

# 17

---

## **MOLÉCULES : STRUCTURES ET INTÉRACTIONS**

Richard LAVERY  
*Président*

### **ÉTENDUE DES RECHERCHES ET PROSPECTIVE**

Christian Amatore  
Françoise Arnaud  
Bernadette Bergeret  
Jacques Delaire  
Alain Deronzier  
Jean-Jacques Ehrhardt  
Alain Fuchs  
Marie-Claire Hennion  
Mohamed Jovini  
Nelly Lacombe  
Claude Lamy  
Denis le Botlan  
Jean-Christophe Loison  
Philippe Maitre  
Maurice Monnier  
Gilles Ohanessian  
Eugène Raoult  
Jean-Claude Rayez  
Mohamed Sarakha  
Monique Simonoff

Les recherches entreprises par les laboratoires qui dépendent de la section 17 portent sur les interactions et les réactions moléculaires. Elles concernent aussi bien les petits systèmes constitués de quelques atomes que les macromolécules qui en comportent des dizaines de milliers. Ces systèmes sont étudiés soit au sein des phases homogènes, soit en milieu hétérogène (mélanges, surfaces, interfaces). Le désir de comprendre les mécanismes physico-chimiques qui gèrent les interactions et les réactions au sein de tels systèmes nous oblige à mettre au point des outils expérimentaux et théoriques performants et, dans la majorité des cas, implique de fortes interactions entre expérimentateurs et théoriciens. Nos recherches sont également caractérisées par la nécessité de construire des systèmes modèles dans le but d'expliquer, et de prédire, le comportement de systèmes plus complexes.

Pour résumer l'état actuel, l'évolution et les enjeux de ces recherches, nous avons choisi une présentation en quatre thèmes qui sont la spectrochimie et la photochimie, la chimie théorique, l'électrochimie moléculaire, et la chimie analytique et la radiochimie. Néanmoins, ces thèmes ne représentent que des pôles d'intérêt et une

bonne partie des recherches qui concernent notre Section se situe aux multiples interfaces entre ces pôles.

## 1 – SPECTROSCOPIE ET PHOTOCHEMIE

La spectroscopie consiste à utiliser des techniques optiques afin d'obtenir des informations sur la structure, aux échelles microscopique et macroscopique, les interactions et la dynamique des systèmes atomiques et moléculaires, tandis que la photochimie s'intéresse à la réactivité photo-induite de ces systèmes. La spectroscopie utilise l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière, sans que ces ondes ne la perturbent chimiquement, alors que la photochimie s'intéresse à la dynamique des états excités et aux effets chimiques induits. La période récente a été caractérisée par une assimilation rapide de **progrès technologiques et méthodologiques importants tant dans le domaine des sources, classiques ou laser, continues ou pulsées, que dans les domaines de la détection et du traitement des signaux**. En parallèle, les méthodes théoriques commencent à fournir des renseignements prédictifs fiables sur la structure des systèmes, leurs états d'énergie et les surfaces d'énergie potentielle. Des couplages entre approches expérimentales et théoriques permettent de comprendre les mécanismes d'interactions qui vont piloter la réactivité chimique de systèmes plus ou moins complexes.

### 1.1 LES AVANCÉES RÉCENTES

Les progrès expérimentaux les plus significatifs ont été accomplis en terme de sensibilité ainsi que de résolutions spatiale et temporelle.

- **Résolution spatiale :** Les microscopies permettent d'atteindre des *résolutions de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^2$*  pour l'IR et la RMN, du  $\mu\text{m}^2$  pour le Raman et de quelques centaines de nanomètres pour les microscopies à champ proche. Les techniques de microscopies confocales permettent, de plus, de limiter les volumes sondés à quelques  $\mu\text{m}^3$ .

- **Résolution temporelle :** Les sources laser pulsées subpicosecondes permettent d'avoir accès, par exemple par des expériences pompe-sonde, à des dynamiques extrêmement rapides à l'échelle de quelques femtosecondes, en sondant des régions spectrales étroites, tandis que des systèmes par transformées de Fourier pas à pas permettent d'étudier des dynamiques plus lentes, quelques nanosecondes, sur des domaines spectraux plus larges.

- **Sensibilité :** Des *sensibilités de l'ordre du ppm ou du ppb* sont directement détectables par des techniques comme la diffusion Raman résonnante exaltée de surface (SERRS) ou la « ring down spectroscopy » (RDS). Elles peuvent, en plus de leurs capacités analytiques renouvelées, permettre d'étudier des systèmes sous très haute dilution, par exemple molécules biologiques à des concentrations compatibles avec l'activité biologique ou polluants atmosphériques à l'état de traces. De plus, des *mesures spectroscopiques in situ ou au contraire à distance* sont maintenant possibles, diffusion Raman et fluorescence avec excitation et signal transmis par fibre optique.

Les progrès actuels de l'informatique et de l'électronique permettent l'émergence de techniques d'imagerie bi- ou tridimensionnelles basées sur les spectroscopies RMN, IR, Raman, fluorescence, etc. Les nouvelles lignes accessibles sur les très grands instruments (ILL, LLB, ISIS, LURE, ESRF, etc.) par leur très hautes performances ont également permis une progression significative dans le domaine des spectroscopies X et des méthodes de diffusion de neutrons.

## 1.2 THÈMES ÉMERGENTS

Quelques thèmes, souvent communs à la spectroscopie et la photochimie, semblent être plus particulièrement promis à un développement rapide.

### Temps ultracourts – Femtochimie

Les progrès récents dans les sources lasers tout solides, délivrant des impulsions aussi courtes que 5 femtosecondes avec une accordabilité étendue de l'ultraviolet proche à l'infrarouge, ainsi que dans le développement des méthodes de détection utilisant les effets de l'optique non linéaire (effet Kerr optique, Raman cohérent, etc.) laissent entrevoir la possibilité de visualiser en direct les réactions uni et bimoléculaires en phase gazeuse, de connaître les voies de redistribution de l'énergie et de mettre en évidence l'apparition d'intermédiaires instables ou radicalaires, dans des états excités ou ionisés. La compréhension de quelques processus fondamentaux devient envisageable tels que couplages entre modes intra et inter moléculaire dans les systèmes liés par liaison hydrogène, rôle de la chiralité dans la réactivité, transfert d'électron ou de proton. Les nouvelles sources pulsées d'électrons ou de rayons X couplées à des lasers délivrant des impulsions ultra brèves vont également ouvrir la possibilité d'obtenir des structures géométriques moléculaires résolues en temps ou des dynamiques ultra-brèves d'espèces transitoires (source Elyse, électrons 8 MeV, impulsions 1 picoseconde, source X pulsée, ESRF).

### La molécule unique

Il est dorénavant possible d'imager, identifier, déplacer, « allumer », suivre ou piéger des molécules individuelles, grâce au développement de la microscopie confocale ou des techniques d'optique en champ proche couplées à des impulsions femtosecondes. Il devrait être possible de visualiser les interactions spécifiques

entre deux molécules ou entre une molécule et un substrat, de suivre des (bio)réactions chimiques au niveau de la molécule unique ou d'étudier les changements de conformation de macromolécules individuelles (polymères, protéines, acides nucléiques) par spectroscopie de polarisation de fluorescence.

### Matériaux et nanomatériaux moléculaires

Le développement rapide des systèmes de télécommunications suscite un regain d'intérêt pour les matériaux photo actifs, principalement organiques. L'exemple des diodes lumineuses organiques en passe de remplacer les écrans plats à cristaux liquides mérite d'être cité ainsi que celui des photochromes pour les applications en enregistrement optique et des photopolymères pour la micro(nano)stéréolithographie. Les années à venir devraient voir également se développer les matériaux multifonctions à propriétés couplées, photochromisme et ONL, magnétisme et photochromisme, magnétisme et ONL. Les méthodes d'imagerie, telles que la micro spectrométrie Raman confocale, les techniques de microscopie à force atomique (AFM) ainsi que les méthodes optiques en champ proche (SNOM) devraient continuer leur rapide développement. Autour des nouvelles sources de rayonnement synchrotron la diffusion de rayonnement X polarisé constitue un outil performant permettant d'étudier les propriétés des matériaux présentant un ordre magnétique.

### Systèmes supramoléculaires

Les systèmes supramoléculaires ont pour objet de mimer des processus biologiques et d'offrir la perspective d'une nouvelle approche dite « bottom-up » pour la microélectronique (par opposition à l'approche « top-down » qui consiste à diminuer au maximum la taille des motifs gravés sur le silicium). L'interaction de la lumière avec les systèmes supramoléculaires conduit à une grande diversité de phénomènes

tels que transferts d'énergie d'excitation, transferts d'électron photo induits ou phénomènes émissifs. La photochimie des dendrimères, oligomères en formes d'étoiles, ouvre des perspectives importantes, en particulier avec la mise en évidence d'effets coopératifs dans les processus de transfert d'énergie ou les propriétés optiques non linéaires. Enfin les « machines moléculaires » dans lesquelles les photons induisent des mouvements contrôlés devraient connaître des développements remarquables. Les moteurs moléculaires capables de tourner dans un seul sens ainsi que les bagues coulissantes capables de se mouvoir réversiblement commencent en effet à devenir réalité. On pourrait toutefois regretter le trop petit nombre d'équipes impliquées dans ces études, et leur dispersion géographique.

### **Surfaces, interfaces, couches minces**

Tout un ensemble de techniques spécifiques a été développé pour étudier les surfaces et interfaces : dichroïsme, IRRAS et PM-IRRAS, ATR, réflexion diffuse, HREELS, génération de fréquence somme, génération de second harmonique, etc. Elles permettent de caractériser des sites d'adsorption sur des surfaces diverses, de sonder l'organisation de films, de couches minces, de couches de Langmuir-Blodgett et de caractériser *in situ* les propriétés des interfaces (solide liquide, ou solide-gaz). Des expériences de sorption et désorption contrôlées par laser permettent également de caractériser les liaisons adsorbant-adsorbant. La réalisation de surfaces fonctionnalisées à propriétés contrôlées peut permettre de mimer avec des systèmes simples des processus d'interaction beaucoup plus complexes tels que les interactions entre macromolécules et membranes biologiques. Ce type d'ingénierie de surface semble être très prometteur. Les spectroscopies vibrationnelles devraient évoluer vers plus de résolution spatiale, plus de résolution temporelle et plus d'informations dynamiques. Ces trois aspects peuvent être atteints par des développements instrumentaux et théoriques respectivement en spectroscopie du champ proche, en spectro-

scopie femtoseconde de plus en plus vers l'UV et en spectroscopie non linéaire (UV-visible + infrarouge accordables).

### **Systèmes sous conditions extrêmes**

La caractérisation des structures et de la dynamique des systèmes moléculaires soumis à des conditions extrêmes devrait apporter une meilleure compréhension de quelques processus fondamentaux tels que la solvata-tion (réactions à très basse température dans des agrégats d'hélium), la liaison hydrogène (sondage « point par point » des surfaces d'énergie potentielle dans des systèmes soumis à de très hautes pressions) mais également une meilleure compréhension de la chimie inter-stellaire (réactions à la surface des glaces ou de particules). L'étude des systèmes sous conditions supercritiques devrait également ouvrir la voie vers de nouvelles applications.

## **1.3 THÈMES TRANSVERSAUX**

La spectroscopie et la photochimie devraient pouvoir apporter des informations dans deux domaines revêtant une importance particulière pour la société : les sciences du vivant et l'environnement.

### **Sciences du vivant**

Les techniques d'imagerie de fluorescence résolue en temps sont maintenant disponibles sur le marché. En outre, la spectroscopie de corrélation de fluorescence permet de suivre des réactions ou des changements de conformation lents. La fluorescence est et sera de plus en plus employée comme diagnostic et outil fin d'analyse en biologie. Le séquençage de l'ADN utilise déjà la fluorescence pour la détection des bases nucléiques. Par ailleurs, la mise au point d'une protéine auto-fluorescente, la « Green

Fluorescent Protein » (GFP) permet d'envisager le suivi intracellulaire de la transfection ainsi que le tri des cellules. De façon générale, l'utilisation de marqueurs fluorescents est dorénavant la méthode de choix pour l'étude des changements structuraux des membranes et des protéines. Dans un autre domaine, la thérapie photodynamique se développe, avec des prolongements attendus dans le traitement d'autres pathologies, telles que la dégénérescence maculaire liée à l'âge. Enfin la détectivité des techniques Raman exaltée de surface (SERS) permet de caractériser les interactions entre macromolécules biologiques pour des concentrations compatibles avec le milieu biologique.

## Environnement et chimie de l'atmosphère

Ce domaine revêt plusieurs aspects : d'une part, il s'agit de mieux comprendre les réactions photochimiques provoquées par le soleil, que ce soit dans la haute atmosphère (cycle de l'ozone, molécules participant à l'effet de serre) ou à la surface de la terre (pollution de l'air urbain, photodégradation des matériaux, dégradation naturelle des polluants des eaux de surface, des pesticides dans les sols, etc.) ; d'autre part, il s'agit d'utiliser la lumière pour purifier l'air et l'eau, grâce à des procédés de production photochimique de radicaux oxydants ou des procédés photocatalytiques. Pour ces deux aspects, on dispose maintenant de modèles cinétiques très élaborés. Par ailleurs, la mise au point de capteurs optiques très sensibles, spécifiques de chaque polluant, suscitera encore beaucoup de développements au cours des années à venir.

## 2 – CHIMIE THÉORIQUE

La chimie théorique vise à comprendre l'ensemble des phénomènes qui entrent en jeu

dans la réaction chimique. Son développement l'amène aujourd'hui à être un partenaire à part entière de la démarche expérimentale. Elle a pour mission, non seulement de lui **fournir des outils d'exploitation des résultats, mais surtout de développer de nouveaux modes d'interprétation et de prédiction** de la chimie d'espèces de plus en plus complexes, dans leur environnement. La chimie théorique est même fréquemment amenée à précéder, voire à remplacer l'expérience. La confrontation aux nouveaux défis expérimentaux est de ce fait devenue un moteur de développement essentiel. Cette évolution est sous-tendue par des développements de formalisme, d'algorithmique et de moyens de calculs, pour produire à la fois des modèles simples et des logiciels complexes exportables.

L'acte chimique élémentaire, qui se produit dans les temps les plus courts, se traduit par un réarrangement de la structure électronique des espèces mises en jeu. Mais la réaction chimique implique également des processus plus lents. C'est le cas des réarrangements atomiques et moléculaires qui précèdent l'acte chimique lui-même ou lui succèdent, comme la solvatation des réactifs et des produits, ou le changement de conformation d'une macromolécule. Enfin, aux temps encore plus longs se déroulent des phénomènes tels que la diffusion des espèces (dans le solvant, sur une surface, etc.), qu'il est nécessaire de prendre en compte pour une description complète de la réaction chimique. À cette variété d'échelles de temps, est associée une variété de taille des objets chimiques étudiés, qui implique une vaste palette de méthodes. Du traitement quantique complet de la dynamique réactionnelle de systèmes simples au traitement statistique classique de phénomènes macroscopiques, un arsenal méthodologique très riche est aujourd'hui disponible, même si son développement actuel se poursuit et est appelé à durer. Pour décrire les méthodes de calcul employées pour différents systèmes, nous avons choisi de les classer en termes du nombre d'atomes,  $N$ , typiquement impliqués.

## 2.1 $N \approx 10$

Les petits systèmes isolés, impliquant typiquement moins de dix atomes, sont associés à des processus rapides (de la femto- à la picoseconde). Ils représentent une bonne part des milieux dilués, tels que les atmosphères planétaires et l'espace interstellaire. Ils sont souvent aussi des versions simplifiées, des modèles pertinents, d'espèces plus complexes. Ils sont enfin un terrain de développement et de mise au point méthodologiques car très bien caractérisés par ailleurs. Leur structure peut en général être déterminée avec une grande précision ; leur énergétique et leurs propriétés physicochimiques sont également accessibles mais avec plus d'effort. Quelques grands défis restent ouverts : les **effets relativistes et le traitement des éléments très lourds**, le traitement des états électroniques et vibrationnels excités ayant une **précision spectroscopique**, la détermination des **constantes de vitesse et des rapports de branchement** de réactions, le contrôle cohérent de la réactivité, les **effets non statistiques**. Les méthodes de fonctionnelle de la densité dépendante du temps et de Monte Carlo quantique sont encore en chantier, même si elles semblent maintenant proches de révolutionner cette gamme de taille et les suivantes.

## 2.2 $N \approx 50$

Pour des espèces comprenant jusqu'à une cinquantaine d'atomes, l'arsenal méthodologique est voisin du précédent, mais dans des versions simplifiées, qui évoluent au gré des algorithmes et des moyens de calcul. Le **développement de la fonctionnelle de la densité** a représenté un bond depuis une dizaine d'années, même si son assise théorique doit encore être consolidée, et son application étendue aux **états excités**, aux **liaisons partiellement dissociées** et aux **forces à longue portée**. Elle a permis d'augmenter considérablement l'impact des calculs quantiques en chimie

organique et surtout organométallique. C'est probablement dans ce domaine que la diffusion des calculs vers des équipes purement expérimentales est la plus forte, conduisant à une augmentation spectaculaire du volume d'activité. **Les effets de solvant commencent seulement à être pris en compte**, au moment où les méthodes de continuum atteignent un degré de maturité satisfaisant.

Dans l'ensemble de ce domaine, l'apport de la communauté française est important et bien reconnu. Une tradition de développement méthodologique et logiciel et une recherche croissante du contact expérimental lui assurent une bonne visibilité internationale.

## 2.3 $N \approx 100$

Jusqu'à une centaine d'atomes, les temps caractéristiques s'étendent jusqu'à la nanoseconde. L'approche est toujours basée sur le microscopique, mais des phénomènes à plus grande échelle commencent à être pris en compte : effets collectifs et hétérogénéités de phases condensées, dynamique du solvant, changements d'états. Des grandeurs thermodynamiques, telles que la température, commencent à être intégrées. Les méthodes quantiques adaptées aux systèmes plus petits ne peuvent plus être appliquées telles quelles. Si de grands espoirs sont portés par **l'émergence de méthodes dont la lourdeur croît linéairement avec le nombre de particules**, ce domaine apparaît surtout comme le point de rencontre entre les méthodes quantiques (QM), nécessaires pour traiter l'acte chimique élémentaire proprement dit, et les méthodes classiques basées sur la mécanique moléculaire (MM), adaptées à tous les autres processus. Dans cette perspective, le développement récent de **méthodes couplées QM/MM** semble naturel. Les principaux enjeux actuels sont le traitement de la région d'interface, mais aussi le développement de potentiels pour la description fiable des interactions intermoléculaires faibles, les interactions de polarisation et de dispersion, la

liaison hydrogène, les composés contenant des éléments lourds et en particulier métalliques. Pour les relever, les traitements sophistiqués de petites molécules constituent des modèles de choix. Le grand nombre de degrés de liberté implique également de **nouvelles méthodes d'optimisation et d'échantillonnage** pour l'exploration des surfaces d'énergie potentielle. Les domaines d'application sont nombreux : catalyse homogène et hétérogène, chimie atmosphérique à la surface de grains, etc.

La communauté française occupe une position respectable dans ce domaine, même si sa taille peut sembler sous-critique en chimie.

## 2.4 N $\approx$ 10000

Jusqu'à quelques dizaines de milliers de particules, les temps caractéristiques s'étendent jusqu'à la microseconde ou même la seconde, et les types de problèmes à traiter sont de nature différente des précédents : **structure et dynamique des macromolécules se produisant sur plusieurs échelles de temps et d'espace, repliement, reconnaissance moléculaire, relations structure-fonction**. L'analyse en termes de conformations individuelles et de barrières de potentiel doit être abandonnée, le temps devient le paramètre dominant plutôt que le nombre de particules dans les domaines précédents. La dynamique moléculaire et les méthodes de Monte Carlo sont les mieux adaptées dans ce domaine, et leur développement continue à être très soutenu. L'approche mésoscopique, abordée par la dynamique brownienne, apparaît dans cette gamme d'espèces, même si elle se manifeste vraiment à l'échelle supérieure.

Il existe enfin des domaines à nombre de particules et à temps plus grands, sur lesquels règne la mécanique statistique analytique, où le défi principal pour les simulations est **d'expliquer les lois d'échelle**. Il s'agit de la physique des liquides, des milieux confinés ou visqueux, des surfaces et interfaces. Même si ce domaine relève plutôt de la physique, la

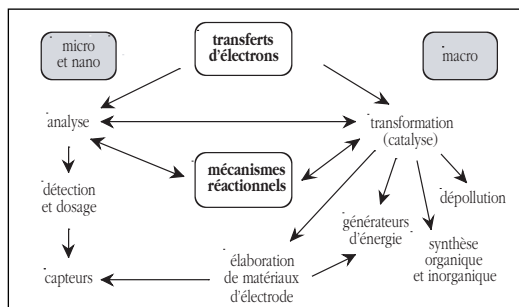
perspective d'une compréhension en termes moléculaires apparaît raisonnable.

## 2.5 INTÉGRATION DE DIFFÉRENTES ÉCHELLES

Jusqu'à une époque récente, les phénomènes impliquant des échelles de taille et de temps différentes étaient traités avec des méthodes différentes. Leur articulation apparaît comme un point névralgique : il est clair que de nombreux problèmes nécessitent de dépasser ces clivages, parmi lesquels on peut citer la réactivité chimique hétérogène dans l'atmosphère, l'extraction sélective d'ions en aval du cycle électronucléaire, ou encore la catalyse enzymatique.

## 3 – ÉLECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE

En électrochimie moléculaire, la maîtrise des transferts d'électrons, grâce au contrôle du potentiel de l'électrode, permet aussi bien d'accéder aux mécanismes réactionnels qu'à réaliser des transformations sélectives ou à produire de l'énergie électrique (macro-échelle), et fait également de l'électrochimie un outil analytique puissant (micro et nano-échelle). Le schéma ci-dessous résume ces différentes facettes.



### 3.1 COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS

La connaissance des mécanismes réactionnels est l'un des enjeux fondamentaux de l'électrochimie moléculaire, avec des conséquences importantes non seulement dans les autres disciplines de la chimie, mais aussi dans les disciplines frontières telles que la science des matériaux et la biologie moléculaire. L'électrochimie permet la génération et l'observation directe de la plupart des intermédiaires mis en œuvre en chimie. Ainsi il est aujourd'hui possible de déterminer en routine une grande variété de mécanismes réactionnels complexes. Notamment **l'utilisation des ultramicroélectrodes a permis d'accéder à la réactivité dans des milieux identiques à ceux utilisés en chimie classique** et à la gamme de temps de la nanoseconde. De même, le **couplage entre électrochimie et méthodes spectroscopiques *in situ*** (spectroélectrochimie UV-visible, IR, Raman, SFG, SHG, etc.) et les **méthodes d'étude de l'état et de la dynamique des surfaces** (STM, AFM, EXAFS, micro et nanobalance électrochimique, etc.) permet de rendre compte des mécanismes hétérogènes d'activation moléculaire.

Un développement récent important concerne la chimie du vivant. L'électrochimie permet par exemple de déterminer les propriétés rédox des centres actifs des enzymes et d'analyser leur mode de fonctionnement (métalloenzymes et leurs modèles biominétiques). L'électrochimie est aussi un outil déterminant pour l'élaboration et la caractérisation de nano objets, comme les supra et les supermolécules, les assemblages moléculaires, les dendrimères, etc., utilisables pour les nanomachines et les dispositifs optoélectroniques.

### 3.2 TRANSFORMATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

L'électrochimie en tant qu'outil de synthèse ouvre *a priori* de nombreuses possibilités, notamment dans le domaine de la chimie organique grâce au contrôle du flux de production des intermédiaires réactionnels ainsi qu'à des sélectivités originales (molécules plurifonctionnelles). Pour sa part, la chimie inorganique s'est également intéressée à la synthèse par voie électrochimique, en particulier pour les multiples transformations rédox que subissent les composés organométalliques et de coordination, et par la grande réactivité de certains de leurs intermédiaires réactionnels.

**L'amélioration de la sélectivité des réactions électrochimiques** est possible grâce au couplage avec la catalyse homogène ou hétérogène, et à l'utilisation de milieux nanostructurés (électrocatalyse). Cela consiste à activer les molécules électroréactives à la fois par le potentiel d'électrode et par les propriétés catalytiques d'un médiateur homogène ou du matériau d'électrode : modification chimique de surface, dispersion d'un catalyseur au sein d'un matériau lui-même immobilisé sur l'électrode, etc.

Par ailleurs, l'utilisation de certains milieux réactionnels (solvants mixtes, solutions micellaires, polyélectrolytes, milieux supercritiques, sels fondus, et plus généralement les milieux extrêmes) permet d'envisager de **nouvelles voies de synthèse et de nouvelles stratégies pour contrôler la réactivité**.

La synthèse par voie électrocatalytique peut également conduire à l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée, en particulier dans le cadre **de la mise au point d'électrosynthèses stéréosélectives, objectif qui demeure un défi majeur de l'électrochimie moléculaire**.

L'autre volet important de l'électrosynthèse concerne l'élaboration de matériaux moléculaires, composites ou hybrides, domaine qui a considérablement progressé au cours de ces dix dernières années. Le succès des polymères organiques conducteurs a été un moteur



déterminant pour ce type de recherche, qui s'est traduit par la distinction du prix Nobel de Chimie 2000. Il faut souligner que la communauté des électrochimistes français a largement contribué à ce succès.

Les domaines d'application de ces matériaux polymères et de leurs hybrides sont extrêmement variés : électronique moléculaire (transistors organiques, diodes, photodiodes, optique non linéaire, etc.), électrodes composites (générateurs, supercapacités), matériaux et biomatériaux pour capteurs, matériaux fonctionnels « intelligents ». Ce savoir faire rejoint les préoccupations de la catalyse via la production de nanoparticules de taille contrôlée incluses ou non dans des matrices polymères.

L'électrochimie et l'électrocatalyse interviennent également dans le domaine de la production de l'énergie électrique : piles et accumulateurs, piles à combustible, etc. Dans le premier cas le développement de générateurs au lithium nécessite la mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes à insertion, et de nouveaux électrolytes organiques liquides ou polymères dopés. Dans le deuxième cas, l'activation électrocatalytique à basse température de combustibles liquides (alcools, etc.) est un défi majeur pour le développement de piles à combustible à membranes polymères, utilisant un combustible plus facilement stockable et transportable que l'hydrogène.

Enfin, **l'électrochimie est un moyen propre, commode, versatile et peu coûteux de dépollution ou de recyclage de produits organiques et de métaux lourds.**

### 3.3 ÉLECTROANALYSE

Les techniques électrochimiques présentent un intérêt extrême en analyse dans la mesure où elles permettent la transduction simple (en termes de coûts et d'importance des équipements nécessaires) entre la présence d'un analyte cible à l'état de traces et une information électrique (potentiel, courant) facile-

ment exploitable. On peut aujourd'hui détecter des métabolites dans à peu près n'importe quel milieu (y compris les gaz pourvu qu'une mince couche de condensation existe au niveau du détecteur électrochimique). L'essentiel de la recherche dans le domaine doit porter sur la **miniaturisation** (micro et nanotechnologies) et sur **l'augmentation de la sélectivité**.

Enfin, il est notable que les techniques électrochimiques Faradiques (hors électrolyse) sont représentatives d'un gradient de concentration et non pas d'une quantité de matière. Cette propriété intrinsèque va se révéler d'autant plus utile que les quantités à détecter seront réduites (microcolonnes, laboratoires sur puce, etc.). La miniaturisation va de pair avec la réduction des volumes, de sorte que les concentrations (et donc leurs gradients) resteront grandes même si les quantités à détecter sont faibles (de quelques milliers à quelques millions de molécules).

Une électrode est généralement peu sélective, sa sélectivité n'étant fondée la plupart du temps que sur la notion de seuil énergétique (surtension). Le principe des capteurs (capteurs chimiques et biocapteurs) est de renforcer cette sélectivité en fonctionnalisant les électrodes par le **greffage de récepteurs ou de catalyseurs chimiques, biochimiques ou biologiques permettant une reconnaissance moléculaire**. Le développement de ce domaine impliquera une fertilisation croisée avec différents champs disciplinaires de la chimie (procédés sol-gels, polymères spécifiques, dendrimères, etc.) et de la biologie (antigènes spécifiques, immunodosages, enzymes redox ou cascades d'enzymes, etc.).

Un deuxième aspect est lié à la production d'informations locales dans un milieu inhomogène à l'échelle micrométrique, voire demain submicrométrique. Ceci permet d'utiliser une électrode comme sonde locale de concentrations ou pour l'analyse du fonctionnement dynamique d'objets chimiques (interfaces, surfaces de catalyseur, grains ou particules réactives, etc.) ou vivants (cellules).

## 4 – CHIMIE ANALYTIQUE ET RADIOCHIMIE

La chimie analytique est une discipline scientifique qui développe et applique des méthodes, des outils et des concepts pour obtenir des informations sur la composition et la nature de la matière dans l'espace et dans le temps. Elle est depuis la dernière décennie face à une **exigence sociétale très importante**. Aucun domaine socio-économique (santé publique, sécurité alimentaire, protection de l'environnement, sécurité et qualité, fraudes et des contre façons, dopage, patrimoine historique ou archéologique) ne peut s'en affranchir. Les aspects extrêmement variés des demandes, les objets d'étude de nature très diverse, la complexité des matrices, les niveaux de concentration recherchés de plus en plus faibles, la taille des échantillons descendant au niveau du submicrolitre et le besoin de rapidité, exigent des précautions et des développements qui sont à chaque fois des défis.

La radiochimie, ou chimie nucléaire, quant à elle, est la discipline qui associe chimie et radioactivité. Elle concerne tous les radionucléides, naturels ou artificiellement produits par fission nucléaire ou réacteurs. Elle est confrontée à deux situations extrêmes : une matière radioactive soit présente à l'échelle de quelques noyaux, ce qui exige la constante progression des moyens de détection de caractérisation des ultra traces, soit en quantité macroscopique et il faut alors adapter les méthodes de la chimie classique à la radioactivité. La chimie de la matière radioactive connaît actuellement un regain de sollicitation très fort lié au cycle électronucléaire : loi programme du 30 décembre 1991 avec ses 3 axes, séparation transmutation des actinides et produits de fission, stockage profond éventuel, matrices de confinement. Un autre enjeu de la Chimie de la matière radioactive concerne la production de molécules marquées à des fins de diagnostic médical ou de thérapeutique, ainsi que préciser le rôle des faibles doses sur le vivant.

### 4.1 LIGNES DE DÉVELOPPEMENT EN CHIMIE ANALYTIQUE

Tout phénomène peut devenir un outil analytique à partir du moment où il renseigne de manière non équivoque sur une propriété analytique et peut se traduire par une grandeur mesurable. C'est ainsi que la chimie analytique moderne s'appuie sur des concepts de la chimie, de la physico-chimie, de la biochimie, de la biologie, de la physique. Si quelques mesures directes à partir des échantillons sont possibles, de nombreuses méthodes analytiques comprennent plusieurs étapes (prélèvement et traitement de l'échantillon, séparation, détection, traitement des données). L'effort consacré depuis peu à la validation et la traçabilité de l'échantillon au cours de toute la chaîne analytique doit être poursuivi.

#### Amélioration de la sélectivité et détectabilité des méthodes séparatives

Un premier besoin est d'accroître la sélectivité des méthodes et d'améliorer la détectabilité. Cela se situe à la fois dans l'approfondissement des interactions aux interfaces liquide-solide, liquide-micelle, fluide supercritique-solide, etc. pour la mise en œuvre de systèmes séparatifs nouveaux et dans des couplages innovants de systèmes de séparation ou de détection. Seule une bonne connaissance des énergies d'interactions et des paramètres les gouvernant aux interfaces permet de prévoir et modéliser des séparations ou de modifier chimiquement (ou électrochimiquement) ces interfaces. À l'inverse, elle permet de mesurer des paramètres physico-chimiques (constantes d'ionisation, de complexation, d'affinité de partage octanol-eau, solubilité, etc.) à partir de quelques microgrammes de matière, ce qui est important pour des espèces difficiles à obtenir pures en grande quantité ou très coûteuses.

Le traitement de l'échantillon est toujours le maillon faible de la chaîne, avec les deux-tiers du temps total. Ainsi l'extraction de solutés

très polaires et solubles en milieu aqueux est un challenge scientifique de plus en plus important (chimie organique en milieu aqueux, devenir des traces dans l'environnement après biodégradation, contrôle et traitement des rejets, identification de métabolites de médicaments, etc.). Dans les recherches de traces, des techniques qui ne modifient pas la nature des espèces chimiques recherchées (spéciation) telles la reconnaissance moléculaire et ionique doivent être mieux explorées. Pour les échantillons très complexes, il faut continuer les efforts pour développer des extractants mettant en œuvre des interactions très sélectives (complexants tels les calixarènes ou dextrans, anticorps, récepteurs biologiques, etc.)

Des efforts importants doivent être consacrés à l'étude des couplages de méthodes de séparation et de détection par méthodes spectroscopiques atomiques ou moléculaires. Les avancées technologiques en spectrométrie de masse et des interfaces permettant d'identifier et de quantifier des solutés à peine résolus change le concept traditionnel de la mise en œuvre des séparations, reléguant au second plan la recherche sur les efficacités des colonnes. En particulier, pour répondre aux besoins de criblage à haut débit, il faut réaliser des analyses très rapides de quelques minutes, ce qui nécessite d'adapter le temps de traitement de l'échantillon.

## **Besoins de nouvelles stratégies en chimie analytique**

### **Séparations analytiques : miniaturisation et microsystèmes intégrés**

La miniaturisation est une étape obligée pour répondre à une diminution de l'usage des solvants organiques, et aux besoins d'analyses rapides, fiables et sensibles. Les microsystèmes intégrés comportent la chaîne analytique totale et le couplage en ligne de toutes les étapes. Ils permettent l'utilisation de certains réactifs chimiques ou biochimiques hautement spécialisés et autorisent l'analyse de quantité infime d'échantillons. La miniaturisation demande de repenser totalement les différentes étapes.

Les microsystèmes font appel à la technologie des microcanaux et à la microfluidique (flux électroosmotique et micropompage) et demandent des développements particuliers (gels à propriétés spécifiques pour l'électrophorèse, décoration moléculaire de surfaces, modifications de surface de grains de silice pour la chromatographie, combinatoire d'éluants, etc.). De même des développements spécifiques pour la détection (microélectrodes, ligands et récepteurs spécifiques, couplage avec la spectrométrie de masse, etc.) sont nécessaires.

### **Détection et mesure in situ et in vivo**

Sécurité alimentaire, surveillance et protection de l'environnement, réhabilitation des sols, etc., requièrent de plus en plus des mesures rapides, de terrain ou in-situ, souvent en relation avec la recherche de certaines substances connues pour leur potentiel toxique pour l'homme ou les écosystèmes. On assiste ainsi à l'émergence de nouvelles méthodes d'analyse qui allient des principes chimiques, biochimiques ou immunologiques. Contrairement aux tests de toxicité, qui sont des méthodes biologiques, les méthodes bioanalytiques émergentes, bien qu'utilisant des outils biologiques, donnent une mesure de concentration pour une substance ou représentative d'un groupe de substances prédéterminées. Elles comportent un étalonnage et doivent subir les mêmes procédures de validation que toute autre méthode analytique. Les plus utilisées sont des méthodes fondées sur une reconnaissance de structure (immunoessais) ou de mode d'action (test d'inhibition enzymatique par exemple, action spécifique sur des microorganismes, cellules vivantes, levures, etc.).

Les biocapteurs partent de ces mêmes principes dans leur conception et sont la mesure du futur, in-situ, continue, rapide et peu coûteuse. Les recherches actuelles ciblent surtout et l'immobilisation des éléments biologiques et la partie « mesure » sans généralement considérer son intégration avec les phases de préparation et de séparation pourtant nécessaire à tout traitement d'échantillon brut ou de

prélèvement brut. Les biocapteurs enzymatiques avec **détection électrochimique** sont les plus décrits, et un effort est à apporter aux biocapteurs immunochimiques utilisant des **transducteurs optiques ou piézo-électriques**. La technologie actuelle permet le développement de biocapteurs multirésidus, par inclusion dans l'élément capteur d'une série d'anticorps dirigés contre plusieurs composés cibles. Une autre piste de concept analogue est prise actuellement avec les matériaux à empreinte moléculaire capables de mimer des anticorps ou des récepteurs. Bien qu'encore en simple émergence ces matériaux artificiels sont très prometteurs car ils pourront aussi bien être synthétisés soit par **ingénierie moléculaire ciblée que par chimie combinatoire orientée**. Ils devraient en outre permettre des fonctionnalités plus difficiles à réaliser par l'utilisation d'anticorps naturels. En effet, en remplaçant l'anticorps par des récepteurs ou d'autres ligands fonctionnels, il est possible de cibler les effets biologiques. **Quelques biocapteurs utilisent des organismes vivants unicellulaires** comme les bactéries, les levures ou même plus complexes comme des champignons. La détection analytique exploite alors les fonctions de métabolisme de ces organismes.

Enfin soulignons que le secteur industriel est très demandeur de nouvelles méthodes analytiques, entre autres, de mesures quantitatives en absolue par RMN haute résolution et pour des mesures de caractérisation macroscopique (étude de l'état dynamique de systèmes hétérogènes) sur des échantillons bruts par RMN bas champ.

## 4.2 DÉVELOPPEMENT DES RECHERCHES ANALYTIQUES

Répondre à ces nouvelles stratégies implique donc le développement de recherches analytiques amont dans les deux champs suivants :

- développements fondamentaux et méthodologiques : extraction sélective, électrophorèse capillaire, criblage à haut débit, miniaturisation, incorporation des tests biologiques dans les séquences de la combinatoire, spectrométrie de masse, etc. ;

- développement d'outils biologiques (anticorps, enzymes, récepteurs, fragments de ADN, microorganismes, cellules, etc.) intégrables dans une démarche analytique ; recours à la biologie moléculaire (manipulations de gènes pour intégration de fonctionnalités nouvelles, expression de protéines, protéines recombinantes, etc.) pour l'incorporation des ces éléments dans des systèmes analytiques et biocapteurs.

## 4.3 LIGNES DE DÉVELOPPEMENT EN RADIOCHIMIE

### La chimie des actinides et des produits de fission

Le but poursuivi dans l'étude des actinides est la connaissance de la structure électronique des éléments 5f qui régit l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques. Les échanges entre phases sont examinés pour décrire les phénomènes observés à partir des valeurs des constantes régissant les équilibres thermodynamiques. L'enjeu implique la mise au point **de nouvelles molécules extractantes capables de résister à des conditions extrêmes** (pH, radiolyse, chaleur), fait appel à des stratégies de purification et de séparations du combustible usé en milieu liquide ou sel fondu (pyrochimie) afin de minimiser les volumes de matière radioactive ; il stimule **l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux (verres nucléaires, containers, barrières)** ainsi que les recherches sur la transmutation des radionucléides à vie longue en éléments stables par des réacteurs. Les radiochimistes engagés dans ces études sont en étroit contact avec les chimistes et théoriciens spécialisés dans la modélisation du comportement de

la matière dans ses différents états et avec le CEA. Ces études sur les actinides et produits de fission sont indispensables pour élaborer des **modèles prévoyant leur comportement** vis-à-vis des barrières ouvragées ou naturelles et leur interaction avec l'environnement (sol, biosphère) sur une échelle de temps géologique.

### Étude des matériaux par faisceaux d'ions

Les enjeux de ce domaine consistent à modifier les propriétés d'un solide en changeant la structure ou la surface par des irradiations sous faisceaux d'ions, d'agrégats ou implantation d'ions radioactifs, ainsi qu'à utiliser des faisceaux d'ions pour caractériser les matériaux. L'instrumentation joue ici un rôle essentiel : accélérateurs Van de Graaff, microsondes, tandems, sondes à positons, grands accélérateurs.

### Éléments traces stables ou radioactifs et recherches pluridisciplinaires

Les radiochimistes étudient le devenir des radionucléides ainsi que celui d'ultra-traces stables servant d'entraîneurs ou de modèles chimiques pour des recherches pluridisciplinaires. Les gaz rares, du fait de leur inactivité chimique et donc de leur aptitude à préserver sur un temps très long des informations, interviennent dans plusieurs thèmes **d'astrophysique et cosmochimie**. La relation entre la géosphère, l'environnement et le milieu vivant passe par les éléments traces (stables en général ou radioactifs) qui agissent libres ou liés à des macromolécules. Chez l'homme ou l'animal, ils peuvent donner lieu à des **réactions radicalaires et atteintes du génome**, propriétés mises à profit pour le traitement des cancers. Sous l'action de microorganismes, en milieu naturel, ils connaissent des changements de valences influençant leur mobilité. La concentration d'un élément en milieu solide ne suffit plus, sa localisation tridimensionnelle apporte des informations sur les propriétés physico-chimiques du système. Une technique

peu destructive, la **microsonde nucléaire**, permet l'étude de matériaux radioactifs ou non, des tissus biologiques. Par ailleurs, les nanosondes avec des faisceaux de l'ordre du dixième de micron, et la possibilité d'envoyer un seul ion (proton, alpha, deuton) sur une cible, fut-elle une cellule vivante ou un microorganisme, ouvrent des perspectives en radiobiologie pour l'étude du rôle des faibles doses.

En radiochimie, l'analyse par activation neutronique fait toujours figure de méthode de référence. Des techniques plus récentes comme la spectrométrie de masse (ICP-MS) sont utilisées mais nécessitent le couplage avec des séparations radiochimiques. La spéciation est indispensable car elle conditionne la mobilité d'un élément dans un milieu et ses interactions avec différents ligands (SLRT en laboratoire, EXAFS et XANES sur les lignes chaudes des grands instruments).

Chimie analytique et radiochimie sont deux disciplines soumises à une forte demande sociétale qui font appel à des compétences convergentes en chimie séparative, en caractérisation et spéciation. Elles doivent continuer à développer des concepts et des outils spécifiques adaptés à la caractérisation de tous les éléments, stables ou non, dans les milieux les plus complexes.

La communauté nationale des chimistes du nucléaire (CEA, CNRS, IN2P3, COGEMA) se retrouve dans le GDR PACE. La pérennité des connaissances en radiochimie est encore assurée par un enseignement en DEA, mais **un des problèmes est le petit nombre de détenteurs de ce savoir-faire, au CNRS en particulier**. Cette discipline constitue pour le XXI<sup>e</sup> siècle un atout majeur irremplaçable à renforcer et vivifier, comme l'a souligné le rapport de l'Académie des Sciences de Mai 2000 « Radiochimie : matière radioactive et rayonnements ionisants ». Elle est la seule à pouvoir mener des recherches fondamentales et appliquées, dans certains domaines stratégiques (énergie nucléaire) ou fortement liés à la société et à l'environnement.

La communauté de la chimie analytique est en cours de structuration en pôle car les développements dans cette discipline demandent

souvent de disposer d'une batterie d'équipements trop coûteux pour les laboratoires. Une mutualisation des moyens ainsi que des accès au matériel dans des plate-formes analytiques (non pas pour réaliser des analyses mais pour réaliser des développements ou des recherches pendant une période déterminée) est une condition pour que les laboratoires de recherche en chimie analytique restent compétitifs dans le futur.

## 5 – INTERDISCIPLINARITÉ

Au-delà des collaborations fortes avec nos collègues au sein du Département de Sciences Chimiques, les laboratoires de la section 17 maintiennent des liens avec plusieurs autres disciplines scientifiques. **L'interface avec la physique** est évidente au niveau de l'étude des atomes et des molécules en phase gazeuse et leurs interactions avec la lumière. D'autres sujets proches de la physique impliquent l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des molécules et la conception de structures à l'échelle nanoscopique. **L'interface avec la biologie** concerne plusieurs laboratoires et porte aussi bien sur la structure et comportement des macromolécules biologiques que sur les mécanismes de transfert d'énergie et d'information au sein des cellules ou même sur le développement de nouvelles techniques diagnostiques et thérapeutiques. **L'interface avec les sciences de l'univers** concerne surtout l'interprétation de la structure, de l'état électronique et de la réactivité des molécules dans des conditions extrêmes de température et de densité et implique de fortes interactions théorie-expérience. Enfin, il y a une **interface importante avec les sciences de la terre** où la chimie analytique joue un rôle majeur dans la compréhension de l'évolution des composants naturels et anthropiques des différents environnements terrestres.

En tant que section du Comité National, notre travail d'évaluation doit nécessairement

tenir compte de ces multiples interfaces avec d'autres domaines scientifiques. Ceci est particulièrement important dans le cas de la création de postes interdisciplinaires. De tels postes représentent une évolution positive qui devra permettre de franchir les barrières imposées par les contours des Départements et par le découpage du Comité National. Néanmoins, il faut constater que le suivi des jeunes chercheurs recrutés sur de tels postes nécessite une évolution dans nos procédures d'évaluation.

## 6 – VALORISATION

Les recherches de notre discipline ont des débouchés dans plusieurs secteurs ayant une importance économique majeure. Parmi d'autres domaines, nous pouvons citer :

- la production d'énergie et notamment la conception de **piles et d'accumulateurs** plus performants ;
- les télécommunications et l'informatique – où les développements de composants comme des **diodes luminescentes** et des travaux en optique non linéaire ouvrent de nouvelles possibilités pour le stockage et la transmission de l'information ;
- l'électronique – avec la conception de composants à l'échelle moléculaire et notamment le développement de **polymères conducteurs** ;
- l'industrie nucléaire – où nos recherches ciblent de **nouveaux moyens de séparation et de stockage des déchets** ;
- l'industrie agro-alimentaire – où la chimie analytique joue un rôle central dans le **contrôle des procédés et des produits**.

Au niveau de notre travail d'évaluation, il faut à nouveau signaler que **nous manquons souvent d'outils de mesure efficaces pour juger des travaux ayant une forte composante de valorisation**.

## 7 – EUROPE

Le développement de la recherche au niveau européen jouera sans aucun doute un rôle croissant dans l'avenir, pour notre section, comme pour les autres domaines de notre recherche nationale. Le regroupement des moyens pour **faciliter le développement et l'accès aux très grands équipements**, particulièrement importants dans notre spécialité, et la **mobilité accrue des chercheurs** sont des conséquences très positives de l'existence de programmes de recherche européens. Mais, comme au niveau national, il faut **éviter que des objectifs prioritaires trop ciblés, ou trop technologiques, nuisent à l'efficacité et à la flexibilité de notre recherche fondamentale**.

Un soutien national renforcé et stable pour la recherche fondamentale est nécessaire si nous devons continuer à recruter les meilleurs des jeunes diplômés à un moment où il y a une offre croissante de la part de l'industrie et de nombreuses possibilités d'emploi au sein de la Communauté Européenne. Il y a aussi un effort de communication à entreprendre auprès des jeunes et des évolutions dans l'enseignement à envisager pour contrer la baisse du nombre d'étudiants optant pour les filières des sciences physiques. Ce problème est particulièrement sensible en chimie, une discipline qui souffre d'une mauvaise image

de marque, mais qui tient également les clés pour résoudre de nombreux problèmes que rencontre notre société.

## 8 – CONCLUSION

Nous constatons que les recherches entreprises au sein de notre section contribuent à résoudre des problèmes qui vont des études les plus fondamentales de l'acte chimique élémentaire jusqu'aux problèmes majeurs auxquels est confrontée notre Société aujourd'hui : la production d'énergie, l'aval du cycle électronucléaire, la détection et le traitement des polluants, etc. Ces recherches impliquent le maintien de multiples interfaces. Elles nous obligent également de surveiller les sous-disciplines où il y a des risques de perdre des connaissances acquises, faute de recrutement suffisant, ou, parfois, cause de lacunes dans les formations proposées aux étudiants. Devant les contraintes financières et stratégiques qui entourent la recherche aujourd'hui, nous sommes aussi amenés à défendre la liberté d'action de la recherche fondamentale, et à ne pas oublier des sous-disciplines momentanément moins la mode.

## ANNEXE

### LISTE DES ACRONYMES

AFM	Atomic Force Microscopy	ONL	Optique non linéaire
ATR	Attenuated Total internal Reflection	PM-IRRAS	Polarization modulation-IRRAS
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy	SFG	Sum Frequency Generation
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	SHG	Second Harmonic Generation
IR	Infrarouge (Infrared)	SLRT	Spectrométrie Laser à Résolution Temporelle
IRRAS	Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy	SNOM	Scanning Near-field Optical Microscopy
		STM	Scanning Tunneling Microscopy
		RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
		XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure