au Professeur Claude Piguet de l'Université de Genève pour une fructueuse collaboration de plus de quinze ans ainsi qu'à l'Institut Jurassien des Sciences, des Lettres et des Arts qui m'a donné l'occasion de présenter mes travaux scientifiques.

Annexe

Coordonnées trichromatiques

Dans le diagramme de la Figure 6, les coordonnées x et y sont calculées de la manière suivante :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad \text{et} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

Dans lesquels X, Y, et Z sont définies par les expressions suivantes :

$$X = \frac{1}{K}\int_{380}^{780} P(\lambda)\cdot r(\lambda)\cdot \bar{x}(\lambda)\cdot d\lambda$$

$$Y = \frac{1}{K}\int_{380}^{780} P(\lambda)\cdot r(\lambda)\cdot \bar{y}(\lambda)\cdot d\lambda$$

$$Z = \frac{1}{K}\int_{380}^{780} P(\lambda)\cdot r(\lambda)\cdot \bar{z}(\lambda)\cdot d\lambda$$

avec

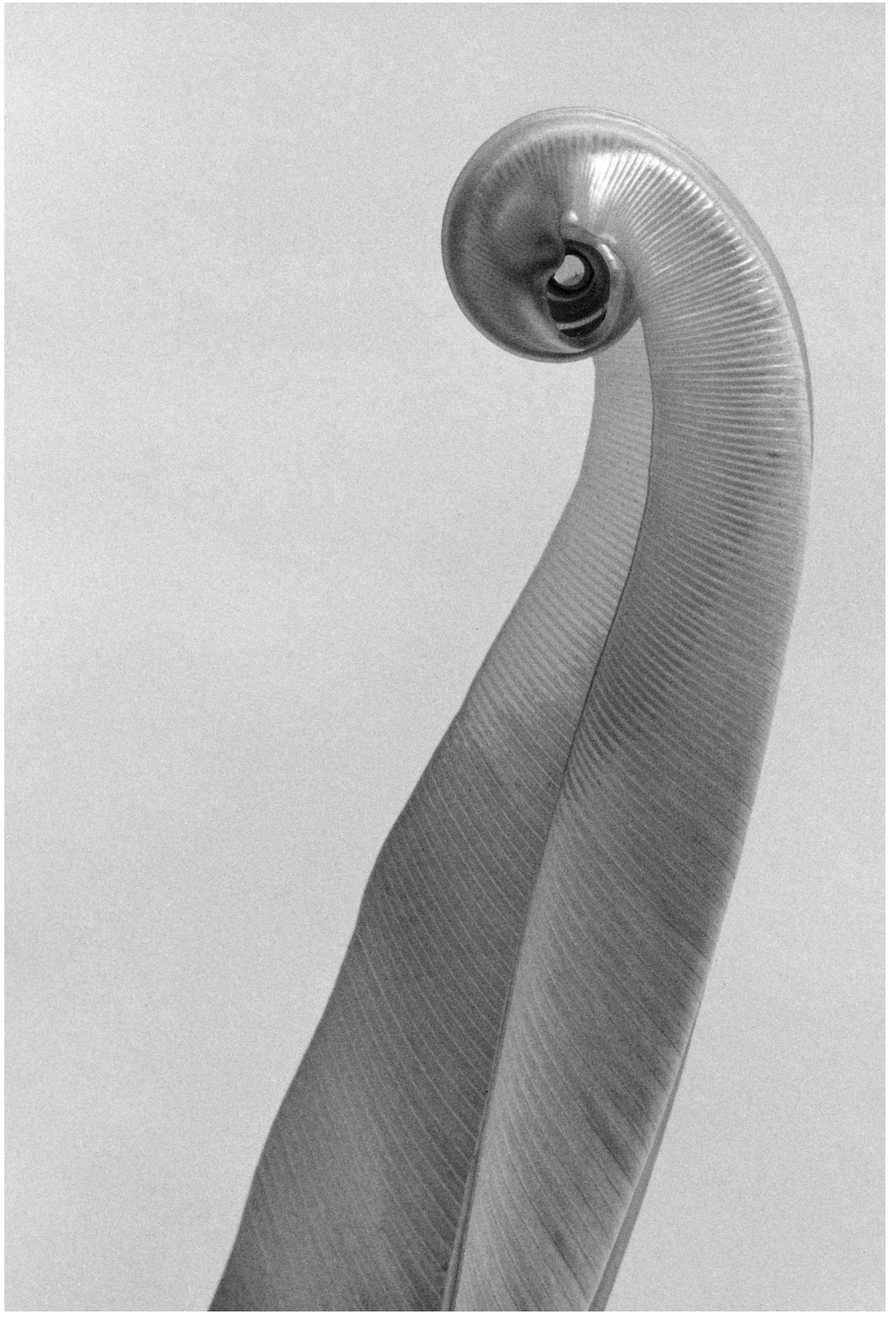
$$K = \frac{1}{K}\int_{380}^{780} P(\lambda)\cdot r(\lambda)\cdot \bar{y}(\lambda)\cdot d\lambda$$

L'expression ci-dessus est intégrée entre 380 et 780 nm qui représentent les limites du domaine spectral visible ; $P(\lambda)$ est le spectre d'émission de la substance, $\rho(\lambda)$ est son spectre de réflectance, alors que $\bar{x}$, $\bar{y}$ et $\bar{z}$ sont les valeurs des fonctions du stimulus trichromatique et que λ est la longueur d'onde.

Références bibliographiques

(1) Niinistö, L. Discovery and Separation of Rare Earths. In Rare Earths; Saez Puche, R., Caro, P., Eds.; Editorial Complutense: Madrid, **1998**.
(2) Gadolin, J. Underfökning Af En Fvart Tung Stenart Ifrän Ytterby Stenbrott i Roflagen. Kungl. Sv. Vetenskapsak. Handl. **1794**, 55, 137-155.
(3) Gadolin, J. Von Einer Schwarzen, Schweren Steinart Aus Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden. Crells chem. Ann. **1796**, 313-329.
(4) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions. Chem. Soc. Rev. **2005**, 34, 1048-1077.
(5) Bünzli, J.-C. G. Coordination Chemistry of the Trivalent Lanthanide Ions : an Introductory Overview. In Rare Earths; Saez Puche, R., Caro, P. , Eds.; Editorial Complutense: Madrid, **1998**.
(6) Bünzli, J.-C. G. Rare Earth Luminescent Centres in Organic and Biochemical Compounds. In Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials; Liu, G. K., Jacquier, B., Eds.; Springer Verlag : Berlin, **2005**; Vol. 83, Chap. 11.
(7) Bünzli, J.-C. G. Luminescent Lanthanide Probes As Diagnostic and Therapeutic Tools. In Metal Complexes in Tumor Diagnosis and As Anticancer Agents; Sigel, A., Sigel, H., Eds.; Marcel Dekker Inc. : New York, **2004**; Vol. 42, Chap. 2.
(8) Bünzli, J.-C. G. Benefiting From the Unique Properties of Lanthanide Ions. Acc. Chem. Res. **2006**, 39, 53-61.
(9) Zucchi, G.; Ferrand, A.-C.; Scopelliti, R.; Bünzli, J.-C. G. Highly Luminescent, Visible-Emitting Lanthanide Macrocyclic Chelates Stable in Water and Derived From the Cyclen Framework. Inorg. Chem. **2002**, 41, 24592465.
(10) Fatin-Rouge, N.; Tóth, E.; Perret, D.; Backer, R. H.; Merbach, A. E.; Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Podates With Programmed Intermolecular Interactions : Luminescence Enhancement Through Association With Cyclodextrins and Unusually Large Relaxivity of the Gadolinium Self-Aggregates. J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 10810-10820.
(11) Fatin-Rouge, N.; Tóth, E.; Meuli, R.; Bünzli, J.-C. G. Enhanced Imaging Properties of a Gd(III) Complex With Unusually Large Relaxivity. J. Alloys Comp. **2004**, 374, 298-302.
(12) Weissleder, R.; Ntziachristos, V. Shedding Light Onto Live Molecular Targets. Nature Med. **2003**, 9, 123-128.
(13) Imbert, D.; Comby, S.; Chauvin, A.-S. ; Bünzli, J.-C. G. Lanthanide 8-Hydroxyquinoline Based Podates With Efficient Emission in the NIR Range. Chem. Commun. **2005**, 1432-1434.
(14) Comby, S.; Imbert, D.; Chauvin, A.-S.; Bünzli, J.-C. G. Stable 8-Hydroxyquinoline-Based Podates As Efficient Sensitizers of Lanthanide Near-Infrared Luminescence. Inorg. Chem. **2006**, 45, 732-743.

(15) Piguet, C.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G.; Bünzli, J.-C. G. Structural and Photophysical Properties of Lanthanide Complexes With Planar Aromatic Tridentate Nitrogen Ligands As Luminescent Building Blocks for Triple-Helical Structures. Inorg. Chem. **1993**, 32, 4139-4149.
(16) Elhabiri, M.; Scopelliti, R.; Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Lanthanide Helicates Self-Assembled in Water : a New Class of Highly Stable and Luminescent Dimetallic Carboxylates. J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 10747-10762.
(17) André, N.; Scopelliti, R.; Hopfgartner, G.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. Discriminating Between Lanthanide Ions : Self-Assembly of Heterodimetallic Triple-Stranded Helicates. Chem. Commun. **2002**, 214-215.
(18) André, N.; Jensen, T. B.; Scopelliti, R.; Imbert, D.; Elhabiri, M.; Hopfgartner, G.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. Supramolecular Recognition of Heteropairs of Lanthanide Ions : A Step Toward Self-Assembled Bifunctional Probes. Inorg. Chem. **2004**, 43, 515-529.
(19) Edder, C.; Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Mareda, J.; Bochet, C. G.; Bünzli, J.-C. G.; Hopfgartner, G. Unusual Electronic Effects of Electro-Withdrawing Sulfonamide Groups in Optically and Magnetically Active Self-Assembled Non-Covalent Heterodimetallic d-f Podates. Inorg. Chem. **2000**, 39, 5059-5073.
(20) Torelli, S.; Imbert, D.; Cantuel, M.; Bernardinelli, G.; Delahaye, S.; Hauser, A.; Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Tuning the Decay Time of Lanthanide-Based Near Infrared Luminescence From Micro- to Milliseconds Through d-f Energy Transfer in Discrete Heterobimetallic Complexes. Chem. Eur. J. **2005**, 11, 3228-3242.
(21) Suárez, S.; Mamula, O.; Scopelliti, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Terazzi, E.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescent Mesogenic Complexes With Macrocycles Derived From (2.2). New J. Chem. **2005**, 29, 1323-1334.
(22) Suárez, S.; Imbert, D.; Gumy, F.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. Metal-Centred Photoluminescence As a Tool for Detecting Phase Transitions in Eu(III)- and Tb(III)-Containing Metallomesogens. Chem. Mater. **2004**, 16, 3257-3266.
(23) Guillet, E.; Imbert, D.; Scopelliti, R.; Bünzli, J.-C. G. Tuning the Emission Colour of a Mesogenic Ionic Liquid Doped With Eu(III) Salts. Chem. Mater. **2004**, 16, 4063-4070.
(24) Puntus, L.; Bünzli, J.-C. G. Intense Near-Infrared Luminescence of a Mesomorphic Ionic Liquid Doped With Lanthanide-Diketonates. Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, 4739-4744.



Jacques Bélat, «Fougère»

Paul Jolissaint
Institut de Mathématiques,
Université de Neuchâtel,
Emile-Argand 11
Case postale 158
CH-2009 Neuchâtel
paul.jolissaint@unine.ch

À Véronique

La loi de Benford

1. Énoncé de la loi

Le présent article est une version étendue d'un exposé présenté aux membres de l'*Institut jurassien des sciences, des lettres* et *des arts,* le 25 juin 2004. La première partie est fortement inspirée de l'excellent article de T. Hill [1], et la dernière partie est tirée de [2].
Considérons un ensemble de valeurs numériques d'un des types suivants :

- cours de la Bourse
- masses de composants chimiques
- consommation énergétique d'un pays
- superficie des lacs africains
- liste des prix dans une grande surface
- ...

On constate que le premier chiffre significatif (*i.e.* le premier chiffre à gauche[1]) est plus souvent 1 que 2, qui est lui-même plus fréquent que 3, etc., 9 étant le moins fréquent. Plus précisément, les chiffres apparaissent approximativement avec les fréquences suivantes :

Chiffre	Fréquence théorique
1	0,301
2	0,176
3	0,125
4	0,097
5	0,079
6	0,067
7	0,058
8	0,051
9	0,046

Afin de tester ce phénomène, mon épouse et moi avons conservé sept tickets de caisse de supermarchés, et j'ai relevé le premier chiffre des 199 montants qu'ils contiennent. Voici les résultats (dans l'histogramme, les traits pleins correspondent aux fréquences théoriques, et les pointillés, à nos observations):

[1] En fait, le meilleur moyen de déterminer le premier chiffre significatif d'un nombre réel positif r est de l'écrire en notation scientifique $r = c + 10^n$ où $1 \leq c < 10$ et n est un entier ; par exemple 2 est le premier chiffre significatif de $2345{,}6 = 2$, 3456×10^3 et 1 est le premier chiffre significatif de $0{,}156 = 1{,}56 \times 10^{-1}$.

Chiffre	Fréquence approximative
1	0,346
2	0,246
3	0,135
4	0,085
5	0,055
6	0,030
7	0,045
8	0,040
9	0,015

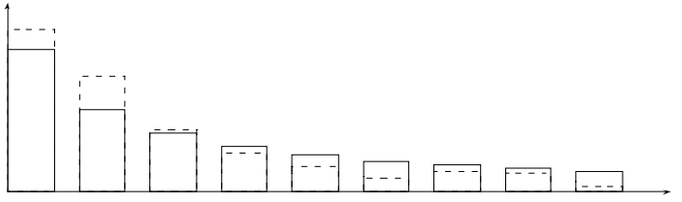


Figure 1

On constate que cela correspond à peu près à ce qui a été annoncé, et en tout cas que la fréquence d'apparition des chiffres diminue sensiblement avec leur valeur.

Ce phénomène est connu sous le nom de **loi de Benford** (1938). Elle fut observée en réalité plus tôt par l'astronome et mathématicien Simon Newcomb : il constata que les premiers volumes des tables de logarithmes sont plus usés que les suivants; ceci signifie que les scientifiques et les ingénieurs travaillent plus souvent avec des nombres commençant par 1 que par 2, etc.. Newcomb publia un article de deux pages dans la revue *American Journal of Mathematics* en 1881 dans lequel il affirma que la probabilité qu'un nombre tiré au hasard commence par le chiffre d vaut

$$\log(d+1) - \log(d).$$

Explicitement :

$$\begin{aligned} &\log(1+1) - \log(1) \approx 0{,}301 \\ &\log(2+1) - \log(2) \approx 0{,}176 \\ &\log(3+1) - \log(3) \approx 0{,}125 \\ &\qquad\vdots \\ &\log(9+1) - \log(9) \approx 0{,}046 \end{aligned}$$

Malheureusement, son article passa complètement inaperçu.

Mais cinquante-sept ans plus tard, Franck Benford refait la même observation et aboutit à la même constatation. Il recense 20'229 observations qu'il publie en 1938 dans *Proceedings of the American Philosophical Society*, et appelle ce phénomème *Loi des nombres anormaux*. Son article eut plus de succès que celui de son prédécesseur, sans doute parce qu'il est situé à côté d'un autre ayant eu lui-même du succès.
Toutefois, tous les ensembles de valeurs ne satisfont pas la loi de Benford : ceux des jeux de pur hasard (loto, loterie), les nombres aléatoires, ou encore, évidemment, la suite des puissances de 10 : 10, 100, 1'000, 10'000, ...
Néanmoins, il est légitime de se demander s'il existe une *loi universelle* des chiffres significatifs. Si oui, elle doit être indépendante des *unités* et même de la *base* choisies pour exprimer ces grandeurs (à condition de reformuler la loi dans chaque base, mais cela ne pose aucun problème). Sans entrer dans les détails, signalons que ce n'est qu'en 1996 que Ted Hill, professeur de mathématiques à l'Institut de technologie de Géorgie (Atlanta), parvint à obtenir un énoncé satisfaisant en démontrant le théorème suivant, à l'aide de la théorie des probabilités :

Théorème. *Si les ensembles de données sont pris au hasard (par n'importe quelle méthode non biaisée) et si l'on en extrait aléatoirement des échantillons, alors les fréquences des chiffres significatifs de l'ensemble de valeurs ainsi obtenu suivent la loi de Benford.*

Cela signifie par exemple que si l'on extrait d'un journal un nombre suffisamment important de données et que le premier article concerne les résultats du loto, que le deuxième article soit relatif à une certaine population distribuée selon la célèbre courbe en cloche, et que le troisième soit la dernière mise à jour de la table des poids atomiques, alors, un échantillon aléatoire regroupant des valeurs de ces ensembles suivra la loi de Benford bien qu'aucune de ces distributions ne la satisfasse!

2. Applications

Il me semble intéressant de présenter trois applications possibles de la loi de Benford.
La première concerne le développement mathématique des contrôles informatiques : Supposons qu'un nouveau modèle de prédictions d'indices boursiers ou d'évolution démographique soit proposé. Si les données réelles suivent la loi de Benford, celles fournies par le modèle doivent la satisfaire également. Cela fournit un premier test de cohérence du modèle facile à appliquer.
La deuxième application possible porte sur la conception des futurs ordinateurs : L'utilisation de plus en plus fréquente de grandes bases de données requiert l'usage d'ensembles de valeurs numériques issues de distributions aléatoires non biaisées. Si celles-ci suivent la loi de Benford, en réservant des espaces de mémoire de tailles adéquates en fonction des chiffres significatifs, on pourra minimiser le stockage des données et optimiser leur débit.
Enfin, dans sa thèse de doctorat en comptabilité, Mark Nigrini a construit en 1996 un test d'adéquation qui permet de mesurer l'éloignement de données comptables de la loi de Benford.
Le *Wall Street Journal* rapporte que, grâce au test de Nigrini, le service des fraudes de Brooklin a été capable de détecter des contrefaçons dans les comptabilités de sept compagnies new-yorkaises. Il semble que les fraudeurs produisent, en général, trop peu de données commençant par un 1, et trop commençant par un 6.

3. Intermède : Le logarithme en base 10

Nous allons proposer une traduction de la loi de Benford, qui permet de comprendre pourquoi de nombreux ensembles de données numériques la satisfont, mais auparavant, quelques rappels sur le logarithme sont nécessaires. En effet, nous verrons que cet outil permet d'expliquer pourquoi des nombres d'ordres de grandeur sensiblement différents tels que $2^1 = 2$, $2^{11} = 2048$ et $2^{18} = 262144$ par exemple, commencent tous par 2.

Le **logarithme** d'un nombre positif r est la puissance à laquelle il faut élever 10 pour obtenir le nombre r. Autrement dit, $\log(r)$ est le nombre qui satisfait la condition :

$$10^{\log(r)} = r.$$

Voyons quelques exemples simples :

$\log(1000) = 3$ car $10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1000$;
$\log(10) = 1$ car $10^1 = 10$; $\log(1) = 0$ car $10^0 = 1$.
Enfin, $\log(0{,}1) = -1$ car $10^{-1} = 0{,}1$.

Des méthodes puissantes d'analyse permettent de calculer une valeur approchée du logarithme de nombres moins simples tels

que $\log(2) \approx 0{,}301$ ou encore $\log(\pi) \approx 0{,}49\ 7149$.
Je n'insisterai pas sur ce point.

Cette fonction mathématique jouit de propriétés importantes qui justifient son emploi dans de nombreuses situations :

Propriétés cruciales :

(1) $\log(x \cdot y) = \log(x) + \log(y)$
(2) $\log(x^n) = n \log(x)$.

Ces dernières expliquent l'usage intensif des tables de logarithmes avant l'apparition des machines à calculer : par exemple, pour effectuer le produit de deux nombres comptant plusieurs chiffres, on cherche le log de chacun dans la table, on additionne ces derniers, et on cherche une fois encore dans la table l'«antilog» du résultat.

Exemple : Soit à calculer $2{,}39 \times 5{,}31$; en consultant la table, on obtient

$$\log(2{,}39) = 0{,}37840$$
$$\log(5{,}31) = 0{,}72346$$

On additionne ces derniers : on trouve 1,10186. Une dernière utilisation de la table donne

$$2{,}39 \times 5{,}31 \approx 10 \times 1{,}269 = 12{,}69.$$

4. Chiffre significatif et logarithme

Voyons comment interpréter l'affirmation :

Le premier chiffre significatif d'un nombre r est d ?

Pour cela, prenons le cas de $r = 2^{11} = 2\,048$. Dire que 2 est le premier chiffre significatif de 2^{11} signifie que

$$2000 \leq 2^{11} < 3000.$$

En utilisant les logarithmes, c'est équivalent à

$$\log(2000) \leq \log(2^{11}) < \log(3000)$$

puis, en utilisant les propriétés rappelées dans le paragraphe précédent,

$$\begin{array}{lll} \log(2 \times 10^3) & \leq \log(2^{11}) & < \log(3 \times 10^3) \\ \log(2) + 3 \times \log(10) & \leq \log(2^{11}) & < \log(3) + 3 \times \log(10) \\ \log(2) + 3 & \leq 11 \times \log(2) & < \log(3) + 3 \\ \log(2) & \leq 11x \log(2) - 3 & < \log(3). \end{array}$$

La valeur $11 \times \log(2) - 3 \approx 0{,}3113$ est la *partie fractionnaire* de $11 \times \log(2)$ et se note

$$\{11 \times \log(2)\}.$$

Plus généralement, la partie fractionnaire d'un nombre positif *a* est ce qui se trouve à droite de la virgule, et on la désigne symboliquement par $\{a\}$.
Les considérations ci-dessus s'appliquent *mutatis mutandis* à n'importe quel nombre réel positif *r* :
Dire que d est le premier chiffre significatif de r revient à dire que la partie fractionnaire de log(r) est comprise entre log(d) et log(d + 1) :

$$\log(d) \leq \{\log(r)\} < \log(d + 1).$$

Ainsi, dire que 1 est le premier chiffre significatif d'un certain nombre *r* revient à dire que la partie fractionnaire $\{\log(r)\}$ de $\log(r)$ tombe dans l'intervalle compris entre $\log(1) = 0$ et $\log(2) \approx 0{,}301$. Dire que 2 est le premier chiffre significatif de *r* revient à dire que $\{\log(r)\}$ tombe entre $\log(2) \approx 0{,}301$ et $\log(3) \approx 0{,}477$ etc...

Dans la figure 3 ci-dessous, nous représentons l'ensemble des nombres compris entre 0 et 1 par un segment; les traits verticaux représentent alors les nombres log(2), log(3), log(4), ..., et les chiffres "1", "2", ... indiquent où tombent les parties fractionnaires des logarithmes des nombres dont le premier chiffre significatif est 1 ou 2, ... :

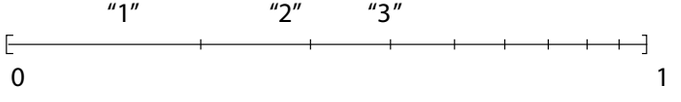


Figure 3

Ainsi, on peut comprendre pourquoi de nombreux ensembles de valeurs satisfont la loi de Benford : ce sont ceux pour lesquels les *parties fractionnaires* $\{\log(r)\}$ des différentes valeurs *r* se répartissent uniformément entre 0 et 1. Cette observation jouera également un rôle central dans le paragraphe suivant.

5. Exemples théoriques

En préparant un cours de théorie ergodique, j'ai trouvé par hasard dans un ouvrage un exemple de suite numérique qui satisfait la loi de Benford ; il s'agit de la suite 2^n, c'est-à-dire de la suite des puissances entières de 2 :

$$2^1 = 2, \quad 2^2 = 4, \quad 2^3 = 8, \quad 2^4 = 16, \quad 2^5 = 32, \ldots.$$

Comme cet ensemble de valeurs est infini, il faut préciser ce que l'on entend par *la proportion des valeurs dont le premier chiffre significatif est d* : pour chaque entier positif *N* et pour chaque chiffre *d*, on considère le rapport

$$r(N,d) = \frac{nbre\ d'entiers\ n\ entre\ 1\ et\ N\ tels\ que\ 2^n\ commence\ par\ d}{N}$$

Ce dernier donne, pour chaque valeur **fixée** *N*, la proportion d'entiers *n* compris entre 1 et N pour lesquels le premier chiffre significatif de 2^n est *d*. On démontre alors rigoureusement que $r(N,d)$ s'approche de plus en plus de $\log(d+1) - \log(d)$ lorsque *N* devient de plus en plus grand. En termes savants, on note cela :

$$\lim_{N\to\infty} r(N,d) = \log(d+1) - \log(d)$$

J'ai constaté plus tard que ceci est également vrai pour de nombreuses autres suites : la suite 3^n, la suite de Fibonacci, ... Mon but est d'expliquer pourquoi il en est ainsi. Comme nous l'avons vu ci-dessus, le premier chiffre significatif du nombre 2^n est *d* si et seulement si la partie fractionnaire $\{\log(2^n)\}=\{n\cdot\log(2)\}$ est comprise entre $\log(d)$ et $\log(d+1)$. Or, le nombre log(2) est un nombre *irrationnel* [2] , et un théorème de Hermann Weyl de 1916 affirme que, pour un tel nombre irrationnel *a*, la suite des parties fractionnaires : $\{a\}$, $\{2a\}$, $\{3a\}$,..., $\{na\}$,... est uniformément répartie entre 0 et 1. En prenant pour *a* le nombre irrationnel log(2), les explications du paragraphe précédent montrent que la suite 2, 2^2, 2^3, 2^4, ... satisfait la loi de Benford.
De même, on sait que log(3) est aussi un nombre irrationnel; la suite associée

$$3, 3^2, 3^3, 3^4, \ldots, 3^n, \ldots$$

satisfait donc également la loi de Benford.

En guise de dernier exemple, mentionnons la suite de Fibonacci $f_0, f_1, \ldots, f_n, \ldots$ qui est définie ainsi :

$$f_0 = f_1 = 1,\ f_2 = f_0 + f_1,\ f_3 = f_2 + f_1,\ \ldots,\ f_n = f_{n-1} + f_{n-2}.$$

Le tableau suivant donne les premières valeurs de cette suite :

n	f_n		*n*	f_n
0	1		11	153
1	1		12	242
2	2		13	395
3	3		14	637
4	5		15	1032
5	8		16	1669
6	13		17	2701
7	21		18	4370
8	34		19	7071
9	55		20	11441
10	89		21	18512

Bien que la liste ci-dessus ne contienne que 22 valeurs, le lecteur est invité à calculer la proportion des nombres commençant par 1, par 2, etc. pour constater expérimentalement que la suite de Fibonacci satisfait la loi de Benford. La preuve rigoureuse repose sur le fait que le rapport de deux termes consécutifs de la suite est proche du nombre d'or $\mathrm{j} = \frac{1+\sqrt{3}}{2} \approx 1{,}618$:

$$\frac{f_{n+1}}{f_n} \approx \frac{1+\sqrt{5}}{2}$$

plus précisément, le n-ième terme de la suite est

$$fn = \frac{\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} - \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1}}{\sqrt{5}}$$

et $\log(\varphi)$ est un nombre irrationnel, lui aussi.
Je termine en mentionnant un fait qui m'a passablement surpris lorsque je l'ai découvert : je peux démontrer, grâce à un autre théorème de Hermann Weyl, que de nombreuses sous-suites des suites ci-dessus satisfont encore la loi de Benford :

[2] Cela signifie qu'il est impossible de l'écrire comme une fraction $\frac{a}{b}$ formée de deux entiers *a* et *b* comme $\frac{3}{2}$ ou $\frac{7}{10}$ par exemple. Les nombres $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$ sont également irrationnels.

Au lieu d'envisager tous les termes de la suite 2^n, on ne retient par exemple que ceux dont l'exposant est un carré d'entier :

$$2^1, 2^4, 2^9, 2^{16}, 2^{25}, \ldots,$$

ou on ne retient que ceux dont l'exposant est un cube d'entier :

$$2^1, 2^8, 2^{27}, \ldots,$$

Ou encore, que ceux qui sont de la forme 2^{n^2+n} :

n	n^2+n	2^{n^2+n}
1	2	4
2	6	64
3	12	4 096
4	20	1 048 576
5	30	1 073 741 824
6	42	$\approx 4{,}39 \times 10^{12}$
...		

De façon générale, on considère des sous-suites dont l'exposant doit être un polynôme $Q(n) \geq 0$ non constant, à coefficients entiers : la sous-suite qui lui correspond est

$$2^{Q(1)}, 2^{Q(2)}, \ldots, 2^{Q(n)}$$

En fait, on oublie de plus en plus de termes, mais cela n'empêche pas l'ensemble des valeurs qui restent de satisfaire encore la loi de Benford! Je ne donnerai pas davantage de détails à ce sujet, mais je renvoie le lecteur intéressé à [2].

Références

[1] T. Hill. Le premier chiffre significatif fait sa loi. *La Recherche*, 316 : 72–75, **1999**.

[2] P. Jolissaint. Loi de Benford, relations de récurrence et suites équidistribuées. 2004, à paraître dans *Elemente der Mathematik,* vol.60, 10-18, **2005**.

Jacques Bélat, «Nervation»