

PHYSICOCHIMIE : MOLÉCULES, MILIEUX

Président de la section
Alain FUCHS

Membres de la section
Burkhard BECHINGER
Chantal DANIEL
Odile EISENSTEIN
Philippe HAPIOT
Marie-Claire HENNION
Nelly LACOME
Sylvaine TELLIER
Dario BASSANI
Mauricio HOYOS
Denis LE BOTLAN
Bernard LEGUBE
Patrice LINARES
François MAUREL
Patrick MAZELLIER
Maurice MONNIER
Christophe MOULIN
Gilles OHANESSIAN
Jean-Paul PAUGAM
Martial PIOTTO
DANIEL SIMON

PRÉAMBULE

L'exercice de rédaction d'un rapport de conjoncture est un grand classique de la vie du Comité national de la recherche scientifique. Il est permis de se demander quelle est son utilité. Un coup d'œil jeté sur les rapports de ce type écrits dans les années 1980 (par le CoNRS ou par d'autres institutions), montre que nos collègues d'alors, qui n'étaient, selon toute hypothèse, ni meilleurs, ni pires que nous (et pas plus bigleux sans doute), étaient passés à côté de la révolution des Sciences et Techniques de l'Information et de la Communication et de ses conséquences qui touchent toutes les disciplines sans exception (excusez du peu!). Cet exemple est particulièrement frappant, mais une analyse systématique des rapports de conjoncture successifs montrerait sans doute que ce qui avait été bien prédit se situait dans une continuité raisonnable des travaux en cours, et que les réelles nouveautés étaient probablement imprévisibles.

On ne peut guère blâmer les chercheurs de ne pas être capable de prévoir l'imprévisible. Ce qui serait fort intéressant, c'est d'essayer de comprendre en détail pourquoi les grands changements et autres révolutions scientifiques et technologiques sont à ce point imprévisibles. Un élément de réponse général est fourni par les historiens et sociologues des sciences. On sait que le moteur de l'avancement des sciences n'est pas uniquement (et

parfois pas du tout) de nature « interne », c'est-à-dire piloté par la seule logique des concepts, des théories et des expérimentations des chercheurs. On ne comprend rien à l'évolution scientifique si l'on ne prend pas en compte les luttes de pouvoir symbolique entre disciplines et sous disciplines, les intrications complexes entre science, politique et sociétés, et ainsi de suite.

Il eut été intéressant (et utile) de s'appuyer sur un des atouts principaux du CNRS, sa multidisciplinarité, pour analyser en profondeur les écarts entre les prédictions des précédents rapports de conjoncture et la réalité d'aujourd'hui, afin d'aider à comprendre par quels mécanismes émergent les nouveautés auxquelles on ne s'attendait pas. Une section isolée du CoNRS ne possède évidemment pas les ressources suffisantes pour mener à bien ce type de travail. C'est un champ idéal pour des collaborations entre chercheurs de sciences humaines et sociales et chercheurs en sciences de la matière ou de la vie. L'opération « rapport de conjoncture » lancée, pour la nième fois en 2006, manque d'ambition, et on peut le regretter.

1 – CHIMIE THÉORIQUE

1.1 LE RÔLE DE LA CHIMIE THÉORIQUE

La chimie théorique vise à comprendre et à interpréter les propriétés physiques liées à la structure moléculaire et les phénomènes qui sous-tendent la réactivité chimique. Son rôle est de développer de nouveaux modes d'exploitation, d'interprétation et de prédiction des résultats expérimentaux. La confrontation aux nouveaux défis expérimentaux est de ce fait devenue un moteur de développement essentiel. Cette évolution s'appuie sur des développements de formalisme, d'algorithmique et de méthodes de calculs, pour produire à la fois des modèles simples et des logiciels complexes

exportables. Études théoriques et expérimentales sont maintenant très souvent associées. Il en résulte une meilleure analyse des phénomènes physiques et/ou chimiques étudiés. Une modélisation réaliste de la situation expérimentale va contribuer à éliminer les propositions incorrectes en recentrant le problème sur un ensemble de solutions raisonnables. La chimie théorique peut parfois remplacer des expériences particulièrement coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre. Ainsi, la détermination structurale par diffraction des rayons X ne permet pas de localiser les hydrogènes. La détermination structurale par diffraction des neutrons peut être avantageusement remplacée par une étude théorique. La chimie théorique peut ultimement conduire à des prédictions, même s'il faut reconnaître que ceci est encore limité en raison de la difficulté de modéliser correctement la complexité expérimentale.

1.2 ADÉQUATION PROBLÈME THÉORIQUE – MÉTHODE

Trois niveaux de complexité peuvent être définis lorsque l'on veut traiter un problème théorique :

– i) la complexité électronique (couches ouvertes, états électroniques excités, proches dégénérescences, éclatement spinorbite...) qui se rencontre pour tous les éléments chimiques relativement lourds et en particulier dans les complexes des métaux de transition, lanthanides, actinides ;

– ii) la complexité structurale dans les systèmes de taille importante et notamment dans les systèmes biologiques, les systèmes amorphes, les solides et surfaces présentant des défauts, les agrégats et les nanomatériaux, et les nouveaux matériaux en tenant compte de leur environnement au sens large ;

– iii) la complexité liée aux différents chemins réactionnels associés à une transformation chimique.

L'étude de systèmes ayant une structure électronique complexe nécessite l'emploi de méthodes quantiques fiables et précises prenant en compte la corrélation électronique et les effets relativistes. La réactivité chimique peut être modélisée avec des méthodes robustes comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cela peut s'avérer insuffisant pour la modélisation de réactions chimiques impliquant des modifications électroniques importantes et notamment pour des systèmes à couches électroniques ouvertes (systèmes d'intérêt biochimique notamment, chimie des éléments très lourds). Dans ces domaines, l'expérience et la théorie avancent le plus souvent de concert. Grâce à un choix judicieux de méthode et de modélisation, il est déjà possible d'accéder de façon raisonnable aux caractéristiques structurales de systèmes moléculaires variés, aux intermédiaires réactionnels, aux interactions moléculaires et environnementales. Par ailleurs, la chimie théorique est la seule méthode d'accès à la nature des états de transition. La détermination de ceux-ci doit se faire en représentant de façon réaliste l'environnement chimique.

Si la modélisation des molécules s'appuie sur toute une panoplie de méthodes très performantes bien que toujours perfectibles, il n'en est pas de même de la représentation des matériaux et des surfaces. La représentation périodique, utilisée dans ces cas est encore liée à des méthodes monodéterminantes de type HF ou mieux DFT qui restent parfois insuffisantes pour décrire la complexité structurale et électronique des matériaux, des surfaces et des interfaces. En particulier, la répartition inhomogène de défauts dans les structures ou de solvants dans l'environnement s'oppose à une représentation périodique à courte échelle. Même si les techniques numériques permettent aujourd'hui de pallier ce problème par le biais de calculs super-maillages, cela n'en reste pas moins une représentation peu élégante et rapidement prohibitive en coût de calculs. En dépit de ces limitations, de nombreux progrès ont été réalisés dans la description des structures et des changements de phase, des états électroniques et des propriétés physico-chimiques.

Le niveau de modélisation dépend non seulement de la complexité du problème théorique mais également du nombre d'atomes impliqués. 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 ou 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 énergie et leurs propriétés physicochimiques sont également accessibles mais avec plus d'effort.

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 quinzaine d'années, même si son assise théorique doit encore être consolidée. 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.

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. Le grand nombre de degrés de liberté implique également de nouvelles méthodes d'optimisation et d'échantil-

lonnage pour l'exploration des surfaces ainsi que le développement 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. Les domaines d'application sont nombreux : catalyse homogène et hétérogène, chimie atmosphérique à la surface de grains, structures et propriétés de nanosystèmes, etc.

Enfin les temps caractéristiques des systèmes à grand nombre de particules 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 est 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, a fortiori lorsqu'on s'intéresse à des propriétés physico-chimiques n'impliquant que des états électroniques excités d'énergie basse.

1.3 ATOUTS ET POTENTIEL

Il semble que la communauté de la chimie théorique française soit bien armée et certainement très motivée par ses contacts avec les expérimentateurs pour modéliser les propriétés physico-chimiques, les mécanismes réactionnels et de reconnaissance dans les systèmes complexes (méthodes DFT moléculaires et périodiques, hybrides QM/MM, etc.). Parmi les développements en cours dans la communauté française on peut noter les méthodes relativistes, la corrélation électronique par le biais de méthodes localisées ou de Monte Carlo quantique, la dynamique quantique (approches dépendantes ou indépendantes du temps), la théorie de la fonctionnelle de la densité. La communauté DFT française est impliquée dans des développements méthodologiques importants (recherche de fonctionnelles hybrides pour les problèmes à longue portée, états excités) même si elle reste modeste en nombre. Les équipes travaillant sur la corrélation électronique sont peu nombreuses et certaines approches ne sont pas abordées pour des raisons historiques sans doute (approches à expansion de clusters, méthodes du gradient d'énergie au niveau corrélé). Les méthodes dynamiques prennent une importance croissante car elles seules permettent de modéliser une évolution du système dans le temps. Si la dynamique moléculaire est une méthode parfaitement maîtrisée par une partie de la communauté des chimistes théoriciens, les simulations CPMD sont surtout utilisées par les physiciens et peu encore par les chimistes. La dynamique quantique permet d'accéder à la dynamique des états excités, à la spectroscopie résolue en temps, à la simulation des expériences laser. Dans ce domaine, de nombreux développements sont encore nécessaires afin de prendre en compte les dimensionnalités nucléaires et électroniques des molécules, de construire des surfaces d'énergie potentielle de qualité spectroscopique, de tenir compte de leur complexité (densité d'états, couplages entre états, points critiques, etc.).

1.4 LES DÉFIS ET LES MOYENS

Les défis à relever pour les prochaines années concernent aussi bien les applications que les développements méthodologiques. Dans le domaine des systèmes moléculaires à l'état électronique fondamental on peut citer la réactivité chimique qui doit être pensée en termes de coût (expérience vs. modélisation), sélectivité et chimie douce. Dans ce cadre, les outils théoriques sont bien développés mais la difficulté de prendre en compte l'intégralité des partenaires chimiques tels que le solvant (partenaire d'une réaction autant que du milieu réactionnel) ou le support catalytique (surfaces, agrégats) limite encore le pouvoir prédictif du théoricien. Par ailleurs, beaucoup d'expérimentateurs s'intéressent à des aspects de plus en plus fins de la réaction (régio et stéréosélectivité) impliquant de comparer des profils réactionnels avec une précision de moins de 1 kcal/mol. Même si le rôle du théoricien dans ce domaine se doit d'être prédictif, il lui sera difficile de modéliser les systèmes chimiques pour répondre à de tels défis. En dépit de cette difficulté, les théoriciens et les expérimentateurs sont amenés à collaborer de plus en plus intensivement dans ce domaine.

Un autre volet concerne toutes les propriétés spectroscopiques des molécules (électroniques, vibrationnelles, RMN, etc.), qui devront intégrer les conditions thermodynamiques de l'expérience et les effets d'environnement. En outre, la modélisation des propriétés spectroscopiques ou magnétiques, des processus photophysiques ou photochimiques est loin d'être routinière et nécessite encore de nombreux développements méthodologiques pour évoluer vers une confrontation plus réaliste avec l'expérience.

La modélisation des matériaux est un défi qui reste important car les méthodes DFT ne pourront, à elles seules, représenter la richesse des propriétés des matériaux. Il est indispensable, en particulier pour les matériaux du futur, d'accéder à des grandeurs thermodynamiques quantitatives (diagrammes de phases incluant les effets entropiques, qu'ils soient

vibrationnels ou configurationnels), d'étudier la réactivité des matériaux vis-à-vis d'une source d'énergie extérieure (processus électrochimiques, photochimiques ou autres), de caractériser les réactions aux interfaces, et de reproduire les résultats expérimentaux liés aux spectroscopies diverses et en particulier celles de haute énergie. De manière générale, il est nécessaire de pouvoir modéliser des systèmes non isolés à une température non nulle, tout en s'affranchissant de la représentation périodique. Il sera alors possible d'avoir une représentation pertinente des nanomatériaux et de leur environnement.

Les modélisations des surfaces et de la catalyse hétérogène posent des défis analogues à ceux de la représentation des matériaux. Les enjeux principaux résident dans une augmentation du réalisme de la description, afin d'assurer une relation étroite avec l'approche expérimentale. Réalisme dans la description des sites catalytiques tout d'abord, où des modèles plus complexes doivent être considérés, en prenant en compte non pas la terminaison de la surface dans le vide, mais celle dans les conditions de pression et de température lors de la réaction. La présence de défauts ainsi que le caractère dynamique, et non statique, du site catalytique devra aussi être pris en compte. Le deuxième niveau de réalisme concerne les valeurs énergétiques calculées. La théorie de la fonctionnelle de la densité est généralement utilisée, ce qui introduit des erreurs pour le calcul des interactions faibles et des barrières de réaction. Le développement de nouvelles approches quantiques plus précises pour des systèmes de grande taille est un objectif ambitieux et important. Enfin, il faut aboutir à plus de réalisme dans la description des processus réactionnels complexes, avec la mise en place de méthodes performantes pour l'exploration des chemins réactionnels, et le couplage de cette exploration énergétique avec des descriptions dynamiques ou statistiques des processus réactionnels.

Le vaste domaine des molécules biologiques fait partie des défis importants. Le chimiste théoricien peut aider à interpréter certains mécanismes biologiques, et contribuer au

diagnostic et à la compréhension des phénomènes moléculaires intervenants dans le domaine de la santé. Enfin dans le domaine des matériaux et des surfaces, l'évolution théorique devra suivre l'évolution expérimentale en améliorant constamment ses modèles pour tendre vers une description plus précise et une meilleure interprétation des structures, interactions, couplages, changement de phases servant ainsi d'appui pour le choix de matériaux aux propriétés spécifiques. Dans ces domaines complexes, les principaux enjeux 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 ou la liaison hydrogène.

La communauté française de chimie théorique est active, dynamique et vivante. Le recrutement a été régulier même s'il est au total modeste. La formation est correcte et a été complétée par des formations post-doctorales très souvent dans des laboratoires de grand renom. L'activité scientifique de cette communauté, impliquée dans de nombreuses collaborations internationales, couvre à peu près tous les champs disciplinaires du domaine et interagit fortement avec la communauté expérimentale. Par ailleurs les chimistes théoriciens forment une communauté assez soudée se réunissant régulièrement dans des réunions nationales attirant en particulier les jeunes en formation. En dépit de l'engouement provoqué par la DFT, les équipes françaises ont su maintenir un équilibre entre le développement théorique et la chimie computationnelle et poursuivre à un niveau raisonnable les développements méthodologiques. Il faut cependant noter une propension à la dispersion et une coordination incertaine au niveau de la mise en commun et de la diffusion des expertises, des nouvelles méthodes ou des nouveaux logiciels. La mise en place récente, sur la base des centres de formation, du réseau de chimie théorique qui formalise l'organisation régulière d'écoles thématiques et de réunions scientifiques devrait remédier à cette tendance.

En dépit des côtés positifs, la situation future est préoccupante. Le plus gros problème

auquel va se heurter la communauté des chimistes théoriciens ces prochaines années n'est sans doute pas tant celui des moyens de calcul (même s'il est important de veiller à ce que les centres de calcul nationaux et régionaux mettent à la disposition de la communauté des machines de calcul compétitives et de reconnaître qu'un parc local d'ordinateurs est également indispensable à tous les laboratoires de modélisation) mais celui de la « matière grise ». Tout d'abord, il est nécessaire de se poser le problème de la meilleure localisation de théoriciens. En raison de l'impact très positif de la chimie computationnelle sur le monde expérimental, de nombreux laboratoires expérimentaux souhaitent recruter leur théoricien, le plus souvent sous forme d'enseignant-chercheur. Celui-ci, certainement bien informé des problèmes expérimentaux, risque cependant de perdre des compétences dans son domaine en étant physiquement éloigné de ses pairs. L'immersion d'un théoricien isolé dans un milieu différent n'a en général pas été bénéfique au développement scientifique de celui-ci, si on regarde les exemples passés. Il est donc important qu'un nombre suffisant de théoriciens soit réuni dans une même entité, même s'ils sont impliqués sur des sous-domaines très différents de recherche. Une autre difficulté importante que rencontre la communauté des théoriciens est la diffusion de sa discipline sous forme d'enseignement et, en corrélation, le recrutement d'étudiants en thèse, en constant effondrement. Alors que la chimie théorique aurait pu être valorisée comme discipline de modélisation en interface avec d'autres domaines, comme la chimie, la biologie, la physique, la géologie, celle-ci a failli disparaître dans l'offre des formations offertes par de nombreux centres universitaires avec la mise en place du LMD. Il conviendrait d'approfondir les raisons de cet échec résultant en partie d'un problème d'effectifs (nombre d'étudiants inscrits inférieur à la limite imposée par le centre universitaire). La crise de recrutement des étudiants de qualité en science, particulièrement sensible en chimie, rejaillit de façon dramatique sur la chimie théorique. Ceci est d'autant plus regrettable dans un contexte international particulièrement compétitif.

2 – CHIMIE ANALYTIQUE, CHIMIE POUR L'EAU, RADIOCHIMIE

2.1 CHIMIE ANALYTIQUE

Contexte

La chimie analytique est toujours face à une demande sociétale très importante de la part de nombreux domaines sociaux-économiques tels que l'industrie, la santé publique, la sécurité alimentaire, l'environnement, la sécurité des personnes, les fraudes et le dopage, le patrimoine historique ou archéologique. La demande d'analyse en biologie s'est, également, fortement accrue avec les divers « omiques » et le besoin toujours plus pressant en diagnostic médical. Ce domaine d'application est parfois appelé bioanalyse et relève de la chimie analytique.

Même si les objets d'étude sont de natures très diverses selon le domaine, les demandes ont quelques aspects communs, dont voici quelques exemples :

- rapidité, faible coût, haut-débit, fiabilité, respect de l'environnement et du développement durable ;

- analyses à partir de microéchantillons (une goutte de sang, voire moins) ;

- méthodes faciles à utiliser sur le terrain (milieu hospitalier, cabinet médical, en usine pour l'industrie alimentaire, etc.) ou *in vivo* ;

- intégration du traitement des échantillons dans la chaîne analytique ;

- analyse de traces et ultra-traces dans des échantillons à matrice complexe ;

- analyse de mélanges très complexes de par le nombre de composés présents (protéomique, produits pétroliers, etc.) ;

- stratégies génériques performantes pour analyser une pollution ou une contamination accidentelle « inconnue ».

Pour répondre à ces demandes, la chimie analytique moderne s'appuie sur les concepts de la chimie et physicochimie, avec une part de plus en plus importante des concepts de la biologie, biochimie et physique.

Les besoins de nouvelles stratégies pour identifier et quantifier séparément les composés

En règle générale, les mesures directes sont impossibles à partir des échantillons bruts, si bien que de nombreuses méthodes analytiques comprennent plusieurs étapes (prélèvement et traitement de l'échantillon, séparation, détection, traitement des données).

Le traitement de l'échantillon est toujours le maillon faible de la chaîne, surtout pour la recherche des traces et ultratracés, et qui reçoit le moins d'attention de la part des chercheurs. La rapidité de l'analyse totale passe par l'efficacité de cette étape, ce qui peut être réalisé par une extraction ciblant uniquement les composés recherchés via le développement de nouveaux matériaux mettant en œuvre des interactions très sélectives basées sur la complexation avec des ligands spécifiques (calixarènes, dextrines, aptamères, etc.), la reconnaissance moléculaire (anticorps, polymères à empreinte moléculaire) ou biomoléculaire (enzymes, récepteurs, brins de DNA, protéines, etc.). L'extraction des solutés très polaires et solubles en milieux aqueux reste un challenge scientifique (identification des composés après biodégradation environnementale ou lors du traitement des eaux et rejets, métabolites des médicaments, etc.).

Pour résoudre en partie la rapidité des séparations, il faut continuer les efforts pour développer des nouvelles phases séparatives comme les monolithes (organiques, inorganiques ou hybrides, etc.) qui permettent des hauts débits de phase mobiles sans nuire à la qualité des séparations. Les mélanges très complexes ne peuvent être résolus que par des couplages de mode séparatifs. L'introduction récente de la chromatographie bidimensionnelle avec analyse sur la deuxième dimension

de tout l'échantillon injecté a permis des avancées spectaculaires dans la connaissance des produits pétroliers et des extraits volatils de plantes. Nous n'en sommes qu'aux débuts dans le domaine des séparations complexes par chromatographie en phase liquide et/ou électrophorèse capillaire avec le challenge de la protéomique, les méthodes actuelles ne permettant d'identifier qu'une partie de protéines parmi les plus abondantes.

De nombreux progrès technologiques et conceptuels ont été réalisés ces dernières années du côté de la détection avec de nouvelles générations de spectromètres de masse. Ils permettent une moindre exigence au niveau de l'étape séparation qui peut de ce fait être plus rapide que par le passé. Leur couplage à l'étape séparative reste cependant parfois délicat.

Enfin, des analyses rapides et à haut-débit impliquent un temps total de l'ordre de quelques minutes par échantillon, ce qui ne peut être réalisé que si le traitement de l'échantillon est couplé en ligne avec l'étape séparation. Des efforts importants doivent être consacrés à ces couplages. Il y a un réel besoin pour des analyses respectant l'état de la molécule, surtout pour les composés organométalliques (spécification). C'est un domaine difficile, notamment du point de vue extraction.

La miniaturisation est le type même de nouvelles stratégies analytiques qui répondent aux besoins d'analyses rapides, fiables, sensibles, à moindre coût et respectueuse de l'environnement puisque la consommation de solvants organiques et autres réactifs est extrêmement réduite. Un de leurs intérêts réside dans la possibilité d'analyser des quantités infimes d'échantillon. Les microsystèmes sont de véritables laboratoires sur puce incluant toute la chaîne analytique du traitement de l'échantillon à la détection (en anglais μ TAS pour Micro Total Analysis Systems). Ils font appel à la technologie des microcanaux et à la microfluidique pour gérer les flux, soit par micro-pompes soit par flux électrosmotique. Ces années récentes ont témoigné de leur potentiel et les chercheurs se sont surtout intéressés à l'étape séparation soit en mode électrophorèse

libre, soit en mode électrochromatographie avec le développement de nouvelles phases séparatives générées in situ par photopolymérisation dans les microcanaux. De nombreux efforts restent à faire pour intégrer le traitement des échantillons réels avec la synthèse aussi in situ de phases extractantes spécifiques. La détection est le point faible et se trouve limitée à la fluorescence à l'heure actuelle. Des développements intéressants sont en cours de réalisation pour une détection électrochimique, pour des raisons de portabilité. Les matériaux constituants sont en plein développement et on n'a pas encore trouvé le matériau idéal, minimisant l'adsorption des composés à séparer, notamment les protéines, facile à modifier chimiquement et compatible avec l'usage des solvants organiques. Les caractéristiques des séparations en termes de microfluidique sont nécessaires. Ces μ TAS sont la solution du futur pour de nombreuses applications comme, par exemple, un diagnostic médical rapide ou un contrôle des micropolluants dans le domaine de l'environnement ou de la sécurité alimentaire. En effet le contrôle des polluants dans les eaux ou dans la nourriture se fait par chromatographie en phase liquide classique, ce qui rien que pour un contrôle implique une consommation de quantités énormes de solvants organiques sans compter le transport et le stockage dans les laboratoires des échantillons sous forme de milliers de bouteilles d'eau. En ce sens, ils s'inscrivent parfaitement dans les développements pour la chimie durable.

Les besoins de nouvelles stratégies pour la détection et la mesure in situ et in vivo

Ces dernières années ont été témoins du développement de nouvelles méthodes d'analyses alliant principes chimiques, biochimiques ou immunologiques. Ces méthodes utilisent des outils biologiques pour mesurer la concentration d'une substance ou représentative d'un groupe de substances. Les plus utilisées sont des méthodes fondées sur la reconnaissance de structure (immunoessais) ou de mode d'action (inhibition enzymatique, action ou inhibition

d'action spécifique sur des microorganismes, cellules ou levure, etc.). Les premiers tests ou bioessais étaient réalisés en format microplaque, 96 ou 384 puits. Actuellement, on assiste la mise en œuvre d'une multitude de formats sur microsystèmes, incluant ou non de la microfluidique, les éléments biologiques étant immobilisés sur les parois, des membranes, des particules ou des nanoparticules. La diminution des distances à parcourir par les molécules dans les microsystèmes induit un gain de temps spectaculaire (de quelques heures en format microplaque à moins de dix minutes) et une augmentation de la sensibilité des essais. On a également des formats multi-résidus de type puce à ADN. Un autre avantage des μ TAS tient à ce que l'on peut allier sur un seul microsystème des réactions bionalytiques et des réactions de séparation. Les applications potentielles dans le domaine de la santé, de l'environnement et de la sécurité alimentaires sont importantes.

Les biocapteurs sont la transposition des bioessais décrits précédemment et sont la mesure du futur, in situ, continue et rapide. Des avancées ont été réalisées dans le domaine de l'immobilisation des éléments biologiques et dans la partie transducteur. Les biocapteurs enzymatiques, avec détection électrochimique, sont les plus nombreux. Des efforts restent à faire pour mieux développer des biocapteurs immunochimiques utilisant des transducteurs optiques ou piézoélectriques.

Les biocapteurs immunochimiques les plus vendus dans le commerce pour le contrôle agroalimentaire sont très chers car ils sont basés sur l'utilisation de microsystèmes jetables avec transduction par résonance plasmon de surface via des appareils de type Biacore.

Que ce soit lors de la mise en œuvre de μ TAS ou de tout autre test rapide ciblant un composé ou une famille de composés donnés, l'élément clé est l'espèce qui permet une interaction sélective. Ces études fondamentales sur la détermination des interactions à mettre en œuvre sont une recherche en amont qu'on peut facilement obtenir par les méthodes classiques chromatographiques ou

électrophorétiques. La conception des outils biologiques ne peut se faire qu'avec les biologistes spécialistes du domaine et les techniques d'ingénierie génétique sont en pleine évolution permettant d'obtenir des éléments plus robustes et modifiés à façon pour une meilleure immobilisation sur des surfaces. Les matériaux artificiels sont très prometteurs et on peut penser que leur synthèse par ingénierie moléculaire ciblée ou chimie combinatoire sera réalisable dans un futur proche. Actuellement, les polymères à empreintes moléculaires sont en pleine expansion. Si leur réalisation paraît aisée par rapport aux anticorps naturels, leur utilisation l'est beaucoup moins et il faut développer toute une procédure pour bien tirer profit des interactions spécifiques lors de leur utilisation dans les biocapteurs. L'utilisation des biocapteurs avec des échantillons réels, les effets de matrice et la validation sont des aspects à prendre plus en compte.

Conclusion

La chimie analytique est en pleine évolution poussée par les demandes sociétales. On assiste à une explosion des formats impliquant de plus en plus des étapes bioanalytiques couplées à des étapes plus classiques. Le rôle du chimiste analyste est de réaliser les avancées fondamentales, technologiques et méthodologiques dans toutes les étapes de l'analyse du prétraitement à la détection, pour construire des briques qui seront assemblées à façon afin de s'adapter au mieux à la demande. En ce sens, il n'y a pas de recherche en chimie analytique qui soit spécifique de la biologie ou de l'environnement.

Le chimiste analyste d'aujourd'hui ne peut travailler seul : il se doit collaborer fortement avec des toxicologistes et biologistes pour la conception des outils biologiques, avec les physiciens et les spécialistes des sciences pour l'ingénieur pour la conception des microsystèmes et la microfluidique, des polyméristes pour la synthèse des phases in situ, sans oublier les demandeurs, spécialistes de l'environnement, agroalimentaire, etc.

Les acteurs

C'est une situation assez confuse, car il y a une grande différence entre concevoir, appliquer et être simple utilisateur, sachant que tous se disent spécialistes de chimie analytique.

Parmi les laboratoires qui affichent la chimie analytique comme étant leur discipline principale et qui conçoivent de nouvelles stratégies analytiques et bioanalytiques, on peut citer :

- au CNRS : les laboratoires parisiens constituant la fédération de recherche « Sciences chimiques de la mesure et de l'analyse de Paris Centre » mais surtout le LECA de l'ESPCI et le groupe séparation du LECA de l'ENSCP ; le laboratoire Science et Stratégie Analytique à Lyon ; le LCABIE à Pau, le LCAM à Strasbourg et une partie de l'ICOA à Orléans. L'Institut Curie à Paris ;

- en milieu universitaire : des équipes fortes à l'IUT d'Orsay, à la Faculté de Pharmacie de Chatenay Malabry, à la Faculté des Sciences de Rouen.

Les principaux laboratoires qui sont amenés à concevoir des méthodes analytiques plus ou moins innovantes et qui affichent plutôt la chimie environnementale sont le LTPCM à Bordeaux, le LACE à Lyon, le LCE à Marseille, le LCEE à Poitiers, le LCPME à Nancy, le LPMM à Aubière et le LSIR à Lille (et j'en oublie certainement).

Enfin, les laboratoires travaillant sur les biocapteurs électrochimiques ont dû être identifiés par l'électrochimie (Limoges, Grenoble [Cosnier], etc.).

Positionnement

Les laboratoires de recherche français ont été très novateurs dans les méthodes chromatographiques, mais contrairement aux USA, ils ont mis un certain temps avant de se lancer dans le champ des séparations biologiques. Ils n'étaient pas là quand la protéomique a débuté, et n'ayant pas les spectromètres de

masse appropriés et très chers, ils n'y sont pas entrés ; par contre, ils sont dans le diagnostic médical, dans l'analyse de protéines ciblées...Quatre laboratoires ont pris le train en marche dans le développement des micro-systèmes et autres nouvelles méthodologies, profitant des acquis du réseau microfluidique.

Bonne position internationale pour les développements des sciences séparatives (traitement de l'échantillon, nouvelles phases séparatives, couplage en lignes, séparations bidimensionnelles) Très bonne position internationale pour les biocapteurs électrochimiques.

Au niveau national, l'ACI « Nouvelles Méthodologies Analytiques et Capteurs » (financement en 2002, 2003 et 2004) a donné lieu à des études intéressantes avec diagnostic médical et environnement comme applications majeures. De nombreux projets ont été menés par le département de Chimie en collaboration avec soit SDV soit SDU pour les applications ou SPI pour les capteurs et biocapteurs. L'ANR n'affiche pas de thématique propre à la chimie analytique, les développements ne pouvant se réaliser que via des applications « hors programme Blanc »).

Enseignement

Affichent la chimie analytique les Masters recherche de : Paris, Lyon, Strasbourg, Pau. Par contre, une multitude de Masters Pro ciblent la chimie analytique pour l'environnement, l'assurance qualité dans les analyses pour la biologie, l'agroalimentaire, etc.

2.2 UNE CHIMIE POUR L'EAU

Introduction

L'industrie chimique a fortement contribué à la pollution des ressources en eau, soit directement par ses rejets, soit indirectement par les produits qu'elle a inventés aux fins d'uti-

lisation par l'homme. L'eau douce et les environnements côtiers sont, en effet, depuis de nombreuses années menacés à divers titres et toutes les études sur le développement durable prévoient des pénuries importantes d'eau de qualité dans les prochaines décennies, qui peuvent être tragiques pour certains pays.

La chimie doit prendre en compte l'attente du citoyen en matière de protection des eaux et de réhabilitation des ressources contaminées. Elle doit rapidement apporter une contribution de plus en plus significative au retour espéré à la bonne qualité de l'environnement aquatique. Associée à d'autres champs disciplinaires scientifiques incontournables (sciences de la terre, sciences de la vie, sciences pour l'ingénieur), la recherche en chimie peut devenir la discipline leader pour la protection des ressources en eau. Ceci est envisageable, non seulement, au niveau de l'éco-conception (chimie verte), mais aussi au niveau de sa participation aux technologies plus performantes de traitement et d'épuration des émissions polluantes («end of pipe») et à l'amélioration des connaissances sur le milieu aquatique, en termes de suivi et de compréhension des phénomènes.

L'analyse des polluants et la physico-chimie de leur évolution

Une métrologie qui s'appuie sur une chimie analytique performante, c'est-à-dire fiable, précise et sensible, est un outil incontournable lorsque les besoins de diagnostic et/ou de prévision sont nécessaires voire primordiaux :

- pour l'appréciation de la qualité des eaux naturelles souterraines, superficielles douces et marines, ainsi que leurs évolutions dues aux réactions naturelles et aux pressions des usages anthropiques ;

- dans le suivi de la qualité des eaux distribuées destinées à la consommation humaine et celui des effluents rejetés ;

- pour le diagnostic de fonctionnement des procédés (traditionnels et en développe-

ment) de traitement des eaux et d'épuration des effluents aqueux au sens large du terme (urbains et industriels).

Les «micropolluants», par définition d'origine anthropique (comme les métaux lourds, éléments radioactifs, composés organiques divers) et certains éléments naturels gênants voire toxiques (comme les métalloïdes) sont présents dans les eaux à l'état de traces, voire d'ultra-traces. Dans ce domaine, la chimie analytique doit être évidemment ultra-sensible. Par ailleurs, les réglementations en terme de santé publique ou de qualité de ressource en eau exercent de telles pressions sur la chimie analytique, qu'il y a constamment de nouvelles demandes sur l'analyse des polluants «émergents», principalement organiques et de structure de plus en plus complexe. L'exemple le plus révélateur actuellement est celui des perturbateurs endocriniens (notamment les hormones naturelles et de synthèse) et des produits pharmaceutiques (antibiotiques, analgésiques et anti-inflammatoires, anti-hypertenseurs, etc.) qui sont présents dans les eaux naturelles à la même échelle de concentration massique que les pesticides.

Des progrès considérables ont été faits ces dernières années dans le domaine de l'eau grâce aux travaux de la recherche en chimie analytique (voir plus haut).

Les matières (ou matrices) organiques présentes dans les eaux à plusieurs mg/L, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique, dissoutes ou colloïdales, généralement non toxiques, ont une importance considérable dans les mécanismes d'évolution naturelle des ressources en eau (notamment superficielle). De plus, elles constituent souvent un précurseur de formation de composés toxiques dans certaines étapes de traitement des eaux (par chloration par exemple), elles renforcent de développement de biofilm, siège potentiel de micro-organismes pathogènes (dans des tours de refroidissement par exemple), et elles peuvent constituer un verrou au développement technologique de certains procédés de traitement (membranes). Les physico-chimistes ont été longtemps absents des travaux sur les structures chimiques de ces

matières organiques. Aujourd'hui, leur contribution permet d'obtenir des réponses (bien qu'encore partielles) aux questions complexes sur les teneurs en substance humique, sur leur composition en carbone aromatique, aliphatique et en fonctions principales et sur leurs rôles dans le transport et l'évolution des polluants dans le milieu naturel aquatique. Quelques équipes de physico-chimistes (Bordeaux – UMR 5472, Clermont – UMR 6505, Poitiers – UMR 6008, Nancy – UMR 7564, etc.) sont clairement engagées dans cette thématique.

Les défis

Les chimistes doivent être prêts à répondre à la demande de pouvoir détecter et quantifier dans les eaux (en routine et en nombre) des traces de plus en plus faibles de nombreux nouveaux composés ainsi que leurs métabolites.

L'intégration de systèmes miniaturisés au sein des différentes étapes de la chaîne analytique (pré-concentration, séparation, détection) est indispensable. C'est dans ce domaine que la chimie analytique des ultratracés dans l'eau doit encore beaucoup progresser, principalement dans les techniques et/ou les couplages de méthodes ayant la capacité de détecter et si possible quantifier en temps réel. Les microsystèmes séparatifs couplés à une méthode de détection sensible et sélective basés sur l'utilisation de technologies nouvelles (Techniques microfluidiques, électrochromatographie, fractionnement isotopique, spectroscopie de vibration, etc.) devraient représenter un apport considérable au développement de la chimie analytique dans ce domaine de l'eau. Dans cet esprit, la conception de microcapteurs adaptés à l'analyse de milieux dilués en présence d'une matrice complexe représente toujours un défi actuel.

La connaissance et la quantification des différentes classes de matières organiques naturelles ou anthropiques, dans les eaux, font également partie des enjeux les plus importants dans le domaine de la physico-chimie de l'eau. Toutefois, le faible nombre de physico-chimistes de l'eau travaillant sur

cette thématique et le faible développement d'outils spécifiques disponibles (malgré la pyrolyse CG/SM, la «SEC» couplée à l'analyse du carbone ou de l'azote organique, les techniques spectrales toutefois non nécessairement adaptées à ce type de substrat) ne permettront probablement pas de rattraper rapidement le retard important de cette partie de la chimie analytique sur celle dédiée à la micropollution des eaux. De nouveaux outils et concepts sont nécessaires dans ce domaine.

Enfin, les mécanismes de complexation, sorption-désorption, diffusion intraparticulaire qui contrôlent le transport, la toxicité et la transformation des polluants dans les milieux aquatiques et d'accumulation des microorganismes sur des surfaces, représentent, en ce domaine, l'un des verrous de connaissance qu'il conviendra de dépasser dans les prochaines années. La démarche passe nécessairement par une caractérisation des hétérogénéités réactionnelles des surfaces des solides en suspension (minéraux, surfaces biologiques, etc.) et des véritables sites contrôlant le piégeage des polluants par les surfaces; démarche à laquelle la chimie doit contribuer très efficacement.

Le traitement et la dépollution des eaux

Ce sont principalement les domaines d'application des eaux de consommation et des eaux usées urbaines et industrielles qui sont concernés, compte tenu du développement de la métrologie, entraînant l'apparition croissante de nouvelles normalisations et le besoin de développement de technologies innovantes de plus en plus performantes.

Actuellement les physico-chimistes exercent leur recherche principalement dans les thématiques de l'élimination ou de la transformation des polluants et des matières organiques (naturelles ou anthropiques) présents dans les eaux douces superficielles et les effluents aqueux. Ces travaux, souvent couplés à un suivi de la désinfection (élimination des micro-organismes pathogènes) ou à une approche toxicologique, portent sur des procédés non destructifs, comme l'adsorption et la

rétenion membranaire, et sur des procédés destructifs principalement par oxydation (catalysée ou non). Un autre domaine, particulièrement important concerne la connaissance des échanges dans les eaux au contact des matériaux (vitesse de diffusion, solubilisation, etc.) qui conditionnent un certain nombre de choix techniques (alimentarité, potentiel de formation des biofilms, etc.). Cette démarche passe aussi par une approche mécanistique des réactions à l'interface eau/matériaux, pour les réseaux de distribution des eaux comme pour les membranes utilisées en traitement des eaux. L'étude des biofilms prend ici une place déterminante et les travaux de recherche dans ce domaine nécessitent des rapprochements disciplinaires évidents et nécessaires.

Pour le département « Chimie » du CNRS, les laboratoires concernés sont généralement rattachés à deux sections (13 et 14), d'autres équipes sont reconnues, notamment dans le département « Ingénierie ». Très peu d'équipes CNRS de physico-chimistes sont vraiment spécialisées dans ce domaine (Poitiers – UMR 6008, Lyon I – UMR 5621, Nancy – UMR 7564, Paris 6 – UPR 15, etc.), certaines autres s'en rapprochent, bien que ce ne soit pas leur principale activité (Pau – UMR 5034, etc.). La section 14 contribue également à cette thématique, notamment par la catalyse (Lyon – UPR 5401, Toulouse – UMR 5623, Poitiers – UMR 6503, etc.). La situation de ces équipes dans le contexte international est bonne, voire excellente (Photocatalyse, oxydation par réactifs électrophiles et espèces radicalaires, biofilms, rétenion par filtration membranaire), leurs nombreuses collaborations ont été concrétisées par des programmes UE et par les programmes de la DRI (Vietnam par exemple). Au niveau national, il faut noter la participation importante de ces équipes à l'ex programme RITEAU (aujourd'hui ANR PRECCOD) et au PNIR-CNRS « biofilms ».

Les défis

Les technologies membranaires, qui constitueront probablement le cœur de toutes unités de traitement d'eau de consom-

mation dans les prochaines décennies, représentent l'exemple le plus révélateur des perspectives importantes de recherche dans ce domaine du traitement des eaux. Si la microfiltration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse (pour le dessalement) sont des technologies de plus en plus utilisées, la nanofiltration reste encore (depuis les années 90) un procédé peu répandu en traitement des eaux de consommation. Un des verrous actuels est le problème du colmatage (parfois irréversible) par les matières organiques et minérales, et ce quel que soit le type de membrane. Les équipements semi-lourds, issus notamment de la chimie des matériaux permettront à terme de mieux comprendre et donc de contrôler ce colmatage, à condition toutefois de progresser sur la connaissance des matières organiques naturelles colloïdales et dissoutes.

Dans le domaine des procédés d'oxydation (oxydants électrophiles, radicalaires hydroxyles, photolyse, oxydation catalytique, etc.), les chimistes pourvoient aux données indispensables que sont les constantes de vitesse de réaction et la nature (et persistance) des produits de réaction. Le principal défi actuel est d'identifier les espèces radicalaires (inorganiques et organiques) et d'étudier leurs réactivités. Enfin, le besoin de technologies alternatives et innovantes, utilisant si possible des énergies renouvelables (Oxydants électrophiles, radicalaires hydroxyles, photolyse, oxydation catalytique, etc.), est également un défi important pour les chimistes du traitement des eaux, notamment pour des applications dans les pays en voie de développement.

Quel que soit le champ de recherche (procédés de traitement et dépollution, échanges avec matériaux, biofilms, etc.) bien que les physico-chimistes de l'environnement soient indispensables pour apporter leur contribution à la compréhension des mécanismes mis en jeu et au dimensionnement des procédés, une pluridisciplinarité plus importante est devenue absolument nécessaire dans ces domaines.

Conclusion

La chimie, associée à d'autres disciplines, doit prendre en compte l'attente du citoyen en matière de protection des eaux, en contribuant à l'apport de solutions globales efficaces et au retour espéré à la « bonne qualité » de l'environnement aquatique. Cette démarche passe par une meilleure connaissance des réactions dans l'eau et aux interfaces eau/matériaux, point de départ de développements analytiques et d'innovations technologiques.

Pour répondre à ces défis, la chimie analytique est au « cœur du métier ». Elle doit continuer à développer des techniques capables de détecter et quantifier des traces de très nombreux nouveaux composés dans les eaux et leurs métabolites et ceci avec la plus grande fiabilité, automatisation et rapidité de réponse. En association avec les physicochimistes elle doit permettre un développement instrumental nouveau. Elle doit aussi contribuer à une meilleure définition de la spéciation des composés d'intérêt pour permettre en particulier une meilleure approche des technologies de traitement ou d'évaluation des risques. Par ailleurs, il lui faudra impérativement améliorer les connaissances des différentes classes de matières organiques naturelles ou anthropiques dans les eaux. Ce dernier volet de la chimie analytique est un des enjeux importants de la physico-chimie de l'eau.

Ces connaissances apportées par les chimistes devraient leur permettre de s'intégrer plus intensivement qu'actuellement dans les études inter-disciplinaires menées sur les milieux aquatiques en « zone atelier » et en « O.R.E. ». Les mécanismes qui contrôlent l'accumulation, le transport et la transformation des polluants dans les milieux aquatiques représentent l'un des verrous de connaissance en ce domaine qu'il conviendra de dépasser dans les prochaines années.

La physico-chimie de l'eau doit également continuer à être une science incontournable dans l'étude des technologies alternatives et innovantes pour le traitement des eaux, par procédés destructifs ou non destructifs. Ce sont ces apports sur les mécanismes

de réaction qui permettent de comprendre, de dimensionner et d'optimiser les procédés concernés.

Micropolluants: composés organiques ou minéraux d'origine anthropique à l'état de traces dans les eaux

Eaux distribuées: eaux généralement destinées à la consommation humaine, voire aux usages industriels

Effluents aqueux: eaux résiduaires (ou usées)

Perturbateurs endocriniens: substances exogènes qui provoquent des effets néfastes sur un organisme sain, ou sa progéniture, dus à des modifications de la fonction endocrine

Matières organiques naturelles: composés organiques macromoléculaires issus de la lixiviation des sols et de la décomposition des micro-organismes. Les plus connues sont, couramment, appelées « substances humiques »

Matières organiques anthropiques: composés organiques (principalement de type polypeptidique et polysaccharidique) issus principalement des rejets de stations d'épuration d'eaux résiduaires urbaines

Métabolites: produits des réactions naturelles de transformation

Pyrolyse CG/SM: pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse, elle-même couplée à la spectrométrie de masse

SEC: chromatographie d'exclusion (par la taille)

PNIR: Pôle National à Implantation Régionale (mis en place par le CNRS)

ORE: Observatoire de Recherche sur l'Environnement

2.3 RADIOCHIMIE

La Radiochimie couvre l'étude de la matière radioactive notamment les propriétés

physico-chimiques des radionucléides (RN) en solution, à l'interface et dans le solide ainsi que l'effet des rayonnements induits par les RN avec un vaste champ d'application notamment :

- amont et aval des cycles du combustible nucléaire ;
- protection de l'homme et de l'environnement ;
- utilisation des radionucléides en médecine.

Contexte

La relance internationale de l'énergie nucléaire dans de nombreux pays (notamment aux États-Unis) ainsi que les nouvelles demandes dans le cadre du programme GEN IV et de la nouvelle loi sur les déchets incluant toujours le volet séparation/transmutation accentuent encore plus s'il le fallait la nécessité d'une meilleure compréhension de la physico-chimie des RN. Les recherches sollicitées vont de la fabrication d'isotopes en passant par le stockage des déchets et l'impact sur l'environnement, le développement de nouvelles méthodes de séparation pour le traitement, la mise au point de nouveaux combustibles et de matrice de transmutation.

Les acteurs

Pour le CNRS, les laboratoires concernés sont principalement présents dans l'IN2P3 avec l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO), l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL), l'Institut de Recherche Subatomique de Strasbourg (IRES) et le Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies Associées de Nantes (SUBATECH) auxquels il faut ajouter le laboratoire de Chimie Nucléaire Analytique et Bioenvironnementale (CNAB) à Gradignan. Le tout représentant environ 120 personnes avec une quarantaine de chercheurs/enseignants, une quarantaine d'IT et une quarantaine de non permanents (thésards,

post doc). Pour les Universités (Paris, Nice, etc.), la radiochimie représente moins d'une trentaine de chercheurs. Pour le CEA, dont la radiochimie est une mission importante, le nombre de chercheurs impliqués est supérieur à 200.

Positionnement

Des relations fortes existent entre le CNRS, le CEA et les universités via notamment les GDR du programme de l'aval du cycle électronucléaire (PACE) : GEDEPEON (gestion des déchets et de la production d'énergie par des options nouvelles) et FORPRO (forage géologique profond), PARIS (physico-chimie des actinides et des radionucléides aux Interfaces et en Solution) et NOMADE (nouvelles matrices de confinement) ainsi que dans les GIS mais les financements sont en général assez faibles. Le programme TNE Toxicologie Nucléaire Environnementale (2004-2006) regroupant principalement le CNRS et le CEA avec ses 400 chercheurs et ses 15 programmes transverses est une réussite pour mieux comprendre les effets des RN sur le vivant.

Comme mentionné dans le rapport de l'Académie des Sciences, la physico-chimie des actinides et des produits de fission est un domaine d'étude fort en France qu'il faut absolument poursuivre et renforcer. Dans le même cadre, les approches multi-techniques pour analyser les RN dans les phases liquides, solides et aux interfaces à différents niveaux de concentration avec le développement de méthodes chimiques, spectrométriques et d'imagerie sont un autre point fort à souligner aussi bien au point de vue national qu'international.

La création de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) issue principalement de l'association du CNRS, de l'Université de Montpellier II et du CEA est un pas important pour une lisibilité internationale identique à terme à celle de l'Institut de Transuraniens (ITU) à Karlsruhe et du Seaborg Institute aux États-Unis. Cet institut est adossé sur l'installation Atalante qui permet de travailler sur des

quantités pondérales de radionucléides, et sur le pôle régional de compétitivité TRIMATEC (TRICastin MARcoule TEChnologie CEA-AREVA) Les efforts récents portés sur la construction d'installations lourdes avec l'aide des régions comme l'accélérateur AIFIRA à Bordeaux, du synchrotron SOLEIL à Saclay avec des résolutions et des énergies nouvelles, vont permettre des avancées dans le domaine du comportement des radionucléides au sein de matrices d'intérêts mais il est à noter un besoin d'équipements nucléarisés toujours plus performants avec les laboratoires adaptés (sécurité, gestion de déchets, etc.).

Relations avec les industriels du nucléaire

Il existe des contrats avec ANDRA, EDF et AREVA qui représentent parfois plus de 50% du fonctionnement.

Positionnement de la radiochimie

Au niveau européen, la création récente du réseau d'excellence ACTINET (ACTInides NETwork) qui permet aux jeunes chercheurs de travailler dans les différents laboratoires du réseau sur des projets scientifiques labélisés et de participer à des écoles d'été, est là aussi un pas important vers une plus grande attractivité.

Le CNRS est impliqué dans les programmes européens du VI PCRD comme EUROPART (*partitioning of minor actinides*) et EUROTRANS (*transmutation of high level nuclear waste in an accelerator driven system*) mais pas dans FUNMIG (*Fundamental Processes of Radionuclide Migration*) ou NF-PRO (*near field project*). Une meilleure coordination des acteurs de la recherche en Radiochimie, dans le cadre des futurs PCRD, serait à promouvoir avec un plus grand lobbying au niveau européen.

Au niveau international (hors Europe), les États-Unis, le Canada, le Japon mais aussi l'Inde et la Chine poursuivent une recherche fondamentale conséquente en radiochimie en rapport avec l'énergie nucléaire.

Enseignement de la radiochimie

C'est le point dur car il existe depuis de nombreuses années une désaffectation importante des étudiants pour cette thématique qui leur paraît peu attractive et trop complexe. Il est notamment de plus en plus difficile de trouver de bons candidats pour les nombreuses thèses proposées. Un même constat est dressé notamment en Europe et surtout aux États-Unis.

Il existe deux masters recherche qui traitent de la radiochimie : *Chimie séparative, matériaux et procédés* (École doctorale *Sciences Chimiques et Physiques* – Montpellier) et *Radiochimie et Physicochimie des milieux complexes: du nucléaire à l'environnement* (Université Paris-Sud, INSTN, ENSCP ; École doctorale *Rayonnements et Environnement* – Paris XI). Il est à souligner l'apport très important de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires pour cet aspect d'enseignement.

Conclusion

Étant donné les domaines importants de recherche de la radiochimie et les challenges dans le cadre des développements du nucléaire du futur, le nombre actuel de chercheurs au CNRS en radiochimie est relativement faible. Un effort important doit donc être mené pour attirer des jeunes chercheurs vers la radiochimie. Dans le domaine, les collaborations entre les différents acteurs de la recherche fondamentale doivent être renforcées aussi bien auprès des acteurs industriels du nucléaire que dans le cadre des programmes européens et internationaux.

*Une partie de ces commentaires sont issus de différents documents (rapport de l'Académie des Sciences (juillet 2000) *Radiochimie: matière radioactive et rayonnements ionisants, perspectives 2004 Physique et chimie pour le nucléaire et l'environnement, GEN IV etc.*) et discussions.*

3 – ÉLECTROCHIMIE

L'électrochimie permet grâce au potentiel de l'électrode (c'est-à-dire de l'énergie libre d'une réaction), un contrôle fin des processus initiés par un transfert d'électron. Cette maîtrise qui s'étend de l'échelle nano au macroscopique, autorise aussi bien l'étude des mécanismes réactionnels intimes de la chimie, la préparation ou transformation sélective de matériaux ou de surfaces, la production de l'énergie et fait de l'électrochimie un outil analytique puissant. Cette diversité thématique explique que la discipline soit présente dans de nombreux thèmes de recherches prioritaires et répartie sur plusieurs sections du comité national (principalement 13 et 14 pour la chimie).

3.1 RÉACTIVITÉ ET MÉCANISMES RÉACTIONNELS – ÉLECTROCHIMIE LOCALISÉE

La compréhension des mécanismes réactionnels reste un enjeu fondamental de l'électrochimie moléculaire dans lequel les équipes françaises possèdent un savoir-faire reconnu au plus niveau international. Cette importance s'explique par les développements non seulement en chimie, mais aussi dans d'autres disciplines telles la science des matériaux ou la biologie moléculaire. Les avancées récentes les plus notables vont dans deux directions : d'une part, l'analyse des mécanismes de réactions complexes (électrochimiques ou non) se produisant en solution ou au niveau d'une interface et d'autre part, le développement des outils et méthodes.

Pour le premier point, des aspects fondamentaux de la réactivité chimique sont concernés : par exemple les transferts concertés électron – proton, la communication intramoléculaire dans les systèmes organiques et organométalliques conducteurs, la réactivité des intermédiaires chimiques dans les milieux non

conventionnels comme les liquides ioniques basse température ou les sels fondus, etc. Un autre axe important concerne la chimie du vivant. L'électrochimie permet par exemple l'étude des propriétés rédox du centre actif d'une enzyme ou de ses modèles biomimétiques et d'analyser son mode de fonctionnement.

Au sujet des outils, les développements les plus spectaculaires concernent l'accès à l'échelle micro puis nano, que ce soit pour l'étude de phénomènes se produisant en solution ou à une interface. Depuis plusieurs années, l'utilisation d'ultramicroélectrodes, puis de nanoélectrodes, 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. Les possibilités de ces méthodes dans un milieu inhomogène permettent d'appréhender la réactivité chimique à une échelle très locale ouvrant de nouveaux champs d'investigation et autorisant l'élaboration et la caractérisation de nano objets, comme les supra et les supermolécules, les assemblages moléculaires, les dendrimères, etc. L'électrode peut être utilisée comme sonde locale de concentrations ou pour l'analyse du fonctionnement dynamique d'objets chimiques (interfaces, surface de catalyseur, grains ou particules réactives, etc.) ou vivants (cellules). En parallèle au travail expérimental, ces recherches sont accompagnées par les développements théoriques nécessaires et concernant les processus de diffusion-réaction à des échelles de longueur nano-, micro- pour les systèmes confinés ou à structures définies.

3.2 TRANSFORMATIONS ÉLECTROCHIMIQUES (MACRO ET NANO ECHELLES) – ÉLECTROSYNTHÈSE

Parallèlement à l'investigation des réactions initiées par un transfert électronique, l'électrochimie offre de nombreuses possibilités pour la construction ou l'agencement de nouvelles molécules ou la réalisation de

nouvelles interfaces fonctionnelles (capteurs, actionneurs, etc.).

Concernant la chimie en solution, il s'agit principalement de s'inspirer des résultats obtenus en électrochimie moléculaire ou en électrosynthèse afin de les appliquer à la chimie organique ou inorganique. Des développements nouveaux concernent l'utilisation des liquides ioniques à basse température en électrochimie moléculaire et sont susceptibles de dégager de nouvelles voies de synthèse en chimie « verte ». Le liquide ionique est à la fois le solvant et l'électrolyte support.

Un autre volet important concerne l'élaboration de matériaux et de structures moléculaires, composites ou hybrides.

Un développement récent concerne la fonctionnalisation locale et précise de surfaces actives. Ce type de recherche combine les principes des réactions électrochimiques développées pour l'électrosynthèse de matériaux à l'échelle macro et les méthodes électrochimiques localisées à l'échelle micro et submicro-nique. Les domaines d'application sont très variés : électronique moléculaire (molécules redox pour les mémoires moléculaires, les matériaux nanostructurés en photovoltaïque, transistors organiques, OLEDs, etc.) matériaux et biomatériaux pour capteurs, matériaux fonctionnels « intelligents », etc.

3.3 ÉLECTROANALYSE – BIOÉLECTROCHIMIE

Les techniques électrochimiques concernent de nombreuses applications analytiques, bioanalytiques et environnementales car elles permettent la transduction simple entre une information chimique, biologique, biochimique (caractéristique d'un analyte cible) en une information électrique (potentiel, courant) facilement exploitable. L'essentiel de la recherche dans le domaine porte sur la miniaturisation (micro et nanotechnologies) et sur l'augmentation de la sélectivité et sensibilité.

Concernant la miniaturisation des dispositifs, il est notable que les techniques électrochimiques sont pour la plupart sensibles aux gradients de concentration et non à la quantité de matière. Cette propriété intrinsèque est un extraordinaire avantage lorsque l'on cherche à miniaturiser et donc que les quantités à détecter sont réduites. La mise au point de méthodes cinétiques capables de lire une information locale (femtoL), et qui s'appuient sur les concentrations devrait permettre des avancées spectaculaires dans des domaines cruciaux comme la compréhension des mécanismes du vivant. L'association entre micro- (nano-) électrochimie analytique et la microfluidique représente aussi un apport considérable.

Pour améliorer la sélectivité d'une électrode, la stratégie retenue consiste à fonctionnaliser l'interface par le greffage ou l'immobilisation de récepteurs ou de catalyseurs chimiques, biochimiques ou biologiques permettant une reconnaissance moléculaire. Le développement de ce domaine très actif en France, implique 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.). La compréhension des phénomènes complexes se produisant dans ces électrodes, est un autre point qui doit continuer à être développé en parallèle avec la construction de nouveaux systèmes ou méthodes d'immobilisation.

Pour finir, il faut insister sur le fait que l'électrochimie joue un rôle important vis-à-vis du développement durable et de l'environnement. Les techniques électrochimiques sont généralement propres car le réactif est l'électron fourni par le réseau électrique. Piles et accumulateurs, piles à combustible sont des domaines centraux de la production de l'énergie qui nécessite la mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes, de nouveaux électrolytes organiques liquides ou polymères dopés. L'électrochimie est également un moyen propre, commode, versatile et peu coûteux de dépollution ou de recyclage de produits organiques et de métaux lourds.

4 – SPECTROSCOPIE, PHOTOCHEMIE

4.1 LES MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES

Les spectroscopies développées actuellement en France s'articulent autour de deux axes principaux, les méthodes spectroscopiques permettant d'étudier la structure et la réactivité de systèmes atomiques ou moléculaires variés, milieux dilués, phases condensées de degré d'organisation varié, interfaces ou interphases, etc., les méthodes permettant la reconnaissance atomique ou moléculaire ou le dosage *in situ, operando* ou à distance.

Les avancées

Des avancées techniques importantes mais également méthodologiques ou organisationnelles sont en cours et permettent le développement de nouvelles méthodes ou l'élargissement considérable de méthodes existantes. Pour les spectroscopies photoniques, quatre grandes avancées sont prévisibles :

- le développement des lignes de lumière sur grands instruments, le plus récent étant bien sûr SOLEIL, apportant des flux de photons nettement plus intenses dans des domaines de fréquence allant des X durs aux IR lointains, accordables en fréquence sur de larges plages, avec ou sans résolution temporelle ;

- la poursuite du développement des sources laser continues ou impulsives avec des domaines d'accordabilité accrus et des durées d'impulsion de plus en plus réduites, développements opérés dans des centres communs ou dans des équipes plus réduites ;

- le développement de méthodes d'imagerie basées sur les spectroscopies, X, IR et Raman ;

- le développement de dispositifs miniaturisés et portables.

Pour la RMN, trois types d'avancées principales :

- le développement de spectromètres à hauts champs allant jusqu'au GHz ;

- le développement de nouvelles méthodes multidimensionnelles ;

- le développement d'une certaine organisation nationale de grands centres RMN dédiés à des types d'étude particulier.

Pour la spectrométrie de masse, les avancées seront principalement :

- la poursuite du développement des méthodes d'ionisation ;

- le développement de nouveaux types de pièges.

Il faut, de plus, noter l'apparition ou le développement en cours de nouvelles méthodes couplées telles que les méthodes UV-IR ou les couplages IR multiphotonique-masse qui vont ouvrir de très larges possibilités nouvelles dans les prochaines années. On peut aussi noter les extensions de méthodes existantes telles que le dichroïsme vibrationnel ou les méthodes en champ proche.

Ces avancées vont permettre d'aller vers l'étude de systèmes de plus en plus complexes, en particulier des systèmes biomimétiques ou biologiques, des matériaux d'intérêt industriel, archéologique ou patrimonial, des interfaces, vers l'étude de systèmes en fonctionnement, systèmes électrochimiques ou systèmes catalytiques. Elles vont également permettre d'aller vers l'étude de milieux de plus en plus dilués permettant d'améliorer les capacités analytiques des méthodes optiques.

L'articulation spectroscopie-théorie

Le développement des nouvelles méthodes spectroscopiques n'est possible que grâce au développement des traitements informatiques, méthodes par transformées de Fourier, méthodes multidimensionnelles, etc. Au-delà de ce simple développement technique, une caractéristique est de faire appel de plus en

plus fréquemment à un couplage avec des méthodes théoriques, purement quantiques, semi-classiques ou classiques. Ce couplage est particulièrement positif dans le cas des spectroscopies vibrationnelles pour lesquelles la totalité des informations contenues dans les spectres ne peut être extraite ou interprétée directement et où les méthodes de la chimie quantique apportent une aide considérable dans l'extension vers des systèmes de plus en plus complexes.

Ce couplage pose un problème organisationnel important. De nombreuses équipes expérimentales ont actuellement acquis des compétences théoriques ou ont développé de petits noyaux de théoriciens en leur sein. Ce couplage au plus près favorise grandement les échanges expérience-théorie mais si on veut que ces théoriciens « délocalisés » restent au meilleur niveau ou suivent l'apparition des nouvelles méthodologies théoriques il serait important de développer des réseaux centrés sur des équipes théoriques et fédérant les théoriciens des équipes expérimentales.

Problèmes actuels ou prévisibles

Deux types de problèmes vont apparaître dans un avenir proche ou ont même commencé à apparaître. Le premier est que, en dehors du développement des grands centres qui a été bien assuré, les investissements en matériel ont été faibles et nous allons avoir à faire face à des besoins lourds en jouvence de spectromètres et de dispositifs laser. Le deuxième est sûrement encore plus aigu. La communauté des spectroscopiques a vieilli, le renouvellement a été faible du côté CNRS et l'équilibre chercheur/enseignant-chercheur a été fortement déplacé, en particulier pour les rangs A.

Or il est extrêmement difficile de mener des développements instrumentaux importants si les équipes ne disposent pas d'un noyau central formé de chercheurs CNRS.

4.2 LES SCIENCES PHOTOCHIMIQUES

Le domaine de la photochimie continue de bénéficier d'un nouvel essor essentiellement lié au développement des nanosciences et de techniques d'analyse et d'imagerie plus performantes. Ces nouveaux développements ont permis de prendre le relais sur les études fondamentales de transformations photoinduites, qui se font de plus en plus rares.

Les avancées récentes

Dans la Nature, la lumière joue depuis longtemps le double rôle de source d'énergie et de vecteur d'information.

Le progrès enregistré dans la synthèse d'architectures complexes permet aujourd'hui d'envisager la conception de nouvelles structures capables d'afficher des fonctionnalités voulues en terme de traitement de l'information et de mouvement moléculaire. Les premiers systèmes, faisant appel à des réactions thermiques ou électrochimiques, sont remplacés par l'utilisation de transformations photochimiques pour induire ou déclencher un mouvement au sein d'un ensemble organisé d'atomes ou de molécules. Celles-ci présentent l'avantage d'être facilement intégrées dans l'élaboration d'expériences associant la manipulation de propriétés chimiques et/ou physiques avec la détection à l'aide d'imagerie à l'échelle moléculaire.

La conversion de l'énergie solaire en carburant ou autre forme d'énergie facilement exploitable reste un défi majeur pour notre avenir. Les solutions envisagées sont fortement inspirées des systèmes naturels de photosynthèse et présentent une complexité encore mal maîtrisée. Une meilleure compréhension de ces systèmes naturels, aujourd'hui bien caractérisés grâce à des études cristallographiques, s'avère donc nécessaire. Un verrou scientifique important réside dans la mise en œuvre de sites photocatalytiques opérant de façon multiélec-

tronique. L'élaboration d'une stratégie rationnelle pour la conception de nouveaux colorants pour les cellules solaires hybrides ou photoélectrochimiques est une autre voie de recherche prioritaire dans laquelle l'apport des photochimistes est essentiel.

Le développement de nouvelles sondes moléculaires continue sa transformation en un axe de recherche transdisciplinaire en raison de l'intérêt finalisé des objectifs. Ainsi, les sondes pour la médecine, l'environnement et la sécurité continueront à s'épanouir et il est envisageable qu'elles associeront détection et prétraitement du signal : fonctions logiques, amplification. Ces sondes formeront le noyau dur des avancées technologiques futures dans le domaine de l'information en permettant un suivi en temps réel d'une multitude de paramètres essentiels. Elles s'intégreront dans notre environnement, permettant le développement des télé-médecines et augmenteront la sécurité et la prévention face aux risques (détection de niveaux de pollution, d'allergènes, d'explosifs, etc.).

Dans le domaine de l'électronique moléculaire, la photochimie continuera d'apporter des solutions nouvelles pour la génération de lumière blanche dans les dispositifs organiques ou hybrides. Actuellement, ces matériaux s'articulent autour de nouveaux chromophores ou la modulation de l'émission d'un ensemble de chromophores par modulation de processus de transfert d'énergie.

Une compréhension nouvelle des événements photoinduits est à portée de main grâce au développement des techniques d'imagerie adaptées à l'étude de molécules uniques. Comparées aux études d'ensembles, ces données trouvent une meilleure adéquation avec la théorie et devraient permettre des avancées considérables dans l'élucidation des étapes élémentaires. Cependant, comparées aux processus photophysiques, les réactions photochimiques pouvant être ainsi étudiées sont encore peu nombreuses. Des progrès technologiques, notamment dans l'absorption de molécules uniques, ouvriront des perspectives nouvelles.

L'application de la photochimie aux réactions atmosphériques continuera – voir s'am-

plifiera – en raison de l'importance du devenir des polluants volatils et de leur impact sur l'atmosphère.

Problèmes actuels ou prévisibles

Les difficultés actuelles sont principalement liées à un manque de visibilité de l'importance de la photochimie pour le développement futur dans des domaines aussi éloignés que l'énergie, la médecine, et l'environnement. Il en résulte un relatif isolement de la communauté qui voit sa participation à des projets diminuer. À terme, ceci engendrera une réorientation des objectifs scientifiques vers des problématiques dans lesquelles la photochimie est présentée en tant qu'outil, phénomène déjà en cours dans d'autres pays. Le CNRS seul ne pourra pas inverser la tendance sans le soutien des organismes universitaires.

4.3 LE CAS PARTICULIER DE LA SPECTROSCOPIE RMN

Forces et faiblesses de la recherche française en RMN :

- forte visibilité internationale des groupes de méthodologie travaillant sur la RMN solide appliquée aux matériaux (Lille, Orléans, Versailles, Caen). Groupes plus orientés applications à Mulhouse, Auxerre, Toulouse ;

- forte visibilité internationale des groupes travaillant sur la méthodologie RMN solide appliquée aux petites molécules (essentiellement ENS Lyon) ;

- forte visibilité de certains groupes travaillant en RMN biostructurale appliquée aux protéines en solution (Grenoble, Gif/Yvette, Montpellier, Saclay, Marseille, Strasbourg). Même si tous ces groupes ne développent pas de méthodologie RMN, leur travail sur la préparation de molécules biologiques est essentiel pour aboutir à des résultats parfois très importants en biologie et en médecine ;

– forte visibilité des groupes travaillant sur les peptides et les protéines membranaires (Toulouse, Strasbourg, Bordeaux, IBPC Paris);

– développement de techniques pour produire des protéines à l'état semi-cristallin en vue d'études par RMN solide (IBCP Lyon);

– émergence de groupes travaillant sur des problèmes appliqués à la biologie (Lille);

– quelques groupes travaillent sur des problèmes fondamentaux de RMN (augmentation de la sensibilité) et explorent des voies nouvelles (Saclay);

– seuls quelques groupes travaillent sur les problèmes de métabolomique (étude de fluides biologiques ou de biopsies) (Strasbourg, Nantes, Clermont-Ferrand, Marseille);

– absence quasi-totale de groupes travaillant sur des problèmes de pharmacologie

(excepté Paris/Université René Descartes et Toulouse). Très peu de contacts entre les équipes universitaires et les industriels de la pharmacie;

– de façon générale, peu de contacts entre les équipes universitaires et les équipes de recherche du privé;

– de plus en plus, la tendance est de créer un grand centre RMN fédérateur dans chaque ville d'importance.

Ces centres permettent un regroupement des compétences et contribuent à une ouverture sur de nouveaux sujets.

Nota bene :

La liste ci-dessus est non-exhaustive puisqu'il est difficile de répertorier tous les laboratoires utilisant et développant la RMN.