



Du Pascal au TeraPascal : Quelle technologie pour quelle science ?

La Londe-Les-Maures

10-13 Octobre 2016



10^e Forum de technologie des hautes pressions

***Du Pascal au TeraPascal : Quelle technologie
pour quelle science ?***

Résumés

**La Londe-Les-Maures
10-13 Octobre 2016**

Sommaire

ORGANISATION	4
PROGRAMME	5
→ Lundi 10 octobre	13
→ Mardi 11 octobre	29
→ Mercredi 12 octobre	39
→ Jeudi 13 octobre	63
SESSIONS POSTERS	69
LISTE DES PARTICIPANTS	87
PARTENAIRES INDUSTRIELS	95

Nous fêtons cette année les 20 ans de notre réseau. A cette occasion, ce 10e forum a été conçu comme un voyage technologique et scientifique sur l'échelle des pressions. Cette édition marquera donc une rupture avec les précédents forums. Attentif aux besoins de la communauté, le comité de pilotage du réseau a en effet travaillé à une nouvelle formule de ces journées, rendez-vous incontournable de la communauté des Hautes Pressions en France.

La gamme de pressions accessibles expérimentalement est maintenant très étendue, allant du Pascal (Pa) au Térapascal (1012 Pa). Chaque domaine de pression est devenu très spécialisé avec des études ciblées sur des objectifs spécifiques. Ainsi chaque domaine de pression a vu se développer peu à peu ses groupes de chercheurs, ingénieurs, techniciens, doctorants experts et spécialistes. Même si la pression est le dénominateur commun de ces équipes de recherche, la communauté se retrouve globalement cloisonnée.

Il est donc apparu opportun au Comité de Pilotage du réseau de profiter des 20 ans du réseau de technologie des Hautes Pressions pour décroisonner la communauté et organiser une formation (générale et non plus spécifique à une technique comme elle en a l'habitude depuis plusieurs années) permettant à chaque membre du réseau de découvrir et de mieux connaître des domaines de pressions différents de celui qu'il utilise tous les jours. L'objectif de ce nouveau forum est de former des experts d'un domaine de pression à d'autres technologies couvrant d'autres régions de l'échelle des pressions et ainsi de favoriser les échanges et d'initier des collaborations entre ces groupes de recherche.

En respectant la tradition du Réseau des Hautes Pressions et par sa vocation à élaborer un bilan scientifique et technologique, tous les domaines de recherche impliquant les technologies des hautes pressions seront abordés durant ces 4 jours afin de consolider la cohésion pluridisciplinaire de notre communauté.

Nous espérons que cet ouvrage, dans l'esprit des autres publications du réseau, contribuera à la réflexion sur l'outil haute pression et ses répercussions en matière de recherche.

Organisé par :

Le Réseau de Technologie des Hautes Pressions

Avec le concours de :

La Plateforme Réseaux de la mission pour l'interdisciplinarité du CNRS

Comité d'organisation :

F. BAUDELET - SOLEIL - Gif-sur-Yvette
G. GARBARINO - ESRF - Grenoble
L. GAUTRON - INSU - Marne la vallée
T. HAMMOUDA – INSU - Clermont-Ferrand
A. HOCINI - INSIS – Villetaneuse
A. LARGETEAU – INC - Bordeaux
S. LE FLOCH – INP - Lyon
Y. LE GODEC - INC – Paris
S. PIN - INSB - Saclay
A. PRAT - INP - Grenoble
H. SIMONIN - AGROSUP - Dijon
G. WECK - CEA - Bruyères-le-Châtel

Contact administratif :

V. LOCOSTE
CNRS, Délégation Paris Villejuif
Pôle formation du service mutualisé d'Ile-de-France

Programme

Lundi 10 octobre après midi

- 14h00 à 15h00 – Accueil
- 15h00 – **Y. Le Godec** (Responsable du Réseau de technologie des Hautes Pressions): Séance d'ouverture du Forum.
- 15h15 – **S. Klotz** (Responsable de “European High Pressure Research Group”): « Hydrostaticité: Une histoire sans fin? ».

Session du MPa au GPa.

- 15h45 – **J.-M. Perrier-Cornet** et **C. Tonello**: « Les apports de la technologie à la biologie hyperbare ».
- 16h30 – **C. Verret**: « Impact de traitements hautes pressions sur 2 émulsions (huile/eau) modèles ».

→ 16h50 – Pause-café.

- 17h15 – **P. Oger**: « La conjonction des approches biophysiques *in situ* et biochimiques *ex situ* permet la première mise en évidence des bases structurales de l'adaptation aux hautes pressions hydrostatiques chez les *archae* ».
- 17h35 – **C. Loupiac**: « L'impact des hautes pressions sur les ingrédients des aliments étudié par la diffusion de neutrons ».
- 17h55 – **J. Peters**: « Combined SANS-QENS studies of low-density lipoprotein (LDL) under high hydrostatic pressure ».
- 18h15 – **C. Roumestand**: « What can we learn on the folding landscape of proteins from high-pressure NMR ».
- 18h35 – **L. Picart-Palmade**: « Structure et stabilité des protéines sous pression : exemples de la protéase VIH-1 et de la protéine fluorescente mKO (monomeric Kusabira Orange) ».

➔ **18h55 – M. de Lamballerie:** « Dénaturation des protéines myofibrillaires sous pression et conséquences sur leurs propriétés fonctionnelles ».

➔ **19h15** – Présentation des sponsors.

➔ **19h45** – Dégustation de jus d'orange sous pression.

➔ **20h00** – Dîner.

➔ **21h00** – Démonstration de techniques Hautes Pressions.

Mardi 11 octobre matin

Suite de la session du MPa au GPa

- **9h00 – J. -M. Lardon:** « Matériaux pour usage hautes ou très hautes pressions : solutions disponibles et développements récents ».
- **9h50 – G. Dantelle:**« Synthèse solvothermale de nanoparticules luminescentes de $Y_3Al_5O_{12}$ dopées pour la génération de lumière blanche ».
- **10h10 – S. Boyer:** « La cellule CRISTAPRESS : un prototype sous pression pour observer la genèse d'un semi-cristal polymère ».

→ **10h30** – Pause-café

→ **11h00 – M. Prakasam:** « Hydrothermal single crystal growth in large volume autoclave ».

→ **11h20 – S. Marre:** « Microfluidique en pression : De nouveaux outils pour l'étude et l'utilisation des fluides aux petites échelles ».

→ **11h40** – Présentation des posters (un transparent par poster, 2 minutes)

→ **12h00** – Déjeuner.

Mardi après midi

→ 13h00 – Début des Activités.

→ 19h30 – Dîner.

→ 20h30 – Séance posters et discussions.

Mercredi matin

Session du GPa à 30 GPa.

- **9h00 – T. Hammouda:** « Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur les gros volumes (sans jamais oser etc.) ».
- **9h50 – D. Freitas:** « Mesures simultanées de conductivité électrique et de vitesse d'ondes sismiques de matériaux géologiques partiellement fondus à haute pression et haute température : implication pour la fraction de liquide silicaté dans l'asthénosphère ».
- **10h10 – E. Boulard:** « Tomographie-X ultra-rapide à haute pression et température ».

→ **10h30** – Pause-café.

-
- **10h50 – H. Moutaabbid:** « High-pressure control of vanadium self-intercalation and enhanced metallic properties in $1T-V_{1+x}S_2$ single-crystals ».
 - **11h10 – P. Toulemonde:** « High pressure synthesis and study of layered Cr^{4+} based oxides ».
 - **11h30 – C. Renero-Lecuna:** « High pressure techniques to synthesize new materials for solar energy applications: Si allotropes phase diagrams ».
 - **11h50 – N. Tercé:** « Bulk modulus of Fe-rich olivines ».
 - **12h10 – T. Hammouda:** « Enregistrement d'émissions acoustiques en relation avec le dégazage de liquides carbonatés ».

→ **12h30** – Déjeuner.

Session de 30 GPa à 300 GPa.

- **14h00** – **A. Polian** : « Ultra Hautes Pressions : nouvelles pistes ».
- **14h45** – **F. Datchi**: « Structural studies on low-Z liquids in a diamond anvil cell ».
- **15h05** – **S. Facq**: « Détection du calcium par fluorescence de rayons X in situ en CED : Application à l'étude de la solubilité de l'aragonite dans des fluides aqueux à haute pression et haute température ».
- **15h25** – **R. André**: « CED dynamique : un dispositif permettant de faire des mesures résolues en temps dans le domaine de la milliseconde. Présentation des premiers résultats ».
- **15h45** – **A. Cornet**: « Etude de la structure des verres de GeO₂ et silicates alcalins à hautes pressions et hautes températures simultanées ».

→ **16h05** – Pause-café.

-
- **16h35** – **G. Morard**: « Melting of iron alloys in Laser-Heated Diamond Anvil Cell: converging results using different in situ and ex-situ diagnostics».
 - **17h20** – **J. A. Queyroux**: « Melting and liquid structure of ammonia at high pressure and temperature ».
 - **17h40** – **M. Raba**: « Pressure dependence of superconducting and structural properties of FeSe ».
 - **18h00** – Assemblée générale et remise du prix Besson

→ **19h30** – Banquet.

→ **21h00** – Continuation de la séance posters.

Jeudi matin

Session de 300 GPa au TPa.

→ **9h00 – P. Loubeyre:** « Mesures dans le domaine du TPa : enjeux, premiers pas et perspectives ».

→ **9h45 – T. Vinci:** « High pressures with lasers: the good, the bad and the ugly ».

→ **10h05 – F. Occelli:** « Toroidal diamond anvil cell to reach multi-Mbar ».

→ **10h25 –** Pause-café

→ **11h00 – G. Garbarino et O. Mathon:** « Frontières de la recherche en Haute Pression à ESRF ».

→ **11h30 – C. Clerc :** « Présentation de la plateforme réseaux de la Mission pour l'interdisciplinarité ».

→ **11h45 –** Discussions finales et clôture du forum.

→ **12h10–** Déjeuner.

Session Orale Lundi

Hydrostaticité sous haute pression : Une histoire sans fin ?

Stefan Klotz

IMPMC, UMR 7590, Université P&M Curie, Paris

En 1963 Bridgman considérait que « la création des conditions hydrostatiques apparaît être le plus important problème dans le domaine des hautes pressions » [1]. Cinquante ans plus tard la question de l'hydrostaticité est toujours d'actualité, quelque-soit l'échelle des pressions, et elle deviendra un problème inévitable pour des expériences qui approchent les Terapascal.

Dans cet exposé, je donnerai une série d'exemples qui montrent l'importance des conditions hydrostatiques dans des expériences haute pression, des résultats qui illustrent comment des effets de compression non-hydrostatique peuvent être (et ont été) interprétés à tort comme nouveaux phénomènes physiques. Je discuterai quelques concepts d'élasticité et plasticité qui indiquent quelques stratégies expérimentales limitant les conditions non-hydrostatiques et permettant d'aider l'expérimentateur dans la préparation et l'interprétation de ces mesures – j'espère !

[1] Bridgman P.W., dans: *Solids under Pressure*, Plenum Press, New York, 1963.

Les apports de la technologie à la biologie hyperbare
et son développement industriel dans l'agroalimentaire

J.M. PERRIER-CORNET
UMR Procédés Alimentaires et Microbiologiques
Université de Bourgogne/ AgroSup Dijon
1 esplanade Erasme
21000 Dijon
jperrier@u-bourgogne.fr

C. TONELLO-SAMSON
Hiperbaric
Calle Condado de Treviño,6
09001 Burgos
Espagne
c.tonello@hiperbaric.com

Il y a environ 25 ans, des chercheurs et des industriels japonais remettaient en lumière le domaine de la haute pression en biologie, domaine devenu assez confidentiel depuis les années 1970-80, grâce à l'application des hautes pressions pour la pasteurisation froide de produits alimentaires. Par la suite, de nombreux travaux scientifiques ont été menés afin de comprendre comment se comportaient les molécules organiques et le vivant sous pression. Dans un premier temps, l'effet de la pression a été mesuré sur différents matrices avant et après traitement montrant ainsi les effets irréversibles de la pression. Cependant la compréhension des phénomènes nécessite souvent la connaissance des étapes intermédiaires : ce qui se passe sous pression. Du fait de l'épaisseur des parois nécessaires à maintenir la pression, les mesures sous pression sont beaucoup plus difficiles qu'à pression atmosphériques. Cependant, grâce aux progrès faits dans le domaine des matériaux, les chercheurs en biologie ont pu bénéficier de développements technologiques et ont ainsi pu accéder à de nombreux paramètres *in situ* durant le traitement.

A travers quelques exemples de mesures opérées sous haute pression pour comprendre l'action de la pression, on peut mieux mesurer les avancées scientifiques faites dans les différents domaines de la biologie :

- Il y a quelques années, la biochimie et le génie enzymatique hyperbare ont par exemple développé et utilisé des « stopped flow » sous pression pour mesurer l'impact de la pression sur les cinétiques et les équilibres des réactions biochimiques et enzymatiques.
- Parallèlement, le développement de la RMN ainsi que la spectroscopie sous pression ont permis de mieux comprendre le dépliement puis le repliement des protéines sous pression et ainsi mieux modéliser leur organisation tridimensionnelle.
- La microscopie sous pression couplée aux différentes techniques de fluorescence a permis de mieux comprendre comment la pression pouvait perturber les cellules vivantes ainsi que les différentes voies pouvant mener à leur inactivation ou au contraire leur permettant de résister.

Il existe aujourd'hui plus de 350 machines de hautes pressions hydrostatiques dans le monde en production dans le secteur alimentaire. La technologie est utilisée pour inactiver les microorganismes à froid, détruire les bactéries pathogènes et augmenter la durée de vie des aliments (d'un facteur 2 à 10 suivant les produits). Il s'agit principalement de jus de fruits

frais, des produits de charcuterie tranchés, des produits tartinables (guacamole, hummus.....).

Les machines HP travaillant dans l'agro-alimentaire sont de gros volumes (enceintes entre 55 L et 525 L, diamètre intérieur 200 à 380 mm) et doivent répondre à différentes contraintes spécifiques quant aux matériaux utilisés (intérieur de l'enceinte en inox) et aux cadences élevées de cycles (entre 6 et 12 cycles/h) à des pressions de travail comprises entre 400 MPa et 600 MPa. Le poids des équipements est considérable et les forces exercées sur les bouchons aussi (90 tonnes pour une machine de 525 L, qui doit supporter 7000 tonnes de poussée sur les bouchons à 600 MPa.)

Plus de 90% des machines de HP alimentaire ont un design horizontal, qui facilite l'installation et le chargement et le déchargement des produits. Les deux bouchons s'ouvrent à chaque cycle. Les produits entre d'un côté de la machine et sortent de l'autre. Pour réaliser une ouverture en quelques secondes, la solution utilisée est des bouchons lisses maintenus par une maille. De façon à améliorer la fiabilité, l'enceinte est connectée à un groupe de pompes (qui sont des intensifieurs électro-hydrauliques) qui comprime l'eau et l'envoie à travers de tubes HP jusqu'à l'enceinte, plutôt qu'équipée d'un piston interne dans l'enceinte comme souvent pour les équipements de laboratoire. Le temps de montée en pression à 600 MPa est d'environ 3 min.

Le développement de la technologie HP dans l'agroalimentaire est prometteur, car le secteur est intéressé par des technologies de stabilisation douce des aliments qui permettent d'éviter les additifs et les traitements thermiques qui font perdre sa fraîcheur au produit. Néanmoins l'expansion des HP est limité principalement par son coût d'investissement élevé (entre 0,5 et 2,5 M€), et par le coût des pièces d'usure comme les joints d'enceinte et de pompe HP, les clapets anti-retours et les pièces d'usure des vannes de dépressurisation et surtout le tube HP. Ce coût peut atteindre 200 k€/an pour les grandes machines, environ 8% du coût d'investissement, ce qui est très supérieur aux autres technologies utilisées dans l'alimentaire. Les fournisseurs d'équipements HP ont fait de grands efforts pour réduire ces coûts durant les dernières années, ainsi que pour améliorer la productivité... Mais il reste encore beaucoup de travail : pour les utilisateurs, malheureusement, la machine de HP reste encore celle qui coûte le plus chère de toute l'usine et qui nécessite le plus de maintenance !!!

Impact de traitements hautes pressions sur 2 émulsions (huile/eau) modèles

Catherine Verret^a, Abdelhamid El Moueffak^a, Maxence Denavaut^a, Marie De Lamballerie^b,
Alain Largeteau^a

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)-CNRS - 87, Avenue du Dr Albert Schweitzer 33608 Pessac Cedex – Université de Bordeaux

^b GEPEA – UMR CNRS 6144 ONIRIS – Université de Nantes

Cette étude a pour intérêt de suivre l'impact de traitements hautes pressions (HP) sur le comportement de 2 émulsions (huile/eau) :

- une émulsion type alimentaire préparée avec 22,5% de matière grasse laitière anhydride (MGLA) et 5% de caséinate de sodium [1],
- une émulsion type cosmétique contenant 20 % de matière grasse et en utilisant des alcools ethoxylés comme émulsifiants.

Le travail réalisé sur l'émulsion alimentaire a été d'étudier l'effet d'un traitement hautes pressions (200 MPa/10 min/4°C puis l'émulsion est conservée 1 h à 4°C avant analyse) sur la cristallisation de la matière grasse. L'enthalpie totale de fusion a été mesurée par analyse différentielle calorimétrique et la stabilité a été suivie par granulométrie. Le traitement HP appliqué a entraîné une forte augmentation de l'enthalpie totale de fusion ainsi la cristallisation obtenue suite au traitement HP de 10 min était similaire à celle obtenue après 72 h à 4°C sans pression. La cristallisation de MGLA de l'émulsion a été induite et favorisée par la pression et une modification de la distribution du point de fusion a été observée [2].

Deux axes ont été étudiés sur l'émulsion cosmétique, un axe physico-chimique (viscosité, taille des globules gras et couleur) et un axe microbiologique. Le traitement HP choisi est compatible avec une utilisation industrielle, 500 MPa/5 ou 10 min/température ambiante, puis les émulsions sont conservées jusqu'à 180 j à température ambiante. Les traitements HP n'ont pas eu d'impact sur les caractéristiques physico-chimiques de l'émulsion (absence de coalescence et de floculation). Les très légères différences s'expliquent par le temps de conservation. De plus, le traitement HP appliqué a permis la totale destruction des microorganismes inoculés dans les émulsions, à 10² UFC/g ou 10⁶ UFC/g dès 5 min de traitement et aucune reprise de croissance n'a été observée [3].

Ces travaux montrent que la technologie hautes pressions peut être utilisée comme procédé de fabrication (cristallisation de la MGLA pour la fabrication de glace) et comme procédé de conservation et de stabilisation d'un produit fragile (décontamination d'émulsions).

[1] Leal Calderon F., Schmitt V. Solid-stabilized emulsions *Current opinion in colloid & interface science* **13**, 4, 217-227 (2008)

[2] Verret C., El Moueffak A., Largeteau A., Leal Calderon F. and Cansell M. *High pressure research Taylor & Francis* **29**, 1, 57-60 (2009)

[3] Denavaut M., Verret C., Queveau D., El Moueffak A. and De Lamballerie M. *High pressure research Taylor & Francis* **34**, 4, 438-442 (2014)

La conjonction des approches biophysiques *in situ* et biochimiques *ex situ* permet la première mise en évidence des bases structurales de l'adaptation aux hautes pressions hydrostatiques chez les archaea

Oger, Phil

Microbiologie, Adaptation et Pathogénie, INSA de Lyon, 69621 Villeurbanne cedex

Il est désormais admis que la majorité de la biosphère Terrestre est microscopique et qu'elle habite les environnements profonds terrestres ou océaniques. Cette biosphère subit des conditions de pression hydrostatique (HPH) qui inhibent les organismes colonisant la surface, mais dans lesquelles la biosphère profonde est capable de vivre. Plusieurs dizaines de microorganismes adaptés à la HPH, les piézophiles, ont été isolés et décrit au cours des 20 dernières années. Dans les cas les plus extrêmes, ces derniers sont incapables de se développer à pression atmosphérique. On parle alors de piézophiles obligatoires. Le record actuel de croissance en pression est détenu par *Thermococcus piezophilus*, avec une croissance effective jusqu'à 1300 atmosphères et 75°C [1]. Les HPH ont des effets nombreux sur les organismes et leurs constituants. Par de nombreux aspects, les effets des HPH ressemblent ceux d'une augmentation ou d'une diminution de la température, telles que la dénaturation des protéines, la déstabilisation des membranes, ou l'altération des fonctions de réplication ou de transcription de la cellule. Les études du comportement physique des macromolécules biologique montre que l'impact est spécifique à chaque type de molécule. Ainsi, les acides nucléiques et les lipides sont stabilisés à HPH, alors que les protéines sont essentiellement déstabilisées. Cependant, l'impact des HPH sur la fonctionnalité de ces molécules, et donc sur les organismes colonisant la surface est lui toujours négatif. A contrario, les HPH sont requises pour la croissance optimale des organismes de la biosphère profonde. La question de la nature et de l'étendue des adaptations génétiques et physiologiques nécessaires pour la vie à HPH reste essentiellement ouverte. Des expériences récentes ont permis de lever une partie du voile et de démontrer expérimentalement les premières stratégies adaptatives des archaea hyperthermophiles et piézophiles.

Trois stratégies adaptatives ont été proposées pour expliquer la capacité de croissance à HPH des organismes piézophiles [2]. Premièrement, les piézophiles pourraient posséder des gènes spécifiques, absents chez les autres organismes, et exprimés lors de la croissance à HPH. Deuxièmement, les piézophiles pourraient modifier la régulation de leur génomes pour répondre à la HPH, perçue comme un stress environnemental. Enfin, les piézophiles pourraient posséder des mutations spécifiques pour rendre leur macromolécules plus résistantes aux HPH. Ces trois stratégies adaptatives sont potentiellement complémentaires et non exclusives.

En utilisant des approches de monitoring *in situ* en condition de pression et de température contrôlées, et des analyses *ex situ*, nous avons pu montrer que l'adaptation à la pression hydrostatique chez les archaea piézophiles implique effectivement une réorganisation de l'expression du génome, ainsi que l'expression de gènes spécifiques de la croissance en HPH [3]. L'adaptation implique aussi des adaptations de la membrane, qui présente une ultrastructure nouvelle et spécifique [4]. Nous venons de démontrer la validité chimique et physique de cette ultrastructure membranaire, ainsi que l'augmentation de sa stabilité et de son imperméabilité en pression et en température. Cette architecture membranaire pourrait expliquer l'origine et les performances des proto-membranes des premières cellules terrestres. Enfin, l'adaptation implique des adaptations structurales des protéines des cellules. Ces dernières sont visibles via l'accumulation de molécules de réponse au stress à pression atmosphérique [5,6], mais surtout, dans la dynamique moléculaire des protéines des cellules [7,8]. Nous avons mesuré la dynamique de l'eau et des protéines à l'échelle du nanomètre entre une archaea piézophile *Thermococcus barophilus* et une archaea piézosensible, *Thermococcus kodakarensis* entre la pression atmosphérique et 400 bars (Figure 1).

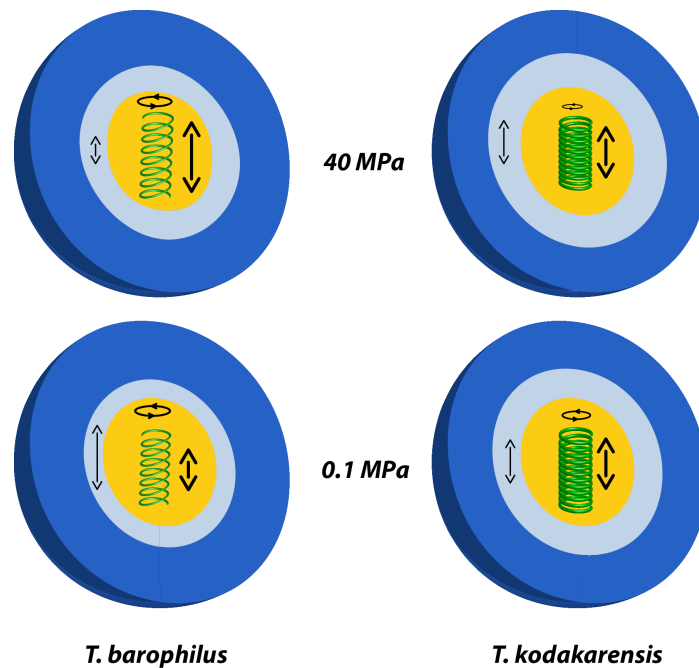


Figure 1 : Schéma simplifié des effets des HPH sur les macromolécules de *T. barophilus* et *T. kodakarensis*. Le volume bleu foncé représente l'eau libre; le volume bleu ciel, l'eau d'hydratation et le volume jaune les macromolécules. Les ressorts verts symbolisent le comportement des protéines et leurs contribution (translation et rotation) à la dynamique moléculaire. La double flèche dans le volume bleu représente la dépendance de l'eau d'hydratation au système et à la pression.

Nos observations démontrent que l'espèce piézosensible est intrinsèquement plus stable que la piézophile. De manière surprenante et contre-intuitive, la souche piézophile est plus sensible à la pression. De fait, les HPH permettent de stabiliser les protéines chez cet organisme. Nos observations montrent que la relation entre l'eau de la couche d'hydratation et les macromolécules n'est pas une relation simple de type maître et esclave. Les clés de l'adaptation moléculaires des piézophiles reposeraient sur une très grande flexibilité du protéome associée à une couche d'hydratation réduite.

Références

- [1] Dalmaso, C. *et al.* *Thermococcus piezophilus* sp. nov., a novel hyperthermophilic and piezophilic archaeon with a broad pressure range for growth, isolated from a deepest hydrothermal vent at the Mid-Cayman Rise. *Systematic and Applied Microbiology in press*, doi:10.1016/j.syapm.2016.08.003 (2016).
- [2] Oger P, Jebbar M The many ways of coping with pressure. *Res Microbiol.* 161:799-809 (2010).
- [3] Vannier, P., Michoud, G., Oger, P., Marteinsson, V. & Jebbar, M. Genome expression of *Thermococcus barophilus* and *Thermococcus kodakarensis* in response to different hydrostatic pressure conditions. *Research in Microbiology* 166, 717-725 (2015).
- [4] Cario, A., Grossi, V., Schaeffer, P. & Oger, P. Membrane homeoviscous adaptation in the piezo-hyperthermophilic archaeon *Thermococcus barophilus*. *Frontiers in Microbiology* 6, doi:doi: 10.3389/fmicb.2015.01152 (2015).
- [5] Cario, A., Mizgier, A., Thiel, A., Jebbar, M. & Oger, P. Restoration of the di-myo-inositol-phosphate pathway in the piezo-hyperthermophilic archaeon *Thermococcus barophilus*. *Biochimie* 118, 288-293 (2015).
- [6] Cario, A., Jebbar, M., Thiel, A., Kervarec, N. & Oger, P. M. Molecular chaperone accumulation as a function of stress evidences adaptation to high hydrostatic pressure in the piezophilic archaeon *Thermococcus barophilus*. *Scientific Reports* 6, -, doi:10.1038/srep29483 (2016).
- [7] Peters J, Martinez N, Michoud G, Carlo A, Franzetti B, Oger P, Jebbar M (2014) Deep Sea Microbes Probed by Incoherent Neutron Scattering Under High Hydrostatic Pressure. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie* 228:1121-1133.
- [8] Martinez, N. *et al.* High protein flexibility and reduced hydration water dynamics are key pressure adaptive strategies in prokaryotes. *Sci Rep* 6, 32816, doi:10.1038/srep32816 (2016).

L'impact des hautes pressions sur les ingrédients des aliments étudié par la diffusion de neutrons.

Camille Loupiac^{a,b}

a. Equipe PAPC, UMR PAM, AgroSup Dijon-Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon

b. Laboratoire Léon Brillouin, UMR12, CEA-CNRS, Saclay

Parmi les technologies qui sont apparues ces dernières années pour préserver les aliments ou obtenir de nouvelles qualités organoleptiques (couleur, saveur, texture...), le procédé des hautes pressions (HP) est l'un des plus prometteurs et utilisés. En effet, ce nouveau procédé est très efficace pour la réduction du contenu microbien, et préserve une grande partie des qualités nutritionnelles et sensorielles de certains aliments. Ainsi, il est de plus en plus courant de trouver des produits alimentaires préemballés prêts à être consommés qui ont été traités par HP, tels que des viandes en morceaux, des produits de la mer, des morceaux de fruits pré-coupés, des jus de fruits, des salades, des sauces, des produits apéritifs de type guacamole, des fromages, etc... Un autre facteur qui a favorisé le développement de cette nouvelle technologie est associé au fait que, d'un point de vue énergétique, le coût d'application du procédé est très favorable en comparaison au coût de l'application de procédé thermique. Typiquement la gamme de pression qui est appliquée pour préserver les aliments s'étend de 300 MPa à 600 MPa [1].

Cependant, il est aussi possible d'initier à ces pressions des mécanismes de déstabilisation des ingrédients des aliments qui sont importants dans les qualités organoleptiques finales des produits. Par exemple, en fonction du couple pression-durée d'application, des phénomènes négatifs comme l'oxydation des lipides et/ou la dénaturation des protéines peuvent se produire et provoquer des changements de couleur, de texture ou l'apparition d'arômes particuliers [2]. Certaines études précédentes, portant sur les effets négatifs de l'application des hautes pressions sur la viande, se sont ainsi focalisées sur l'ajout de molécules antioxydantes (nitrites, acide rosmarinique...) telles que les extraits de romarin ou de sauge pour réduire l'oxydation des lipides [3]. D'autres études se sont plus particulièrement intéressées à l'impact des conditions physicochimiques, telles que le pH ou la force ionique, sur la couleur de la viande et plus particulièrement sur la myoglobine (protéine modèle de la viande) et sa dénaturation [4]. Au contraire, Serano et al, ont montré que les hautes pressions pouvaient être utilisées de façon positive pour diminuer le temps d'affinage de fromages de type cheddar [5]. L'ensemble de ces études reste très macroscopique. Une meilleure compréhension à l'échelle moléculaire des mécanismes de protection des protéines par les antioxydants ou des changements de couleur et de texture se produisant lors de l'application des hautes pressions est nécessaire.

Pour corroborer ces effets de réactions chimiques à des changements structuraux des protéines, il est nécessaire d'utiliser un ensemble d'outils de la biophysique qui doit permettre de rendre compte des effets des hautes pressions sur la structure et la dynamique des protéines en milieu concentré (pour se rapprocher des concentrations protéiques rencontrées dans les aliments) et en cours d'application de la pression (online). Parmi ces outils, ceux de la neutronique sont de plus en plus utilisés pour l'étude des aliments car ils permettent d'observer une large échelle de taille et de temps, mais aussi parce que les neutrons peuvent traverser des « environnements échantillons » complexes tels que des cellules de hautes pressions. Ces dernières années des cellules hautes pressions pour des mesures de neutronique ont été développées et ont permis d'étudier l'impact de la pression sur des protéines modèles des aliments. Un bilan de ces avancées technologiques et de leur apport sur la compréhension de l'impact des hautes pressions sur les ingrédients des aliments sera présenté dans cet exposé.

Références

- [1] Perrier-Cornet J.M, Moussa M., Gervais P., *Applications des hautes pressions hydrostatiques en agroalimentaire, Techniques de l'Ingénieur*, 225, 2- 16, (2009)
- [2] Schindler S., Krings U., Berger R., Orlien V., *Aroma development in high pressure treated beef and chicken meat compared to raw and heat treated, Meat Science*, 317-323, (2010)

- [3] Alves A.B., Bragagnolo N., Da Silva M.G., Skibsted L.H., Orlie V., *Antioxidant protection of high pressure processed minced chicken meat by industrial tomato products*, *Food and Bioproducts processing*, 499–505, (2012)
- [4] Holmgaard Bak K., Lindahl G., Karlsson A.H., Lloret E., Ferrini G., Arnau J., Orlie V., *high pressure effect on the color of minced cured restructured ham at different levels of drying, pH and Nacl*, *Meat Science*, 690-696, (2012)
- [5] Torres J.A., Velazquez G, *Commercial opportunities and research challenges in the high pressure processing of foods*, *Journal of Food Engineering*, 95–112, (2005)

Combined SANS-QENS studies of low-density lipoprotein (LDL) under high hydrostatic pressure

M. Golub^{1,2}, B. Lehofer³, K. Kornmueller⁴, M. Kriechbaum⁴, N. Martinez^{1,2,†}, H. Amenitsch⁴, R. Prassl³ and J. Peters^{2,5}

1 University Grenoble Alpes, IBS, France

2 Institut Laue-Langevin, France

3 Medical University of Graz, Austria

4 Graz University of Technology, Institut of Inorganic Chemistry, Austria

5 University Grenoble Alpes, LiPhy, France

Low-density lipoprotein (LDL) is a natural nano-particle, whose main function is the transportation of cholesterol molecules from the liver to the peripheral tissues¹. The composition of LDL includes the apolipoprotein B100, phospholipids, cholesterol, cholesteryl esters and triglycerides. Although intensive studies by SAXS and EM microscopy of LDL were undertaken²⁻⁵, its structure is not yet completely clear and even less is known about the dynamical behavior of these particles. However, composition and structure is known to be modified in case of certain diseases as *hyperlipidemia*, where LDL is enriched with cholesterol or fat. In addition, minimally oxidized LDL particles created by self-oxidation permit to mimic LDL particles seen in *atherosclerotic plaques*.

We report here recent studies about three different types of LDL (native, oxidized and triglyceride enriched) exposed to high hydrostatic pressure up to 3000bar to investigate the influence of this thermodynamic parameter. We used a combined analysis of SANS-QENS data sets, which were collected at the Paul-Scherrer-Institut (Switzerland) and at the Institut Laue-Langevin (France) neutron research facilities. The SANS data, which was analyzed with a model of ellipsoids, reveals that the shapes of oxidized and triglyceride enriched LDL are transformed from quasi-spherical to elongated ellipses under high pressure, in contrast to native LDL. At the same time the analysis of the QENS data, which were collected on two spectrometers at the ILL, IN5 and IN6, which are sensitive to motions at different time scales, shows that at high pressure the dynamics of the mutated LDL nano-particles gets suppressed in contrast to the dynamics of native LDL. Our findings are essential for a better understanding of the LDL functionality and its modifications.

Références

[1] Prassl, R. and Laggner, P., Molecular structure of low density lipoprotein: current status and future challenges, *Eur. biophys. J.* **38**, 145-58 (2009).

[2] Laggner, P., Degovics, G., Muller, K. W.; Glatter, O., Kratky, O., Kostner, G. and Holasek, A., Molecular packing and fluidity of lipids in human serum low density lipoproteins, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift fur physiologische Chemie* **358**, 771-8 (1977).

[3] Laggner, P.; Kostner, G. M.; Degovics, G.; Worcester, D. L., Structure of the cholesteryl ester core of human plasma low density lipoproteins: Selective deuteration and neutron small-angle scattering, *Proc Natl Acad Sci U S A* **81**, 4389-93 (1984).

[4] van Antwerpen, R.; La Belle, M.; Navratilova, E.; Krauss, R. M. Structural heterogeneity of apoB-containing serum lipoproteins visualized using cryo-electron microscopy, *Journal of lipid research* **40**, 1827-36 (1999).

[5] Orlova, E. V.; Sherman, M. B.; Chiu, W.; Mowri, H.; Smith, L. C.; Gotto, A. M., Jr., Three-dimensional structure of low density lipoproteins by electron cryomicroscopy, *Proc Natl Acad Sci U S A* **96**, 8420-5 (1999).

† Present address: CEA Grenoble, France

What Can We Learn on the Folding Landscape of Proteins from High-Pressure NMR ?

Julien Roche, Mariano Dellarole, Jose A. Caro, Angel E. Garcia, Bertrand Garcia-Moreno E., Catherine A. Royer and Christian Roumestand.

Centre de Biochimie Structurale, INSERM U554, CNRS UMR 5048, Universités de Montpellier, France

Staphylococcal nuclease (SNase) has long served as a model system for protein folding. It is a globular protein of moderate complexity, consisting of two structural sub-domains (SubD1 and SubD2) and the interface between these two domains (IntD). To identify the structural and energetic determinants of its folding free energy landscape we have used high pressure NMR to examine the consequences of cavity creating mutations in each of the two sub-domains of SNase (1, 2). Cavity creation in different regions of the reference protein, despite equivalent effects on global stability, had very distinct consequences on the complexity of the folding free energy landscape. To address the effect of cavity creation on SNase folding kinetics, and thus to the Transition State Ensemble (TSE), we also performed pressure-jump relaxation studies on these proteins (3). Pressure therefore facilitates the identification and characterization of the multiple conformations on a folding landscape, and has provided crucial information for understanding the sequence and structural determinants of this complex process.

(1) J. Roche *et al.* (2012). Cavities Determine the Pressure Unfolding of Proteins. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** (18), 6945-50.

(2) J. Roche *et al.* (2012). Remodeling of the folding free-energy landscape of staphylococcal nuclease by cavity-creating mutations. *Biochemistry* **51**(47): 9535-46.

(3) J. Roche *et al.* (2013). Effect of Internal Cavities on Folding Rates and Routes Revealed by Real-Time Pressure-Jump NMR Spectroscopy. *J Am Chem Soc.* **135**(39):14610-14618.

Structure et stabilité des protéines sous pression : exemples de la protéase VIH-1 et de la protéine fluorescente mKO (monomeric Kusabira Orange)

Picart-Palmade Laetitia^a, Chevalier-Lucia Dominique^a, D'Auria Sabato^b, Ingr Marek^c, Lange Reinhard^a

^a UMR Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes (IATE), Université de Montpellier, France.

^b Istituto di Scienze dell'alimentazione, Avellino, Italy.

^c Tomas BATA University, Zlín, Czech Republic.

Le comportement des protéines sous pression est gouverné par le principe de Le Châtelier qui prévoit qu'une augmentation de pression va déplacer l'équilibre réactionnel vers l'état le plus compact, c'est-à-dire présentant une diminution de volume. Si l'on applique ce principe au niveau moléculaire, des pressions inférieures au GPa, pressions classiquement utilisées en biologie, n'affecteront pas les liaisons covalentes. Par contre, elles induiront d'importantes modifications des interactions de faible énergie avec, notamment, un affaiblissement des interactions hydrophobes et électrostatiques [1]. Sachant que ce type d'interactions intervient dans la structure des protéines, la pression entraînera donc des altérations des structures secondaires, tertiaires et quaternaires des protéines et par conséquent une modification de leur fonction. La pression induit également une diminution du volume des protéines du fait de la réduction des espaces vides et une augmentation de leur hydratation. Ainsi, différentes transitions structurales des protéines, que ce soit la dissociation des sous-unités, la formation d'un état de 'globule fondu' ou le dépliement des monomères jusqu'à l'agrégation protéiques, pourront être observées sous pression (< 1 GPa) [1-2]. Pour suivre ces différents changements d'états structuraux, la plupart des méthodes d'analyse biophysiques (spectroscopie infra rouge, calorimétrie différentielle ou encore spectroscopie UV/vis) peuvent être mises en œuvre sous pression après modification des instruments [2].

L'objectif de cette étude est de présenter, au travers de deux exemples, l'utilité de la spectroscopie de fluorescence sous pression pour l'étude de phénomènes de transition structurale protéique difficiles ou impossibles à observer à pression atmosphérique.

La protéase VIH-1 appartient à la famille des aspartates protéases. C'est un homodimère de 21,6 kDa dont le site actif se situe à l'interface des deux sous-unités. Chaque sous-unité possède trois résidus d'acides aminés fluorescents, dont un proche du site actif (Tryptophane 6). La particularité de la protéase VIH-1 est qu'elle n'existe, à pression atmosphérique, que sous l'état de dimère, ce qui rend son étude très compliquée. Or, cette enzyme joue un rôle essentiel dans le cycle de vie et la maturation du rétrovirus VIH et constitue une cible thérapeutique stratégique. Le suivi de la fluorescence intrinsèque des résidus de tryptophane sous pression (10 – 600 MPa) en fonction du temps et/ou de la concentration en enzyme ainsi que la détermination des centres de masse spectraux correspondants ont permis d'identifier et de caractériser deux changements structuraux successifs réversibles de la protéase VIH-1 : (1) la dissociation du dimère, phénomène rapide et dépendant de la concentration, suivi (2) du dépliement du monomère à partir de 265 MPa, modification lente et indépendante de la concentration [3]. La constante de dimérisation de la protéase VIH-1 à pression atmosphérique a également été calculée par extrapolation des résultats obtenus sous pression. Enfin, cette étude a permis d'identifier les conditions opératoires à appliquer pour obtenir la dissociation du dimère, dissociation nécessaire pour pouvoir étudier l'effet d'éventuels substrats inhibiteurs [3].

La protéine mKO est la version monomérique de la protéine fluorescente Kusabira Orange. C'est une 'GFP-like' protéine de 28,1 kDa isolée de coraux *Fungi concinna*. Son nom provient du fait qu'elle émet une fluorescence de couleur orange, ce qui la démarque des autres biomarqueurs. L'étude de son comportement par rapport à différents stimuli physiques comme la pression est donc particulièrement intéressante pour déterminer son champ d'application en tant que biomarqueur. La structure de la mKO est caractérisée par 15 structures secondaires (12 feuillets β et 3 hélices α) organisées en un tonneau β abritant le chromophore mature. La particularité de la mKO est qu'elle présente un nombre élevé de ponts salins et d'interactions hydrogène lui conférant une forte résistance aux agents dénaturants, tels que la guanidine-HCl, ou à la température (90°C). Dans cette étude, la fluorescence intrinsèque du chromophore a été suivie et analysée sous pression (10 – 600 MPa) et dans différentes conditions chimiques (pH : 4 - 7,5 ; Guanidine-HCl : 0 - 1 M) [4]. Les résultats ont montré que, pour des pH compris entre 4,0 et 7,5 et en l'absence d'agent dénaturant, la pression (< 600 MPa) n'induisait pas de modification de la structure de la mKO ou de déstabilisation des ponts salins. Par contre, une diminution progressive de la fluorescence du chromophore a été observée à pH 4,0 pour des pressions entre 200 et 600 MPa et en présence d'agent dénaturant (0,2 - 1 M). Cependant, une réelle déstructuration du chromophore, identifiée par le profil sigmoïde du centre de masse spectral, n'est obtenue que dans des conditions physico-chimiques drastiques : pH 4,0, 0,8 M de guanidineHCl et P > 300 MPa. Il a également été montré que le changement de structure du chromophore était un phénomène irréversible (ou à réversibilité très lente). Ces résultats ont permis de confirmer le rôle prépondérant des ponts salins dans la stabilité du chromophore [4].

[1] *La pression: un outil pour les sciences*, 305 pages. CNRS Editions, Paris, 2003.

[2] Lullien-Pellerin, V. et Balny, C. High-pressure as a tool to study some proteins' properties: conformational modification, activity and oligomeric dissociation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **3**, 209-221 (2002)

[3] Ingr, M., Lange, R., Halabalovà, V., Yehya A., Hrnčirik J., Chevalier-Lucia D., Palmade L., Blayo C., Konvalinka J. and Dumay E. Inhibitor and substrate binding induced stability of HIV-1 protease against sequential dissociation and unfolding revealed by high pressure spectroscopy and kinetics. *PLOS ONE*, 10(3): e0119099. doi:10.1371/journal.pone.0119099 (2015).

[4] Picart-Palmade, L., Chevalier-Lucia, D., Lange, R., Facchiano, A., Pennacchio, A., Staiano, M. and D'Auria S. The fluorescent monomeric protein Kusabira Orange. Pressure effect on its structure and stability. *Biochemistry and Biophysics Reports*, **7**, 138-143 (2016)

Dénaturation des protéines myofibrillaires sous pression et conséquences sur leurs propriétés fonctionnelles

VillamonteGina^a, Pottier Laurence^{*a}, de LamballerieMarie^a, Chevalier-LuciaDominique^b, Picart-PalmadeLaetitia^b

^aGEPEA (UMR CNRS 6144), ONIRIS, CS 82225, 44322 Nantes Cedex 3, France

^bUMR IATE, Université de Montpellier, CC023 Place E. Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5, France

*laurence.pottier@oniris-nantes.fr

Introduction

La fonctionnalité des protéines myofibrillaires est impliquée dans les attributs sensoriels, en particulier la texture, des produits carnés. Les propriétés fonctionnelles des protéines myofibrillaires sont étroitement associées à leur structure [1], [2]. La fonctionnalité souhaitée est induite par des altérations de la structure native des protéines grâce aux traitements technologiques et à la sélection des ingrédients. L'étude porte sur l'analyse de la dénaturation des protéines myofibrillaires, l'identification des modifications structurales et l'impact de ces phénomènes sur les propriétés fonctionnelles des protéines à faible force ionique (0,3 M NaCl).

Matériels et méthodes

La viande utilisée provient de jambons frais de porc. Les protéines myofibrillaires ont été extraites suivant le protocole d'Offer *et al.* (1973) [3] puis lyophilisées et stockées à 4 °C jusqu'à leur utilisation. Elles sont remises en suspension dans du tampon phosphate (0,04 M KH₂PO₄/K₂HPO₄, pH 6) à 0,3 M NaCl puis sont traitées par hautes pressions (200, 400 ou 600 MPa, 20 °C, 6 minutes) avant d'être analysées.

Les changements de conformation des protéines ont été étudiés par spectroscopie de fluorescence *in situ* ainsi que par fluorescence intrinsèque et dichroïsme circulaire après pression. La solubilité (après centrifugation), l'hydrophobie de surface (méthode au bleu de bromophénol), l'agrégation (taille moyenne des particules) et la dénaturation (analyse enthalpique différentielle) après pression ont également été mesurées.

Les propriétés émulsifiantes sont caractérisées par granulométrie des gouttelettes, le comportement rhéologique et la stabilité des émulsions.

Les propriétés gélifiantes sont caractérisées via le suivi du comportement viscoélastique du système lors du chauffage.

Résultats

Lors de l'augmentation de la pression de 10 à 600 MPa, on observe une diminution de l'intensité de fluorescence *in situ* associée, pour des pressions supérieures à 200 MPa, à un déplacement du spectre vers des longueurs d'onde plus élevées (red-shift). Au relâchement de pression, l'intensité de fluorescence augmente et le spectre se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles (blue-shift). Les modifications observées lors de la montée en pression sont partiellement réversibles et associées à l'agrégation des protéines au-delà de 200 MPa.

L'effet des hautes pressions sur la structure secondaire de ces protéines est significatif seulement à 600 MPa : la structure, majoritairement composée des motifs hélice α , subit une diminution significative de 5%. Les hautes pressions favorisent ainsi la formation des motifs feuillet β (augmentation de 8 % à 600 MPa).

Les hautes pressions augmentent significativement l'hydrophobie de surface de ces protéines au-dessus de 200 MPa, sans différence entre les traitements à 400 et 600 MPa. L'exposition des résidus tyrosyl de la myosine est probablement responsable de cette augmentation [4].

La solubilité des protéines myofibrillaires diminue significativement à 600 MPa et la taille des agrégats à 600 MPa augmente significativement.

Les protéines myofibrillaires ont une enthalpie de dénaturation de 5,13 J.g⁻¹. Les hautes pressions diminuent significativement cette enthalpie de dénaturation, notamment à 600 MPa : environ 12% des protéines myofibrillaires sont dénaturées entre 200 et 400 MPa et 51% à 600 MPa.

Les hautes pressions diminuent significativement la capacité émulsifiante des protéines myofibrillaires à 600 MPa. Les émulsions de protéines myofibrillaires montrent une diminution de l'indice de consistance lorsque le niveau de pression augmente. Toutefois, les caractéristiques de gouttelettes sont similaires dans toutes les conditions. Le seuil d'écoulement des émulsions de protéines myofibrillaires s'accroît avec la pression. Un phénomène similaire a été observé sur les protéines myofibrillaires à cause de la formation d'agrégats [5]. Par conséquent, la faible stabilité des émulsions à partir des protéines traitées à 600 MPa est associée à leur agrégation. La dénaturation des protéines et l'augmentation de leur hydrophobie de surface induit alors l'agrégation des protéines ayant en conséquence la diminution de la concentration effective des protéines émulsifiantes.

Les protéines myofibrillaires en suspension présentent une augmentation graduelle du module élastique, indicative de la force du gel[6], à partir de 40 °C (début de dénaturation thermique). Ce module élastique atteint un plateau entre 50 et 55 °C, correspondant à la température de dénaturation de la myosine (52 °C, [7]). Au-delà de 55 °C, la valeur continue à augmenter. Après un traitement à 200 MPa, les systèmes de protéines myofibrillaires se caractérisent par un faible module élastique au début de l'analyse. L'augmentation du module élastique est importante à partir de 40 °C et la formation du plateau n'est pas présente. A 400 MPa, la dénaturation des protéines myofibrillaires par hautes pressions provoque la perte de leur capacité de gélification thermique. La gélification de ces protéines dénaturées présente l'augmentation du module élastique à partir de 40 °C et diminue à 52 °C. Après 600 MPa, le module élastique initial est plus élevé que celui du témoin, probablement à cause de l'agrégation des protéines sous pression, puis le comportement rhéologique est similaire à celui après 400 MPa.

Conclusion

Dans cette étude, les hautes pressions induisent dès 200 MPa une modification des structures tertiaire et quaternaire des protéines myofibrillaires. Ces changements des protéines myofibrillaires augmentent avec le niveau de pression. En effet, à 600 MPa, leur structure secondaire est significativement affectée: la fraction de protéines myofibrillaires non dénaturées est de 49 %. L'exposition de sites hydrophobes est une conséquence de cette modification, qui provoque l'agrégation des protéines myofibrillaires et la perte de leur solubilité. La gélification thermique des protéines myofibrillaires est favorisée à 200 MPa et perturbée de 400 MPa à 600 MPa, ce qui diminue la capacité de gélification thermique des protéines et induit la formation de gels fragiles. Une diminution de la capacité émulsifiante est également observée à 600 MPa.

La connaissance de l'effet des Hautes Pressions sur les protéines permettra de moduler la conduite de ce procédé sur les produits carnés, actuellement utilisé essentiellement pour améliorer leur conservation.

Références bibliographiques

- [1] R. Liu, S. Zhao, S. Xiong, B. Xie, et L. Qin, « Role of secondary structures in the gelation of porcine myosin at different pH values », *Meat Sci.*, vol. 80, n° 3, p. 632-639, nov. 2008.
- [2] X. D. Sun et R. A. Holley, « High Hydrostatic Pressure Effects on the Texture of Meat and Meat Products », *J. Food Sci.*, vol. 75, n° 1, p. R17-R23, janv. 2010.
- [3] G. Offer, Moos, C., et Starr, R., « A new protein of the thick filaments of vertebrate skeletal myofibrils: Extraction, purification and characterization », *J. Mol. Biol.*, vol. 74, n° 4, p. 653-662, 1973.
- [4] N. Chapleau, C. Mangavel, J.-P. Compoin, et M. de Lamballerie-Anton, « Effect of high-pressure processing on myofibrillar protein structure », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 84, n° 1, p. 66-74, janv. 2004.
- [5] O. Zorba, « The effects of the amount of emulsified oil on the emulsion stability and viscosity of myofibrillar proteins », *Food Hydrocoll.*, vol. 20, n° 5, p. 698-702, juill. 2006.
- [6] Y. Cao, T. Xia, G. Zhou, et X. Xu, « The mechanism of high pressure-induced gels of rabbit myosin », *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 16, p. 41-46, oct. 2012.
- [7] A. D. Westphalen, J. L. Briggs, et S. M. Lonergan, « Influence of pH on rheological properties of porcine myofibrillar protein during heat induced gelation », *Meat Sci.*, vol. 70, n° 2, p. 293-299, juin 2005.

Session Orale Mardi

MATERIAUX POUR USAGE HAUTES OU TRES HAUTES PRESSIONS : SOLUTIONS DISPONIBLES ET DEVELOPPEMENTS RECENTS

JM LARDON – AUBERT-DUVAL

La réalisation d'appareils destinés au fonctionnement à hautes et très hautes pressions, nécessite généralement l'usage de matériaux de type aciers ou alliages à hautes caractéristiques mécaniques, présentant également des ductilités et une capacité de résistance à la rupture fragile, élevées.

Industriellement, de nombreuses nuances peuvent être utilisées lorsque les exigences de caractéristiques mécaniques demeurent relativement basses. Ces nuances sont par exemple référencées dans les normes NFEN ou ASME consacrées aux appareils à pression.

Pour des conditions de pression nettement plus élevées (au-dessus de 4000bars) et lorsque des sollicitations mécaniques spécifiques sont appliquées (fatigue, chargement dynamique, présence d'environnement corrosif, haute température), des matériaux à caractéristiques mécaniques sensiblement plus élevées doivent être préconisés et des exigences supplémentaires peuvent être spécifiées (résistance à la rupture fragile, tenue au fluage etc...).

Cette présentation, propose trois exemples de tels cas ainsi que les matériaux pouvant être recommandés pour ces applications.

Le cas du chargement dynamique du matériau est présenté au travers de la large expérience d'Aubert-Duval dans la production d'ébauches pour matériel d'artillerie pour lesquels des pressions de l'ordre de 8000bars peuvent être atteintes en quelques millisecondes.

Le cas d'enceintes soumises en fatigue en milieu corrosif est présenté. Le choix matériau pour ces applications repose en général sur des nuances d'aciers inoxydables martensitiques combinant haute limite d'élasticité et bonne ténacité. La commercialisation de nouvelles nuances dérivées d'études pour l'industrie aéronautique permet aujourd'hui l'utilisation de matériau à très hautes performances garantissant des limites d'élasticité supérieures à 1650 MPa, comparables aux aciers type Maraging 250 avec l'avantage de l'inoxidabilité.

Enfin pour application à haute température, le récent développement d'une nuance superalliage base Nickel, l'AD730, conçue pour des températures supérieures à 700°C, à caractéristiques mécaniques et tenue au fluage élevée sera évoqué.

Synthèse solvothermale de nanoparticules luminescentes de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopées Ce^{3+} pour la génération de lumière blanche

Géraldine Dantelle, Denis Testemale, Rémy Bruyère, Alain Prat

Institut Néel / Université Grenoble Alpes / UPR2940 CNRS
25 Avenue des Martyrs, 38042 GRENOBLE Cedex 09, France

Contact : geraldine.dantelle@neel.cnrs.fr

Les diodes blanches se composent d'une diode bleue émettant à 450 nm et d'une couche de matériaux inorganiques, appelés luminophores, présentant la particularité d'absorber dans le bleu et d'émettre dans le jaune. La combinaison entre le bleu de la diode et le jaune émis par le luminophore donne une lumière blanche, parfaitement adaptée à l'éclairage. Le luminophore commercialement utilisé est le composé $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (appelé YAG) dopé par des ions Ce^{3+} , ces derniers étant responsables des propriétés d'émission du matériau. L'avantage du YAG:Ce est double : d'une part il présente une bande d'absorption qui correspond parfaitement à l'émission d'une diode bleue standard (450 nm) ; d'autre part, il présente un rendement interne de luminescence élevé (> 80%), c'est-à-dire que pour tout photon bleu absorbé par le matériau, la probabilité d'émettre un photon jaune est de 80 %¹. Cependant, malgré ces avantages indéniables, les dispositifs globaux (diode bleue + luminophore) comportent des pertes et leur efficacité dite externe n'est que de 70 %. Ces pertes sont majoritairement dues à des phénomènes de diffusion induits par les luminophores qui sont de taille micronique et qui diffusent donc la lumière dans toute les directions, y compris vers les contacts de la diode où elle est réabsorbée (**Figure 1a**).

Afin de remédier à ce problème, nous proposons d'utiliser des luminophores de taille nanométrique et de les mettre en forme de façon à ce qu'ils ne diffusent pas la lumière visible (**Figure 1b**). Il s'agit donc dans un premier temps de synthétiser des nanoparticules de YAG:Ce présentant des propriétés optiques aussi performantes que les micro-cristaux de YAG:Ce de référence.

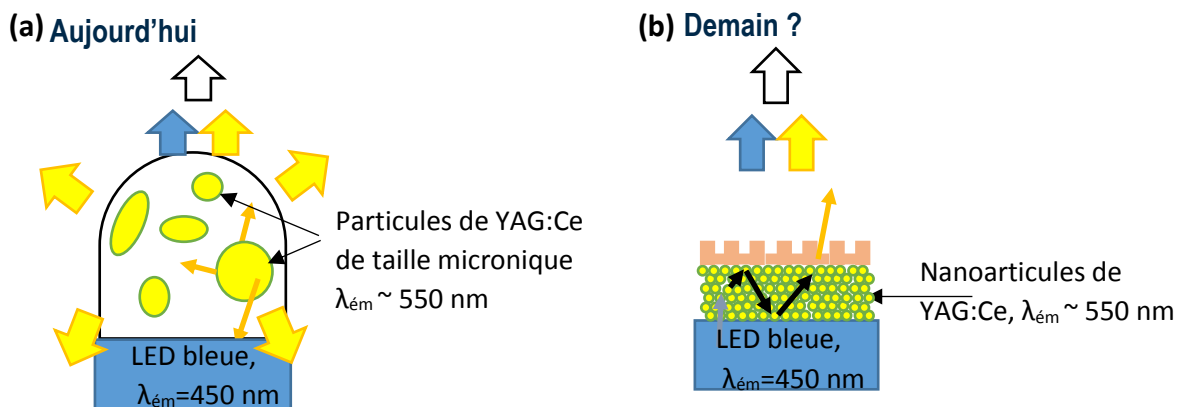


Figure 1 : Schéma de principe d'une diode blanche composée d'une diode bleue sur laquelle sont déposées des particules inorganiques luminescentes. Dans le cas actuel (a), ces particules sont de taille micronique et conduisent à des pertes optiques par diffusion. Le dispositif envisagé (b) repose sur l'utilisation de nanoparticules luminescentes et sur le contrôle de la propagation de la lumière.

Les nanoparticules de YAG dopées Ce^{3+} sont synthétisées par voie solvothermale à partir de précurseurs qui sont l'acétate d'yttrium, l'acétate de cérium et l'isopropoxyde d'aluminium dispersés dans le 1,4-butanediol. L'autoclave utilisé est un autoclave Parr, de volume 200 mL et permettant d'atteindre des température et pression maximales de 300°C et 120 bar. Le taux de remplissage de l'autoclave est de 70 %. Un barreau aimanté est inséré dans l'autoclave permettant une homogénéisation de la solution pendant la réaction. Le

¹ N. George, A.J. Pell, G. Dantelle, K. Page, A. Llobet, M. Balasubramanian, G. Pintacuda, B. F. Chmelka, R. Seshadri, *Chemistry of Materials* 25(20) (2013) 3979

chauffage de l'autoclave est effectué par une enceinte chauffante. Le programme de chauffe consiste en une rampe de 300°C/h, un palier à 300°C pendant des durées variant de 30 min et 24 heures et d'une descente en température à 100°C/h. La pression est autogénérée dans l'autoclave par la décomposition des acétates et par le passage partiel du solvant à l'état vapeur ($T_{\text{ébullition solvant}} = 235^\circ\text{C}$). La pression dans l'autoclave est 20 bars pour une durée de réaction de 30 min et atteint 65 bars pour une durée de réaction de 24 heures.

Dans la littérature, plusieurs études rapportent la formation de particules de YAG selon cette méthode solvothermale.^{2,3} Cependant, les particules obtenues sont polycristallines et présentent un manque de photostabilité dû à leur porosité interne.⁴ Nous nous sommes donc attelés à comprendre leur mécanisme de formation et à améliorer leur cristallinité.

La taille et la cristallinité des nanoparticules obtenues, ainsi que leurs propriétés de luminescence, sont étudiées pour les différentes durées de réaction étudiées. L'étude par microscopie électronique à transmission montre que pour des durées de réaction courtes on obtient de très petites particules (diamètre < 10 nm) qui se trouvent agrégées. Plus la durée de réaction augmente, plus les particules grossissent et se dispersent (**Figure 2a**). En parallèle, l'intensité de photoluminescence à 550 nm, mesurée sur des solutions de particules dispersées dans l'éthanol, augmente. Ceci s'explique par le fait que, au fur et à mesure que les particules grossissent, le rapport surface/volume diminue. Or, en surface se trouvent des pièges de luminescence (défauts, groupements organiques à forte fréquence de phonons etc) qui sont responsables de désexcitations non radiatives des ions Ce^{3+} .

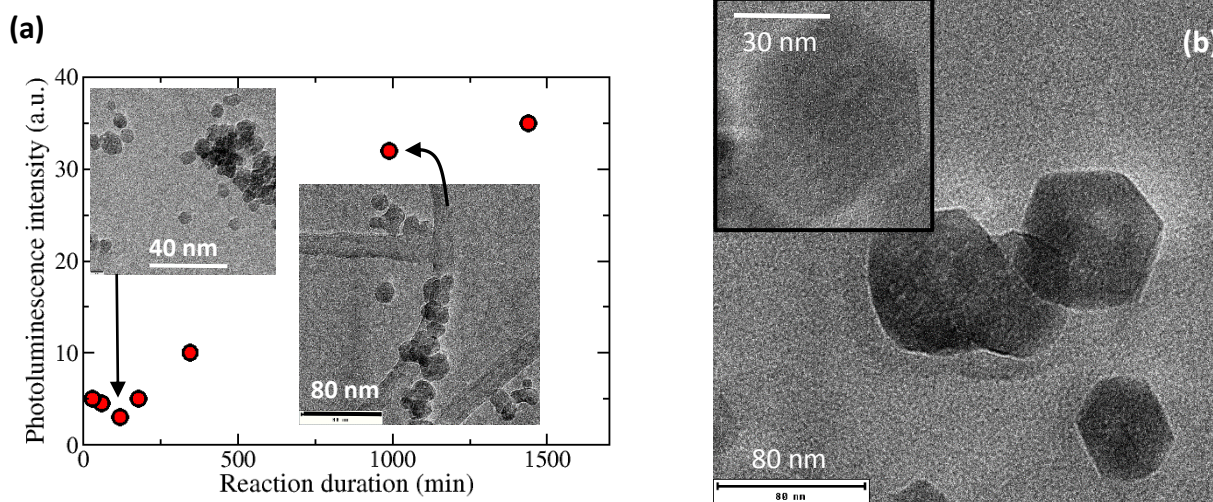


Figure 2 : (a) Evolution de l'intensité de luminescence de solutions de YAG:Ce en fonction de la durée de la réaction solvothermale. (b) Images de MET de nanoparticules obtenues à 300°C, 200 bars.

Afin de favoriser la formation de particules monocristallines d'une taille comprise entre 50 et 100 nm, la synthèse des nanoparticules de YAG:Ce a également été effectuée à des pressions plus élevées $P = 60, 100, 200$ et 300 bars. Dans ce cas, un autoclave à chauffage interne permettant de réguler température et pression (qui n'est plus autogénérée) a été utilisé^{5,6}. Cet autoclave, développé en grande partie avec le soutien du réseau français des Hautes Pressions, permet en outre de mesurer la photo-luminescence in situ. Les précurseurs dans le 1,4-butandiol sont insérés dans une cellule en saphir, elle-même placée dans l'autoclave muni de fenêtres en saphir. La pression est régulée par un circuit d'hélium gazeux qui permet un fonctionnement isobare. L'échantillon est chauffé à 300°C comme précédemment.

Les premiers résultats montrent que les particules synthétisées sous une pression de quelques centaines de bars sont plus grosses et mieux cristallisées que celles obtenues à plus basse pression. En particulier, pour des conditions de réaction de 300°C et 200 bars, nous obtenons des particules très bien cristallisées, monocristallines (**Figure 2b**) et d'une taille moyenne de 55 nm. De plus, l'évolution de la luminescence au cours de la réaction correspond à celle observée *ex situ*.

² R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109 (47), 22126-22130

³ Y. Kamiyama, T. Hiroshima, T. Isobe, T. oru Koizuka, S. Takashima, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (**2010**) J149-J154

⁴ A. Revaux, G. Dantelle, N. George, R. Seshadri, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Nanoscale* 3 (**2011**) 2015

⁵ D. Testemale, R. Argoud, O. Geaymond, J.-L. Hazemann (2005) *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 43905.

⁶ R. Bruyère, A. Prat, C. Goujon, J.-L. Hazemann (2008) *J. Phys.: Conference Series* **121**, 122003

La cellule CRISTAPRESS : un prototype sous pression pour observer la genèse d'un semi-cristal polymère

Boyer Séverine A.E.^a

a. MINES ParisTech-PSL, CEMEF – Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, 1 Rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis, France

– <http://www.cemef.mines-paristech.fr/> –

Dans la voie de la compréhension de la cristallisation des polymères, un paramètre d'entrée aux modèles consiste à scruter en temps réel les phénomènes élémentaires de la formation des structures, notamment à l'échelle microscopique les étapes de la nucléation et de la croissance cristalline.

En parallèle, la recherche active relative au comportement des polymères sous pression a commencé dans les années 70 avec les travaux publiés par Wunderlich & Davidson [1] et par Bhataeja & Pae [2]. Cependant, les données obtenues par observation directe pour la cristallisation sous pression sont quasi inexistantes.

Aussi, une méthodologie a été développée pour examiner *in-situ* des transitions de phases dans les systèmes relativement visqueux complexes (polymères, nano-composites polymères, etc.) soumis à des pressions. Ce prototype, qui a reçu le nom de CRISTAPRESS, se situe entre les systèmes autoclaves et les cellules à enclumes de diamant. Son originalité repose sur le couplage d'observations en temps réel par microscopie optique en lumière polarisée, fondées sur les propriétés optiques des polymères, et de commandes simultanées des variables thermodynamiques pression, température et volume. Le domaine de travail en pression atteint 200 MPa pour une gamme de températures allant de l'ambiante à 300 °C. La pression hydrostatique est transmise à l'échantillon par un fluide optiquement transparent, qui est sous forme liquide, et qui pourrait se présenter sous forme gazeuse et supercritique. La première application de CRISTAPRESS a concerné l'étude des cinétiques de croissance de phases cristallines sphérolitiques induite par la pression d'eau sur un polypropylène (**Figure 1**) [3].

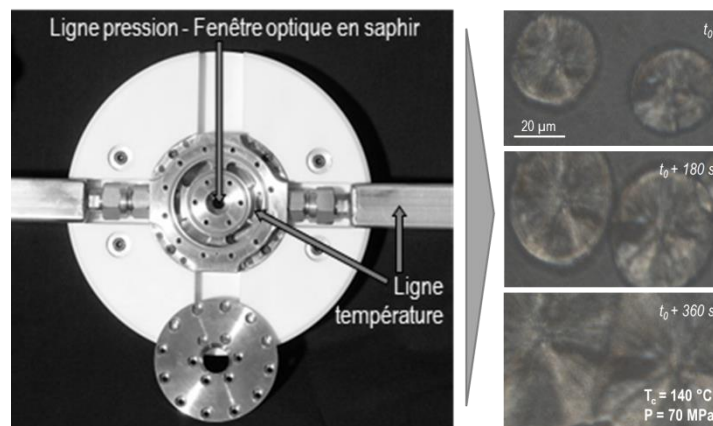


Figure 1. Cellule CRISTAPRESS et Cristallisation d'un polypropylène isotactique.

Au regard de la Science et de l'Ingénierie des Matériaux, la présente approche concerne non seulement la modélisation prédictive de la *formation de structures* dans les matériaux composites à base de polymères - pour répondre à l'ensemble des problématiques rencontrées soit dans l'élaboration de nouveaux systèmes à structure contrôlée [4], soit dans les procédés de mise en forme - mais également la modélisation prédictive de l'*évolution de structures* de ces matériaux ; modélisations qui conditionnent la maîtrise des propriétés de ces derniers et par conséquent l'impact sur leur utilisation.

Remerciements

L'auteur présente ses remerciements à Jean-Marc Haudin (Prof. MINES ParisTech-PSL), Dr. Charles-André Gandin (Dir. CNRS, MINES ParisTech-PSL), Francis Fournier (Ing. MINES ParisTech-PSL) et Jean-Loup Chenot (Transvalor) pour leur confiance dans ce projet.

Le projet CRISTAPRESS a bénéficié du soutien financier de MINES ParisTech-PSL, du Conseil Général des Alpes-Maritimes et du Conseil Régional Provence-Alpes-Côte d'Azur.

Références

- [1] Wunderlich, B. et Davidson T. Extended-chain crystals. I. General crystallization conditions and review of pressure crystallization of polyethylene. *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym Phys.* **7(12)**, 2043-2050 (1969).
- [2] Bhataeja, S.K. et Pae, K.D. Effects of hydrostatic pressure on the compressibility, crystallization, and melting of polymers. *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.* **C13(1)**, 77-133 (1975).
- [3] Boyer, S.A.E., Fournier, F.E.J., Gandin, Ch.A. et Haudin J.M. CRISTAPRESS: An optical cell for structure development in high-pressure crystallization. *Rev. Sci. Instrum.* **85(1&2)**, 013906 1-8 & 029902 1 (2014).
- [4] Boyer, S.A.E., Randzio, S.L. et Grolier J.P.E. Mousses de polymères : matériaux sur mesure à impact environnemental contrôlé. *Matériaux & Techniques magazine* **101(4)**, N14 1-4 (2013).

Hydrothermal single crystal growth in large volume autoclave

Mythili PRAKASAM and Alain LARGETEAU

CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr. A. Schweitzer, Pessac, F-33608, France
Phone: +33 (0)5 40 00 26 60/ Fax: +33 (0)5 40 00 27 61; email: mythili.prakasam@icmcb.cnrs.fr

Since 19th Century, Pressure in the scale of MPa to several GPa was developed to study the compressibility of gases and liquids. High pressure has been applied mainly in Physics to study the geology of earth for example and Chemistry to develop diamond and quartz for example in industrial applications. The development of high pressure in different scientific domains was strongly dependent on the knowledge of the associated technologies. At the beginning, high pressure was mainly used in synthesis of minerals from extraction of metals from ores and for crystal growth of α -quartz by hydrothermal crystal growth. Hydrothermal crystal growth [1, 2] offers a complementary alternative to many of the classical techniques of crystal growth used to synthesize new materials and grow bulk crystals for specific applications. This specific technique is often capable of growing crystals at temperatures well below their melting points and thus potentially offers routes to new phases or the growth of bulk crystals with less thermal strain. The hydrothermal process is utilized for growing a wide variety of large single crystals under subcritical or supercritical phase managed by parameters such as temperature and pressure regarding the type of liquid phase.

In the present talk, hydrothermal growth of Ge doped SiO₂ crystals for piezoelectric applications from the large volume autoclave of 1.5l with temperature (up to 600°C) and pressure (350MPa); and the general principle of high hydrostatic pressure alongside their vital parameters for crystal growth will be discussed in detail.

References:

- [1] Demazeau, G., Largeteau, A., Darracq, S. New trends in solvothermal crystal growth at the macro - And nanoscale, *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, **65 (8)**, 1007-1014 (2010).
- [2] Ranieri, V., Darracq, S., Cambon, M., Haines, J., Cambon, O., Largeteau, A., Demazeau, G. Hydrothermal growth and structural studies of Si_{1-x}Ge_xO₂ single crystals, *Inorganic Chemistry*, **50 (10)**, 4632-4639 (2011).

Microfluidique haute pression: De nouveaux outils pour l'étude et l'utilisation des fluides aux petites échelles

Samuel Marre, S. Morais, B. Pinho, C. Aymonier, C. Lecoutre, Y. Garrabos
CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, F-33600, Pessac, FRANCE

Abstract:

Au cours des 5 dernières années, un nouveau champ d'investigation appelé: "microfluidique haute pression" a connu un intérêt croissant. Il est basé sur l'idée de combiner les avantages de la microfluidique (réduction en taille, contrôle de l'hydrodynamique, analyses *in situ*, reproductibilité, criblage rapide, amélioration des transferts thermiques et de matière, faible consommation de réactifs pendant les phases d'optimisation, etc.) avec les propriétés des systèmes fluides employés dans des conditions de haute pression et haute température (mise en œuvre de procédés hydro- et solvothermaux, fluides supercritiques, etc.).

Le développement récent de microréacteurs capables de travailler dans de telles conditions a permis d'ouvrir de nombreuses opportunités pour étudier et caractériser un grand nombre de procédés utilisant les fluides sous haute pression (jusqu'à quelques centaines de bar). En effet, ces études sont généralement limitées par l'utilisation de matériaux de réacteurs non transparents optiquement (inox, Inconel, etc.), qui ne permettent pas la mise en place de techniques de caractérisation *in situ*.

Dans cette présentation, je détaillerais tout d'abord les intérêts des microréacteurs et les différentes stratégies développées et utilisées pour fabriquer des microréacteurs haute pression. Dans un second temps, je présenterais quelques applications de ces microréacteurs en focalisant sur les récents travaux réalisés à l'ICMCB concernant notamment :

- (i) **Le développement de plateformes microfluidiques pour l'étude des diagrammes de phases** pour un accès rapide aux propriétés thermodynamiques de mélanges complexes,
- (ii) **La synthèse de nanostructures inorganiques en conditions supercritiques dans des microréacteurs pour un contrôle avancé de leurs propriétés.**

Session Orale Mercredi

Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur les gros volumes (sans jamais oser etc)

Tahar HAMMOUDA
Laboratoire Magmas et Volcans – Clermont-Ferrand

Dans cet exposé, je présenterai les techniques regroupées sous le terme d'expérimentation en presses gros volume. La notion de gros volume est relative ; elle sert principalement à établir une distinction avec la cellule à enclumes de diamant, et les cellules à enclumes opposées, en général.

Les différents types de géométrie seront présentés, ainsi que les appareillages, les assemblages et les performances en pression et température. En particulier, je discuterai d'un ensemble de développements relativement récents qui permettent d'étudier les propriétés et les transformations des échantillons aux conditions de haute pression et haute température, en utilisant divers instruments de diagnostic in-situ.

Mesures simultanées de conductivité électrique et de vitesse d'ondes sismiques de matériaux géologiques partiellement fondus à haute pression et haute température : implication pour la fraction de liquide silicaté dans l'asthénosphère

Freitas Damien^a, Manthilake Geetha^a, Chantel Julien^b, Andrault Denis^a

a. Laboratoire Magmas et Volcans, CNRS 6524, UPB, IRD, 63038 Clermont-Ferrand, France

b. Department of Earth, Environmental and Planetary Sciences, Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106, USA

Un débat important existe actuellement sur les capacités des systèmes partiellement fondus à augmenter la conductivité électrique et réduire la vitesse des ondes sismiques du matériel géologique, nécessaires pour expliquer la présence de zones d'anomalies géophysiques dans le manteau terrestre (zone de faible vitesse : LVZ de l'asthénosphère entre 70 et 200 Km ^{[1],[2],[3]}). De nombreuses hypothèses alternatives ont été proposées et sont basées sur des processus à l'état solide ^[4] telles la diffusion de l'hydrogène dans la structure cristalline. Ces théories suggèrent une asthénosphère sans fusion partielle. Alors que de fortes évidences physiques confirment la présence de fusion partielle du manteau asthénosphérique, comme la découverte de basaltes alcalins jeunes disposés sur la plaque océanique indienne beaucoup plus ancienne ^[5], les mesures expérimentales de conductivité électriques et de vitesse des ondes sismiques réalisées en laboratoire sur les systèmes partiellement fondus apportent des estimations antagonistes de la fraction de liquide silicaté impliqué dans l'asthénosphère. De plus, la source du désaccord entre les deux techniques géophysiques (conductivité électrique et vitesse sismique) demeure toujours mal contrainte.

Utilisant les nouvelles techniques expérimentales développées sur la presse multi-enclumes au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand, des mesures couplées de conductivité électrique et de vitesse des ondes acoustiques ont été réalisées de façon *in situ* et simultanée sur le même échantillon. Nous avons alors étudié des systèmes partiellement fondus en utilisant des échantillons composés d'un mélange biphasé d'olivine de San Carlos (standard pétrologique) et d'un basalte de ride médio-océanique hydraté provenant de la ride Est-Pacifique (issu d'un forage) dans des conditions de haute pression : 2.5 GPa et de haute température: jusqu'à 1650 K.

Au point de fusion du composant basaltique (MORB), nous avons observé une diminution importante de vitesse sur les ondes primaires (V_p) de même que pour les ondes secondaires (V_s). La magnitude de diminution de la vitesse sismique varie positivement en fonction de la fraction de liquide silicaté de l'échantillon. Après cette diminution abrupte, la vitesse sismique s'est stabilisée à une température constante de 1650 K. En opposition, les mesures de conductivité électrique démontrent une évolution plus complexe. Au début de la fusion, tous les échantillons montrent une augmentation soudaine de la conductivité électrique dépendant de leur taux de fusion. Tout en maintenant la température à 1650 K, les valeurs de conductivité soulignent une augmentation graduelle jusqu'à l'atteinte d'un état stationnaire. Dans un délai de 30 à 40 minutes, toutes les valeurs des conductivités électriques de nos échantillons se sont stabilisées dans une gamme entre 0.08 et 0.1 S/m.

Le faible angle dièdre ($\theta = 27 \pm 4^\circ$) mesuré pour les liquides basaltiques hydratés indique un mouillage complet des joints de grain, suggérant qu'une interconnectivité complète du liquide peut être atteinte dans nos échantillons, et cela même pour des faibles fractions volumiques de magma. Alors que tout le composant basaltique (MORB) doit fondre instantanément au dessus de sa température de fusion, l'interconnectivité du liquide silicaté évolue au cours du temps car celle-ci inclue la diffusion des films de liquide à travers les joints des grains d'olivine. Par conséquent, nos observations expérimentales suggèrent que (i) V_p et V_s sont sensibles à la fraction volumique de

liquide silicaté, mais ne sont pas affectées significativement par la texture du système partiellement fondu, alors que (ii) la conductivité électrique est grandement dépendante de la texture du liquide et de son interconnexion.

La vitesse des ondes sismiques et la conductivité électrique répondent toutes deux, de façon importante, à l'apparition de la fusion partielle du matériel, et sont donc des techniques précieuses pour la détection des zones de fusion mantellique et le suivi *in situ* des expériences à haute pression et haute température.

Nos données présentent la vitesse des ondes acoustiques comme un outil fiable pour obtenir une fraction de liquide silicaté pour un système partiellement fondu à l'échelle de temps du laboratoire. La conductivité électrique est une technique complémentaire pour détecter la fusion, de part sa grande sensibilité et peut être utilisée pour surveiller un échantillon pendant l'expérience (les vitesses sismiques nécessitent un long traitement les rendant inappropriées au suivi instantané de l'expérience). Cette dernière n'est pas adaptée pour déterminer le taux de fusion due à sa forte dépendance à la texture, mais est donc d'importance critique pour comprendre la distribution des liquides dans le manteau terrestre. La distribution des magmas peut conduire à une sous-estimation de la conductivité électrique pour une fraction donnée, si l'interconnectivité de ces derniers n'est pas totale. La contradiction entre les mesures expérimentales des vitesses des ondes sismiques et de la conductivité électrique à travers le matériel mantellique est liée aux problématiques de texture et des distributions des liquides, pouvant générer des variations importantes dans le cas d'un système éloigné de sa maturation texturale.

En se basant sur les mesures ayant atteint un équilibre textural, les zones de faible vitesse (LVZ) de l'asthénosphère situées entre 70 et 220 Km de profondeur peuvent être expliquées par la présence de 0.2 à 0.5% volumique de liquide basaltique modérément hydraté.

Bibliographie :

- [1] Shankland, T.J., O'Connell, W. Geophysical Constraints on Partial Melt in the Upper Mantle. *Rev. Geophys. Sp. Phys.* **19**, 394–406 (1981).
- [2] Romanowicz, B. A global tomographic model of shear attenuation in the upper mantle. *J. Geophys. Res.* **100**, 12375. doi:10.1029/95JB00957 (1995).
- [3] Baba K, Chave AD, Evans RL, Hirth G, Mackie RL. Mantle dynamics beneath the East Pacific Rise at 17°S: insights from the Mantle Electromagnetic and Tomography (MELT) experiment. *J Geophys Res* **111**:B02101. doi:10.1029/2004JB003598 (2006).
- [4] Karato, S., Wang, D. Electrical conductivity of minerals and rocks, in: Karato, S. (Ed.), *Physics and Chemistry of the Deep Earth*. **Wiley-Blackwell, New York**, pp. 145-182. (2013).
- [5] Hirano N, Takahashi E, Yamamoto J, Abe N, Volcanism in Response to Plate Flexure. **Science**, **313**:1426. DOI: 10.1126/science.1128235 (2006).

Tomographie-X ultra-rapide à haute pression et température

BoulardEglantine^a, King Andrew^a, GuignotNicolas^a, Le GodecYann^b, ClarkAlisha^b, ItiéJean-Paul^a

^a Synchrotron Soleil, L'orme les Merisier, 91190 Saint-Aubin

^b Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités - UPMC, UMR CNRS 7590, Muséum National d'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, F-75005 Paris, France.

L'imagerie par rayon-X a trouvée de nombreuses applications pour l'étude des propriétés physiques des matériaux sous haute pression et température et suscite de nombreux développements. La radiographie (imagerie 2D) à haute résolution et haute-vitesse, par exemple, permet désormais de pouvoir mesurer des viscosités de l'ordre de 10^{-2} Pa.s de matériaux fondus à haute pression [e.g.1]. La tomographie X basée sur rayonnement synchrotron a permis d'étendre l'imagerie à la 3D afin de visualiser la texture complète de l'échantillon. Plus récemment, de nombreuses méthodes de tomographie X ont été développée afin d'étudier des échantillons sous haute pression et température, c'est le cas par exemple de la micro-tomographie au travers de la RoToPEC [2] ou de la nano-tomographie au travers de cellules à enclumes de diamant (CED) [e.g.3]. Nous présenterons ici une nouvelle méthode de tomographie X ultra-rapide au sein d'une cellule Paris - Edimbourg 4 colonnes ainsi que les premiers résultats sur la fusion de silicate à 3 GPa et des températures allant jusqu'à 1400 K. En utilisant un plateau tournant doté d'une grande précision de mouvement ainsi que d'une grande vitesse de rotation, le temps d'acquisition d'un scan nécessaire pour une reconstruction 3D a pu être réduit à seulement quelques secondes (contre ~ 20 min en RoToPEC et 2h en CED). Cette méthode de tomographie ultra-rapide, complémentaire aux méthodes préexistantes, offre de nouvelles possibilités dans les domaines des sciences des matériaux et sciences de la Terre notamment lorsque le temps d'acquisition est critique.

Référence :

- [1] Kono, Y. *et al.* Ultralow viscosity of carbonate melts at high pressures. *Nat. Commun.* **5**, 5091 (2014).
- [2] Philippe, J. *et al.* Novel portable press for synchrotron time-resolved 3-D micro-imaging under extreme conditions. **30002**, 30002 (2016).
- [3] Lin, Y., Zeng, Q., Yang, W. & Mao, W. L. Pressure-induced densification in GeO₂ glass: A transmission x-ray microscopy study. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 3–7 (2013).

High-pressure control of vanadium self-intercalation and enhanced metallic properties in $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$ single-crystals

Hicham Moutaabbid, Yann Le Godec, Dario Taverna, Benoit Baptiste, Yannick Klein, Geneviève Loupiau and Andrea Gauzzi

IMPMC, Sorbonne Universités-UPMC, CNRS, MNHN, IRD, 4, place Jussieu, 75005 Paris, France

Charge density wave, chemical intercalation, $1T\text{-VS}_2$, single-crystal growth, high-pressure synthesis

By means of high-pressure synthesis in the 4-6 GPa range, we report on the successful growth of high-quality $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$ single crystals with controlled concentration, $x=0.09\text{-}0.17$, of self-intercalated vanadium atoms in the van der Waals gap^{1,2,3}. A systematic x-ray diffraction and energy-dispersive x-ray spectroscopy study unveils a linear decrease of x with synthesis pressure, $dx/dP = -0.042 \text{ GPa}^{-1}$, suggesting that the stoichiometric ($x=0$) phase is stable above 8 GPa. Transmission electron microscopy and electrical resistivity measurements show that, for all x studied, the system is metallic up to 400 K, with no charge density wave order, contrary to the $x=0$ composition^{4,5}. This finding clarifies the controversial electronic phase diagram of the $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$ system and unveils a connection between the CDW phase observed at $x=0$ and the itinerant antiferromagnetic phase stable for $x > 0.25$ ⁶.

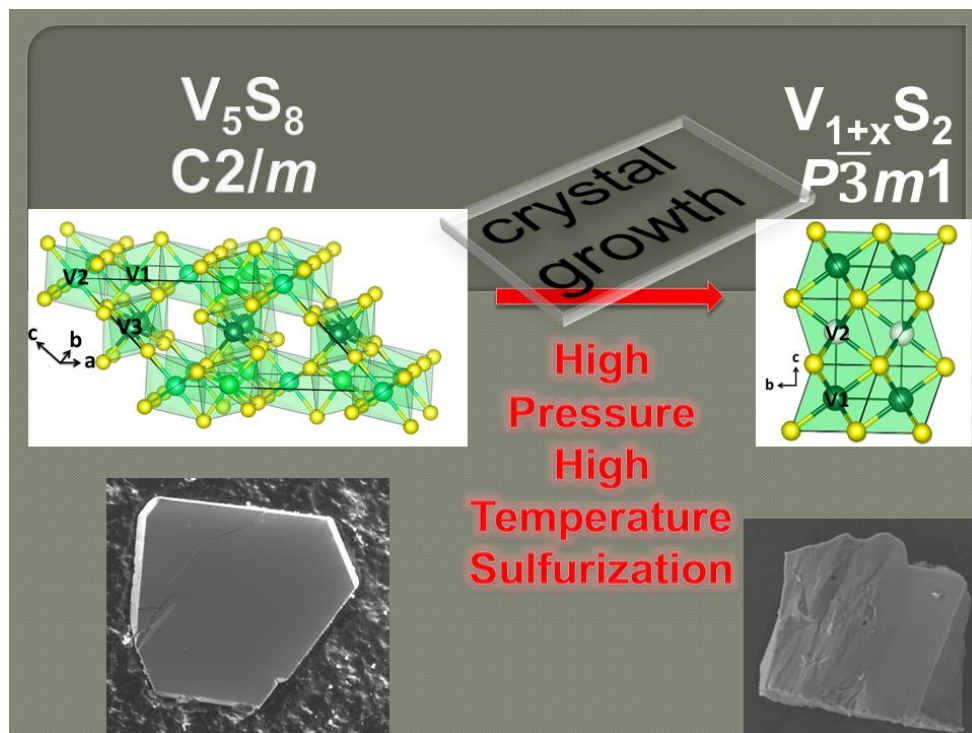


Figure 1 : Nouveau procédé de croissance cristalline sous HPHT¹

- [1] Hicham Moutaabbid*, Yann Le Godec, Dario Taverna, Benoit Baptiste, Yannick Klein, Genevieve Loupiau, and Andrea Gauzzi*, *journal inorganic chemistry*, **55** (13), pp 6481–6486(2016).
- [2] Gauzzi, A.; Sellam, A.; Rouse, G.; Klein, Y.; Taverna, D.; Giura, P.; Calandra, M.; Loupiau, G.; Gozzo, F.; Gilioli, E.; Bolzoni, F.; Allodi, G.; De Renzi, R.; Calestani, G. L.; Roy, P. *Phys. Rev. B*, **89**,235125(2014).
- [3] Murphy, D. W.; Cros, C.; Di Salvo, F. J.; Waszczak, J. V. *Inorg. Chem.*, **16**, 3027–3031(1977).
- [4] Klotz, S.; Hamel, G.; Frelat, J. *High Press. Res.*, **24**, 219–223(2004).
- [5] Mulazzi, M.; Chainani, A.; Katayama, N.; Eguchi, R.; Matsunami, M.; Ohashi, H.; Senba, Y.; Nohara, M.; Uchida, M.; Takagi, H.; Shin, S. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, **82**,075130(2010).
- [6] Nozaki, H.; Ishizawa, Y.; Saeki, M.; Nakahira, M. *Phys. Lett. A*, **54**, 29–30(1975).

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge Bernard Capelle and François Guyot for stimulating discussions and Lise-Marie Chamoreau for her valuable assistance in the single-crystal XRD analysis.

High pressure synthesis and study of layered Cr⁴⁺ based oxides

J. Jeanneau^a, P. Toulemonde^a, A. Sulpice^a, Christophe Lepoittevin^a, G. Remenyi^a, C. Colin^{a,b},
V. Nassif^{a,b}, E. Suard^{a,b}, J.- P. Itié^c, M. Núñez-Regueiro^a

^aInstitut Néel, CNRS and UGA, F-38042 Grenoble, France

^bILL, 71 Avenue des Martyrs, F-38000 Grenoble, France

^cSynchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, F-91192 Gif sur Yvette Cedex, France.

Email: pierre.toulemonde@neel.cnrs.fr

After 25 years of research on the superconducting cuprates, the discovery of high T_c superconductivity in related iron based pnictides in 2008 has stimulated the search of new compounds. In particular antiferromagnet (AFM) with high Néel temperature, moderate magnetic moments and with crystallographic 2D layers could be adequate parent phases for new unconventional superconductors. In this context we have reinvestigated the physical properties of $n=1, 2$ and $+\infty$ members of the $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ Ruddlesden-Popper (RP) series which can be only synthesized at high pressure – high temperature (HP-HT) [1,2].

We have successfully synthesized at HP-HT quasi monophasic samples of Sr_2CrO_4 ($n=1$, Sr214), $Sr_3Cr_2O_7$ ($n=2$, Sr327) and $SrCrO_3$ ($n \rightarrow +\infty$, Sr113 [3]) compounds using our large volume presses, equipped with toroidal “Conac” anvils and the Belt-type anvils.

Our measurements of magnetization, specific heat show that Sr327 is an AFM with an ordering temperature of $T_N=210K$. Based on neutron powder diffraction we have determined its magnetic structure that agrees with our DFT calculations. Interestingly, we observe a huge magneto-structural coupling in Sr327, resulting in an increase of the a -axis by 0.33% and a decrease of the c -axis by 1.33% at T_N . The CrO6 octahedron, almost ideal at ambient temperature, distorts along the Cr-O_{apical} bond from the Néel temperature down to 4K. The same complementary measurements for S214 show that its CrO6 octahedron, distorted at ambient temperature, becomes almost ideal at 4K.

We have also probed the structural stability of these three Sr-based chromates under high pressure by x-ray diffraction, in particular to evidence structural transitions linked to changes in their electronic properties, like the potential metal-insulator one reported in the $SrCrO_3$ perovskite [4]. In particular, the pressure – temperature phase diagram of $Sr_3Cr_2O_7$ was investigated in details.

Moreover, we have recently synthesized, at 4 GPa and 1000°C, quasi monophasic samples of 2 members of the Calcium-based $Ca_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ RP series. For the $n=3$ compound our magnetization measurements clearly suggests an AFM ordering and a similar strong magneto-structural coupling below $T_N=150$, as observed for the Srontium-based $n=3$ chromate.

Finally, we have tried to obtain Barium-based members of the RP series, without success. Nevertheless a new unknown HP phase was isolated instead of the traditional RP-type phase. The crystal structure was resolved by combining electron and x-ray diffraction. This new Ba-based chromate shows a large cubic lattice with a parameter $a = 13.4 \text{ \AA}$ and a $Ba_{38}Cr_{24}O_{90}$ composition. Its lattice contains two distinctive Cr sites corresponding respectively to a face-sharing octahedral site and a corner-sharing octahedral one.

[1] J.A. Kafalas and J.M. Longo, *J.Sol.St. Chem.* **4**, 55 (1972).

[2] E. Castillo-Martinez, M.A. Alario-Franco, *Solid State Sciences* **9**, 564-573 (2007).

[3] Williams *et al.* *Phys. Rev. B* **73**, 104409 (2006); Ortega-San-Martin *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255701 (2007); Komarek *et al.* *Phys. Rev. B* **84**, 125114 (2011).

[4] Zhou *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046408 (2006).

High pressure techniques to synthesized new materials for solar energy applications: Si allotropes phase diagrams

C. Renero-Lecuna^a, Wilson A. Crichton^b, Y. Le Godec^a, O. Kurakevych^a

^aIMPMC-CNRS, UMR 7590, UPMC Sorbonne Universités, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

^bEuropean Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs, Grenoble 38043, France

Silicon is one of the most abundant materials on the earth crust (28% by mass, second after oxygen), found as silica (SiO_2) in nature, and it is one of the most useful material for the man kind. It has an incredibly large amount of applications from “silicones” and tools to more sophisticated ones as part of high-tech and electronic devices and solar cell panels. This work is motivated to find a more efficient Si phase for solar energy harvesting. This material has a rich phase diagram (Fig. 1a) [1,2] which at pressures higher than 10 GPa the diamond structure is transform into different tetrahedral allotropes. To achieved this goal, we are trying to explore the diversity of crystalline phases present in the Si through high pressure direct phase transformation and also through the clathrate formation in the system Na-Si from a mixture of Na-Si and the precursor Na_4Si_4 . The clathrates are formed at high pressure and temperature, around 3 GPa and 1000 K, and remains stable at ambient conditions. Among all the variety of clathrates formed [2], summarized in the Na-Si phase diagram (Fig. 1b) the most promising phase for the solar energy applications is the clathrate NaSi_6 . It is a new phase that present a quasi-direct band gap and it is easily transform to a pure Si compound, Si_{24} after a low temperature annealing process. This system (Na-Si), also presents a very rich and interesting phase diagram (Fig. 1b) which needs to be extended. To study these phase diagrams, we are using high pressure and large volume apparatus (Paris Edinburg press cell and Multi anvil cells) together with synchrotron radiation. We will introduce the techniques we are using to explore the phase diagrams and the state of the art of the current topic experimental techniques.

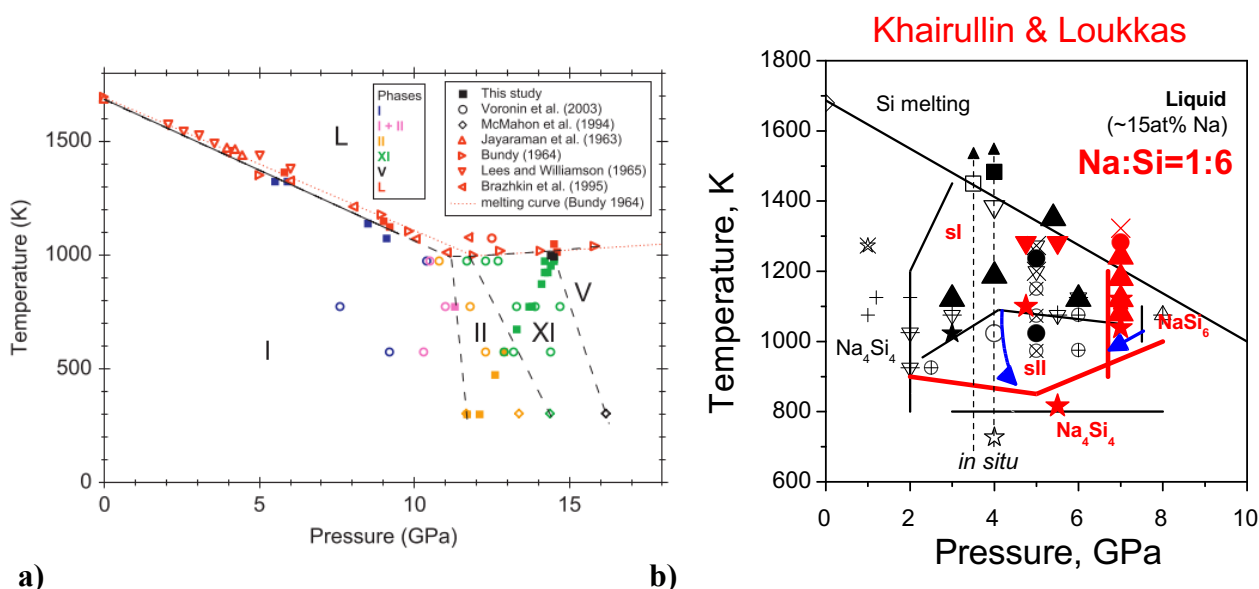


Figure 1.- (a) Pure Si phase diagram taken from ref. [3] that show the variety of crystallographic phases of this material. (b) Extension of the phase diagram of NaSi_6 from ref. [4] with the experiments done for our group.

References

- [1] O. O. Kurakevych, Y. Le Godec, W. A. Crichton, and T. A. Strobel, "Silicon allotropy and chemistry at extreme conditions," *Energ Proc*, **92** 839 – 844, 2016.
- [2] O. O. Kurakevych, Y. Le Godec, T. A. Strobel, D. Y. Kim, W. A. Crichton, and J. Guignard, "Exploring silicon allotropy and chemistry by high pressure – high temperature conditions.." pp. 1–7, 08-Mar-2016. (to be published)
- [3] A. Kubo, Y. Wang, C. E. Runge, T. Uchida, B. Kiefer, N. Nishiyama, and T. S. Duffy, "Melting curve of silicon to 15GPa determined by two-dimensional angle-dispersive diffraction using a Kawai-type apparatus with X-ray transparent sintered diamond anvils," *J Phys Chem Sol*, vol. **69** (9) 2255–2260, 2008.
- [4] Z. Jouini, O. O. Kurakevych, H. Moutaabbid, Y. Le Godec, M. Mezouar, and N. Guignot, "Phase boundary between Na–Si clathrates of structures I and II at high pressures and high temperatures," *J. Superhard Mater.*, **38** (1) 66–70, 2016.

Bulk modulus of Fe-rich olivines

N. Tercé¹, F. Bějina¹, M. Bystricky¹, M. Whitaker^{2,3}, H. Chen^{2,3}

1. Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, OMP, CNRS, Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse, France

2. Mineral Physics Institute, Stony Brook University, Stony Brook, N.Y., U.S.A.

3. National Synchrotron Light Source II, Brookhaven National Laboratory, N.Y., U.S.A.

Olivine, a solid-solution between end-members forsterite (Mg_2SiO_4) and fayalite (Fe_2SiO_4) is one of the most abundant minerals in the mantles of terrestrial planets. A good knowledge of its physical properties, in particular thermo-elastic parameters, is thus essential to understand and model planetary interiors. Because the accepted average composition of Earth's mantle olivines is around $[\text{Fe}_{0.1}, \text{Mg}_{0.9}]_2\text{SiO}_4$ (i.e. 10% fayalite), Mg-rich olivines have been extensively studied. In comparison Fe-rich olivines have received little attention. The goal of this study is to measure equations of state (EoS) parameters for olivines with compositions ranging from $[\text{Fe}_{0.4}, \text{Mg}_{0.6}]_2\text{SiO}_4$ to Fe_2SiO_4 . The purpose is to better constrain the effect of Fe content on elastic properties of olivines. We will present here our results obtained on compositions $[\text{Fe}_{0.9}, \text{Mg}_{0.1}]_2\text{SiO}_4$ (Fa80) and Fe_2SiO_4 (Fa100).

Our fayalite samples have been synthesized from nano-size powders of elementary oxides mixed with the proper stoichiometries and reacted at room pressure and 1000°C under controlled atmosphere (close to the Fe/FeO buffer). The fully reacted powders were then sintered using Spark Plasma Sintering in order to minimize the porosity of our samples. The resulting olivine aggregates have fairly homogeneous grain sizes from ~ 300 nm to ~ 2 μm depending on their Fe content. High-pressure high-temperature experiments coupled with synchrotron X-ray diffraction and X-radiographic imaging were conducted using the DIA apparatus at the X17B2 beamline at NSLS (Brookhaven, N.Y., U.S.A). We also performed ultrasonic interferometry measurements in order to obtain P- and S-wave travel times using the DIASCoPE setup at X17B2. The sample density was determined in situ using X-ray diffraction, the sample length was measured under extreme conditions using the X-radiographic image, and the acoustic travel times were measured using the ultrasonic interferometer. The travel times combined with sample lengths yield the P- and S-wave velocities in the sample, and these data combined with the density gives a direct measurement of the elastic bulk and shear moduli under all conditions of the experiment.

Our presentation will focus on results obtained at room temperature on Fa80 and Fa100 samples. The bulk modulus and its pressure derivative for each composition were calculated by two methods: 1. the traditional way, using NaCl as pressure gauge, 2. using the ultrasonic acoustic velocity measurements. This will allow to compare different methods but most importantly to discuss the effect of deviatoric stress on our results.

Enregistrement d'émissions acoustiques en relation avec le dégazage de liquides carbonatés.

Tahar Hammouda¹, Geeth Manthilake¹, Alexandre Schubnel², Yanbin Wang³, Tony Yu³, Julien Gasc³

¹ Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Ferrand, France

² Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, Paris, France

³ GSECARS, University of Chicago, USA

Résumé

Nous présentons l'application d'un dispositif d'enregistrement des émissions acoustiques à haute pression et haute température en presse multi-enclumes [1] à la question du dégazage des liquides carbonatés. Le dispositif est couplé à des mesures de diffractions de rayons X utilisant le rayonnement synchrotron, de manière à vérifier que les émissions sont synchrones des transformations de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées sur la presse de 250 tonnes installée sur la 13-BM-D du laboratoire GSECARS de l'APS [2].

Dans cette étude préliminaire, nous avons étudié le comportement du liquide carbonaté soumis à une décompression. Le diagramme de phase prédit une libération brutale du gaz, via un équilibre univariant, au franchissement du 'seuil des carbonates' (*carbonate ledge*), une limite séparant le domaine du liquide à haute pression, et celui du CO₂ gazeux à basse pression. Cette limite est située à environ 3 GPa (1300 – 1500°C) dans le système synthétique sans fer, et à 2 GPa (1000 – 1200°C) dans le système naturel. Lors de la décompression à haute température, des émissions acoustiques ont été enregistrées précisément au franchissement de cette limite, indiquant que la production de vapeur de CO₂ pouvait produire des ondes de compression.

Ce test de faisabilité sur le suivi du dégazage de CO₂ dans le manteau est une première étape dont la suite consiste à évaluer l'énergie libérée à la fracturation pendant les expériences et la mise à l'échelle du problème naturel de l'ascension des magmas.

Références :

[1] Schubnel A, Brunet F, Hilairet N, Gasc J, Wang YB, Green HW (2013) Deep-Focus Earthquake Analogs Recorded at High Pressure and Temperature in the Laboratory, *Science* 341, 1377-1380.

[2] Wang Y, Rivers M, Sutton S, Nishiyama N, Uchida T, Sanehira T (2009) The large-volume high-pressure facility at GSECARS: A "Swiss-army-knife" approach to synchrotron-based experimental studies, *Phys. Earth Planet. Int.* 174, 270-281.

Ultra hautes pressions statiques – Nouvelles pistes

Alain Polian

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie
Sorbonne Universités – CNRS UMR 7590

et

Synchrotron SOLEIL

Au millénaire dernier et dans les premières années du présent millénaire, les pressions maximum atteintes de manière reproductibles culminaient aux environs de 300 – 350 GPa. Depuis quelques années, ce seuil a été franchi et le record pulvérisé.

Dans cet exposé, après un bref rappel sur les cellules à enclumes de diamant, les pistes explorées pour atteindre les pressions ultra-hautes seront présentées.

Structural studies on low-Z liquids in a diamond anvil cell

F. Datchi¹, G. Weck², G. Garbarino³, J. A. Queyroux¹, S. Ninet¹, T. Plisson², M. Mezouar³ and P. Loubeyre²

¹*IMPMC, CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie-Sorbonne Universités,
4 place Jussieu, 75005 Paris, France*

¹*CEA, DAM, DIF, Bruyères-le-Châtel, 91297 Arpajon Cedex, France*

³*ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP220, 38043 Grenoble, France*

The structure and dynamics of fluids, although a long standing matter of investigations, is still far from being well established. In particular, with the existence of a first order liquid-liquid phase transition (LLT) discovered in liquid phosphorus at 0.9 GPa and 1300 K [1] it is now recognized that the fluid state could present complex structural changes. At present, very few examples of LLTs have been clearly evidenced, which may mean that a larger range of densities must be probed. First order transitions between a molecular and a polymeric liquid have been recently predicted by first principles calculations in liquid nitrogen at 88 GPa and 2000 K [2]. The only experimental information collected in the high PT region of the nitrogen phase diagram are from optical [4] and Raman [5,6] measurements performed in a laser heated diamond anvil cell. They highlighted a maximum on the melting curve at respectively 50 and 70 GPa, the origin of which is still matter of debate since there is no Raman evidence of the polymeric fluid.

In this contribution, we present recent developments performed in order to measure the melting curve and the static structure factor $S(Q)$ of simple molecular fluid under extreme condition of pressure and temperature using synchrotron x-ray diffraction. First, we have designed a new sample geometry where the sample is enclosed in an opaque diamond capsule that absorbs the YLF laser. This geometry provides a uniform heating of the sample volume probed by the x-ray beam. Second, we have implemented a double-sided laser heating system and a multichannel collimator (MCC) in the EH2 of the ID27 beamline in order to extract the weak liquid diffraction signal of a laser heated sample in the megabar range. Measurement on liquid CO₂ and laser heated fluid nitrogen will be presented to illustrate these developments.

[1] Y. Katayama et al. Nature 403, 170 (2000).

[2]. B. Boates and S. A. Bonev. Phys. Rev. Lett. 102, 015701, (2009).

Détection du calcium par fluorescence de rayons X *in situ* en CED : Application à l'étude de la solubilité de l'aragonite dans des fluides aqueux à haute pression et haute température

Sébastien Facq (1, 2), Isabelle Daniel (2), Sylvain Petitgirard (3), Hervé Cardon (2), and Dimitri Sverjensky (4)

(1) Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Downing Street, CB2 3EQ Cambridge, United Kingdom. (2) Laboratoire de Géologie de Lyon : Terre, Planètes, Environnement, Université Claude Bernard Lyon1, ENS de Lyon, CNRS, UMR 5276, 2 rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne, France. (3) Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany. (4) Dept. Earth & Planetary Sciences, Johns Hopkins University, 3400 N. Charles St., Baltimore, MD 21218, USA & Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, D.C. 20015, USA.

L'équilibre entre la subduction des minéraux carbonatés dans le manteau terrestre et l'émission de dioxyde de carbone dans l'atmosphère par dégazage volcanique et métamorphique contrôle le cycle de carbone terrestre¹⁻⁴. De récentes études suggèrent que le carbone contenu dans les minéraux carbonatés pourrait être libéré des roches subductées lors de leur dissolution dans des fluides aqueux supercritiques^{5,6}. Des mesures expérimentales *in situ* en conditions extrêmes de la solubilité de minéraux carbonatés dans des fluides aqueux sont donc nécessaires pour attester du rôle important de ce processus dans la mobilisation et le transport de carbone dans le manteau terrestre.

Or de telles mesures expérimentales se heurtent à la limite de détection des techniques utilisées induite par la géométrie des dispositifs expérimentaux hautes pressions⁷.

Grâce à l'optimisation du dispositif expérimental disponible sur la ligne ID27 de l'ESRF, nous présentons dans cette étude les premières mesures *in situ* de solubilités de l'aragonite dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses de NaCl en conditions extrêmes obtenues en fluorescence de rayons X en cellule à enclume de diamants (CED). La quantité d'aragonite dissoute dans le fluide aqueux a été estimée à partir de l'intensité des raies K du calcium, détectées lors de campagnes de mesures sur la ligne de lumière ID27 de l'ESRF de Grenoble. Les résultats montrent une solubilité très importante de l'aragonite dans l'eau pure à haute pression et haute température, qui s'accroît en présence de NaCl. Nos résultats tendent donc à montrer que de grandes quantités de carbone peuvent être mobilisées et transportées en profondeur dans le manteau terrestre.

1. Marty, B. & Tolstikhin, I. N. CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chem. Geol.* **145**, 233–248 (1998).
2. Hayes, J. M. & Waldbauer, J. R. The carbon cycle and associated redox processes through time. *Phil. Trans. R. Soc. B* **361**, 931–950 (2006).
3. Dasgupta, R. & Hirschmann, M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **298**, 1–13 (2010).
4. Burton, M. R., Sawyer, G. M. & Granieri, D. Deep carbon emissions from volcanoes. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 323–354 (2013).
5. Frezzotti, M. L., Selverstone, J., Sharp, Z. D. & Compagnoni, R. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nature Geosci.* **4**, 703–706 (2011).
6. Ague, J. J. & Nicolescu, S. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. *Nature Geosci.* **7**, 355–360 (2014).
7. Sanchez-Valle, C. Structure and thermodynamics of subduction zone fluids from spectroscopic studies. *Rev. Mineral. Geochem.* **76**, 265–309 (2013).

CED dynamique : un dispositif permettant de faire des mesures résolues en temps dans le domaine de la milliseconde. Présentation des premiers résultats.

**R.ANDRE, F.OCCELLI, P.LOUBEYRE, A.DEWAELE, G.WECK
CEA DAM ILE DE FRANCE – DPTA – 91297 ARPAJON CEDEX**

Depuis quelques années, avec l'arrivée de diagnostics de mesures de plus en plus performants dans le domaine temporel (caméra ultra-rapide, spectromètre avec camera EMCCD en mode FastKinetics, diffraction et absorption X à grande cadence de lecture avec rayonnement synchrotron), le *couplage de la cellule à enclumes de diamant (CED) avec des mesures résolues en temps* commence à se développer dans les laboratoires.

Ces techniques utilisant des CED sont appelées « CED Dynamique » et elles permettent de comprendre et maîtriser les approches temporelles, d'étudier les cinétiques des phases métastables et les transitions de phase à des taux de compression dans des temps de l'ordre de la milliseconde, voir la centaine de microseconde.

Deux approches de CED dynamique ont été développées dans notre laboratoire:

- Un concept de CED-dynamique qui est basé sur le principe d'utilisation d'une CED classique à membrane dont l'arrivée en gaz est commandé par une électrovanne à ouverture rapide
- et une CED-dynamique utilisant trois actionneurs piézoélectriques.

En parallèle, un banc d'instrumentation comportant la mesure de pression par luminescence de rubis résolues en temps en mode FastKinetics et l'acquisition des images en temps réel grâce à une caméra ultrarapide (2000 image/s) a été mis au point au laboratoire. Ces deux diagnostics permettent de caractériser les rampes de compression et observer les changements de phases dans l'échantillon.

Mais les informations microscopiques sur les mécanismes de transition, incluant la croissance de la nucléation et les formations des phases intermédiaires ou métastables ne peuvent être comprises que par des mesures de Diffraction X résolues en temps ou par des mesures d'absorption X résolue en temps .

Nous montrerons comment notre banc de mesure comprenant la cellule à enclumes diamant dynamique et les diverses instrumentations de mesures de pression sont couplées avec les mesures de Diffraction X ou d'absorption X résolues en temps au Synchrotron.

Nous présenterons deux résultats obtenus avec ce dispositif : un résultat de la transition de phase α - ω du zirconium par des mesures d'absorption X résolues en temps et un résultat sur la transition de la phase VI - Phase VII de l'eau par des mesures de diffraction X résolues en temps .

Et enfin nous montrerons également les récents développements que nous menons avec les cellules à enclume diamants dynamique fonctionnant avec les actionneurs piézoélectriques, leur limite de fonctionnement. Ce concept de CED Dynamique devrait augmenter la vitesse de

compression mais les premiers résultats semblent montrer que les forces générées par les actionneurs sont absorbés dans la mécanique.

Nous discuterons comment ce montage de CED Dynamique avec des actionneurs piézoélectriques pourra être amélioré pour gagner des ordres de grandeurs au niveau des taux de compression.

Etude de la structure des verres de GeO₂ et silicates alcalins à hautes pressions et hautes températures simultanées

A.Cornet, R.Molherac, V. Martinez & C.Martinet

Institut Lumière Matière, UMR 5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon 69622 Villeurbanne cedex, France

Les premières expériences de densification menées sur les verres d'oxyde, principalement silicatés ont montré une influence notable de la température. Une compilation de ces résultats est présentée figure 1. On observe bien que la limite élastique baisse de plusieurs GPa avec l'application simultanée de hautes températures lors de la compression, typiquement 400-1000°C.

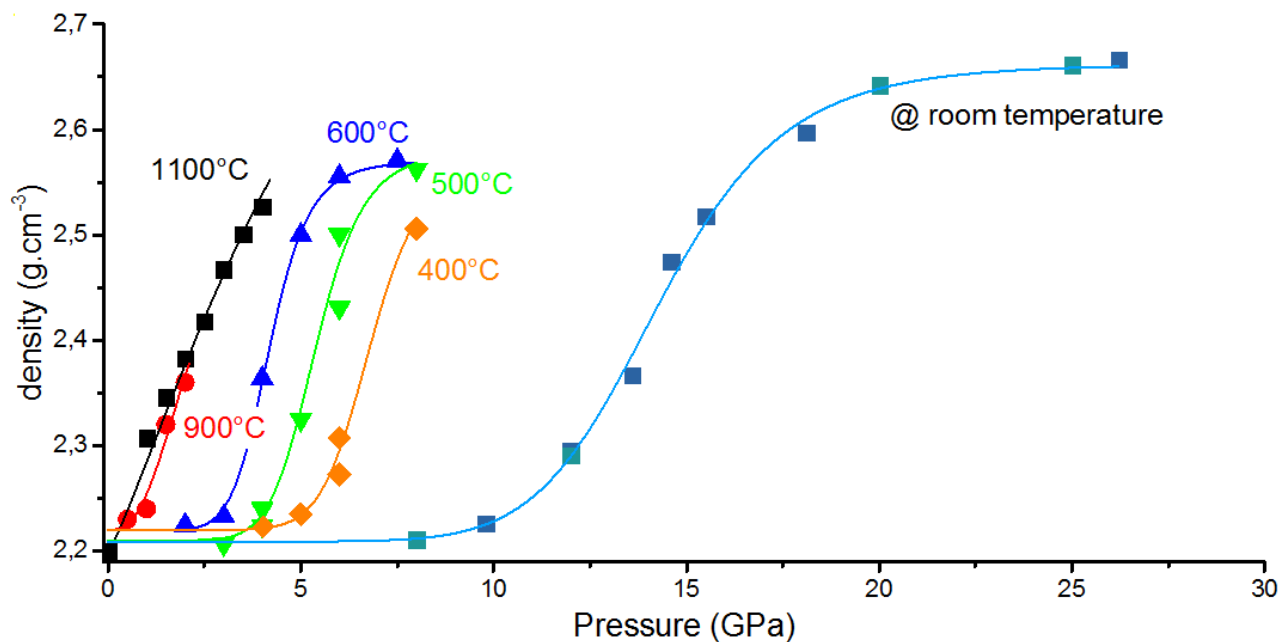


Figure 1 - Recovering densities for silica glass after compression at different temperatures, from references [1][2][3][4][5][6].

Or les changements structuraux responsables de la densification à température ambiante, i.e. le changement de coordinance des atomes de silicium, sont réversibles. De fait, les expériences ex-situ ne permettent pas de statuer sur les modifications structurales responsables de la densification à haute température. Il est donc nécessaire de mener des études hautes pressions in-situ sur les verres pour mettre en évidence les changements structuraux et expliquer la structure vitreuse obtenue après compression³.

De fait, plus récemment^{4,5}, des expériences en hautes pressions et hautes températures simultanées ont été menées, principalement en diffraction de rayons X, en presse type multi-enclumes ou en cellule à enclumes de diamant (CED). Avec une CED adaptée équipée d'un chauffage extérieur résistif, il est possible d'atteindre au laboratoire des conditions extrêmes de 400°C et 15 GPa. Le suivi par spectroscopie Raman de telles compressions permet d'imager la structure atomique à courte et moyenne distances à chaque étape de pression et de température. Une étude sur le verre de GeO₂ nous a permis de suggérer la variation de l'angle inter tétraèdre comme précurseur du changement de densité observé ex-situ.

Néanmoins les études (P,T) in-situ menées à ce jour se sont concentrées sur les verres entièrement polymérisés tel que SiO₂ ou GeO₂, or il a été montré que la dépolymérisation du réseau vitreux entraîne des changements drastiques dans les propriétés des verres. La synthèse de verres silicatés contenant une proportion variable d'oxydes d'alcalins tels que Sodium, Potassium et Lithium permet de modifier le degré de polymérisation du verre. Dans cet exposé nous présenterons à la fois des mesures Raman in-situ à hautes pressions et températures sur le verre d'oxyde de Germanium ainsi que les premiers résultats sur verres alkali silicatés contenant des proportions variées d'oxyde de Sodium, Potassium et Lithium. L'influence de la taille des ions modificateurs de réseau sur les modifications structurales sous conditions extrêmes sera discutée.

-
1. Mackenzie J.D., *J. Am. Ceramic Society* **10**, 461-470 (1963)
 2. Arndt J. and Stöffler D., *Physics and chemistry of glasses* **10**, 117 (1969)
 3. Höfler S. and Seifert F., *Earth and Planetary Science Letters* **67**, 433-438 (1984)
 4. Rouxel T., Ji H., Hammouda T. and Moréac A., *Physical Review Letters* **100**, 225501 (2008)
 5. Deschamps T., Kassir-Bodon A., Sonnevile C., Margueritat J., Martinet C., De Ligny D., Mermet A. and Champagnon B., *Journal of Physics : Condensed Matter* **25**, 025402 (2013)
 6. Guerette M., Ackerson M., Thomas J., Yuan F., Watson E., Walker D. and Huang L., *Scientific Reports* **5**, 15343 (2015)
 7. R.J. Hemley, H.K. Mao, P.M. Bell and B.O. Mysen, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 747 (1986)
 8. Inamura Y., Katayama Y., Utsumi W., Funakoshi K.I., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 015501 (2004)
 9. G. Shen G., Liermann H., Sinogeikin S., Yang W., Hong X., Yoo C., Cynn H., *PNAS* **104**, 14576 (2007)
 10. R.J. Hemley, H.K. Mao, P.M. Bell and B.O. Mysen, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 747 (1986)
 11. Inamura Y., Katayama Y., Utsumi W., Funakoshi K.I., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 015501 (2004)
 12. Shen G., Liermann H., Sinogeikin S., Yang W., Hong X., Yoo C., Cynn H., *PNAS* **104**, 14576 (2007)

**Melting of iron alloys in Laser-Heated Diamond Anvil Cell: converging results using
different in situ and ex-situ diagnostics
G.Morard**

Planetary cores are mainly constituted of iron and nickel, alloyed with lighter elements (Si, O, C, S or H). Understanding how these elements affect the physical and chemical properties of solid and liquid iron provides stringent constraints on the composition of the Earth's core. In particular, melting curves of iron alloys are key parameter to establish the temperature profile in the Earth's core, and to assess the potential occurrence of partial melting at the Core-Mantle Boundary.

As today, throughout the literature, we can observe an overall agreement on the melting temperature of many iron alloys under extreme conditions, with results within mutual uncertainties, irrespectively of the melting diagnostics. However, a controversy has been recently pointed out on the case of pure iron, with XANES measurements (Aquilanti et al, PNAS, 2015) in open disagreement with previous results by x-ray diffraction (Anzellini et al, Science, 2013).

Here I will present results of experiments carried out by in situ X-ray diffraction, in situ X-ray absorption, and analysis on recovered samples using FIB and SEM on various samples within many binary systems (Fe-O, Fe-C, Fe-S and Fe-Si alloys). Provided the systematic use of the same, optimized sample configuration, all experiments show a remarkable agreement. Therefore, the discrepancy observed for the case of pure iron cannot be explained by the dissimilar melting diagnostic, as proposed in Aquilanti et al., but is most likely related to sample reaction with diamonds or other experimental issues.

On the contrary, the complementarity between x-ray diffraction and absorption measurements can be exploited, so to probe the local arrangement and the liquid structure of the investigated iron alloys, offering a unique opportunity to better constrain how the light elements affects the liquid properties under Earth's core conditions.

Melting and liquid structure of ammonia at high pressure and temperature

Queyroux Jean-Antoine^a, Ninet Sandra^a, Weck Gunnar^b, Garbarino Gaston^c, Plisson Thomas^b, Mezouar Mohamed^c, Datchi Frédéric^a

a. IMPMC, Paris, France

b. CEA, Bruyères-le-Châtel, France

c. ESRF, Grenoble, France

Ammonia is believed to be an essential component of outer icy planets and their moons. Studying the structure of ammonia is important to clarify astrophysical measurements and to further understand properties of celestial objects. New and exotic properties of solid ammonia have been found [1] and predicted [2], but liquid ammonia has been less explored and poorly described.

A major difficulty in studying liquids of low-Z elements using x-ray diffraction in the DAC is the large incoherent background due to diamonds' scattering. A new setup has been implemented at ESRF on ID27 which greatly reduces the Compton diffusion from the diamond anvils [3]. This setup was used to measure the melting curve and fluid structure factor of ammonia using resistive or CO₂ laser heating. The structure factor, radial distribution function and density of liquid ammonia will be presented. Partial dissociation of NH₃ into N₂ and H₂ was observed by Raman scattering, in accordance with [4].

References

[1] Ninet, S., F. Datchi, and A. M. Saitta, *Phys. Rev. Lett.* 108,16 (2012); S. Ninet, F. Datchi, P. Dumas, M. Mezouar, G. Garbarino, A. Mafety, C. J. Pickard, R. J. Needs and A. M. Saitta, *Phys. Rev. B* 89, 174103 (2014)

[2] Cavazzoni, C., Chiarotti, G. L., Scandolo, S., Tosatti, E., Bernasconi, M., & Parrinello, M., *Science* 283,5398 (1999).

[3] Weck, G., Garbarino, G., Ninet, S., Spaulding, D., Datchi, F., Loubeyre, P., & Mezouar, M., *Rev. Sci. Instr.* 84,6 (2013).

[4] Ojwang, J. G. O., McWilliams, R. S., Ke, X., & Goncharov, A. F., *J. Chem. Phys.*, 137,6 (2012).

Pressure dependence of superconducting and structural properties of FeSe

Matthias Raba^{1,2}, Pierre Rodière², Pierre Toulemonde², Volodymyr Svitlyk³

¹*Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), CNRS, Grenoble, France*

²*Institut Néel, CNRS, Grenoble, France*

³*European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France*

In 2008, a new family of high-temperature superconductors was discovered in tetrahedron-based compounds of superconducting layers of FeAs (pnictides) or FeSe (chalcogenides) and possibly separated by charge reservoir atom layers. Despite the conventional belief that superconductivity is antagonist with magnetism, these superconductors are characterized by the proximity of a long-range magnetic order. The initial focus on the interplay between magnetism and superconductivity has, however, overlooked the presence of a phase characterized by a lattice distortion breaking the fourfold symmetry of the crystal (tetragonal-to-orthorhombic structural transition, dubbed “nematic”).

The phase diagram of the pnictides suggests that the orthorhombic phase is directly linked to the long-range magnetic order through a magneto-elastic coupling. Unlike pnictides compounds, chalcogenide iron-based superconductor FeSe presents a tetragonal-to-orthorhombic transition without long-range magnetic order suggesting that this structural transition is driven by another electronic degree of freedom. It could be related to either an orbital or a spin instability. In both cases, the fluctuations associated with the origin of this phase can be a catalyst of an attractive coupling between electrons and thus mediate the superconductivity of these iron-based compounds.

In the case of FeSe, the building block of these superconductors, the near degeneracy of the different energy scales facilitates the tuning of the ground state and the associated excitations via an external control parameter such as pressure. At ambient pressure, superconductivity appears at 8K; pressure increases T_c up to 37K at 6.5 GPa with a local minimum at 2 GPa, where the transition temperature from the tetragonal to orthorhombic phases decreases down to 0K. Thus, it is necessary to explore the temperature-pressure structural phase diagram of FeSe single crystals in order to understand the link between the different ground states and the superconductivity.

I will present synchrotron X-ray diffraction measurements (up to 10 GPa at 20 and 50 K) on high quality FeSe single crystals, performed at the ESRF of Grenoble.

By extracting the pressure dependence of the unit-cell volume at 20 and 50K, we have deduced bulk modulus at zero-pressure at 20K and noticed a bulk modulus jump at the orthorhombic-to-tetragonal transition (at 1.9 GPa) which seems to barely depend on temperature. We also observed that the biggest phenomena occur along the c-axis.

From pressure-dependence measurements at 50 K, a more detailed analysis has led us to find two structural transitions (at 1.18 and 2 GPa) by looking at the behavior of specific Bragg peaks. Splits are observed above 2 GPa which indicate a possible transition from a tetragonal to a monoclinic structure at the edge of the magnetic order reported by Bendele et al. [1].

At highest pressure (from 8 to 10 GPa), we confirm that the crystal undergoes a structural transition to an orthorhombic structure[4], also presents at 300 K at the same pressure range.

Finally, I will compare our results to recent studies of μ -SR [1], resistivity measurements [2] and X-ray diffraction [3] done by other groups.

References:

- [1] Bendele et al. Physical Review B **85**, 064517 (2012). Coexistence of superconductivity and magnetism in FeSe_{1-x} under pressure.
- [2] Sun et al. arXiv:1512.06951v1 [cond-mat.supr-con] (2015). Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe.
- [3] Kothapalli et al. arXiv:1603.04135v1 [cond-mat.supr-con] (2016). Strong cooperative coupling of pressure-induced magnetic order and nematicity in FeSe.
- [4] Garbarino et al. EPL **86** (2009) 27001. High-temperature superconductivity (T_c onset at 34 K) in the high-pressure orthorhombic phase of FeSe.

Session Orale Jeudi

Mesures dans le domaine du TPa : enjeux, premiers pas et perspectives.

Paul Loubeyre , CEA/DIF/DPTA.

Enjeux. A la fin du siècle dernier, il semblait admis que les propriétés de la matière sous des pressions de quelques centaines de GPa devaient devenir homogènes, principalement dominées par celles du gaz d'électrons. L'observation de la métallisation de l'hydrogène, attendue autour de 450 GPa pouvait ainsi clore le chapitre de la physique des très hautes pressions. Mais depuis une quinzaine d'années, les calculs ab-initio ont prédit dans le domaine du TPa des comportements électroniques plus surprenants et des structures atomiques inédites. La limite du comportement Thomas-Fermi de la matière est ainsi reportée à beaucoup plus haute pression, la dizaine de TPa. De plus, l'application géophysique imposait elle aussi d'atteindre des pressions maximum correspondant à celles du centre de la terre, soit de l'ordre de 300 GPa. Mais la modélisation des intérieurs des nombreuses exo-planètes découvertes depuis une quinzaine d'années impose maintenant de connaître les équations d'états des principaux matériaux planétaires jusqu'à des pressions de l'ordre du TPa . Une belle moisson de résultats attend donc les explorateurs de ce domaine 0.3 – 1 TPa

Premiers pas. Des pressions du TPa ont été obtenues depuis longtemps déjà par compression dynamique le long de l'hugoniot de nombreux matériaux. Mais la contribution majoritaire de la pression y est alors la pression thermique et l'état de la matière est un plasma dense et chaud. Deux approches ont récemment ouvert l'exploration du domaine du TPa en phase solide, soit par une compression dynamique quasi-isentropique devant les installations laser et Z, soit par une compression statique avec de nouvelles géométries d'enclumes diamant. Ces deux techniques seront présentées et discutées. En particulier, quelles y sont les barres d'erreur sur l'état thermodynamique et quelles mesures peuvent être effectuées.

Perspectives. Les mesures au TPa sont actuellement présentées comme des cas scientifiques intéressants pour la mise en service de nouveaux grands instruments, tels le synchrotron ESRF-EBS, le laser MJoule ou le XFEL . Nous essaierons de discuter comment ces grands instruments seront essentiels pour obtenir dans le domaine du TPa une description des matériaux quasiment aussi fine et complète qu'à pression ambiante. Il y aura là des projets de recherche pour les dix prochaines années.

High pressures with lasers: the good the bad and the ugly

Vinci Tommaso^a

a. LULI - CNRS, Ecole Polytechnique, CEA: Université Paris-Saclay, France

Dynamical laser compression is a powerful experimental tool to achieve high pressure states with direct relevant impact on the knowledge of equation of state (EOS) of materials.

The pressures reached with lasers easily overcome the multi-megabar regime and provide a direct validation of theories and numerical ab-initio calculations.

The laser compression scientific community is engaged in the last decades in providing reliable EOS data for materials relevant for material science, planetology and more in general plasma physics and astrophysics.

In this talk I will present the regimes we can reach with lasers: from the classic Hugoniot shock states to the more recent quasi-adiabatic compressions. I will discuss these different techniques using simple hydrodynamic simulations and will show results from different experimental campaigns.

I will introduce the most common and reliable diagnostic used and point the weakness and the need of new more robust data which will give data on the insight of these compressed materials.

Toroidal diamond anvil cell to reach multi-Mbar

F. Occelli, A. Dewaele, P. Loubeyre,

(CEA, DAM, DIF, Arpajon, France)

M. Mezouar

(ESRF, Grenoble, France)

Since the early 2000's, the pressure reached in diamond anvil cells has been saturating to ~ 350 GPa. Recent efforts to imagine new diamond anvils designs, such as double-stage anvils made of a nano-diamond hemisphere placed on top of a conventional anvil have approximately doubled the pressure range reachable by this instrument. The alignment and the stability of these hemispheres is a critical step for performing successful experiments. We present here an alternative way of tailoring anvils. Using focused ion beam machining, we have carved toroidal grooves on beveled diamond anvils tips, which forms smaller tips with an almost spherical geometry. After several tests and shape modifications, we have reached the pressure of 590 GPa on a gold sample; the non-hydrostatic stress on the sample directly compressed between the anvils was high (~ 15 GPa). The relatively large sample size ($4 \mu\text{m}$) and the fact the standard cell alignment procedure is not too modified allows to consider loading with soft pressure media to reach quasi-hydrostatic compression in the Multi-Mbar range.

Frontiers of High Pressure Research at the European Synchrotron Radiation Facility

Gaston Garbarino and Olivier Mathon
European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

High pressure research at the European Synchrotron Radiation Facility has always played a central role. Nowadays, almost 50 % of the beamlines have an activity related to this topic in the field of earth sciences and physics as well as chemistry, biology and materials science. There are two major challenges in the high pressure domain. The first one is to bring matter to extreme conditions of pressure and temperature. The second one is to be able to probe matter in this unusual thermodynamic state. It is where X-rays from synchrotrons can contribute with various tools like XRD, XAS, XES, Imaging or SAXS to provide information on the crystallographic structure, the local geometry, the electronic and magnetic state of the sample.

Recent years have seen technical breakthroughs in high pressure instrumentation at synchrotron beamlines, with the development of laser heating of the Diamond Anvil Cell (DAC), resistively heated DACs, high pressure cryostats, nanocrystalline diamond anvils or double-stage DACs. These techniques have considerably extended the P-T domain towards higher pressures up to the TPa and temperatures up to 5000 K. In parallel, the development of time resolved techniques in XAS, XRD and Imaging, in particular using single bunch acquisition, has opened the possibility to use synchrotron radiation to probe dynamically compressed matter generated by a high power laser or a high-energy projectile. These HP developments have pushed the beamlines toward their limit and triggered new projects.

With the ESRF-EBS (Extremely Brilliant Source) project, the European Synchrotron Radiation Facility has started an ambitious project spread over 10 years, aimed at the upgrade of the accelerator, beamlines and infrastructure. This upgrade will offer significantly higher flux density and higher coherence together with new experimental facilities, leading to important perspectives for extreme matter studies. Among the specific EBS projects proposed by the “Matter at Extremes” group, one is a new high pressure XRD beamline that allows high resolution nano and micro XRD together with time resolution down to 100 ps. Another is the development of a platform dedicated to dynamic compression based on a high power ns laser to produce matter at pressures and temperatures beyond the static limit of the DAC.

We will propose a Four-Hand presentation. In the first part of the presentation Gaston will give an overview of the high pressure static activities at the ESRF, including future projects linked to the ESRF-EBS upgrade program. In the second part, Olivier will describe our recent high pressure activities using dynamic compression, with examples of experiments using dynamic DACs, high power laser shock or gas gun. It will include also initiatives for dynamic compression aiming at exploiting the new unique opportunities offered by the EBS project.

Session Posters

La biochimie radicalaire sous pression : cas de la réduction de la myoglobine par l'électron hydraté

Baldacchino Gérard, Chopineau Philippe*, Demathieu Alicia,
Nguyen Le Doan Trang, Pin Serge

LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette,
NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette,
*Top-Industrie, 80 rue Marinoni, F-77013 Vaux-le-Penil

Nous pouvons distinguer 2 approches dans les études de biochimie sous pression. La première cherche à caractériser le fonctionnement des organismes vivant dans des conditions extrêmes (exposé de P. Oger). Cette approche porte sur les organismes capables de se développer dans des conditions physiques et chimiques insupportables pour la plupart des organismes : température, pression et pH extrêmes, forte salinité, richesse exceptionnelle en métaux, radioactivité. La seconde, plus physico-chimique, utilise la pression comme un outil pour étudier et mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la structure et la fonction des molécules et en particulier des macromolécules comme les protéines (exposés de C. Loupiac, J. Peters, C. Roumestand, L. Picart-Palmade et M. de Lamballerie).

La biochimie radicalaire cherche à analyser les processus d'interaction entre les radicaux libres issus de l'ionisation de l'eau et les molécules biologiques ou d'intérêt biologique. La réactivité des acides aminés est déjà connue avec certains radicaux comme le radical hydroxyle HO[•] ou l'électron hydraté e⁻_{aq}. L'accessibilité de ces acides aminés à l'intérieur de la structure 3D de la protéine considérée va être fortement liée aux repliements de la macromolécule. Avec la pression, il devient possible de jouer sur sa structure et d'exacerber plus ou moins la réactivité globale de la protéine.

La protéine modèle que nous avons utilisée au laboratoire est la myoglobine (1). Avec une expérience pouvant atteindre 100 MPa, nous n'avons pas pu montrer de modification de réactivité de la protéine avec l'électron hydraté (2). En changeant le montage expérimental pour accéder à des pressions allant jusqu'à 400 MPa (3), nous avons pu observer des variations significatives de réactivité avec la pression.

Nous avons ainsi observé à 720 nm la cinétique de disparition de l'électron hydraté. Par analyse d'une loi de pseudo 1^{er} ordre, nous obtenons les constantes de vitesse de réduction de la myoglobine en fonction de la pression et du pH de la solution protéique, le pH permettant aussi de jouer sur la protonation de la protéine. Les constantes semblent diminuer linéairement avec la pression. Sachant que les sites réductibles de la protéine sont l'hème et les groupes imidazolium, deux hypothèses sont retenues pour expliquer cette variation. Elles reposent toutes les deux sur des changements structuraux induits par la pression.

1- Effect of pressure on pulse radiolysis reduction of proteins. Bataille C., Baldacchino G., Cosson R.P., Coppo M., Trehen C., Vigneron G., Renault J.P., Pin S. *Biochimica et Biophysica Acta - General subjects* (2005) 1724, 432-439.

2- Couplage d'un accélérateur d'électrons et d'une cellule optique haute pression pour des études de biochimie radicalaire. Baldacchino G., Bataille C., Coppo M., Cosson R.P., Le Tilly V., Renault J.P., Vigneron G., Pin S. *Les verrous technologiques dans l'expérimentation haute pression*, CNRS Editions (2009) 89-99.

3- Design of a high pressure system for pulse radiolysis studies up to 400 MPa with flow regulation, NGuyen Le D.-T., Pin S., Anjoure D., Chopineau P., Baldacchino G. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (2013) 299, 1–7.

SANS pressure cell with removable metallic windows

Annighöfer Burkhard^a, Bellissent-Funel Marie-Claire^a, Brûlet Annie^a, Colas de la Noue Alexandre^a, Combet Sophie^a, Gibrat Gabriel^{a†}, Hélyary Arnaud^a and Loupiac Camille^{a,b}

a. Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA-CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Bât. 563, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

b. Equipe PAPC, UMR PAM, Université de Bourgogne – AgroSup Dijon, 21000 Dijon, France

We developed a high pressure (HP) cell to study biological samples using small angle neutron scattering (SANS) instruments. The pressure cell is used at ambient temperature and has a pressure range up to 6000bar (0.6GPa) with our strongest selected metallic windows. This pressure range produces structural changes in biology. Protein solutions, generally studied at a few g/L, give low SANS signals and therefore the material, the neutron beam has to pass through, has to interfere with sample signal as little as possible. A common neutron beam size is a neutron beam collimated to a diameter of 5.5mm using a removable Cadmium-diaphragm in front of the high pressure cell. The beam then passes through the sealed metallic entry window, interacts with the 4mm thick sample ($\approx 120\mu\text{L}$) and passes through the sealed metallic exit window, with a 24° conical total opening angle, to finally reach the distance-movable detector (see figure).

We made the high pressure cell body and the window abutments from a precipitation hardened stainless steel, called MARVALX12, X1CrNiMoAlTi12-9, from Aubert & Duval, France, which was aged after machining during 4h at 520°C to reach the desired strength and stress corrosion resistance. This stainless steel gives us the possibility to study the sample under very high pressure combined with a good corrosion resistance. The typical studied protein solutions have pH values in a range from 4 to 9. Between each sample, the cleaning process of the HP cell consists in rinsing several times with HCl solutions (pH 2) and then with NaOH solutions (pH 13), to eliminate surely the sample residuals, followed by cleaning with distilled water and finally with D_2O , before drying under vacuum.

To study the diluted protein solutions under high pressure the window choice is crucial. Best neutron transmission and scattering behavior are reached using sapphire monocrystals, but this ceramic material is very brittle. Therefore, the sealing process has to be much more sophisticated, since the material resists only well to compression stress. Tensile stress and stress concentrations must be avoided for this type of material, as well as inner stress due to the growing process of the monocrystals. Thus, it is very difficult to predict why a failure occurs.

These are the main reasons why we use metallic windows. We selected materials with good mechanical properties, reasonable transmission, and reasonable q -scattering (q being the scattering vector), combined with moderate activation under neutron beam.

Metallic materials can be used with neutron wavelengths between 6 and 10\AA . Under 6\AA , we get huge Bragg diffraction due to disordered polycrystalline domains and, above 10\AA , we get multiple scattering due to nanometer scale grain boundaries of polycrystalline materials.

Note that neutron scattering by metallic materials changes with material plastification. Therefore, a pressure test for leak tightness (before sample measurement) is useful also to prevent a change in the background signal during the sample measurement. Transmissions have to be measured, as well as sample thickness at each pressure point, to make a double check.

We performed several experiments on diluted protein solutions with various metallic materials, by measuring their transmission and their neutron scattering. The first materials we tested were Al-alloys; the high transmission and high strength alloy 7049A (AW-AlZn8MgCu) in the T6 condition, with the highest achievable strength for conventional aluminium alloys. However, this alloy scatters a lot due to the strengthening process, making it difficult to extract the sample signal. We reached 6500bar with 6.1mm thick windows. To reduce scattering, we followed with the alloy 2017A (AW-AlCu4MgSi). Its strength is lower, but neutron scattering is much lower than the one of 7049A, while transmissions are equivalent. This alloy gave us a maximum pressure of 4500bar at 6.1mm window thickness. Not satisfied with these results, we continued with pure Niobium. This material is a very low scatterer and has a high neutron transmission, making it feasible to study low scatterers. But it is a very soft material, resulting in low maximum tensile

strength. We reached 2800bar using 6.1mm window thickness. This first material selection led us to search better materials. We continued with the Ti-alloy TiAl6V4 in the ELI (Extra-Low-Interstitial) version for lower impurities content. This is a low transmission material but that displays a rather low scattering comparable to the one of Niobium. Due to the high strength of the alloy, it is possible to reduce the window thickness. We used 4.7mm thick windows to measure at 6000bar and 3mm to measure at 3000bar. The Aubert & Duval non-magnetic stainless steel M30NW (X4CrNiMoN21-9-4) and TiZr materials were also tested because of their mechanical properties, but these low transmission alloys scattered too much to be selected. CuBe2, C17200 alloy, here in the TF/TH2 condition (sometimes used in neutron scattering), has a low transmission but its scattering is huge: it has to be avoided for SANS experiments.

During the development of the HP cell, we slightly varied the sealing design. First, we started with inner O-rings for the low pressure sealing, surrounded by anti-extrusion rings using the knife-form to seal against the window, creating local plastification of the window. The MARVALX12 anti-extrusion ring was covered by thin lead rings to help sealing. With this configuration, we reached the highest pressures, but it was a “nightmare” to change the windows! The lead spread everywhere, gluing everything together. Therefore, we changed the lead rings against Tin-plated pure copper rings (Sn-alloy: S-Sn96Ag-221). With this material, it was much easier and faster to change the windows but we lost possibilities to reach the highest achievable pressure: we only reached 5700bar. This was due to the less plasticity of the material combination, which did not fill the gaps. Therefore, we changed the form of the anti-extrusion ring in adding a short overhang. This was giving us the possibility to use a special extractor used to extract ball bearings. For the sealing, we went back to an uncoated pure copper ring below the anti-extrusion ring, using a lead ring above the rounded edge of the knife-form. Due to this actual configuration, we were able to measure a maximum pressure of 6000bar and reduced window changing time. The actual sealing solution of the cell is shown in the figure.

The overall configuration is made as follows: we start with a HP sensor-tipped hand-driven SITEC 7000 bar pressure generator, from where the D₂O filled capillary goes to the own-developed separator. This Bridgman sealed separator leads the sample to a T-fitting, whereby the free exit is used for the pressure measurement behind the free-floating 4O-rings sealed separation piston. The capillary then enters to the HP cell body. On the opposite side is installed a plug for cleaning and filling.

A huge part of the development was supported by the European Commission under the 7th Framework Program through the 'Research Infrastructures' action of the 'Capacities' Program, NMI3-II Grant number 283883.

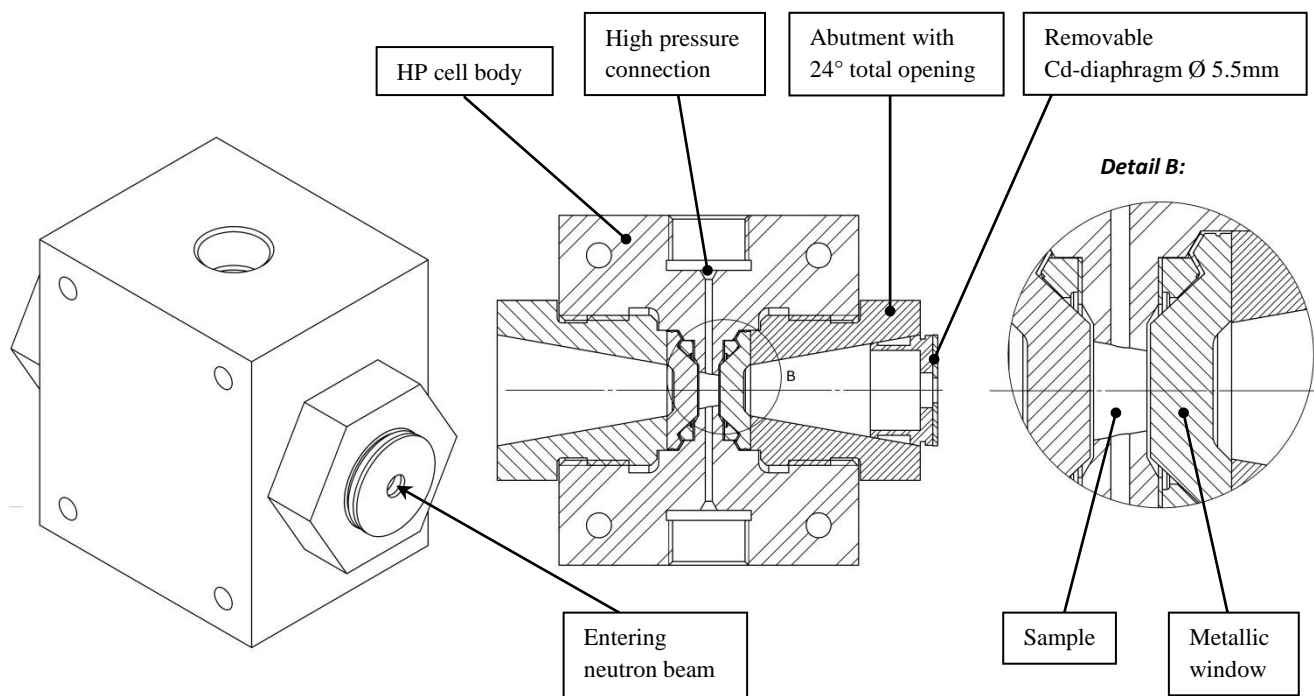


Figure. Current HP cell design shown with thinned Ti-alloy windows

Les apports de la technologie à la biologie hyperbare et son développement industriel dans l'agroalimentaire

J.M. PERRIER-CORNET⁽¹⁾ et C. TONELLO-SAMSON⁽²⁾

(1) UMR Procédés Alimentaires et Microbiologiques, Université de Bourgogne/ AgroSup Dijon, 1 esplanade Erasme, 21000 Dijon, FRANCE, jperrier@u-bourgogne.fr

(2) Hiperbaric, Calle Condado de Treviño,6, 09001 Burgos, Espagne, c.tonello@hiperbaric.com

Il y a environ 25 ans, des chercheurs et des industriels japonais remettaient en lumière le domaine de la haute pression en biologie, domaine devenu assez confidentiel depuis les années 1970-80, grâce à l'application des hautes pressions pour la pasteurisation froide de produits alimentaires. Par la suite, de nombreux travaux scientifiques ont été menés afin de comprendre comment se comportaient les molécules organiques et le vivant sous pression.

Dans un premier temps, l'effet de la pression a été mesuré sur différentes matrices avant et après traitement montrant ainsi les effets irréversibles de la pression. Cependant la compréhension des phénomènes nécessite souvent la connaissance des étapes intermédiaires : ce qui se passe sous pression. Du fait de l'épaisseur des parois nécessaires à maintenir la pression, les mesures sous pression sont beaucoup plus difficiles qu'à pression atmosphériques. Cependant, grâce aux progrès faits dans le domaine des matériaux, les chercheurs en biologie ont pu bénéficier de développements technologiques et ont ainsi pu accéder à de nombreux paramètres *in situ* durant le traitement.

A travers quelques exemples de mesures opérées sous haute pression pour comprendre l'action de la pression, on peut mieux mesurer les avancées scientifiques faites dans les différents domaines de la biologie :

- Il y a quelques années, la biochimie et le génie enzymatique hyperbare ont par exemple développé et utilisé des « stopped flow » sous pression pour mesurer l'impact de la pression sur les cinétiques et les équilibres des réactions biochimiques et enzymatiques.
- Parallèlement, le développement de la RMN ainsi que la spectroscopie sous pression ont permis de mieux comprendre le dépliement puis le repliement des protéines sous pression et ainsi mieux modéliser leur organisation tridimensionnelle.
- La microscopie sous pression couplée aux différentes techniques de fluorescence a permis de mieux comprendre comment la pression pouvait perturber les cellules vivantes ainsi que les différentes voies pouvant mener à leur inactivation ou au contraire leur permettant de résister.

Parallèlement et grâce à ces avancées scientifiques, des applications industrielles se sont développées. Il existe en effet aujourd'hui plus de 350 machines de hautes pressions hydrostatiques dans le monde en production dans le secteur alimentaire. La technologie est utilisée pour inactiver les microorganismes à froid, détruire les bactéries pathogènes et augmenter la durée de vie des aliments (d'un facteur 2 à 10 suivant les produits). Il s'agit principalement de jus de fruits frais, des produits de charcuterie tranchés, des produits tartinables (guacamole, houmous ...).

Les machines HP travaillant dans l'agro-alimentaire sont de gros volumes (enceintes entre 55 L et 525 L, diamètre intérieur 200 à 380 mm) et doivent répondre à différentes contraintes spécifiques quant

aux matériaux utilisés (intérieur de l'enceinte en inox) et aux cadences élevées de cycles (entre 6 et 12 cycles/h) à des pressions de travail comprises entre 400 MPa et 600 MPa. Le poids des équipements est considérable et les forces exercées sur les bouchons aussi (90 tonnes pour une machine de 525 L, qui doit supporter 7000 tonnes de poussée sur les bouchons à 600 MPa.)

Plus de 90% des machines de HP alimentaire ont un design horizontal, qui facilite l'installation et le chargement et le déchargement des produits. Les deux bouchons s'ouvrent à chaque cycle. Les produits entre d'un côté de la machine et sortent de l'autre. Pour réaliser une ouverture en quelques secondes, la solution utilisée est des bouchons lisses maintenus par une maille. De façon à améliorer la fiabilité, l'enceinte est connectée à un groupe de pompes (qui sont des intensifieurs électro-hydrauliques) qui comprime l'eau et l'envoie à travers de tubes HP jusqu'à l'enceinte, plutôt qu'équipée d'un piston interne dans l'enceinte comme souvent pour les équipements de laboratoire. Le temps de montée en pression à 600 MPa est d'environ 3 min.

Le développement de la technologie HP dans l'agroalimentaire est prometteur, car le secteur est intéressé par des technologies de stabilisation douce des aliments qui permettent d'éviter les additifs et les traitements thermiques qui font perdre sa fraîcheur au produit. Néanmoins l'expansion des HP est limitée principalement par son coût d'investissement élevé (entre 0,5 et 2,5 M€), et par le coût des pièces d'usure comme les joints d'enceinte et de pompe HP, les clapets anti-retours et les pièces d'usure des vannes de dépressurisation et surtout le tube HP. Ce coût peut atteindre 200 k€/an pour les grandes machines, environ 8% du coût d'investissement, ce qui est très supérieur aux autres technologies utilisées dans l'alimentaire. Les fournisseurs d'équipements HP ont fait de grands efforts pour réduire ces coûts durant les dernières années, ainsi que pour améliorer la productivité... Mais il reste encore beaucoup de travail : pour les utilisateurs, malheureusement, la machine de HP reste encore celle qui coûte le plus chère de toute l'usine et qui nécessite le plus de maintenance !!!

Comportement des Nanoparticules de SnO₂ sous Pression

Helainne T. Girao¹, Thibaut Cornier², Stéphane Daniele², Régis Debord¹, Maria A. Caravaca³, Ricardo A. Casali⁴, Patrice Mélinon¹, Denis Machon¹

1 - Institut Lumière Matière, UMR 5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon 69622
Villeurbanne cedex, France

2 - Université Lyon 1, IRCE-LYON, CNRS-UMR 5256, 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne
Cedex, France

3 - Departamento de Fisico-Quimica, Facultad de Ingenieria, UNNE, Av. Las Heras 727, C.P. 3500
Resistencia, Argentina

4 - Departamento de Fisica, Facultad de Ciencias Exactas y Nat. y Agr., UNNE, Av. Libertad 5600,
C.P. 3400 Corrientes, Argentina

Abstract

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est un semi-conducteur de type n avec un large bande gap ($E_g = 3,6$ eV, à 25 °C) [1]. Le SnO₂ et les nanodispositifs à base de SnO₂ sont utilisés en tant que capteurs de gaz [2,3], transistors, catalyseurs, matériaux d'électrodes, dispositifs électro-chromes [3,4], etc. la taille des particules, la cristallinité, les propriétés électriques, la structure sont dépendent de la voie [5] de synthèse, de la présence d'impuretés et de sa stœchiométrie liée à l'oxygène [6].

SnO₂ est un bon candidat pour présenter des transformations de phases influencées par les défauts et la taille de particule.

Lorsque le diamètre diminue plusieurs effets dépendant de la taille devraient être prises en compte (confinement quantique, état de surface, défauts, etc.) et, ainsi, la stabilité de la phase devrait être représentée dans un plan multidimensionnel. Lors de l'étude des transitions induites par la pression dans les nanomatériaux, nous avons accès à la projection de cette représentation multidimensionnelle sur le plan (P, r). Or, les défauts influencent fortement la stabilité de phase des nanomatériaux. Par exemple, ils peuvent favoriser l'amorphisation induite par la pression dépendant de la taille (PIA - *pressure-induced amorphization*).

Ce travail s'intéresse à l'effet de pression sur les nanoparticules de SnO₂ à l'aide de la spectroscopie Raman. Lors de la montée en pression les spectres sont peu modifiés jusqu'à 12 GPa. Au-delà, les spectres deviennent plus larges caractérisant une mise en désordre en accord avec des calculs *ab initio* réalisés pour une équipe de collaboration argentine. La décompression montre une réversibilité. Les poudres micrométriques ne se comportent pas de la même manière que les nano poudres. Au contraire de celles-ci la mise en désordre n'est pas réversible.

Figures

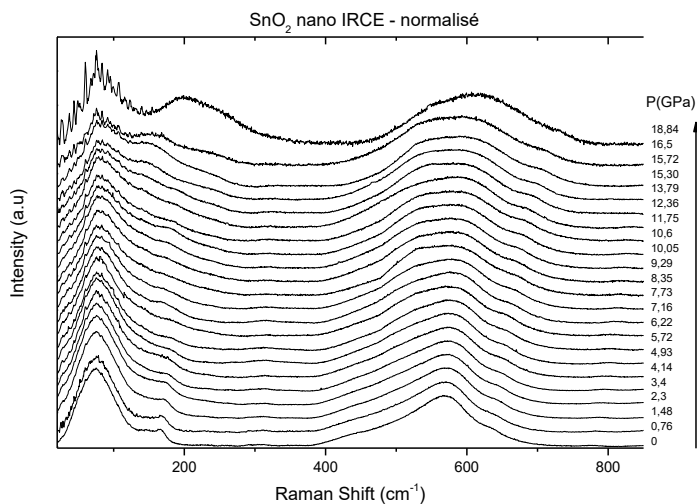


Fig 1. - SnO₂ nano IRCE

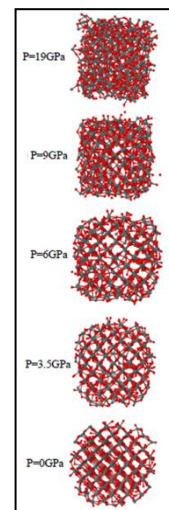


Fig 2. - SnO₂ nano sous pression
2
Simulations Numériques

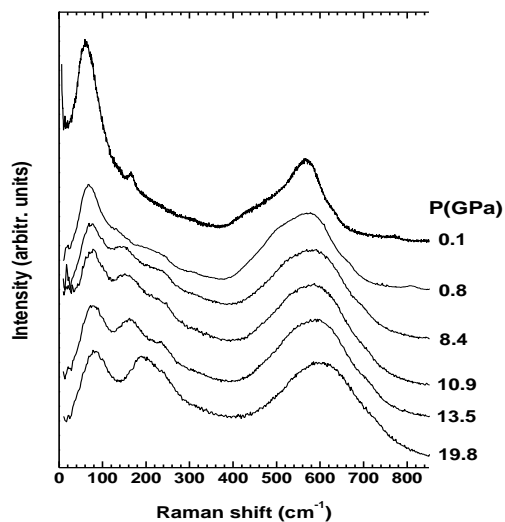


Fig.3 – SnO₂ Nano - Décompression

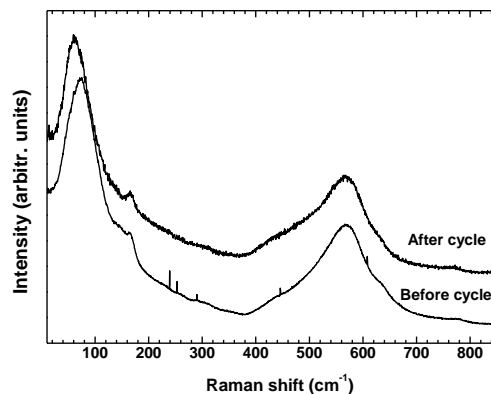


Fig.4 – SnO₂ Avant et Après le cycle

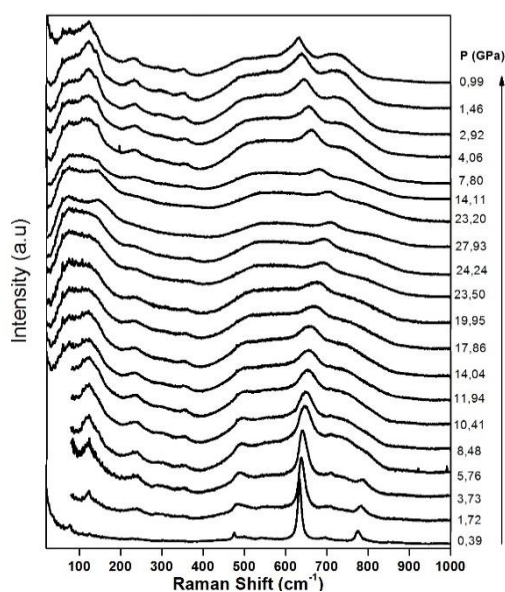


Fig.5 – SnO₂ Micrométrique

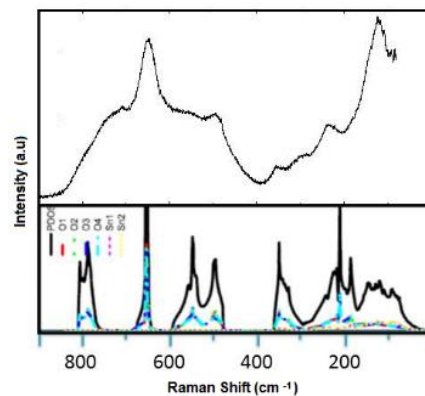


Fig-6 - Simulated Phonon DOS

References Bibliographiques

- [1] Summitt, R., Marley, J. A. & Borrelli, N. F. The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO₂). *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1465–1469 (1964).
- [2] Kohl, D. The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **1**, 158–165 (1990).
- [3] Ansari, S. G. *et al.* Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles. *Thin Solid Films* **295**, 271–276 (1997).
- [4] Olivi, P., Pereira, E. C., Longo, E., Varella, J. A. & Bulhões, L. O. de S. Preparation and Characterization of a Dip-Coated SnO₂ Film for Transparent Electrodes for Transmissive Electrochromic Devices. *J. Electrochem. Soc.* **140**, L81–L82 (1993).
- [5] Ristić, M., Ivanda, M., Popović, S. & Musić, S. Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route. *J. Non-Cryst. Solids* **303**, 270–280 (2002).
- [6] Sarmah, S. & Kumar, A. Optical properties of SnO₂ nanoparticles. *Indian J. Phys.* **84**, 1211–1221 (2010).

Location of actinide heat sources Uranium and Thorium in the Earth's mantle: Implications for terrestrial thermal behaviour

Steeve GREAUX^a and Laurent GAUTRON^b

a. Geodynamical Research Center (GRC), Ehime University, Matsuyama, Japan

b. Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE, EA 4508), Université Paris-Est
Marne-la-Vallée (UPEM), Champs-sur-Marne, France

Abstract

Uranium and thorium are the actinide elements which provide the main part of the radiogenic heat produced in the deep Earth. By radioactive decay they could generate up to 15 TW in the lower mantle. The location of these heat sources is a key constrain for our understanding of the Earth thermal behavior. Following previous results on uranium alone ([1], [2]), the present study demonstrates the incorporation of thorium alone and together with uranium into the aluminous Ca-perovskite, which can displays up to 40 wt% of UO_2+ThO_2 (5 mol% U+Th) without significant structural distortion. This study also evidences the exclusive partitioning of U and Th into the Al- CaSiO_3 perovskite when in contact with the other minerals of the lower mantle ((Mg,Fe) SiO_3 perovskite and (Mg,Fe)O magnesiowüstite) in a pyrolite starting assemblage.

We calculate the density of both the Al-Ca-perovskite and the lower mantle mineral assemblage, as a function of the amount of U and Th incorporated into the Ca-pv. Through calculations of the heat transport with relevant thermal conductivity, we estimate the volume of (U,Th)-bearing Al- CaSiO_3 perovskite present at the base of the mantle, and the distribution of these hot and dense materials in the different regions (ULVZs and domes) of the Basal Mélange (BAM) proposed by Tackley (2012, [3]) to be the deep hidden reservoir of incompatible elements.

References

[1] Gautron L., Gréaux S., Andrault D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2006), Uranium in the Earth's lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L23301, doi:10.1029/2006GL027508.

- [2] Gréaux S., Gautron L., Andraut D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2009) Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in the aluminous CaSiO₃ perovskite. *Phys. Earth and Planet. Int.*, 174, 254-263.
- [3] Tackley, P.J. (2012). Dynamics and evolution of the deep mantle resulting from thermal, chemical, phase and melting effects. *Earth Sci. rev.* 110, 1-25.
- [4] Gréaux S., Farges F., Gautron L., Flanck A-M and Lagarde P. (2012) X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) study of the speciation of uranium and thorium in Al-rich CaSiO₃ perovskites. *American Mineralogist*, 96, 100-109.
- [5] Gréaux, S., Gautron L., Andraut D., Bolfan-Casanova N. and Guignot N. (2008) Structural characterization of natural UO₂ at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2200 K. *American Mineralogist*, 93, 1090-1098.

Ammonia monohydrate at high pressure

C. Liu¹, A. Mafety¹, J.A. Queyroux¹, C. Wilson², K. Beeneut¹, G. Le Marchand¹, B. Baptiste¹, P. Dumas³, G. Garbarino⁴, F. Finocchi⁵, J.S. Loveday², F. Pietrucci¹, A.M. Saitta¹, F. Datchi¹ and S. Ninet¹

[1] Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités, CNRS, MNHN, Paris, France

[2] Departement of Physics and Astronomy, University of Edinburgh, United Kingdom

[3] Synchrotron SOLEIL, Gif sur Yvette, France

[4] European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

[5] Institut des Nanosciences de Paris, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Knowing the properties of H₂O, NH₃ and their mixtures under high pressure and temperature is important for planetary science because these H-bonded ices are present in Jovian planets and their satellites under a wide range of pressure (P) and temperature (T) conditions. The high P-T properties of the pure ice compounds have been the focus of many investigations, which have revealed a rich polymorphism. By contrast with the pure components, there are rather few information available on the properties of the dense phases of H₂O/NH₃ mixtures, although the latter are crucial for the description of icy planets.

Depending on the mixture concentration, three types of ammonia/water compounds can be obtained: ammonia monohydrate (H₂O,NH₃) (noted AMH), ammonia hemihydrate (H₂O,2NH₃) and ammonia dihydrate (2H₂O,NH₃). Experimental high-pressure studies on AMH have been done up to 10 GPa and a large polymorphism has been observed : six phases of AMH have been reported (170 K<T<290 K). These phases have been studied mainly by neutron diffraction and *ab initio* calculations. Only the structure of the three phases, I, II and VI, have been determined. Actually, AMH is the simplest system to contain O-H...N and N-H...O heteronuclear hydrogen bonds. The structure of phase VI [1] is of particular interest as it is a substitutionally-disordered molecular alloy whose simple BCC structure is related to that of H₂O ice VII. A recent theoretical study [2] has suggested that the ammonia monohydrate (AMH) molecular solid transforms into an ionic solid composed of NH₄⁺ and OH⁻ ions, in a similar fashion as the self-ionization observed in pure ammonia [3,4], but at much lower pressures (10 GPa instead of 150 GPa), thus much easier to reach in experiments.

In this presentation, we will present new experimental and theoretical investigations of the phase diagram of AMH. In particular, to test this surprising prediction, we have performed infrared absorption studies, Raman scattering and X-ray diffraction of AMH up to 40 GPa. We will discuss the existence of the molecular/ionic phase transition.

[1] J. S. Loveday and R. J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. **83**, 4329 (1999)

[2] G. I. G. Griffiths, A. J. Misquitta, A. D. Fortes, C. J. Pickard, and R. J. Needs, J. Chem. Phys. **137**, 64506 (2012)

[3] S. Ninet, F. Datchi, P. Dumas, M. Mezouar, G. Garbarino, A. Mafety, C.J. Pickard, R.J. Needs and A.M. Saitta, Phys. Rev. B, **89**, 174103 (2014)

[4] T. Palasyuk, I. Troyan, M. Erements, V. Drozd, S. Medvedev, P. Zalesky-Ejgierd, E. Magos-Palasyuk, H. Wang, S. Bonev, D. Dudenko et P. Naumov, Nat. Comm., **5**, 3460 (2014)

High pressure treatment at mild temperature induces durable sensitization of bacterial spores to antimicrobial agents

ModugnoChloé¹, Simonin Hélène¹, DiosdadoCañizares Esther², Perrier-Cornet Jean-Marie^{1*}

¹Université de Bourgogne Franche-Comté, AgroSup Dijon, PAM UMR A 02.102, F-21000 Dijon, France

²Universitat de Barcelona – Facultat de Farmàcia. Campus de l'Alimentació de Torribera, Prat de la Riba 171

08921-Santa Coloma de Gramenet, España.

*E-mail : jperrier@u-bourgogne.fr

Bacterial spores show strong resistance to high pressure processing (HP), especially at mild temperatures. To ensure spore inactivation in food matrices, the addition of additional hurdles such as mild heat or preservative is necessary [1]. Indeed, it has been shown that HP induces spore germination, allowing their inactivation by a subsequent stress [2]. In this study, the inactivation of spores of *Bacillus subtilis*, *Bacillus weihenstephanensis* and *Clostridium botulinum* type E like by a process combining HP at mild temperatures and antimicrobial agents was investigated.

In a first part of the study, spore suspensions were treated at 500 MPa at 50°C, 20°C and 4°C for 10 min. The application of an additional heat treatment (80 °C - 10min) was used to determine the germination rate of spores after HP. In a second part, nisin or nitrites were added during and/or after the HP treatment, at concentrations below the legal limits.

Results first showed that high pressure and antimicrobial alone did not inactivate more than 1 log of each strain. However, even if a small fraction of spores is induced in germination by HP (<2 log), the addition of nisin after high pressure treatments resulted in spores counts below the detection limit (<10 CFU/mL). These results presume that high pressure induces spores damages, allowing a sporicidal effect of nisin, even on non germinated spores. Therefore, this study show that high pressure can induce non-lethal damages of dormant spores, inducing their sensitization to antimicrobial agents.

References.

- [1] C. M. Stewart, C. P. Dunne, A. Sikes, and D. G. Hoover, "Sensitivity of spores of *Bacillus subtilis* and *Clostridium sporogenes* PA 3679 to combinations of high hydrostatic pressure and other processing parameters," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 49–56(2000).
- [2] H. Nguyen Thi Minh, P. Dantigny, J. Perrier-Cornet, and P. Gervais, "Germination and inactivation of *Bacillus subtilis* spores induced by moderate hydrostatic pressure," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 107, no. 5, pp. 876–883(2010).

This project is supported by the French Agence Nationale de la Recherche.

Synthèse sous haute pression et haute température de nouveaux composés de skuttérudites et de nouveaux ternaires $Re_3Pt_4Ge_{13}$

Christine Opagiste¹, Rose-Marie Galéra¹, Murielle Legendre¹, Céline Goujon¹

¹Institut NÉEL, CNRS, Université Grenoble Alpes, BP 166, 38042 Grenoble, France

Les premiers composés de la nouvelle famille de skuttérudites remplies $RePt_4Ge_{12}$ (avec $Re = La, Ce, Pr, Nd$ et Eu) ont été synthétisés sous des conditions normales de pression [1]. Ces composés présentent une grande variété de propriétés physiques très intéressantes à basse température (supraconductivité, fermion lourd, antiferromagnétisme, ...). Ces propriétés sont très certainement liées à la structure cristalline particulière, de type cage, où l'atome de terre rare hôte (élément noté ici Re) est très faiblement lié à son site cristallographique (voir figure 1) [2]. Pour obtenir des nouveaux composés de cette série avec d'autres atomes de lanthanides, il est nécessaire de passer par une dernière étape de synthèse sous haute pression, à haute température (HP-HT) [3].

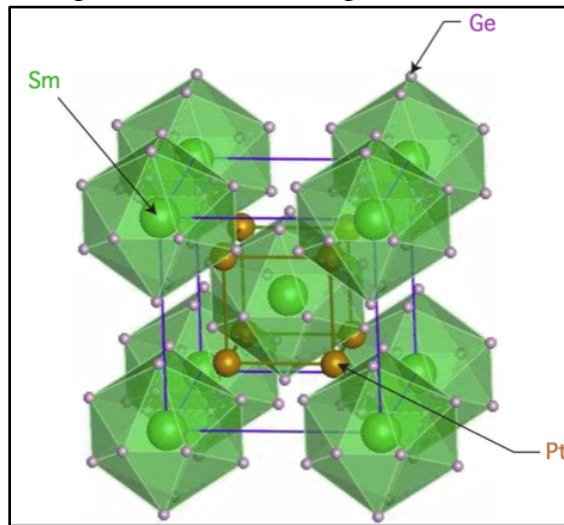


Figure 1 : Représentation de la maille cristalline de la structure des skuttérudites remplies pour le nouveau composé $SmPt_4Ge_{12}$ où l'atome de samarium se retrouve encapsulé dans sa cage icosaédrique formée par 12 atomes de germanium.

Nous présentons ici les conditions de synthèse sous HP-HT et montrons, à l'aide d'une étude par diffraction de rayons X, qu'il existe une fenêtre très étroite de pressions et de températures pour obtenir le composé $SmPt_4Ge_{12}$ de façon optimale : à trop faible pression la phase ne se forme pas et sous trop forte pression, elle est détruite et d'autres composés ternaires apparaissent.

Parmi les composés apparaissant sous ces conditions HP-HT, nous avons en évidence l'existence d'une nouvelle famille de composition générale $Re_3Pt_4Ge_{13}$. Nous en présentons ici les premiers résultats : conditions de synthèse, structure cristalline et propriétés magnétiques.

[1] M. Gumeniuk, H. Bormann, A. Ormeci, *et al.*, Z. Kristallogr. **225**, 531-543 (2010).

[2] R.-M. Galéra, C. Opagiste *et al.*, J. Phys : Conf. Series **592**, 012011 (2015).

[3] R. Gumeniuk, M. Schöneich, *et al.*, New Journal of Physics, **12**, 103035 (2010).

Femtosecond laser-induced densification of fused silica glass

Pépin Charles^a, GaálRichard^a, Farhang Nabiei^a, Bellouard Yves^b, Gillet Philippe^a

a. Earth and Planetary Science Laboratory, EPFL, Switzerland

b. Galatea Laboratory, EPFL, Switzerland

The physics of high-velocity impacts is of fundamental interest to Earth and planetary sciences. High power laser generated shock waves have been used to create pressure-temperature states of matter that are not attainable by static methods. Being able to reproduce the condition for the formation of high-pressure material is therefore of high interest not only for fundamental studies in geophysics but also, for future advanced manufacturing of new material phases.

Studying these phases in laboratory remains challenging as it necessitates the generation of ultra-high pressure (up to hundreds of GPa) and requires specific apparatus, like special mechanical setup such as diamond anvil cell (DAC). While such devices have been extensively used for high pressure material studies, it suffers from intrinsic limitations, in particular a very limited specimen volume that poses numerous challenges, not only for in-situ and ex-situ observations and for investigating certain properties such as the mechanical properties of these high-pressure phases, but also reduces reasonable engineering applications of these new phases, despite their high potential.

Recently, it was experimentally demonstrated that (i) it is possible to create super-high-pressure and -temperature conditions in table-top laboratory experiments with ultrashort laser pulses focused inside transparent material [1-3] and (ii) that ultrafast crystallization of glass SiO₂ is possible [4].

We propose to investigate the use of ultrafast lasers as a tool for generating high pressure phases and to study through post-mortem analysis (FIB, TEM, electron diffraction, Raman spectroscopy), the formation of these high-pressure phases under various thermal conditions.

[1] E.N. Glezer and E. Mazur, Appl. Phys. Lett. 71, 882 (1997)

[2] S. Juodkazis et al., Phys. Rev. Letters 96, 166101 (2006)

[3] L. Rapp et al., Nature Comm. 6, 7555 (2015)

[4] A.E. Gleason et al., Nature Comm. 6, 8191 (2015)

Cellule d'Essais catalytiques de l'Université de Bourgogne : CECUB

Didier Poinso^{a,b}

^aUniversité de Bourgogne, Institut de Chimie Moléculaire (UMR-CNRS 6302), Dijon, FRANCE

^bPole Chimie Moléculaire, plateau technique de Welience, Dijon, FRANCE

E-mail: didier.poinso@u-bourgogne.fr

La Cellule d'Essais Catalytiques de l'Université de Bourgogne (CECUB), offre l'infrastructure et des moyens pour accomplir, dans des conditions de **sécurité renforcée**, tout projet de recherche lié aux **réactions sous pressions** de gaz éventuellement dangereux (toxiques et/ou inflammables), ou de **synthèses à risques**.

C'est un outil de travail mis à la disposition des chimistes de l'Université de Bourgogne et des autres universités. Il est également ouvert aux sollicitations des entreprises extérieures (contrats d'études, prestations de service).

Le CECUB est un laboratoire d'environ 200 m² répartis en locaux techniques et salles d'essais. Il dispose de différentes lignes de gaz sous pression (dihydrogène, monoxyde de carbone, hydrocarbures), ainsi que de nombreux équipements et dispositifs qui sont présentés.

Exemples d'équipements du CECUB pour des tests catalytiques sous pression :



Autoclaves double enveloppe



Equipement de chimie parallèle



Microprélèvement sous pression

Exemples d'études réalisées au CECUB :

[1] B. Andre, B. Fiers, N. Creton, D. Poinso, S. Faure, S. Chevalier. Corrosion behavior of Al alloys for radioactive containers. *Materials and Corrosion*, (2016).

[2] R. Pop, V. Comte, D. Poinso, C. Balan, V. Vidal, P. Le Gendre. Hydrogen : A good partner for Rhodium-catalysed hydrosilylation. *Applied Organometallic Chem.*, **7**, 517-522 (2014).

[3] J. Bares, P. Meunier, N. Pirio, D. Poinso, A. Ruzicka. C,N-chelated dicyclopentadienylzirconium complexes and their possible use as hydrogenation catalysts. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**, 1512-1514, (2010).

Usinage laser en régime ultra-court pour la préparation des cellules à enclumes de diamants

Eglantine Ruaudel, Thomas Plisson, Gunnar Weck, Paul Loubeyre
CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

L'usinage laser des matériaux présente de grands avantages, il permet notamment de réaliser des découpes à l'échelle micrométriques de très grande précision. L'utilisation des lasers impulsions ultra-courts permet d'accéder à un régime d'ablation athermique, et donne lieu à une amélioration conséquente de la qualité de découpe.

Une plateforme d'usinage laser femtoseconde a été développée et caractérisée au laboratoire. Cette plateforme rend possible la préparation d'échantillons - en cellule à enclume de diamant (CED) - de plus en plus complexes. Par exemple, l'usinage athermique des métaux permet de percer les joints des CED, sans recuire de manière visible la périphérie du trou (Fig. 1.a). On améliore ainsi les propriétés de dureté du joint pour les expériences à ultra-haute pression. Il devient également possible de fabriquer des électrodes fines aux formes diverses pour les expériences de mesures électriques en CED (Fig. 1.b), ou de retirer à façon un dépôt métallique sur une zone choisie pour la préparation de cibles lasers (Fig. 1.c). Les échantillons eux-mêmes, métalliques ou diélectriques (sels, oxydes, polymères) peuvent être découpés en altérant à minima leurs propriétés.

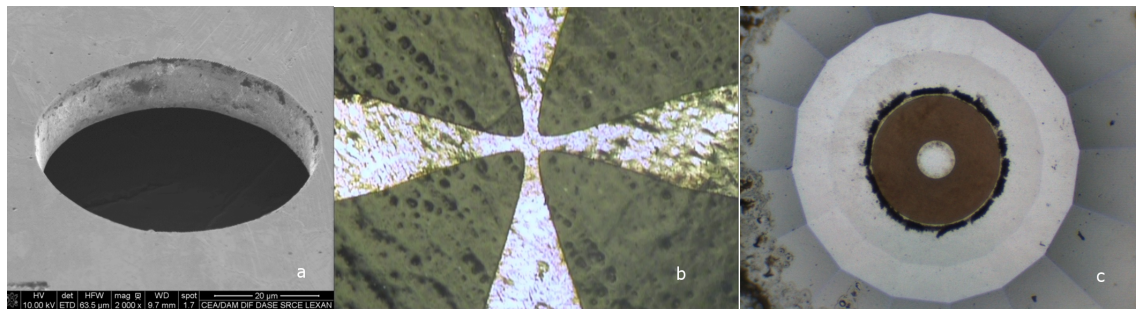


FIGURE 1 – Exemples d'usinage laser pour la préparation d'échantillons en CED - (a) trou dans un joint de rhénium, (b) électrodes en fer, (c) retrait de dépôt d'aluminium sur une tête de diamant.

Superconductivity in FeS at room pressure and Pressure – Temperature phase diagram of high quality superconducting FeSe single crystals

M. Raba^a, V. Svitlyk^b, P. Strobel^a, A. Sulpice^a, G. Dantelle^a, P. Toulemonde^a, P. Rodière^a

^aInstitut Néel, CNRS and UGA, F-38042 Grenoble, France

^bEuropean Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France

Email: pierre.toulemonde@neel.cnrs.fr

Since mid-2013, a low-temperature growth method using chlorides and chemical vapor transport (CVT) has improved the quality of FeSe single crystals [1]. This important step has recently boosted more detailed studies on this superconducting (SC) selenide with a very simple layered crystallographic structure. Contrary to iron arsenides, in FeSe no long range magnetic order is found at low temperature, but a transition from a tetragonal (P4/nmm) to an orthorhombic lattice (Cmma) remains at about $T_s = 10 \times T_c$, i.e. implying the loss of the fourfold symmetry. The characteristics of this nematic electronic state and its fluctuations are currently widely investigated [2].

We have grown such FeSe crystals at Néel Institute by this CVT method and characterized them at ambient pressure by magnetization, London penetration length, electrical transport and specific heat measurements. They showed very sharp SC transitions (~ 0.7 K width) with onset $T_c = 8.7$ K and a clear tetragonal-orthorhombic structural transition at $T_s = 87$ K. In addition high-temperature transport measurements in the 300–600 K range showed a resistivity maximum at 350 K, never reported before in single crystals studies [3].

The quality of the crystals was proven by the observation of Shubnikov-de Haas (SdH) quantum oscillations under pulsed magnetic field up to 55 T. The SdH frequencies were found definitely smaller than predicted by band structure calculations [4]. Moreover ARPES measurements have evidenced a splitting as large as 50 meV between the d_{xz} and d_{yz} bands at the M point in the Brillouin zone providing a proof of the orbital order below T_s . Both experiments point towards a significant reconstruction of the Fermi surface at low temperature [5].

Then, we have investigated the pressure – temperature (P,T) phase diagram of FeSe by x-ray diffraction under pressure, in particular in the region where the onset of a magnetic phase has been found [6], i.e. at $P > 1$ GPa, and where T_c increases strongly, up to 35 K at 6 GPa, to better understand the interplay between the SC phase and the magnetic one. At 20 K we clearly show the orthorhombic distortion ending at 1.9 GPa in the pressure dependence of the lattice volume. At 50 K the orthorhombic distortion stops at 1.18 GPa while another transition is suggested by the splitting of some specific Bragg peaks around 2 GPa, i.e. in coincidence with the occurrence of the magnetic phase. This indicates that the onset of the magnetic order induces a new distortion of the tetragonal phase [7], possibly towards a monoclinic symmetry. At higher pressure, we confirm the transition towards another orthorhombic cell (Pnma) at 8 GPa [8], without coexistence at 300 K, whereas coexistence is found for $P > 6.5$ GPa at 20 K and for $P > 10$ GPa at 50 K.

Very recently, following the discovery of superconductivity in FeS by Lai *et al.* in samples prepared by an hydrothermal treatment based on a sulfide solution mixed with iron and heated at 100–140°C in a Teflon-lined autoclave [9], we have used a similar method and confirmed the superconductivity at $T_c = 3.6$ –4 K with an estimation of the critical fields.

- [1] A. E. Böhrer *et al.*, Phys. Rev. B 87, 180505(R) (2013).
- [2] P. Massat, P. Toulemonde, Y. Gallais *et al.*, PNAS USA 113, 9177 (2016).
- [3] S. Karlsson, P. Toulemonde *et al.*, Supercond. Sci. Technol. 28, 105009 (2015).
- [4] A. Audouard, L. Drigo, F. Duc, P. Toulemonde, *et al.*, Europhysics Letters 109, 27003 (2015).
- [5] L. Benfatto, J. Mansart, P. Toulemonde, H. Cercellier, V. Brouet, *et al.*, submitted to PRX (2016).
- [6] M. Bendele *et al.*, Phys. Rev. B 85, 064517 (2012).
- [7] K. Kothapalli *et al.*, Nat. Comm. 7, 12728 (2016).
- [8] G. Garbarino *et al.*, Europhysics Letters 86, 27001 (2009).
- [9] X. Lai *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 137, 10148 (2015).

Liste des participants

ALABARSE	FREDERICO	alabarse@synchrotron-soleil.fr
ANDRE	RAMESH	ramesh.andre@cea.fr
ANNIGHÖFER	BURKHARD	burkhard.annighofer@cea.fr
BADRO	JAMES	badro@ipgp.fr
BAUDELET	FRANÇOIS	francois.baudelet@synchrotron-soleil.fr
BEJINA	FREDERIC	frederic.bejina@irap.omp.eu
BENEUT	KEEVIN	keevin.beneut@impmc.upmc.fr
BLANCHARD	INGRID	blanchard@ipgp.fr
BLONDEAU	JAMES	james.blondeau@univ-lemans.fr
BORDAGE	AMELIE	amelie.bordage@u-psud.fr
BOUHIFD	MOHAMED ALI	A.Bouhifd@opgc.univ-bpclermont.fr
BOULARD	EGLANTINE	eglantine.boulard@synchrotron-soleil.fr
BRUYERE	REMY	remy.bruyere@neel.cnrs.fr
CARDON	HERVE	herve.cardon@ens-lyon.fr
CHAMPALLIER	REMI	champa@cnrs-orleans.fr
CHEVALIER-LUCIA	DOMINIQUE	dominique.chevalier-lucia@umontpellier.fr
CLARK	ALISHA	alisha.clark@impmc.upmc.fr
CLUZEL	NICOLAS	n.cluzel@opgc.univ-bpclermont.fr
COMBET	SOPHIE	sophie.combet@cea.fr
COQUET	JEAN	jean.coquet@synchrotron-soleil.fr
CORNET	ANTOINE	antoine.cornet@univ-lyon1.fr
COUDURIER	NICOLAS	nicolas.coudurier@impmc.upmc.fr

COUTURAS	FABRICE	couturas@icmpe.cnrs.fr
DANTELE	GERALDINE	geraldine.dantelle@neel.cnrs.fr
DATCHI	FREDERIC	datchi@impmc.jussieu.fr
DE LAMBALLERIE	MARIE	marie.de-lamballerie@oniris-nantes.fr
DELACROIX	SIMON	simon.delacroix@ens-cachan.fr
DIAF	HATEM	hatem.diaf@univ-lyon1.fr
DUMAS	FRANCOISE	francoise.dumas@u-psud.fr
FACQ	SEBASTIEN	sebastien.facq@hotmail.fr
FAGNON	NICOLAS	Fagnon@lspm.cnrs.fr
FLORIN	GUILLAUME	gf.florin@gmail.com
FREITAS	DAMIEN	D.Freitas@opgc.univ-bpclermont.fr
GARBARINO	GASTON	garbarin@esrf.fr
GAUTRON	LAURENT	laurent.gautron@u-pem.fr
GOUJON	CELINE	celine.goujon@neel.cnrs.fr
GUIGNOT	NICOLAS	guignot@synchrotron-soleil.fr
HAMMOUDA	TAHAR	t.hammouda@opgc.univ-bpclermont.fr
HELAINNE	GIRÃO	helainne.girao@univ-lyon1.fr
HELARY	ARNAUD	arnaud.helary@cea.fr
HILAIRET	NADEGE	nadege.hilaret@univ-lille1.fr
HOCINI	AZZIZ	hocini@univ-paris13.fr
ITIE	JEAN-PAUL	jean-paul.itie@synchrotron-soleil.fr
JOUINI	ZIED	Zied.Jouini@impmc.upmc.fr
KIRILL	CHEREDNICHENKO	kirchered@gmail.com

KLOTZ	STEFAN	Stefan.Klotz@impmc.upmc.fr
LAFARGE	LIONEL	lionel.lafarge@insa-lyon.fr
LARDON	JEAN-MARC	jean-marc.lardon@eramet-aubertduval.com
LARGETEAU	ALAIN	Alain.Largeteau@icmcb.cnrs.fr
LE FLOCH	SYLVIE	sylvie.le-floch@univ-lyon1.fr
LE GODEC	YANN	yann.legodec@impmc.upmc.fr
LE MENN	ERWAN	erwan.lemenn@univ-nantes.fr
LE MOING	ESTEBAN	esteban.le-moing@cnrs-orleans.fr
LEGENDRE	MURIELLE	murielle.legendre@grenoble.cnrs.fr
LOUBEYRE	PAUL	paul.loubeyre@cea.fr
LOUPIAC	CAMILLE	camille.loupiac@agrosupdijon.fr
MAIGNEN	FRANÇOIS	francois.maignen@cea.fr
MANSARD	NICOLAS	nicolas.mansard@etu.univ-orleans.fr
MANTHILAKE	GEETH	g.manthilake@opgc.univ-bpclermont.fr
MARRE	SAMUEL	samuel.marre@icmcb.cnrs.fr
MATHON	OLIVIER	olivier.mathon@esrf.fr
MERCURY	MATTHIEU	matthieu.mercury@univ-lyon1.fr
MODUGNO	CHLOE	Chloe_Modugno@etu.u-bourgogne.fr
MORAND	MARC	marc.morand@impmc.upmc.fr
MORARD	GUILLAUME	guillaume.morard@impmc.jussieu.fr
MOSSANG	ERIC	eric.mossang@neel.cnrs.fr
MUNSCH	PASCAL	pascal.munsch@unilim.fr
NABYL	ZINEB	zineb.nabyl@etu.univ-orleans.fr

NATAF	LUCIE	lucie.nataf@synchrotron-soleil.fr
NINET	SANDRA	sandra.ninet@impmc.jussieu.fr
OCCELLI	FLORENT	florent.occelli@cea.fr
OGER	PHIL	poger@ens-lyon.fr
OPAGISTE	CHRISTINE	christine.opagiste@neel.cnrs.fr
PALMADE	LAETITIA	laetitia.palmade@umontpellier.fr
PANDOLFI	SILVIA	silvia.pandolfi.216@gmail.com
PEPIN	CHARLES	pepin.charles@gmail.com
PERRIER-CORNET	JEAN-MARIE	jperrier@u-bourgogne.fr
PETERS	JUDITH	peters@ill.fr
PIN	SERGE	serge.pin@cea.fr
PINQUIER	YVES	pinquier@geologie.ens.fr
PLANCKAERT	REMY	remy.planckaert@univ-orleans.fr
POINSOT	DIDIER	didier.poinsot@u-bourgogne.fr
POLIAN	ALAIN	alain.polian@impmc.upmc.fr
POTTIER	LAURENCE	laurence.pottier@oniris-nantes.fr
PRAKASAM	MYTHILI	mythili.prakasam@icmcb.cnrs.fr
PRAT	ALAIN	alain.prat@neel.cnrs.fr
QUEYROUX	JEAN-ANTOINE	jean-antoine.queyroux@impmc.upmc.fr
RABA	MATTHIAS	matthias.raba@neel.cnrs.fr
RENERO-LECUNA	CARLOS	Carlos.Renero-Lecuna@impmc.upmc.fr
RONDET	MORGANE	morgane.rondet@laposte.net
ROSIER	PHILIPPE	philippe.rosier@impmc.upmc.fr

ROUMESTAND	CHRISTIAN	christian.roumestand@cbs.cnrs.fr
RUSSO	DANIELA	russo@ill.fr
SAVOIE	FREDERIC	frederic.savoie@cnrs-orleans.fr
SIFRE	DAVID	david.sifre@gmail.com
SIMONIN	HELENE	helene.simonin@agrosupdijon.fr
TESTEMALE	DENIS	denis.testemale@neel.cnrs.fr
TOULEMONDE	PIERRE	pierre.toulemonde@grenoble.cnrs.fr
VERRET	CATHERINE	catherine.verret@u-bordeaux.fr
VINCI	TOMMASO	tommaso.vinci@polytechnique.edu
VIRAPHONG	OUDOMSACK	prakasam@icmcb-bordeaux.cnrs.fr
WECK	GUNNAR	gunnar.weck@cea.fr
WEHR	NICOLAS	wehr@ipgp.fr
ZHAO	YIXUAN	zhaoyixuan0603@gmail.com

Partenaires industriels

<p>Autoclave Maxitech 17, Rue Parmentier 60290 Rantigny France Tel: + 33 (0)3 44 69 66 01 Mob: +33 (0)6 14 35 26 03 Fax: +33 (0)3 44 69 11 15 Email : b.dreiere@af-mx.fr www.autoclave-maxitech.fr</p>	
<p>Betsa ZI, 6 bis, Rue de la Commune de Paris 77370 Nangis France Tel: +33 (0)1 64 08 27 33 Fax: +33 (0)1 64 08 33 51 Email: contact@betsa.fr www.betsa.fr</p>	 <p>All for very high pressure experiments</p>
<p>MG63 9, Route de Frugères 43360 Vergongheon France Tel: +33 (0)4 71 76 93 51 Fax : +33 (0)4 71 76 00 78 email: m.g.63@wanadoo.fr www.mg63.com</p>	
<p>Nova Swiss S.A.R.L. 31, Rue Denis Papin 77240 Cesson France tel: +33 (0)1 64 41 18 48 email: info@novaswiss.fr www.novaswiss.ch</p>	
<p>Top Industrie 79, Rue Marinoni 70013 Vaux Le Pénil France tel: 33 (0)1 64 10 45 50 fax: 33 (0)1 64 37 62 08 email: info@top-industrie.fr www.top-industrie.com</p>	

