

# PHYSICOCHIMIE : MOLECULES, MILIEU

## *Président*

Philippe Hapiot

## *Membres de la section*

Mustapha Abdelmoula

Xavier Assfeld

Jean Aupiais

Marc Baaden

Jean-François Bergamini

Philippe Bertani

Daniel Borgis

Catherine Combellas

Marine Cotte

Odile Eisenstein

François Guillaume

Bernard Legube

Elisabeth Lojou

Dimitra Markovitsi

Arnaud Marquette

François Maurel

Keitaro Nakatani

Jean-Pierre Pereira Ramos

Alain Walcarius

Henri Wortham

Comme indiqué dans son intitulé, le domaine d'expertise de la section 13 est celui de la physico-chimie, discipline frontière par excellence. Il ressort que les thématiques abordées dans ce rapport de conjoncture couvrent de larges domaines disciplinaires. Nous nous promènerons donc de la chimie théorique, aux spectroscopies, à l'électrochimie et la photochimie, jusqu'aux sciences analytiques et leurs applications vers l'environnement ou le patrimoine. On retrouve au centre de ces activités, la modélisation (un des piliers de la section 13) et le besoin constant de développer de nouvelles méthodologies en rapport avec les avancées récentes. Cette diversité thématique explique la longueur un peu hors norme de ce document.

## 1- CHIMIE THEORIQUE

### 1.1 DE LA MODELISATION A LA SIMULATION. UNE DISCIPLINE EN EVOLUTION PERMANENTE

La chimie théorique est une discipline de la chimie qui permet de comprendre, d'interpréter et de prédire et les propriétés spatiales et temporelles de la matière. Elle donne une description atomistique des phénomènes grâce à des modèles mathématiques généralement implantés dans des programmes informatiques. Son but est de développer de nouvelles méthodes d'exploration afin de proposer de nouveaux modes d'analyse et d'interprétation des observations expérimentales. Elle a connu un essor exceptionnel lors des vingt dernières années. Son degré d'évolution est tel qu'aujourd'hui elle est considérée comme un outil d'analyse incontournable au même titre que d'autres méthodes physico-chimiques telles que les méthodes spectroscopiques ou chromatographiques, de telle sorte qu'études théoriques et expérimentales sont désormais très souvent associées. Cette évolution rapide s'appuie sur des développements de formalismes, d'algorithmes et de méthodes, ainsi que sur l'augmentation importante de la puissance des ordinateurs qui rendent les calculs réalisables à la fois en un temps acceptable et sur des systèmes de tailles et de natures comparables aux systèmes expérimentaux. La chimie théorique peut même parfois remplacer des expériences particulièrement coûteuses, difficiles ou impossibles à mettre en œuvre. Elle permet aussi de définir les expériences à réaliser pour confirmer ses prédictions, même s'il faut reconnaître que ceci est encore limité en raison de la difficulté d'inclure toute la chimie et la physique des systèmes dans la modélisation. Ceci constitue certainement le défi des prochaines décennies pour cette discipline encore jeune. Si durant le siècle précédent on peut affirmer que la

modélisation, s'entend une simplification du problème, était au cœur de son développement, on doit comprendre qu'elle évolue vers la simulation, c'est-à-dire la représentation la plus fidèle possible de la complexité des systèmes. Les productions de la chimie théorique incluent les logiciels (ou les fragments ou compléments de logiciels) qu'elle génère, les méthodes de rationalisation qu'elle propose et la confirmation de ses prédictions.

La chimie théorique, avec son large éventail de méthodologies, est transdisciplinaire par essence, nouant des liens forts avec la physique, et les sciences de la vie, et contribue à la création de concepts. La découverte des règles de symétrie par R. B. Woodward et R. Hoffmann ou la DFT conceptuelle et autres outils d'analyse à partir de la connaissance de la fonction d'onde ou de la densité en sont des exemples qui ont révolutionné le mode de pensées en chimie. Ainsi, de manière remarquable, l'apport de la chimie théorique peut être fondamental indépendamment du niveau de sophistication des méthodes utilisées.

## 1.2. LES ECHELLES DE MODELISATION ET LEURS VERROUS

La chimie théorique doit s'attacher à décrire, interpréter ou prédire les propriétés de la matière et les transformations chimiques à toutes les échelles spatiales ainsi que temporelles. Ceci englobe des réactions élémentaires impliquant quelques atomes dans le vide interstellaire mais aussi la structure, la dynamique et la réactivité des systèmes moléculaires complexes (réactivité et ingénierie moléculaire en solution, catalyse aux interfaces et en milieu biologique, matériaux et nanomatériaux moléculaires, ingénierie des protéines, assemblages biomoléculaires, etc. ), jusqu'à l'élucidation de processus réactifs macroscopiques se déroulant dans une puce microfluidique ou dans un réacteur chimique. A chaque niveau de description spatial et temporel correspond un niveau approprié de description théorique: chimie quantique et dynamique moléculaire *ab initio*, mécanique moléculaire avec une description atomistique ou à gros grains, modèles stochastiques ou sur réseau, équations de réaction-diffusion ou hydrodynamiques.

Le domaine de la chimie quantique a atteint une très grande maturité et permet de plus d'inclure les effets de température et donc d'accéder à l'énergie libre à travers ses diverses variantes dynamiques. Le problème du traitement correct de la corrélation électronique reste cependant très ouvert pour un certain nombre de situations physiques importantes (couches ouvertes, états électroniques excités, dégénérescences, magnétisme étendu,...) afin d'établir des propriétés et des grandeurs spectroscopiques précises. La théorie DFT a ouvert la voie à la description *ab initio* de la structure électronique de systèmes étendus (plusieurs centaines d'atomes) se rapprochant de la réalité expérimentale, que ce soit en chimie supramoléculaire, en chimie des solutions ou en catalyse. Elle suscite actuellement de nombreuses recherches méthodologiques pour lever certaines de ses limitations intrinsèques tout en préservant ses avantages remarquables en temps de calcul. L'évaluation des interactions faibles reste aussi un verrou important, car

elle nécessite des méthodes très sophistiquées, la plupart du temps incompatibles avec des systèmes de grande taille, pour lesquels ces interactions sont fondamentales. Des efforts importants sont déployés pour développer des méthodes adaptées. Au niveau de description classique, c'est à dire en négligeant le mouvement des électrons, la mécanique moléculaire, développée depuis les années 70 et basée sur des potentiels interatomiques (champs de forces) empiriques ou semi-empiriques, permet aujourd'hui de simuler le comportement de systèmes comprenant jusqu'à quelques centaines de milliers d'atomes pendant plusieurs microsecondes. Elle est utilisée couramment dans les domaines de la physico-chimie des solutions complexes, la biologie structurale ou les matériaux et peut être considérée comme un outil de laboratoire. Cependant, les champs de forces sous-jacents doivent encore être affinés et rationalisés (la plupart du temps par des calculs quantiques), en particulier en tenant compte d'interactions plus fines comme la polarisation électronique. Des développements restent nécessaires dans ce domaine pour rendre ces méthodes encore plus précises, notamment sur les systèmes inorganiques. En dépit des limitations, la chimie quantique et la modélisation moléculaire ont conduit à des développements d'outils informatiques qui permettent d'aborder les propriétés des systèmes moléculaires à différentes échelles et sont aisément utilisables dans les laboratoires expérimentaux, au même titre que d'autres instruments ou techniques expérimentales.

Reste la difficulté de l'échantillonnage de la complexité structurale dans les systèmes de taille importante (les systèmes biologiques, les systèmes amorphes, les solides et surfaces présentant des défauts, les agrégats et les nanomatériaux, les nouveaux matériaux et les environnements au sens large) afin d'obtenir des grandeurs thermodynamiques et cinétiques pertinentes. De nombreuses méthodes systématiques d'exploration de l'espace et de recherche des chemins de réaction ont vu le jour ces dernières années mais leur application à des systèmes étendus comportant un grand nombre de minima d'énergie libre locaux reste un défi. De plus, bien que l'on puisse réaliser la simulation au-delà de quelques nanosecondes d'un système de plus d'un million d'atomes, le traitement des assemblages micrométriques et de la complexité du vivant ou des nanomatériaux composites nécessite de passer de l'échelle atomique à des descriptions dites à gros-grains, où chaque grain représente un groupe d'atomes de taille variable — qui peut aller pour une protéine par exemple d'une portion de résidu à une molécule entière. La modélisation gros-grain est aujourd'hui un domaine en pleine expansion. Un des verrous à lever est la définition de champs de forces effectifs entre grains, réalistes, précis et transférables.

Sur la route vers le macroscopique, il faut noter aussi le développement actuel des simulations mésoscopiques stochastiques (Equation ou Réseaux de Boltzmann, Monte-Carlo cinétique, dynamique brownienne, etc.) permettant de tenir compte de l'effet statistique des fluctuations. Enfin, même dans le domaine macroscopique, dont les équations cinétiques, mécaniques ou hydrodynamiques sont bien établies, se posent aujourd'hui de nouveaux défis comme la description des dispositifs micro/nanofluidiques

ou celui du transport ionique dans des milieux complexes comme les argiles, systèmes pour lesquels la structuration microscopique ou mésoscopique sous-jacente est importante.

Pour tenir compte de la complexité croissante des systèmes étudiés, la démarche actuelle est de se placer dans une approche résolument multi-échelle/multi-méthode, que ce soit de façon hybride (couplage entre méthodes) ou hiérarchique (passage d'informations d'un niveau à l'autre). La mise au point et l'application des méthodologies multi-échelles est actuellement un domaine d'activité intense.

Pour résumer, des verrous méthodologiques pour pouvoir étudier, modéliser et même simuler des systèmes chimiques sont : i) la corrélation électronique résultant du problème à N-corps pour la structure électronique de certains systèmes. ii) l'échantillonnage de la complexité structurale et dynamique dans les systèmes de taille importante afin d'obtenir des grandeurs thermodynamiques, structurales, spectroscopiques et cinétiques pertinentes. iii) la combinaison de différents niveaux de description de la matière (approches hybrides, multi-échelle) afin d'atteindre une représentation fidèle de la complexité physico-chimique. iv) des avancées méthodologiques dans le domaine de la dynamique permettant de traiter des systèmes de grande taille en conservant une description quantique pour certains noyaux.

### 1.3. QUELQUES DEFIS APPLICATIFS DE LA CHIMIE THEORIQUE

La chimie théorique prend toute sa part dans le développement des thématiques de recherche liées à de forts enjeux sociétaux. On peut en particulier citer :

i) Contribution à la production et au stockage de l'énergie. Comprendre la production et le stockage de l'énergie est un défi particulièrement important pour la chimie théorique. Ces études associent de nombreuses difficultés méthodologiques notables : traitement des états excités, des états redox, de transferts d'électrons, des matériaux soumis à des champs, à des transformations chimiques en profondeur ou en surfaces, traitements des interfaces, réactions hors équilibres.

ii) Contribution à l'analyse et à la chimie propre. La chimie théorique se doit de fournir des outils pour analyser les données spectroscopiques à haute résolution et ainsi accompagner et interpréter les expériences dans ce domaine. Les applications concernent autant le la planète Terre, en particulier les problèmes de stockage et de retraitement de déchets nucléaires, que la chimie des atmosphères et la chimie interstellaire. Les avancées dans ce domaine sont aussi liées au progrès dans l'évaluation des interactions faibles.

Augmenter l'efficacité et la sélectivité des réactions contribue de façon active à rendre la chimie plus propre. La chimie théorique apporte sa contribution par l'intermédiaire de la détermination des chemins de réaction. Les difficultés dans ce domaine concernent la complexité du milieu expérimental et des réactifs et le besoin d'étudier un très

large ensemble de possibilités. Dans le cas des réactions sur supports se posent les difficultés de représentation des surfaces et surtout de leur irrégularité.

iii) Contribution aux sciences de vie et à la santé. La chimie théorique est traditionnellement très présente dans ce domaine, soit à travers l'axe de conception rationnelle de molécules actives d'intérêt pharmacochimique, soit à travers la résolution de structures via des méthodes de la biologie structurale comme la cristallographie ou la RMN. Il est maintenant avéré que les phénomènes biologiques nécessitent une description de l'évolution dynamique des macromolécules dans leurs environnements complexes. Les systèmes biologiques traités dans ce contexte vont d'une relative petite taille englobant quelques acides aminés jusqu'à des systèmes de très grande taille, tels que les assemblages et machines moléculaires englobant plusieurs millions d'atomes.

## 1.4. LES ATOUTS ET LE POTENTIEL DE LA CHIMIE THEORIQUE FRANÇAISE

La communauté des chimistes théoriciens français est actuellement bien structurée notamment grâce à l'existence de plusieurs GDR et du réseau français de chimie théorique (RFCT) qui se déploie sur tout le territoire avec des pôles régionaux. Cette communauté anime une activité scientifique au niveau régional et national. Parallèlement à cet effort de coordination et structuration, une politique nationale active a permis de retrouver récemment une puissance de calcul compétitive grâce à des investissements dans les centres nationaux (IDRIS, CINES, etc.) et au développement de méso-centres Universitaires et régionaux. La création, en 2007, de la société civile GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif) permet d'espérer que cet effort — vital pour la chimie théorique et dans le contexte international très compétitif — sera maintenu dans les années à venir. Il faut également souligner qu'il est important de disposer de moyens informatiques très variés (centres nationaux, régionaux, universitaires, ainsi que moyens locaux dans les instituts et/ou laboratoires) pour optimiser la mise en œuvre de projets de nature très diverse.

La communauté française jouit également d'une bonne visibilité internationale qui se traduit par une forte attractivité de la France pour les théoriciens du monde entier. Ainsi, on constate un recrutement régulier de chercheurs et enseignants chercheurs étrangers de très haut niveau. En contrepartie, la présence de chercheurs français dans des laboratoires phares de la discipline à travers le monde témoigne également de la qualité de la formation française et de l'excellente réputation de nos laboratoires. Actuellement, même si la France n'est pas elle-même porteuse de grands logiciels, la communauté française, par ses développements méthodologiques et leur traduction sous forme informatique, contribue significativement à l'évolution du nombre de ceux-ci.

## 1.5. LES RISQUES POUR LA COMMUNAUTE DE CHIMIE THEORIQUE FRANÇAISE

Bien que le recrutement de haut niveau soit toujours assuré, il n'en demeure pas moins que l'enseignement de la chimie théorique souffre de la désaffection croissante des étudiants pour les disciplines scientifiques et en particulier à forte coloration théorique. Au-delà de ce mouvement de fond, l'enseignement est très morcelé sur le territoire et bien souvent, la chimie théorique vit à l'ombre de l'enseignement des sciences expérimentales. En d'autres termes, cette discipline de la chimie ne peut pas avoir les effectifs nécessaires pour justifier la création de formations master de chimie théorique dans de nombreuses Universités. Une réflexion collective doit donc être menée pour mettre en place une structure de formation nationale et/ou régionale.

Le manque de reconnaissance de la chimie théorique se traduit encore bien souvent par la dispersion des forces, le chimiste théoricien étant vu seulement comme un élément de la compréhension de l'expérience et moins comme un artisan d'avancées méthodologiques. Il paraît donc essentiel de veiller à ce que les chimistes théoriciens soient rassemblés en pôles de recherche, ou en réseaux structurés pour promouvoir les avancées méthodologiques et réaliser des applications avec les outils les plus performants.

## 1.6 CONCLUSION

Ces dernières années ont vu des avancées considérables alliant des progrès méthodologiques avec une meilleure exploitation de calculateurs d'une puissance toujours croissante. La chimie théorique est une thématique phare dont la jeunesse « centenaire » lui laisse augurer un très bel avenir pour encore mieux contribuer à la compréhension de la complexité de la matière et répondre ainsi à tous les enjeux fondamentaux et sociétaux de la chimie moderne.

## 2 - CHIMIE ANALYTIQUE, CHIMIE POUR L'ENVIRONNEMENT, RADIOCHIMIE

### 2.1. CHIMIE ANALYTIQUE

La chimie analytique est la branche de la chimie qui développe et applique des méthodes, des outils et des concepts pour caractériser et quantifier la nature de la matière et son évolution dans le temps et dans l'espace. Elle connaît de nombreuses applications dans des domaines sociaux économiques très divers tels que l'industrie agro-alimentaire, la gestion de l'environnement, la conservation et la restauration du patrimoine, le bio-médical, les fraudes et le dopage, l'industrie pharmaceutique et cosmétique etc... Parmi ces différents secteurs d'activités, ceux de l'environnement et surtout de la biologie et du diagnostic médical font l'objet d'une demande en forte croissance.

Malgré les aspects extrêmement variés des demandes d'analyses, les verrous technologiques à surmonter ont de nombreux points communs. Parmi eux on soulignera :

- la rapidité de la mesure pouvant aller jusqu'à une mesure en continue,
- la quantité limitée de certains échantillons (goutte de sang, fragment d'œuvre d'art...)
- l'analyse sur site pour le bio-médical, l'environnement, les monuments historiques et l'industrie.
- l'automatisation des procédures du prélèvement de l'échantillon, jusqu'à son analyse,
- l'abaissement des limites de détection pour l'analyse de traces et d'ultra-traces
- la spéciation dans des matrices très complexes,
- le développement de stratégies d'étude de source pour l'identification des origines d'un produit ou d'un contaminant (traçabilité des produits, détermination des sources majeures de contaminants...).

Pour répondre à ces exigences, la chimie analytique utilise tous les outils susceptibles d'apporter des informations non-équivoques pouvant se traduire par une grandeur mesurable. Ainsi, elle s'appuie sur les concepts de la chimie, de la physico-chimie, de la physique et de plus en plus souvent sur ceux de la biologie et de la biochimie.

*Amélioration de la sélectivité et de la sensibilité des méthodes séparatives et analytiques.* Dans les années à venir, la chimie analytique devra faire face à une demande croissante d'information. Pour y répondre, il faudra être capable de développer des systèmes analytiques permettant l'analyse simultanée d'un nombre croissant d'espèces mais aussi d'augmenter la résolution temporelle des analyses en réduisant leurs durées. L'amélioration de la sélectivité ne pourra pas être atteinte en focalisant les efforts que sur une seule étape de la chaîne analytique. La stratégie à adopter est de conjuguer les efforts sur chacune des étapes depuis le prélèvement de l'échantillon jusqu'à l'analyse proprement dite.

*Spécificité des procédures de prélèvement et de traitement des échantillons :* L'analyse des échantillons peut être grandement simplifiée en améliorant la spécificité des étapes de prélèvement et de traitement des échantillons. Ceci peut être obtenu par le développement de nouveaux matériaux mettant en œuvre des interactions très sélectives basées sur la complexation avec des ligands spécifiques (calixarènes, dextrans, aptamères...), la reconnaissance moléculaire (anticorps, polymères à empreinte moléculaire) ou biomoléculaire (enzymes, récepteurs, brins de DNA, protéines...). L'extraction des solutés très polaires et solubles en milieux aqueux reste un challenge scientifique.

*Résolution des systèmes séparatifs :* Les mélanges très complexes ne peuvent être résolus que par l'association de différents modes séparatifs. L'introduction de la chromatographie bidimensionnelle avec analyse sur la deuxième dimension de tout l'échantillon injecté a permis des avancées spectaculaires. L'effort doit être poursuivi dans le domaine des séparations par chromatographie en phase liquide et/ou électrophorèse capillaire avec en perspective l'analyse protéomique, qui, à ce jour, ne donne accès qu'aux protéines majoritaires.

Spécificité des détecteurs : Si d'importants progrès ont été réalisés ces dernières années sur la sélectivité des systèmes chromatographiques, les avancées technologiques notamment en spectrométrie de masse et sur les interfaces, permettent l'analyse qualitative et quantitative d'analytes à peine résolus ce qui change le concept traditionnel de la mise en œuvre des séparations et atténue la nécessité de résolution absolue des systèmes chromatographiques.

*Bio analyses* : Des gains en spécificités de séparation, de prétraitement de l'échantillon ou de détection pourront être obtenus en faisant appel à des outils biologiques qu'il s'agisse de biocapteurs/biosorbants à base d'enzymes, d'anticorps, de cellule...). Ces technologies présentent l'avantage de permettre des analyses in-situ, continues, rapides et peu coûteuses, pouvant parfois être très spécifique et donner des indications de toxicité. Elles constituent sans aucun doute un mode d'analyse de choix pour les années futures.

*Miniaturisation et microsystèmes intégrés.* La miniaturisation est une étape obligée pour répondre aux exigences économiques et environnementales de réduction de l'usage des solvants organiques et aux besoins d'analyses rapides, fiables et sensibles sur des volumes d'échantillon parfois infimes. Les principales demandes dans ce domaine émanent des milieux médicaux et environnementaux par exemple pour des diagnostics médicaux et des contrôles rapides de la contamination environnementale. Pour être efficace, les microsystèmes doivent intégrer l'ensemble de la chaîne analytique avec le couplage en ligne de toutes les étapes. Ces microsystèmes permettent l'utilisation de réactifs chimiques et/ou biochimiques hautement spécialisés. Cette miniaturisation impose de repenser totalement les différentes étapes de l'analyse. Les microsystèmes font appel à des technologies telles que les microcanaux et la microfluidique (flux électroosmotique et micropompes) qui 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 doivent être conduits pour la détection en optimisant les couplages avec la spectrométrie de masse mais aussi en développant de nouveaux capteurs. La technologie utilisée par ces derniers se limite trop souvent à la fluorescence et le développement de microélectrodes faisant appel à l'électrochimie et/ou la biologie sont des voies prometteuses.

*Mesure in situ et in vivo.* La sécurité alimentaire, la surveillance de la qualité de l'environnement (air, eau, sol), le contrôle des effluents gazeux et liquides, etc., requièrent un nombre sans cesse croissant d'analyses avec des temps de réponse de plus en plus courts qui ne sont compatibles qu'avec des analyses sur site. L'objectif de ces analyses étant généralement en relation avec la recherche d'espèces potentiellement toxiques, on assiste depuis quelques années à l'émergence de nouvelles méthodes d'analyse qui associent les principes de la chimie, la biochimie et l'immunologie. Contrairement aux tests de toxicité qui évaluent des niveaux de toxicité, les méthodes

bioanalytiques donnent une mesure de concentration pour une substance (ou un groupe de substances) en utilisant l'outil biologique. Elles comportent une procédure d'étalonnage et doivent subir les mêmes tests de validation que n'importe quelle méthode analytique. Les bioanalyses les plus communément utilisées sont les immunoessais basés sur la reconnaissance de structure et les tests d'inhibition enzymatique basés sur la reconnaissance d'un mode d'action.

Les biocapteurs partent de ces mêmes principes dans leur conception et sont des méthodes de mesure de choix pour le futur car peu coûteuses, utilisables in-situ et permettant des mesures rapides et en continue. Les travaux actuels concernent essentiellement l'immobilisation des éléments biologiques et permettent une miniaturisation des dispositifs. Les bénéfices apportés par ces travaux sont spectaculaires puisque la réduction des distances à parcourir par les molécules dans les microsystèmes a permis une forte réduction des temps d'analyse qui sont passés de quelques heures pour des analyses sur microplaques à moins de 10 minutes. Ces travaux sont souvent conduits sans considérer leur intégration avec les phases de préparation et de séparation pourtant nécessaires à tout traitement d'échantillon ou de prélèvement brut. Les biocapteurs enzymatiques avec détection électrochimique sont les plus étudiés et un effort doit être porté aux biocapteurs immunochimiques utilisant des transducteurs optiques ou piézo-électriques.

La technologie actuelle permet le développement de biocapteurs multirésidus, par inclusion dans le capteur d'une série d'anticorps dirigés contre plusieurs composés cibles. Une autre piste de concept analogue est prise actuellement avec des matériaux à empreinte moléculaire capables de mimer des anticorps ou des récepteurs. Ces matériaux artificiels sont très prometteurs car ils peuvent être synthétisés soit par ingénierie moléculaire ciblée soit par chimie combinatoire orientée. De plus, ils permettent la mise en œuvre de fonctionnalités difficiles à obtenir avec des anticorps naturels ce qui donne accès à un ciblage des effets biologiques. Enfin, on notera que quelques biocapteurs utilisent des organismes vivants unicellulaires tels que les bactéries, les levures ou même des champignons. Le principe de la détection exploite alors les fonctions de métabolisme de ces organismes.

Les avancées en chimie analytique reposent sur une multiplication des axes de recherche impliquant par exemple la microfluidique et de plus en plus d'étapes de bioanalyse. Le chimiste analyste doit donc collaborer fortement avec des toxicologues 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 chimistes polyméristes pour la synthèse des phases spécifiques de prélèvement et de fractionnement des échantillons. Sans oublier les demandeurs, spécialistes de l'environnement, de l'agroalimentaire, etc.

*Enseignement.* En chimie analytique, de nombreux MASTERS professionnels et écoles d'ingénieurs existent avec une distribution homogène sur le territoire. Toutefois, ces formations se limitent trop souvent à décrire et à

appliquer les méthodes existantes. Elles incluent rarement la compréhension des phénomènes qui constituent souvent l'étape initiale indispensable aux développements de nouveaux concepts. Les MASTERS dédiés à la recherche en chimie analytique sont beaucoup moins nombreux d'autant que certains d'entre eux, dédiés aux développements instrumentaux, relèvent de la physique en abordant des thèmes tels que la microfluidique et le traitement du signal.

## 2.2. CHIMIE ET/POUR L'ENVIRONNEMENT

L'activité humaine conduit à une contamination croissante de l'environnement naturel et anthropisé. Ainsi, l'eau douce et les environnements côtiers sont menacés à divers titres et toutes les études sur le développement durable prévoient des pénuries importantes d'eau de qualité au cours des prochaines décennies.

De la même façon la pollution de l'air intérieur et extérieur peut avoir des conséquences environnementales graves comme par exemple le changement climatique et le trou dans la couche d'ozone mais aussi des conséquences sanitaires importantes. A titre d'exemple, une analyse épidémiologique récente de l'OMS a estimé que l'exposition aux particules atmosphérique réduisait l'espérance de vie statistique moyenne d'environ neuf mois dans les pays de l'UE-25, équivalant approximativement à 3,6 millions d'années de vie perdues ou à 348 000 décès prématurés chaque année (Rapport CAFE, 2005).

La chimie doit prendre en compte l'attente citoyenne en matière de protection de l'air et de l'eau. Elle doit rapidement apporter une contribution de plus en plus significative au retour vers une bonne qualité de l'environnement atmosphérique et aquatique. Associée à d'autres champs disciplinaires (sciences de la terre, sciences de la vie, sciences pour l'ingénieur, météorologie), la recherche en chimie doit devenir une des disciplines leaders pour la protection de l'environnement de l'homme. Ceci est envisageable, non seulement, au niveau du concept de chimie verte, mais aussi au niveau de sa participation aux technologies plus performantes de traitement et d'épuration des effluents liquides et gazeux et à l'amélioration des connaissances sur la chimie des milieux aquatiques et atmosphériques, en termes de suivi et de compréhension des phénomènes.

*Chimie analytique.* Une métrologie qui s'appuie sur une chimie analytique fiable, précise et sensible, est un outil indispensable à une bonne gestion de l'environnement. Elle est particulièrement nécessaire pour :

- l'appréciation de la qualité des atmosphères intérieures (domestique et industrielle) et extérieures et des eaux naturelles douces et marines ;

- l'identification et la quantification d'espèces organiques et inorganiques toxiques présentes dans l'air et l'eau

- au suivi de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine

- au contrôle de la qualité des effluents gazeux et liquides;

- au diagnostic de fonctionnement des procédés (traditionnels et en développement) de traitement des eaux et des gaz mais aussi d'épuration des effluents gazeux et aqueux.

*Traitement et dépollution.* La gestion de la qualité de l'eau et de l'air passe inévitablement par la maîtrise des procédés de traitement des effluents gazeux et liquide. Ces traitements peuvent être physiques (filtrations des particules en suspension), biologiques (essentiellement pour le traitement des eaux) ou chimiques (photochimie, catalyse ou photocatalyse). Compte tenu de la diversité des pollutions observées et des d'effluent à traiter, des travaux doivent être poursuivis pour ces trois modes de traitement. Ces travaux doivent s'accompagner d'études mécanistique permettant la caractérisation de la nature et de la toxicité des produits de dégradation certains d'entre eux pouvant parfois être plus toxiques que les produits parents.

*Connaissance du milieu et compréhension des phénomènes.* Une gestion adaptée de l'environnement requière une connaissance approfondie de ce dernier et des phénomènes qui le régissent. Il est notamment nécessaire de connaître les constantes de vitesse de dégradation (ou de formation) des contaminants et les temps de vie qui en résultent.

Pour être efficace, la réduction des émissions doit être ciblée sur les activités les plus productrices de contaminants. Des méthodologies d'identification quantitative de l'influence des différentes sources doivent donc être développées et validées pour chaque grande catégorie de contaminant comme par exemple les aérosols ou les composés organiques volatils dans l'atmosphère. Les traceurs étant rarement mono-sources, les méthodologies les plus efficaces mettent en œuvre des batteries de traceurs analysés à l'émission et dans le milieu atmosphérique ou aquatique. Les résultats sont ensuite traités à l'aide d'outils statistiques appropriés.

*Enseignement.* Les formations dédiées à l'environnement sont nombreuses tant en Ecole d'ingénieur qu'en MASTER professionnels et recherche. La majorité d'entre elles est consacrée à l'eau. L'étude de l'environnement relevant de diverses disciplines (chimie, biologie, géologie...), ces formations sont pluridisciplinaires et la chimie, sans être marginale, est une discipline parmi d'autres. Il manque de formations de chimie dédiées à l'environnement. La mise en place de telles filières serait pourtant un moyen efficace d'améliorer la position de la chimie dans les études environnementales.

## 2.3. RADIOCHIMIE

Les domaines couverts par la radiochimie vont de l'étude des propriétés physicochimiques des radionucléides (RN) en solution, aux interfaces et dans les solides, aux effets des rayonnements induits par les RN et jusqu'à l'étude des propriétés de la matière elle-même dans les domaines de la cosmologie et de la physique

nucléaire (stabilité nucléaire, synthèse d'éléments très lourds, etc.). Les domaines couverts par cette discipline dépassent largement son champ habituel d'investigation (amont et aval du cycle du combustible), en particulier : la protection de l'homme et de l'environnement ; l'utilisation des radionucléides en médecine ; l'utilisation des traceurs radioactifs naturels pour l'étude des transports de matière et de sa dynamique (océanologie, [paléo]-climatologie, atmosphère, hydrogéochimie des sols), et pour dater des échantillons historiques ou naturels (archéologie, géologie).

La relance des programmes pour l'énergie nucléaire dans le monde en accord avec une gestion durable des ressources devient un des enjeux majeurs de la société. Ceci se traduit par un effort important à faire dans nombre de domaines couverts par la radiochimie, et certainement pas seulement les cycles amont et aval du combustible. En particulier, la problématique de sûreté des générateurs de quatrième génération et leur impact environnemental et sanitaire sont d'ores et déjà inclus dans les programmes de recherche. Ces programmes englobent la mise au point de nouveaux combustibles, la séparation pour le retraitement en utilisant des solvants respectueux de l'environnement, la compréhension des mécanismes de migration/rétention dans les stockages géologiques profonds et en surface en considérant tous les aspects du problème (chimie de sorption, dissolution réductrice et oxydante, effet des bio-organismes et du vivant d'une manière générale).

*Les acteurs.* Pour le CNRS, les laboratoires concernés sont principalement présents dans l'Institut Nationale de Physique Nucléaire et de Physique des Particules (IN2P3) : Il s'agit de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO), de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) et le Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies Associées de Nantes (SUBATECH). D'autres laboratoires CNRS ont une activité importante de radiochimie : le laboratoire de Chimie Nucléaire Analytique et Bioenvironnementale (CNAB), l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien de Strasbourg (IPHC) et depuis 2007 le nouvel Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Environ 150 personnes travaillent en radiochimie également réparties en chercheurs/enseignants, IT et non permanents (thésards, post-docs).

Pour les universités (Paris, Nice, Montpellier, Nantes) la radiochimie représente moins d'une trentaine de chercheurs. Pour le CEA, la radiochimie est une discipline incontournable et représente plusieurs centaines d'agents. Les laboratoires CNRS possèdent des champs de recherches assez distincts les uns des autres mais qui couvrent, à l'instar du CEA, tous les domaines de la radiochimie nécessaires à :

- l'amont et l'aval du cycle (IPNO et l'IPNL) ;
- la gestion des déchets et leur altération (SUBATECH) ;
- l'étude des effets des bioorganismes sur la rétention/migration des RN (CNAB) ;
- la datation et l'utilisation des traceurs géochimiques (CNAB) ;
- l'étude des nouvelles classes de solvant pour la gestion des combustibles irradiés (IPHC) ;
- l'élaboration des nouvelles technologies associées à l'amont et l'aval du cycle pour un développement durable

dans le domaine de l'énergie nucléaire (ICSM).

Avancées et perspectives. La dissémination des radiochimistes dans les deux grands organismes que sont le CNRS et le CEA ainsi que dans les universités crée des liens forts entre les chercheurs des divers organismes qu'on retrouve dans les sources de financement des GNR du Programme sur l'Aval du Cycle et la production d'Energie Nucléaire (PACEN). La gestion des déchets nucléaires, incluant leur devenir et leur impact environnemental et sanitaire, est couverte :

- par le GNR GEDEON (Gestion des DEchets et Production d'Energie par des Options Nouvelles) ;
- par le GNR MATINEX (MATériaux Innovants en conditions Extrêmes) pour les matrices de combustible et des déchets de retraitement ;
- par le GNR PARIS (Physicochimie des Actinides et des Radionucléides aux Interfaces et en Solutions) : programmes à caractères fondamentaux visant à obtenir des données cinétiques, thermodynamiques et phénoménologiques ;
- par le GNR FORPRO (FORmations géologiques PROfondes) pour l'étude des transferts eau-gaz-solutés dans les formations géologiques profondes où sont stockés les déchets nucléaires ultimes ;
- par le GNR TRASSE (Transfert des Radionucléides dans le Sol, le Sous-sol et vers les Ecosystèmes) pour le transfert des RN dans les sols, sous-sols et d'une manière générale dans les écosystèmes pour une évaluation sanitaire et écologique de l'impact des produits issus de l'industrie nucléaire.

Ceci montre une très grande structuration de ces programmes de recherche. Des nouveaux outils dédiés aux RN sont depuis peu de temps opérationnels : il s'agit de la ligne de lumière MARS (Matière Radioactive à Soleil) sur le synchrotron SOLEIL pour la caractérisation structurale et le nouveau cyclotron dédié à la fabrication des RN et à la radiolyse alpha : ARRONAX à l'Ecole des Mines de Nantes. Il est à noter également un développement très notable de la modélisation théorique dans tous les domaines de la radiochimie, que ce soit en thermodynamique des solutions (chimie quantique et dynamique moléculaire), en modélisation des fluides dans les sols, en chimie structurale et pour prédire les comportements chimiques d'éléments très peu connus comme l'astate ou le protactinium. Il est clair que la part de la modélisation théorique sera de plus en plus importante grâce à l'existence de centres dédiés aux très grands calculs (par exemple le TGCC [Très Grand Centre de Calcul] à Bruyères-le-Châtel qui devrait voir le jour en 2010). Il reste néanmoins un grand challenge nécessaire pour résoudre tous les grands problèmes liés aux applications et conséquences environnementales de l'utilisation du plutonium et permettre d'aller jusqu'à une prédiction fiable de son comportement : sa description théorique. Il est à espérer que la conjonction des grands instruments maintenant disponibles et la capacité accrue en puissance de calcul permettra une avancée significative dans les années à venir.

*Enseignement.* Le constat donné lors du précédent rapport de conjoncture est hélas toujours d'actualité ; à savoir une désaffection importante des étudiants pour cette discipline, jugée difficile et peu attractive d'un point de vue

scientifique. La difficulté à trouver d'excellents candidats pour des thèses est toujours vraie, ce qui conduit les établissements d'enseignement à internationaliser leur formation. Ainsi, pour les deux masters de radiochimie existant en France (un à l'Université Paris XI Orsay et l'autre à l'Université Montpellier II), la formation dispensée est maintenant disponible en anglais. Cette démarche a commencé progressivement en 2009 dans les deux masters avec des supports de cours en anglais. Dès la rentrée 2010, au moins un des deux masters dispensera la totalité de ses enseignements en anglais. Il permettra d'étendre le vivier des étudiants.

### 3 - ELECTROCHIMIE

Les réactions de transfert de charge jouent un rôle majeur dans de nombreux domaines de la chimie et constituent le fondement même de processus bioénergétiques vitaux dans la Nature (respiration, photosynthèse, etc.). 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 d'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).

En dépit de ces constats, le poids de l'électrochimie dans la recherche et l'enseignement de la chimie a eu tendance à décliner au cours des dix dernières années bien qu'elle ait été associée à des domaines en forte expansion tels que les nanotechnologies et le développement de l'analyse par reconnaissance moléculaire ou biomoléculaire. On est en droit de se demander pourquoi. Ce n'est certainement pas une question de valeur tant de nombreuses équipes françaises sont des leaders incontestés au plan international (notamment en électrochimie moléculaire, bioélectrochimie, électrochimie analytique, ultramicroélectrochimie, énergie). On aurait pu avancer une explication liée à l'éclatement de la discipline au niveau des instances d'évaluation, mais ceci est largement contrebalancé par une structuration active initiée par la base au travers, notamment, du Groupe Electrochimie de la SCF, du Groupe Français de Bioélectrochimie, ou de l'action motrice des électrochimistes en termes de création de GDR. Finalement, en observant ce qui se passe actuellement à l'étranger où une réelle prise de conscience de l'importance de l'électrochimie se manifeste, tant au point de vue fondamental qu'appliqué, force est de constater que les pouvoirs décisionnels en France n'ont pas encore franchi ce palier. Notons par exemple les efforts récents en Allemagne de création de centres d'excellence et de structures fédératives dans le domaine de l'électrochimie (investissements de plusieurs dizaines de millions d'euros).

### 3.1 REACTIVITE MECANISME REACTIONNELS –ELECTROSYNTHESE

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 haut 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  $e^- - H^+$ , 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 d'étudier des propriétés redox 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 le processus de diffusion-réaction à des échelles de longueur nano-, micro- pour les systèmes confinés ou à structures définies. Notons également l'importance de la catalyse assistée électrochimiquement qui permet de concevoir des outils analytiques ou d'accélérer des réactions lentes par électrocatalyse.

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. En participant à la compréhension de systèmes de plus en plus « complexes » (nanomatériaux, systèmes biologiques, édifices supramoléculaires), l'électrochimie permet en retour l'élaboration de systèmes de nouvelle génération dont les propriétés ne correspondent plus à une simple « sommation » des propriétés de leurs composants élémentaires isolés.

### 3.2 ELECTROCHIMIE LOCALISEE - NANOSCIENCES

L'avènement des ultramicroélectrodes combiné au développement des microscopies en champ proche a permis l'essor du microscope électrochimique, un outil indispensable pour la caractérisation de processus physico-chimiques ou électrochimiques à des interfaces. Son champ d'applications s'étend des matériaux (catalyse, corrosion) à la biologie (cellules vivantes, biopuces). Il permet également d'initier un grand nombre de réactions chimiques et électrochimiques sur divers types de matériaux (éventuellement isolants).

Un développement récent concerne la fonctionnalisation locale et précise de surfaces actives en combinant les principes des réactions développées pour l'électrosynthèse de matériaux à l'échelle macro et l'ultramicroélectrochimie. 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.

De plus en plus d'électrochimistes de la section 13 abordent des problématiques liées à l'établissement de relations structure/propriété et/ou structure/réactivité au sein des milieux confinés (électrodes modifiées, polymères, mono- et multicouches organisées...). D'une part, les méthodes électrochimiques sont des outils bien adaptés pour aborder ces systèmes et très compétitifs vis à vis de méthodes plus « lourdes » (telles que l'AFM ou la STM). D'autre part, l'électrochimie peut être mise à profit pour structurer les surfaces d'électrodes, notamment par électrogénération de dépôts métalliques, électroactifs, semi-conducteurs, ou même sol-gel, au travers d'assemblages tridimensionnels de nanoparticules ou de phases lyotropes cristallines servant de « moules » pour l'obtention de méso- et macropores organisés.

### 3.3 ELECTROANALYSE - BIOELECTROCHIMIE

Les méthodes électrochimiques présentent un intérêt majeur pour de nombreuses applications analytiques et environnementales car elles permettent

la transduction simple d'une information chimique, biologique, biochimique (caractéristique d'un analyte cible) en une information électrique (potentiel, courant) facilement exploitable. Contrairement à des techniques (souvent plus lourdes) de laboratoire, l'électrochimie peut être bien adaptée au dosage direct en milieu réel, tant dans le contrôle de la qualité des eaux (polluants émergents, perturbateurs endocriniens, pesticides, etc.) qu'en analyse biomédicale. L'essentiel de la recherche dans le domaine porte sur la miniaturisation (micro et nanotechnologies) et sur l'augmentation de la sélectivité et sensibilité, avec un accent de plus en plus marqué sur la biologie.

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. Les électrochimistes s'efforcent également d'atteindre une détection simultanée, directe et in situ, de plusieurs analytes sans perturber le système vivant et il semblerait que seuls les réseaux de microcapteurs électrochimiques soient capables d'apporter une solution à un tel problème.

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.). Un autre objectif concerne le développement de nouveaux modes de transduction (ex : électro-chimiluminescence ou mesures impédimétriques sans marquage et sans réactifs) permettant l'obtention de seuils de détection femto voire attomolaire.

Un autre axe émergent est focalisé sur le développement durable avec la production d'énergie électrique par bioconversion électro-enzymatique. De plus en plus de laboratoires s'intéressent au développement des biopiles produisant de l'énergie électrique à partir de la conversion enzymatique de glucose et d'oxygène, avec des applications dans les domaines de l'alimentation ou de l'électronique portable (GPS, téléphonie mobile, micro-ordinateurs, etc.).

### 3.4 STOCKAGE- TRANSFORMATION DE L'ENERGIE

Les défis soulevés par la volonté de s'affranchir progressivement des sources d'énergie carbonées et d'éviter de s'adonner au tout nucléaire, avec ses

redoutables problèmes de déchets, conduisent à relancer un vigoureux développement de l'énergie solaire avec tous les problèmes de stockage ainsi engendrés. D'où l'intérêt soulevé par l'oxydation de l'eau, produisant oxygène et protons, par la réduction des protons en hydrogène et aussi par le stockage d'énergie par réduction de CO<sub>2</sub>, par voie électrochimique et/ou au moyen de l'hydrogène produit. C'est ici que l'électrochimie a un rôle renouvelé à jouer, tant sur le plan fondamental qu'appliqué. L'exploitation de l'énergie du spectre visible peut en effet conduire à la transformer en électricité avant que les opérations précédentes soient menées. Ici, comme dans beaucoup d'autres cas, ces réactions électrochimiques nécessitent d'être catalysées. Leur catalyse moléculaire, homogène ou supportée, fait appel principalement aux complexes de métaux de transition. A cet égard, il est dommage que l'essentiel de l'électrochimie moléculaire se trouve en Section 13 alors que la chimie de complexes de métaux de transition se trouve en Section 14. L'inspiration biomimétique est, dans ce domaine, importante, comme c'est le cas avec le classique Photosystème II, mais n'est pas obligatoire.

Le domaine des générateurs électrochimiques est sans conteste un des secteurs les plus importants des applications de l'électrochimie. La demande toujours croissante de sources d'énergie autonomes fait de la mise au point d'accumulateurs électrochimiques performants un enjeu majeur. Paradoxalement, l'implication des électrochimistes dans ces thématiques de recherche est relativement faible et ce sont surtout des chimistes du solide pour les accumulateurs lithium-ion et des métallurgistes pour les accumulateurs alcalins qui constituent la plus grande part de la population de chercheurs. Sur ces thématiques très pluridisciplinaires, une participation plus importante de nos collègues serait bienvenue pour donner plus de pertinence aux interprétations des comportements électrochimiques qui, souvent empiriques et pas assez abouties, limitent de ce fait l'établissement d'une véritable corrélation entre propriétés électrochimiques et propriétés structurales. Des avancées sur le plan fondamental et sur le plan appliqué seraient ainsi certainement permises. Des apports de poids sont notamment attendus au niveau des mécanismes de réaction (cinétique, thermodynamique) et de vieillissement des matériaux d'électrodes en fonctionnement. Les problèmes de la réactivité des interfaces électrode-électrolyte (dégradation, solubilité, passivation, etc...) et des contacts interparticules notamment en électrodes composites, lesquels s'ajoutent à la fatigue structurale des matériaux d'électrodes, sont souvent négligés ou peu étudiés de manière appropriée. Au niveau des déterminations des propriétés de transport du lithium et de l'hydrogène dans le solide, une dispersion considérable des résultats nuit à l'établissement de conclusions fiables et nécessite là aussi des efforts d'implication de notre communauté en sciences des matériaux. Enfin l'aspect simulation doit être pris en compte à travers une réflexion commune avec les chimistes théoriciens, les électrochimistes et les chimistes du solide pour établir des modèles permettant d'élucider les comportements observés, voire les prédire.

## 4 - SPECTROSCOPIES, PHOTOCHEMIE

Nous examinons ici les activités qui ont trait à l'interaction du rayonnement électromagnétique avec des systèmes moléculaires. Au centre nous trouvons diverses méthodes spectroscopiques faisant intervenir la lumière ultraviolette (UV), visible ou infrarouge (IR) en absorption ou en émission ainsi que la photochimie classique, dans le sens des réactions induites par la lumière. Côté hautes énergies, le panel s'enrichit par des spectroscopies utilisant l'UV lointain jusqu'au rayonnement X.

La grande majorité des travaux a pour objectif de sonder divers systèmes moléculaires, allant du matériau à la molécule unique, dans leur état fondamental. Comprendre les processus induits par absorption de photons constitue le cœur de la photochimie au sens large. Une partie importante de la communauté est préoccupée par la conception et la mise en œuvre de nouveaux systèmes photoactifs ainsi que par la photochimie préparative.

### 4.1 SONDER LA MATIÈRE

La majorité des techniques spectroscopiques cherchent à sonder la matière dans son état fondamental. Celles-ci (Raman, EXAFS, diffusion neutronique, ...) scrutent une propriété intrinsèque du système étudié ou utilisent une sonde (par exemple fluorescente) dont le comportement est altéré par son environnement local. Ces deux approches sont exploitées pour des systèmes comportant un grand nombre de molécules pour lesquels les informations obtenues sont d'ordre statistique. On assiste parallèlement à une véritable explosion des techniques d'imagerie spectroscopique (Raman, SERS, infrarouge, hyper-Rayleigh, fluorescence, STED, ...) dont la résolution spatiale s'améliore de façon permanente jusqu'à atteindre le nanomètre. Ces dernières feront de plus en plus appel aux couplages entre spectroscopie, microscopie optique et microscopie en champ proche (AFM, SNOM, ...).

Décrire de façon fine les interactions entre différentes parties des molécules qui déterminent les structures secondaires ou tertiaires de systèmes biologiques est devenu un enjeu important des travaux en jet supersonique. Ainsi, peptides, sucres et composants d'ADN sont mis en phase gaz et étudiés par des techniques telles que la double résonance, dans le but de valider des modèles théoriques pouvant servir pour des simulations de dynamique moléculaire de gros systèmes. Des études spectroscopiques en phase gazeuse cherchent aussi à comprendre la reconnaissance chirale.

### 4.2 CARACTERISER LES PROCESSUS PHOTO-INDUITS

La caractérisation des processus fondamentaux déclenchés par absorption des photons constitue un des axes importants de la communauté. Les développements instrumentaux et méthodologiques donnent la possibilité d'obtenir une vision directe de certains phénomènes. Côté molécule unique, il est possible de suivre les états électroniques successifs d'un système moléculaire.

Grâce à la spectroscopie femtoseconde, il est de plus en plus question de battements quantiques, d'intersections coniques ou de transferts d'énergie ultrarapides. Les spectroscopies X et infrarouge avec résolution femtoseconde sont en passe d'ouvrir de nouveaux horizons mais les physico-chimiques français n'y sont pas beaucoup impliqués pour le moment. L'utilisation des impulsions attoseconde permettra l'observation directe d'orbitales moléculaires. Mentionnons également le contrôle cohérent des réactions photochimiques, qui cherche à canaliser l'évolution d'un système vers une des voies possibles. Bien évidemment une caractérisation approfondie des propriétés spectroscopiques et/ou photochimiques de divers systèmes moléculaires est un point clé en vue de leur utilisation dans diverses applications (voir 1.4). Par ailleurs, la compréhension des phénomènes naturels induits par le rayonnement, tels que l'apparition de mutations cancérigènes (photophysique - photochimie de l'ADN), la vision, les processus photo-induits dans les protéines (par exemple la Green Fluorescent Protein) le mouvement de certaines bactéries mobilisent de plus en plus de physico-chimistes. Ici la difficulté est d'établir un dialogue fructueux avec les biologistes.

### 4.3 EXPLOITER LES PROCESSUS PHOTO-INDUITS

Les processus photo-induits sont exploités aussi bien à des fins de synthèse et de structuration de matériaux que pour stimuler des systèmes fonctionnels. La disponibilité et la transportabilité du rayonnement, ainsi que la rapidité de ces processus sont à l'origine de leur attractivité.

On assiste aujourd'hui à un renouveau de l'intérêt pour la photochimie préparative en tant que moyen de transformation dans le domaine de l'environnement : utilisation de l'énergie solaire dans la dépollution et développement de la chimie verte.

La recherche de photocatalyseurs efficaces, actifs dans le visible et stables dans les conditions du milieu réactionnel, la compréhension des mécanismes de minéralisation des polluants, tout en veillant à la caractérisation de la toxicité des intermédiaires, sont autant de problématiques scientifiques. La transposition des mécanismes observés en laboratoire vers des conditions naturelles constitue un défi pour répondre aux questions environnementales.

La fabrication et la structuration de matériaux font également intervenir des processus photo-induits, à commencer par la production de nanoparticules par des lasers continus ou pulsés (pyrolyse, ablation). Le contrôle de la taille, de la forme et les propriétés spécifiques qui en découlent sont autant de sujets mobilisateurs. Les phénomènes de photo-structuration et de photo-migration sont des moyens d'action pour créer des structures périodiques (réseaux holographiques, cristaux photoniques...), recherchées notamment pour leurs propriétés optiques. Dans ce domaine on trouve aussi bien des polymères préparés par voie photochimique que d'autres types de matériaux, amorphes ou cristallins, contenant des unités photo-actives. Pour ce qui concerne la recherche des dispositifs

commutables, les matériaux photochromes continuent à jouer un rôle majeur dans des systèmes où la réversibilité est requise.

Les phénomènes non linéaires, telles que l'absorption et la fluorescence à deux photons, la génération de seconde harmonique et la microscopie hyper-Raman sont exploités, entre autres, pour adresser ou induire des effets importants de manière très localisée, ou encore pour pallier le problème de pénétration de lumière dans des systèmes tri-dimensionnels. L'amplification des signaux via l'effet plasmonique, par l'introduction de nanoparticules métalliques, est également recherchée.

L'application « capteurs » à application environnementale (métaux, composés organiques volatils, ...) ou biologique (ADN, virus, sucre, ...) occupe une place importante. Un bon nombre d'entre eux est basé sur des fluorophores à fort rendement quantique et on voit apparaître des systèmes intégrés du type « Lab-On-Chip », notamment microfluidiques. Aujourd'hui, la problématique se situe au-delà de la chimie des molécules photo-actives, à la limite avec d'autres domaines (chimie des surfaces, chimie analytique, mécanique des fluides, traitement du signal).

### 4.4 MODELISATION

Par son essence même la spectroscopie est étroitement liée à chimie quantique et la simulation. En particulier la modélisation de la dynamique moléculaire, des états électroniquement ou vibrationnellement excités est un préalable à l'interprétation des résultats expérimentaux et peut constituer un guide pour des expériences pertinentes. La description des états excités, de leur relaxation ainsi que des surfaces de potentiel conduisant à des réactions photochimiques a fait d'énormes progrès au cours des dernières années. Des chromophores de plus en plus gros ont été étudiés avec des méthodes quantiques avancées, faisant souvent intervenir des intersections coniques, dont la présence est révélée grâce à la spectroscopie femtoseconde. De même les calculs vibrationnels de grosses entités moléculaires chirales permettent, avec l'appui d'expériences spécifiques sur l'activité optique Raman ou infrarouge, d'établir avec précision les conformations absolues de molécules biologiques ou naturelles. A côté des calculs quantiques, la description des multichromophores où le couplage électronique joue un rôle important, a été réalisée dans le cadre de la théorie excitonique en y introduisant des données de chimie quantique. Des efforts ont été également consacrés à l'étude des chromophores comportant des métaux de transition ainsi qu'au contrôle cohérent de réactions.

Un défi important pour l'avenir est la description des états excités et des réactions photochimiques dans des environnements inhomogènes. Tel est le cas de nombreux systèmes biologiques où la dynamique conformationnelle joue un rôle clé. Suivre l'énergie d'excitation en tenant compte des fluctuations structurales nécessitera des synergies entre chimie quantique, dynamique quantique et dynamique moléculaire. Les différentes techniques d'imagerie ne sauraient se passer d'une modélisation poussée, tenant compte de l'interaction lumière - objet étudié. En effet les données expérimentales sont de

moins en moins exploitables directement et nécessitent des traitements mathématiques sophistiqués incluant la gestion d'incertitudes et/ou l'analyse statistique.

## 4.6 TENDANCES ET RISQUES

Au cours des quatre dernières années, les travaux dans le domaine de la spectroscopie/photochimie, comme dans de nombreux autres, ont affiché de plus en plus ouvertement leur lien avec les grandes questions de société. Cette tendance, qui a généré une orientation vers des systèmes biologiques, l'environnement, la chimie verte, l'optoélectronique et l'énergie, va s'accroître, compte-tenu du mode de financement de la recherche. Une telle orientation comporte deux types de risques. En premier lieu, lorsque la spectroscopie est utilisée dans le cas de systèmes ou d'environnements complexes, la validité de concepts et des équations déduits à partir des travaux antérieurs sur des systèmes plus simples n'est pas toujours établie. Un exemple typique est l'utilisation abusive du transfert d'énergie pour déduire des données structurales (FRET). Un autre exemple, lié aux conditions expérimentales, est l'endommagement des échantillons par des impulsions laser intenses qui servent à leur étude. Dans les deux cas, les résultats obtenus peuvent être erronés. Pour faire face à de tels risques, des développements conceptuels et méthodologiques adaptés à chaque type de spectroscopie sont indispensables. Un aller-retour continu entre l'application visée et la recherche fondamentale, où les principes fondateurs sont interrogés en permanence, est incontournable. Un deuxième écueil concerne l'élaboration de systèmes photo-actifs sans réel souci de les intégrer dans un dispositif. Le risque est de gaspiller des forces si un cahier des charges bien précis n'est pas défini. L'applicabilité de lois fondamentales devrait être questionnée en rapport avec des questions de sélectivité, de sensibilité ou d'altération des propriétés intrinsèques des molécules photo-actives dans un milieu donné.

Signalons enfin un risque grave qui pèse sur la recherche en spectroscopie/photochimie. Les enseignements spécialisés dans ces domaines disparaissent ou ont déjà disparu dans certaines universités créant ainsi un déficit de jeunes aptes à intégrer des structures de recherche. Ainsi le transfert de connaissances et de savoir-faire vers les jeunes générations tend à se tarir et c'est ainsi toute une discipline qui, à terme, risque à son tour de disparaître.

## 4.7 LABORATOIRES ET INSTRUMENTATION

De nombreuses Unités de la Section 13 affichent clairement des études spectroscopiques et/ou photochimiques parmi leurs axes principaux de recherches. A celles-ci s'ajoutent plusieurs laboratoires ne relevant pas de la Section 13 qui abordent des thématiques similaires. Notons également quelques GDR rassemblant les chercheurs qui étudient les photochromes et des applications de spectroscopie/photochimie dans des domaines allant des matériaux à la médecine.

Certains dispositifs expérimentaux développés ou hébergés

dans les Unités mentionnées ci-dessus possèdent des caractéristiques uniques au niveau international. Ceux-ci sont ouverts à la communauté scientifique via des opérations de plateformes mutualisées, des appels d'offre nationaux ou internationaux.

Enfin, le synchrotron SOLEIL ouvre d'énormes possibilités d'études spectroscopiques, en particulier dans le domaine X-XUV et les spectroscopies électroniques (photoémission, Auger, Raman X haute résolution,...). Celles-ci permettront de réaliser des études cinétiques de réactions chimiques de surface (sensibilité chimique, informations sur la composition, sur la nature de la liaison chimique, le profilage en profondeur et l'ordre orientationnel des adsorbats, ...). En effet, avec cet instrument, la photoémission, limitée actuellement aux conditions d'ultra-vide, pourra s'attaquer aux conditions réelles de réactivité des surfaces de la chimie environnementale, de la science des biomatériaux et de la catalyse. Par ailleurs, les études en phase gaz bénéficieront des développements réalisés autour de SOLEIL. Celles-ci concernent, entre autres, la dynamique réactionnelle/nucléaire à une échelle sub-femtoseconde.

## 5 RESONANCES MAGNETIQUES, SPECTROSCOPIE DE MASSE

### Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La RPE permet la détection et l'étude d'espèces à spin électronique non nul. Centrée uniquement sur les électrons « célibataires » et les interactions avec leur environnement, la RPE s'adresse en fait à un grand nombre d'objets intervenant dans les propriétés physiques et chimiques de la matière, les fonctionnalités et l'évolution des matériaux, et le fonctionnement du monde vivant. La variété de ses domaines d'applications a ainsi longtemps été occultée par la dispersion des appareillages, le manque d'interaction au sein des communautés scientifiques utilisant la RPE, et le retard de la France en termes d'équipements avancés. Jusqu'en 2005, la France accusait un retard très important en équipements de RPE impulsionsnelle, d'imagerie RPE et de RPE à haut champ. La situation s'améliore peu à peu avec l'acquisition récente ou programmée de deux spectromètres impulsionsnels à 9 GHz (Strasbourg en 2009 et Marseille en 2010), d'un spectromètre impulsionsnel à haut champ (CEA Saclay en 2009), de trois imageurs RPE en onde continue (2 à l'université Paris V en 2008 et Lille en 2010) et un imageur RPE impulsionsnel (Lille, en 2011-2012). La dynamique engendrée par la renaissance en 2004 d'une association regroupant les utilisateurs d'appareillages de RPE (ARPE) est à l'origine du projet de TGE en instance d'évaluation : le réseau RENARD qui regroupe les laboratoires équipés (ou en voie de l'être) en spectromètres RPE avancés localisés à Lille, Strasbourg, Grenoble, Marseille et Paris, constituant le cœur de réseau. Ce projet de réseau vise pour l'essentiel à amener la France à un niveau acceptable d'équipements dont la répartition géographique ultérieure serait concertée (au niveau de l'ARPE), tenant compte des expertises présentes et à venir (essaimage).

## La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une technique d'analyse centrale en chimie, en biochimie et en science médicale. Elle est utilisée pour la caractérisation à l'échelle atomique ou moléculaire de catalyseurs, de polymères, de verres, de cristaux liquides, de systèmes supramoléculaires, de médicaments, de produits naturels, de membranes et de protéines, mais la plus grosse part des échantillons analysés reste les produits et intermédiaires de synthèse. Les développements technologiques et méthodologiques actuels visent à augmenter la sensibilité et la résolution (augmentation de l'intensité des champs magnétiques, recours aux cryosondes et aux basses températures, méthodes de détection alternatives, espèces hyperpolarisées, états de spin à longue durée de vie, sondes solides très hautes vitesses...), à diminuer le temps d'analyse (méthodes multidimensionnelles à 1 scan, échantillonnage non uniforme) et à combiner les approches de spectroscopie et d'imagerie. Comme autres thèmes émergents on peut citer la métabolomique, l'imagerie cellulaire, la spectroscopie in-vivo, et les méthodes de calculs de paramètres RMN ab-initio.

La communauté RMN française est très active et très visible internationalement, avec de nombreux conférenciers invités dans les congrès internationaux et une bonne représentativité dans tous les grands domaines de la RMN : méthodologie solide et solution, simulation, applications biologiques et matériaux. La RMN française est également assez bien structurée grâce à quatre réseaux (RMN grand bassin Parisien, RMN grand Est, RMN grand sud ouest, et l'axe RMN Rhône alpin), un TGE-TGIR, plusieurs fédérations de recherche, et une association le GERM (<http://www.germ.asso.fr/>) qui organise des congrès ou des écoles d'été et qui centralise un certain nombre de documents de cours sur la RMN.

Le parc de spectromètres Français est constitué d'environ 230 machines, plutôt bien reparties territorialement (avec tout de même une majorité de machines dans le grand bassin parisien et le grand sud est). Le nombre et la qualité de ces spectromètres ont été accrus récemment, en effet, le CRMN de Lyon s'est vu doté en octobre 2009 du premier spectromètre 1 GHz (23,5 Tesla) commercial, et à travers un TGIR (<http://tgermn.cnrs-orleans.fr/>), c'est toute la communauté RMN française et européenne qui a accès à une série de spectromètres hauts champs (800 SB Bordeaux, 750 WB Orléans, 1000 SB et 800 SB Lyon, 800 SB Grenoble, 950 et 800 SB Gif sur Yvette, 900 SB et 800 SB Lille) équipés de sondes performantes (cryosondes pour la RMN en solution, sondes triples et très hautes vitesses pour le solide). En dehors de ce TGIR un certain nombre d'investissements ont également eu lieu récemment ou sont en cours (Jussieu, Strasbourg, Montpellier, Toulouse...). Ces investissements n'ont permis de rattraper qu'une partie du retard en équipement par rapport aux concurrents internationaux. En effet, la France même si elle possède aujourd'hui le seul spectromètre 1 GHz ne détient qu'environ 5 % du parc mondial de spectromètres à haut champ contre environ 25 % pour l'Allemagne, 15 % pour le Japon et 40 % pour les USA. D'autre part la plus grosse partie du parc français est constituée de spectromètres « bas champs » (300-400 MHz) équipés de

sondes et de consoles parfois hors d'âge qui devraient être mises à niveau. Il est à noter que l'essentiel du parc est constitué de spectromètres de marque Bruker (95 %) ce qui constitue certes un avantage pour le prêt de matériel et la formation, mais également un inquiétant monopole.

Les interactions avec le monde industriel sont assez fortes, en plus de relations compréhensibles avec le groupe Bruker, on peut signaler des activités de prestation de service et des collaborations avec des PME/PMI et avec des grands groupes de nombreux secteurs. On peut également noter des relations structurées avec d'autres organismes de recherche : Universités, CEA, INSERM, CNES, institut Pasteur, INRA. On peut néanmoins regretter le peu de présence, de la RMN française au niveau des institutions européennes.

Même si l'interprétation des spectres de RMN est enseignée partout en France au niveau licence de chimie et biochimie, on peut souligner le peu d'enseignement de RMN de haut niveau en France (Cours du GERM et quelques masters 2). Le problème est d'autant plus sérieux que la recherche en RMN se situe aux interfaces et nécessite des compétences croisées (Chimie, Physique, Biologie).

En conclusion, même si les investissements récents en matière de hauts champs devraient rapidement porter leurs fruits, il convient de ne pas négliger la mise à jour des spectromètres à champs « standards », le développement de logiciel de traitement et d'aide à l'analyse et le recrutement des personnels. D'autre part, on peut aussi souligner que la montée en champs va sans doute ouvrir de nouvelles possibilités, mais va créer de nouveaux problèmes (en particulier en ce qui concerne l'électronique de radiofréquence). Il convient donc d'investir dans les méthodes d'acquisitions rapides, d'hyperpolarisation, de détection de noyaux exotiques et dans toutes techniques alternatives qui pourront prendre le relais quand l'augmentation des champs ne sera plus techniquement ou économiquement possibles.

## LA SPECTROMETRIE DE MASSE

C'est un ensemble de techniques, dont l'applicabilité et les performances continuent à évoluer considérablement. Que ce soient les sources d'ions, les analyseurs ou les détecteurs (les 3 grandes composantes d'un spectromètre de masse), tous ont vécu des bouleversements importants depuis quelques années. La versatilité et la sensibilité sont les deux grandes caractéristiques de la spectrométrie de masse. Les plus faibles quantités d'analyte injectées pour être détectables en routine sont sub-femtomole aujourd'hui, et deviendront certainement sub-attomole dans les quelques années à venir. La capacité de détection de molécule unique est en passe de se généraliser. Cette sensibilité est particulièrement importante en analyse biologique et biomédicale. Quant à la versatilité, on peut considérer qu'elle est largement atteinte puisque presque tout type d'échantillon est analysable aujourd'hui. Une autre évolution majeure concerne la limitation de la préparation d'échantillon en amont de l'analyse en masse. L'enjeu est d'une part la détection de composants très minoritaires d'un mélange (rapport 1 :106 ou plus, nécessité absolue

pour l'analyse environnementale et biomédicale), d'autre part la détection simultanée d'un très grand nombre de composants (plusieurs milliers en pétroléomique, en géochimie ou en analyse des vins). Pour l'analyse de routine, l'enjeu est considérable, industriel et public. S'il existe déjà des spectromètres de masse couplés à des techniques séparatives dans les grands aéroports et les grands hôpitaux, on peut penser que leur généralisation aura lieu dans les toutes prochaines années. Dans cette optique, le couplage avec des techniques séparatives est routinier, même si l'exploitation complète du couplage avec la chromatographie bidimensionnelle gazeuse ou liquide reste à réussir. Une petite révolution parmi les techniques séparatives couplées à la spectrométrie de masse est la renaissance de la mobilité ionique, une forme de chromatographie en phase gazeuse pour les ions. Son couplage avec la spectrométrie de masse a explosé depuis deux ans et va probablement se généraliser sur le marché commercial. Une autre approche consiste à améliorer les performances de pointe en résolution et précision en masse, pour s'affranchir de toute méthode séparative. Les spectromètres utilisant la transformée de Fourier, en particulier en résonance cyclotronique des ions, offrent les caractéristiques requises avec des champs magnétiques de plus en plus intenses. Le CNRS commence à doter la communauté française d'un réseau de plates-formes à hautes performances dans ce domaine, sur un modèle proche de celui de la RMN à très haut champ.

On peut aussi mentionner l'importance du couplage de la spectrométrie de masse avec d'autres techniques physico-chimiques : RMN, UV, ... Ces couplages sont déjà commerciaux, ils devraient se banaliser dans les prochaines années. En effet la spectrométrie de masse n'est pas toujours capable d'apporter des informations structurales, surtout pour des molécules complexes. Ces couplages pourront apporter un arsenal de routine très important dans les laboratoires d'analyse. Dans cette perspective, les appareillages ne sont pas nécessairement les plus performants pour chacune des techniques couplées, c'est le couplage qui apporte un plus considérable. Le couplage avec la spectroscopie IR en phase gazeuse a été développé au début des années 2000 (spectroscopie d'action, à absorption de photons multiples, dite « IRMPD »). Son implémentation dans des appareils de laboratoire permettra probablement sa généralisation dans un avenir proche.