

17

MOLÉCULES : STRUCTURES ET INTERACTIONS

JEAN-PIERRE BADIALI

Président de la section

MAURICE LEROY

Rapporteur

Christian Amatore

Serge Cosnier

Jean Derouault

Jacqueline Farcy

Ghislain Guyot

Mohamed Jouini

Pierre-Camille Lacaze

Françoise Lahmani

Richard Lavery

Jean-Pierre Morizur

Jacques Perichon

Eugène Raoult

Jean-Claude Rayez

Jean-Louis Rivail

Claude Sourisseau

Pierre Toulhoat

Bernard Valeur

Jean Vialle

Anne Zehnacker-Rentien

INTRODUCTION

La section 17 présente l'originalité de réunir des chimistes expérimentateurs et une large communauté de théoriciens. Ces chercheurs abordent, par des voies différentes, certains thèmes essentiels de la chimie tel que la compréhension de la réactivité. Décrire la réactivité, c'est mettre en évidence un certain nombre de mécanismes réactionnels élémentaires, mais aussi, souvent, décrire le milieu réactionnel et, en particulier, sa structure et sa dynamique ; ce milieu peut être un solvant tel que l'eau, un sel fondu, une solution micellaire.

Sur le plan expérimental, la réactivité est abordée aussi bien en phase gaz qu'en phase dense et en passant par le milieu interstellaire. Par ailleurs, les processus peuvent se dérouler dans un milieu homogène ou aux interfaces ; quant à la réaction, elle peut être initiée par des électrons ou des collisions. La réactivité est abordée à différentes échelles de temps (milli-femto seconde), et d'énergie (IR lointains aux RX dur ou d'espace – du becher au femto litre). Les méthodes expérimentales mises en œuvre pour caractériser la structure et la réactivité des systèmes vont des mesures thermodynamiques aux spectroscopies les plus sophistiquées mettant en jeu les très grands équipements (ILL, LLB, ESRF, ISIS...) en passant par différentes microscopies nouvelles (AFM, STM...). Certains problèmes expérimentaux rencontrés dans ce type de

problèmes ont conduit des laboratoires à s'investir dans l'instrumentation.

En interaction étroite avec les expérimentateurs, la communauté des théoriciens s'est largement investie dans les développements méthodologiques orientés vers l'étude de la réactivité.

Si chercher à décrire les propriétés des systèmes simples est naturel dans un premier temps, il existe un courant qui traverse la section 17 et mène vers l'étude des milieux complexes. Ceci est vrai sur le plan théorique où nous commençons à disposer d'outils efficaces permettant d'aborder la description de biomolécules et d'organisation supramoléculaire ou des phénomènes de passivation sur des électrodes, par exemple. Sur le plan expérimental, le complexe surgit bien évidemment lorsque l'on s'intéresse au milieu naturel, et une partie importante de la section 17 est tournée vers les problèmes de l'environnement. Ceux-ci mènent à la détection et à l'analyse de traces dans les différents compartiments de la biosphère. Ces analyses conduisent des chercheurs à s'investir dans les méthodologies et l'instrumentation. L'étude des milieux naturels requiert, outre la modélisation, des interfaces fortes avec d'autres secteurs de la chimie physique, des matériaux et des sciences du vivant.

On verra apparaître ces thèmes de recherche dans les différentes disciplines de la section : électrochimie, chimie thermique, spectroscopie, photochimie, chimie analytique et environnement.

1 - CHIMIE THÉORIQUE

La démarche théorique, et plus généralement calculatoire, fait de plus en plus partie intégrante de la recherche chimique. Longtemps cantonnée dans un rôle d'explication *a posteriori* des résultats de l'expérience, la théorie en devient partenaire, en lui fournissant des outils d'exploitation des données. Elle est même fréquemment amenée à précéder, voire à remplacer l'expérience, en particulier lorsqu'il s'agit de systèmes dans des conditions extrêmes.

Cette évolution est sans aucun doute à mettre au crédit du perfectionnement continu des méthodes théoriques, mais elle résulte également de l'accroissement fulgurant des possibilités du calcul numérique. L'évolution va donc dans le sens de calculs de plus en plus précis, sur des molécules de taille de plus en plus importante et des systèmes de plus en plus complexes.

1. 1 DÉVELOPPEMENTS MÉTHODOLOGIQUES

Chimie quantique

La prise en compte de la corrélation électronique dans les calculs *ab initio* continue de susciter des travaux qui visent à réduire le temps de calcul tout en accroissant la précision des méthodes. Cet objectif est atteint, en particulier, par des analyses pertinentes du problème de la corrélation électronique qui ont conduit à des améliorations méthodologiques performantes comme celles proposées par l'école de Toulouse (description correcte de l'extensivité des interactions de configurations tronquées grâce au formalisme des Hamiltoniens intermédiaires). Parmi les autres avancées réalisées dans ce domaine, on peut citer, par exemple, les méthodes basées sur la théorie des groupes unitaires de Lee, les méthodes Coupled-Cluster et les méthodes multiréférences.

Les méthodes de type *Valence Bond* (VB) ont trouvé un regain d'intérêt, notamment pour l'interprétation de la liaison chimique. Parallèlement, les méthodes dites de la fonctionnelle de la densité (DFT) font l'objet d'une attention soutenue du fait de leur efficacité et de la qualité des résultats obtenus à l'aide des fonctionnelles non locales proposées ces dernières années. De nombreux travaux visent à dépasser leurs limites actuelles, en particulier pour la représentation des états excités.

Modélisation des gros systèmes

Les algorithmes de simulation et les potentiels continuent d'être perfectionnés. Des développe-

ments en cours permettent d'améliorer la recherche des conformations stables dans des espaces de grande dimension, de raffiner et d'étendre le domaine d'applicabilité des champs de force, facilitant le calcul des interactions (citons, par exemple, le traitement des effets électrostatiques à longue portée par la sommation d'Ewald ou les méthodes multipolaires) et enfin, d'améliorer l'analyse des trajectoires dynamiques.

L'étude d'une réaction chimique ne pouvant faire l'économie d'un calcul quantique, la réactivité des gros systèmes, macromolécule ou molécule en solution, nécessite le recours à des calculs hybrides dans lesquels la partie du système qui n'est pas chimiquement modifiée est représentée par un champ de force classique. Ce domaine connaît en ce moment un développement rapide, facile à comprendre, si l'on pense à l'enjeu considérable que représente la modélisation des réactions biochimiques, enzymatiques en particulier. Cette approche peut s'étendre à la catalyse, domaine dans lequel les approches de type Car et Parrinello commencent à être très largement utilisées.

1. 2 DÉVELOPPEMENT DES CONNAISSANCES

Réactivité chimique

Les travaux théoriques en dynamique ou cinétique chimique nécessitent une bonne connaissance des surfaces de potentiel impliquées dans le processus réactionnel. L'amélioration des moyens informatiques et la mise au point de méthodes théoriques éprouvées permettent aujourd'hui de calculer ces surfaces avec précision, y compris dans le cas des systèmes complexes.

Les petits systèmes, qui se prêtent à la fois à une expérimentation fine et à des calculs précis, permettent une analyse détaillée des phénomènes. Pour les systèmes triatomiques, il est maintenant possible d'obtenir des résultats *ab initio* dans une fourchette d'une cinquantaine de cm^{-1} par rapport à l'expérience, résultats qui peuvent ensuite être améliorés par une technique analytique pour

conduire à des accords théorie-expérience dans un domaine inférieur au cm^{-1} . De surcroît, nous disposons aujourd'hui de techniques d'extrapolation et d'analytisation fiables pour les systèmes plus gros. Il faut signaler néanmoins que les détails dynamiques fins d'une réaction peuvent être extrêmement sensibles aux légères modifications de la surface de potentiel.

Pour aborder la dynamique réactionnelle, deux approches principales existent. Il faut soit résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps (formalisme du paquet d'ondes), soit résoudre l'équation indépendante du temps pour plusieurs valeurs de l'énergie (formalisme des équations couplées ou principes variationnels de Kohn et Newton). Ce domaine a beaucoup profité des développements méthodologiques. Ainsi, il est devenu possible d'étudier les spectres vibration-rotation des complexes van der Waals, tels que $(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ar-H}_2\text{O}$, le photo détachement des ions négatifs de type XHY^- et la dynamique réactionnelle des systèmes à trois atomes (par exemple, $\text{Cl} + \text{HCl}$) ou même à quatre atomes ($\text{HD} + \text{OH}$).

Les études théoriques de la cinétique réactionnelle sont fondées sur la théorie de l'état de transition. Aujourd'hui, il est possible d'obtenir des paramètres thermodynamiques et cinétiques en bon accord avec l'expérience pour des systèmes comportant une dizaine d'atomes (dont cinq ou six atomes lourds). Pour des systèmes de taille moyenne, il existe aussi des méthodes moins coûteuses, partiellement empiriques, qui sont bien adaptées à l'étude des propriétés de séries de composés homologues. Ces diverses possibilités ont déjà permis le développement de collaborations fructueuses avec des expérimentateurs.

En général, pour les processus sans barrière d'énergie, de bons résultats théoriques sont obtenus dans le cas des interactions ion-molécule, mais des difficultés persistent pour l'analyse des interactions entre molécules neutres, notamment concernant la variation de la constante de vitesse en fonction de la température. Sur les fondements de la théorie de l'état de transition, il faut signaler le travail de Miller qui a développé une théorie quantique rigoureuse des vitesses de réaction. Cette approche a permis le

traitement exact de la réaction $O + OH$ ($O_2 + H$) sur une gamme de températures allant de 300 à 2500K.

Avancer dans l'étude théorique de la dynamique réactionnelle implique, en premier lieu, un travail de rationalisation des processus indirects et multisurfaces, aussi bien en ce qui concerne les corrélations scalaires (devenir de l'énergie) que les corrélations vectorielles (devenir des moments angulaires). Citons, par exemple, l'influence sur la dynamique de plusieurs puits de potentiel et la détermination des rapports de branchement entre plusieurs voies de formation de produits. Il faut aussi aborder la prédiction de la distribution de l'énergie des produits dans le cas des réactions présentant des barrières d'énergie. Pour améliorer les potentiels d'interaction et analyser leur divers composants, l'étude des collisions électron-molécule est particulièrement intéressante puisque les données expérimentales permettent d'obtenir les positions et largeurs des résonances des sections efficaces, dont les valeurs calculées sont très sensibles à la nature des potentiels. Des méthodes analogues permettent également de raffiner des potentiels d'interaction électron-surface. Une extension récente de telles études permet d'aborder les interactions électron-surface et électron-molécule physi- ou chimisorbées. Les collisions électron-molécule ont, de surcroît, une importance majeure dans la chimie des atmosphères planétaires et dans la fabrication des microprocesseurs (obtention de vapeur de carbone par impact d'électrons sur des plasmas d'hydrocarbures).

Finalement, un des développements les plus passionnants dans ce domaine est certainement le pilotage des réactions chimiques, qui offre la possibilité de contrôler aussi bien la nature des produits d'une réaction que leur état. Dans ce domaine, une étude théorique de la photo-dissociation de HD^+ a déjà permis de prédire comment la superposition de deux ondes laser peut orienter la réaction vers la formation de $H^+ + D$ ou $H + D^+$.

Surfaces et adsorption

Dans l'étude des interfaces gaz-solide, une des grandes avancées de ces dernières années a été la mise en évidence des propriétés spécifiques des surfaces, notamment le rôle des défauts et de la

réorganisation des atomes de surface. Il est également devenu possible de caractériser les sites de liaison des espèces chimisorbées. Ceci est particulièrement important en catalyse hétérogène où l'identification des espèces intermédiaires permet de concevoir des séquences réactionnelles sur des surfaces monocristallines. De tels résultats sont le fruit du développement des techniques microscopiques de champ proche et spectroscopiques.

Ces avancées ont stimulé les études théoriques, et notamment la recherche de techniques capables de concilier le traitement d'un système périodique avec la prise en compte des défauts de surface. Les méthodes de type Hartree-Fock périodique ou Car et Parrinello apportent des débuts de réponse à ces questions. L'emploi des fonctions de Green semble aussi être une voie importante à explorer. Un deuxième problème concerne la cinétique de l'échange de l'énergie entre une molécule et une surface. Deux processus sont considérés. Premièrement, l'échange d'énergie avec la bande énergétique des phonons du solide. Dans ce cas, il est important de tenir compte de la différence de masse entre la molécule et les atomes formant la surface puisque cet écart détermine l'importance de l'énergie cinétique dissipée. Deuxièmement, la création de paires électron-trou. Ceci est possible quelle que soit l'énergie à échanger grâce à l'existence du continuum dans la bande électronique au sein des systèmes périodiques. Ce dernier procédé, qui implique un couplage non adiabatique significatif, est important lorsque les molécules adsorbées présentent une densité d'états importante au voisinage du niveau de Fermi. Il reste à créer un modèle d'échange d'énergie qui intégrera ces deux mécanismes.

Matériaux nouveaux

Le moteur de ce domaine reste la synthèse chimique qui permet de préparer des composés ayant des propriétés nouvelles. Néanmoins, les études théoriques sont importantes pour comprendre les mécanismes qui sous-tendent ces propriétés et pour guider de nouvelles synthèses. Des avancées considérables ont été réalisées au cours des années 80 avec la découverte des oxydes à haute température de supraconduction. Depuis quelques années, on observe aussi un regain

d'intérêt pour les supraconducteurs organiques, mais la synthèse de composés autres que les dérivés du tétrathiofulvalène reste problématique.

L'étude théorique des propriétés de conduction par des modèles de bande a clairement montré l'importance de la prise en compte des effets de corrélation électronique. Mais la plupart des méthodes mises en œuvre sont construites autour des hamiltoniens phénoménologiques (de type Hubbard, Hubbard étendu ou Heisenberg) et ne s'appuient pas directement sur une description microscopique des interactions dans des systèmes réels. Il faut aussi signaler le développement des études DFT qui deviennent courantes pour l'étude des états fondamentaux.

L'analyse des interactions est généralement faite dans le cadre d'approches locales de type VB qui semble être une voie vers la prise en compte de la spécificité moléculaire des matériaux. Il reste néanmoins à développer une théorie des phases condensées s'appuyant sur les paramètres microscopiques et tenant compte de la corrélation pour un grand nombre d'électrons et des effets du champ magnétique.

Modélisation moléculaire

La modélisation par mécanique ou dynamique moléculaire permet d'aborder la simulation des propriétés des gros systèmes comportant des milliers, voire des dizaines de milliers d'atomes. Elle permet également la prise en compte des effets du solvant et des contre-ions et, ainsi, autorise l'étude des interactions en solution sous des conditions physico-chimiques contrôlées. De tels calculs impliquent des potentiels analytiques qui doivent être ajustés à des résultats d'études quantiques de petits systèmes et à des données expérimentales.

Grâce à ces champs de force, les simulations permettent d'accéder aux conformations stables des systèmes macromoléculaires, d'étudier leur dynamique et de comprendre les facteurs contrôlant leurs interactions avec d'autres molécules. Malgré la difficulté d'échantillonner l'espace conformationnel de tels systèmes, des développements récents permettent de calculer des changements d'énergie libre

pour certains processus avec une précision proche de celle des valeurs expérimentales. Ces techniques permettent d'évaluer l'impact d'une modification chimique sur les complexations molécule-macromolécule, ou encore, de décrire l'interaction des espèces ioniques en solution en fonction du solvant. Il reste néanmoins à définir les meilleures approches algorithmiques pour chaque type de système.

Aujourd'hui la modélisation moléculaire est devenue un outil indispensable pour la détermination des structures macromoléculaires par diffraction des rayons X et par spectroscopie RMN. De surcroît, les algorithmes de simulation permettent d'extraire des informations dynamiques qui sont d'une importance majeure pour comprendre le fonctionnement de ces macromolécules. La simulation avance également dans le traitement des systèmes complexes impliquant des interactions aux interfaces liquide-liquide ou au sein des membranes. Néanmoins, des développements sont encore nécessaires, notamment pour étendre la durée des simulations dynamiques (limitée aujourd'hui à l'échelle de la nanoseconde) et pour traiter des atomes au-delà de la deuxième période (métaux de transition, métaux lourds).

1. 3 MOYENS INFORMATIQUES

Le développement de la chimie théorique est lié d'une manière étroite aux développements des moyens informatiques. Fort heureusement, la capacité des ordinateurs ne cesse d'augmenter (aussi bien en termes de puissance de calcul qu'en termes de capacité mémoire) pendant que leur prix baisse. De surcroît, même si la limite de puissance des processeurs conventionnels est envisageable dans une échelle de quelques dizaines d'années, le développement du parallélisme permettra de pousser encore les limites calculatoires. Malgré cette situation favorable, les chimistes théoriciens sont toujours freinés par les limitations informatiques. L'étude des systèmes de plus en plus complexes et le besoin de plus de précision imposent des calculs extrêmement lourds. Néanmoins, le coût de ces calculs est souvent modeste par rapport aux expériences équivalentes et, dans un bon nombre de cas, ces calculs sont le seul moyen d'accès aux

informations nécessaires. Aujourd'hui, les chimistes théoriciens sont parmi les utilisateurs les plus importants des grands centres de calcul, même si ces ressources ne représentent généralement qu'un appoint par rapport aux calculs faits au sein des laboratoires. Il y a ainsi un besoin réel d'investissement dans l'informatique locale.

Un deuxième aspect du problème informatique concerne les logiciels de la chimie théorique. Aussi bien en chimie quantique qu'en modélisation, il est important de disposer des grands progiciels du domaine. L'achat de ces logiciels représente une dépense considérable qui devient parfois comparable avec le coût des ordinateurs.

1. 4 ENJEUX

La chimie théorique contribue, depuis sa conception, à de très nombreux domaines de la chimie, de la physique et de la biologie. Citons, à titre d'exemple, la chimie de l'atmosphère, la chimie interstellaire, la combustion, l'étude des réactions de surface, le comportement des polymères, l'étude de la structure et des interactions des biomacromolécules et la conception de nouveaux médicaments. La chimie théorique offre la possibilité d'analyser le comportement des molécules au niveau le plus fin, sous des conditions physico-chimiques parfaitement définies. Par sa nature même, la chimie théorique doit toujours impliquer des interactions fortes avec des expérimentateurs. L'amélioration des algorithmes et la croissance des moyens de calcul ne peuvent que renforcer ces interactions et permettront d'aborder l'étude de systèmes de taille et de complexité croissantes. Ceci suppose, de la part des théoriciens, des efforts continus de recherche méthodologique. Simultanément, tout en favorisant l'accès des outils de la chimie théorique au plus grand nombre, il faut éviter le risque d'un emploi à mauvais escient. En effet, la facilité d'accès aux moyens informatiques et aux logiciels destinés aux utilisateurs non spécialistes ne remplace pas le besoin d'une formation appropriée concernant les fondements des méthodes et un minimum de culture en chimie théorique.

2 - ÉLECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE

L'électrochimie peut être considérée à la fois comme le moyen de mettre en œuvre un réactif chimique particulier (l'électron), mais aussi comme un outil analytique puissant. Elle peut également permettre d'accéder à une compréhension fine des mécanismes d'activation moléculaire mis en jeu dans les autres disciplines traditionnelles de la chimie (et de la biologie).

2. 1 ASPECTS SYNTHÉTIQUES : LE RÉACTIF "ÉLECTRON"

La différence entre électrochimie et chimie traditionnelle tient plus à une notion de contrôle et d'intensité du flux de production d'intermédiaires de haute énergie qu'à une différence de nature de ces intermédiaires. Ainsi l'électrochimie en tant qu'outil de synthèse ouvre-t-elle *a priori* de nombreuses possibilités, notamment dans le domaine de la chimie organique. Toutefois cette technique, assez bien représentée en France au niveau universitaire, ne connaît qu'un faible développement au niveau industriel du fait des investissements spécifiques nécessaires. Le Japon et l'Allemagne ont su au contraire développer des électrosynthèses industrielles de produits à forte valeur ajoutée.

L'électrochimie est aussi un moyen propre, commode, versatile et surtout peu coûteux de destruction ou de recyclage de produits organiques polluants. Quelques groupes seulement dans le monde s'intéressent à cet aspect. En France ce sujet n'est abordé que de manière ponctuelle en milieu public et reste assez secret au niveau industriel.

L'amélioration de la sélectivité des réactions d'électrosynthèse peut être envisagée grâce à un couplage avec la catalyse. La France tient dans ce domaine une avance incontestable. Deux stratégies sont développées. La première est héritée de la catalyse homogène et possède les mêmes avantages (facilité de mise en œuvre, versatilité) mais aussi les mêmes désavantages (dispersion, difficultés de

séparation des produits, ...). La seconde s'inspire de la catalyse hétérogène. Elle consiste à intégrer la source d'énergie (électrode) et le centre catalytique soit par modification chimique de la surface d'électrode (électrocatalyse), soit en dispersant en volume le catalyseur dans un matériau lui-même immobilisé sur l'électrode (électrodes modifiées). Cette dernière approche est surtout utilisée à des fins analytiques et, à ce jour, on ne connaît que très peu d'exemples électrosynthétiques. Cet obstacle ne pourra être surmonté que par intégration des savoir-faire de diverses communautés chimiques (polyméristes, organiciens, électrochimistes). L'électropolymérisation constitue maintenant une voie d'accès importante et originale à divers matériaux à propriétés physico-chimiques définies (conducteurs, électrochromes, isolants protecteurs, reconnaissance moléculaire, ...) ou utilisables dans le domaine du stockage de l'énergie.

2. 2 ÉLECTROCHIMIE ET COMPRÉHENSION DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

L'électrochimie permet la création ainsi que l'observation directe de la plupart des intermédiaires mis en œuvre en chimie homogène. Il est aujourd'hui possible de s'attaquer en routine à une grande variété de mécanismes réactionnels dont la complexité n'est *a priori* pas limitée par la méthode électrochimique. Notamment l'utilisation des ultramicroélectrodes a permis d'accéder à des milieux identiques à ceux utilisés en chimie homogène classique et à la gamme de temps de la nanoseconde. De même, le couplage entre électrochimie et méthode de spectroscopie *in situ* et les méthodes d'étude des surfaces permet de rendre compte des mécanismes hétérogènes d'activation moléculaire.

2. 3 CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

En électrochimie analytique, deux concepts coexistent depuis une dizaine d'années. L'un vise à accroître la sélectivité et la sensibilité de la détec-

tion (capteurs spécifiques), l'autre s'intéresse à la résolution spatiale et temporelle (capteurs locaux).

Le principe des capteurs spécifiques est de compenser la faible sélectivité des réactions d'électrodes en fonctionnalisant ces électrodes par le greffage de récepteurs ou de catalyseurs chimiques, biochimiques ou biologiques. On peut citer les capteurs à enzymes immobilisés, les capteurs à structures moléculaires ou supramoléculaires intégrées à l'intérieur de films polymériques conducteurs ou poreux, les capteurs à antigènes, etc.

La notion d'homogénéité spatiale est généralement un leurre à l'échelle microscopique, l'homogénéité n'étant obtenue que comme résultante de processus impliquant une structuration spatiale locale. Les ultramicroélectrodes, utilisées comme sondes locales, apportent une solution. Les applications actuelles concernent des problématiques d'origine biologique ou liées à l'étude des surfaces.

2. 4 ÉLECTROCHIMIE ET ÉNERGIE

Le développement des besoins en énergie induit une demande nouvelle de sources non polluantes. Elles peuvent être mobiles pour les véhicules et certains outillages ou fixes dans le cas des stockages, par exemple les productions de centrales en heures creuses.

L'électrochimie intervient naturellement dans cette problématique et notamment dans l'étude des matériaux d'électrodes. Les études spectroscopiques concernant leur structure et leurs modifications au cours du cycle ont déjà été entreprises dans le but d'augmenter la durée de vie des dispositifs. Elle intervient également dans l'étude du comportement des interfaces. Celles-ci se recouvrent d'un film polymérique ou minéral, qui protège le matériau d'électrode des réactions parasites avec l'électrolyte, mais qui également limite la puissance délivrée. Il est donc nécessaire d'optimiser les paramètres caractéristiques de ces films. Ensuite, de nouveaux systèmes électrodes-électrolytes sont en cours d'élaboration. Un développement technologique important est à attendre dans le domaine des électrolytes polymères où le solvant est un polymère et où la

conduction est assurée par des sels de lithium spécialement conçus. Ces électrolytes sont utilisées dans des batteries au lithium. D'autres électrolytes en couches minces, où la conduction est assurée par d'autres ions, seront également développées. Ils ont d'autres applications potentielles, comme le vitrage électrochrome. Enfin, la communauté est concernée par le développement des piles à combustible. Les études entreprises concernent l'électrocatalyse, la nature des espèces intervenant dans les processus réactionnels.

2. 5 ÉLECTROCHIMIE ET MILIEUX RÉACTIONNELS

Une des directions de la recherche industrielle actuelle est la redéfinition de certaines opérations dans le but de les rendre plus économiques et de diminuer la pollution par des effluents. Ceci peut induire des recherches expérimentales et théoriques présentant un caractère tout à fait fondamental dans des domaines variés. De nouveaux milieux réactionnels se développent : solvants compatibles avec la protection de l'environnement, sels fondus, solutions micellaires, milieux supercritiques et, plus généralement systèmes dans des conditions extrêmes. La description théorique de ces milieux représente également un enjeu.

Sur le plan des méthodes expérimentales, on observe le couplage entre les méthodes traditionnelles de l'électrochimie et divers moyens d'investigation nouveaux. Différents types de spectroscopies sont utilisés ainsi que les microscopies permettant la caractérisation fine des surfaces. Sur un plan plus général, l'électrochimie s'ouvre à la modélisation, elle introduit des recherches aux temps courts, elle continue d'être impliquée dans des problèmes importants pour la société. Science de l'interface et de la réactivité, l'électrochimie réagit aussi à l'interface avec d'autres disciplines.

3 - CHIMIE ANALYTIQUE - CHIMIE DES TRACES

La chimie des traces s'est considérablement développée. Elle concerne, bien sûr, les cycles biogéochimiques des éléments et des molécules organiques naturelles ou de synthèse (utilisées pour l'industrie ou l'agriculture), mais également tous les processus chimiques contrôlés par des traces.

Au cours des dix dernières années, grâce à un développement instrumental important, la caractérisation des espèces chimiques présentes dans un microéchantillon donné est devenue accessible. Ceci se traduit par de nombreuses publications qui traitent de métabolites, de spéciation, ...

3. 1 MÉTHODES

De nombreux domaines sont confrontés au besoin de nouveaux outils et de nouvelles méthodologies pour identifier, caractériser et mesurer une espèce chimique dans des milieux complexes. Ceci exige de la chimie analytique, à côté d'une approche pluridisciplinaire utilisant les avancées en spectroscopie, reconnaissance ionique et moléculaire, électrochimie, ... de mettre au point des méthodologies validant tous les actes élémentaires tels que prélèvement, traitement de l'échantillon, séparation, détection, ...

3. 2 PRÉLÈVEMENT

Concernant l'échantillon, son prélèvement représentatif constitue souvent encore une étape mal maîtrisée de l'analyse.

Dans ce domaine, la communauté doit développer et adapter les avancées en spectroscopies atomiques ou moléculaires, en microscopie, et toutes les microtechniques donnant accès à la mesure *in situ*. Dans ce contexte, la microélectrochimie, les capteurs, les senseurs et, d'une manière générale les nanotechnologies joueront un rôle important.

3. 3 TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON - PRÉCONCENTRATION

La demande de caractérisation et de mesure des espèces chimiques (spéciation) implique un développement de techniques de traitement de l'échantillon qui ne modifie pas la nature de l'espèce recherchée. Ceci implique d'améliorer les techniques d'extraction en utilisant la complexation sélective fondée sur la reconnaissance : ionique et moléculaire. S'agissant des traces inorganiques, les extractions par fluides supercritiques et la libération des espèces par traitement enzymatique de l'échantillon doivent être mieux explorées.

Un gros effort doit être consacré à la traçabilité en utilisant notamment les techniques de marquage et les isotopes stables.

3. 4 SÉPARATION - DÉTECTION

Bien que les techniques chromatographiques se soient considérablement développées, des efforts importants doivent être consacrés au couplage méthodes de séparation - spectroscopies atomiques ou moléculaires.

De même, la découverte de lasers dans de nouvelles gammes de longueur d'ondes doit permettre l'identification et la mesure d'espèces chimiques dans des milieux complexes grâce à la spécificité du signal. Les lasers donnent également accès à l'ionisation spécifique d'espèces chimiques permettant leur séparation et leur mesure.

Il faut donc développer une culture pluridisciplinaire au sein de la communauté analytique pour maîtriser les problèmes de la chimie des traces. De nombreuses thématiques sont concernées.

3. 5 ÉTUDES DES TRANSFORMATIONS

Il s'agit par exemple, de suivre l'évolution d'une entité chimique lors de ses transformations (physico-chimiques, biotransformations) au cours

de son transfert dans les divers compartiments écologiques à partir d'un terme source. Ce thème implique la photochimie, les réactions aux interfaces liquide-solide, liquide-micelle, le transport membranaire, la métabolisation, ... L'approche de ces divers phénomènes est souvent thermodynamique, et il faudrait tenir compte du fait que l'absorption de traces à la surface d'un solide dans le milieu naturel s'opère souvent dans des conditions différentes de celles de l'équilibre. De même, l'aspect cinétique des diverses réactions est encore peu étudié.

Le champ d'application de ces recherches est étendu et il concerne les déchets et leur stockage ou leur traitement, l'agro-alimentaire, le patrimoine national, la santé, les technologies propres, la chimie des milieux externes, ... Le domaine particulier de l'environnement a exigé de recourir à des modèles : ceux-ci devront être développés.

4 - SPECTROMÉTRIES MOLÉCULAIRES

Le but principal des études développées dans ce domaine est d'atteindre une meilleure compréhension *des structures, des interactions, des dynamiques et mécanismes de réaction à l'échelle moléculaire*. Ces études apportent des résultats expérimentaux précis sur les mouvements et interactions moléculaires dans des gammes d'énergie (du lointain infrarouge au rayon X) et de temps (10^{-13} à 10^{-9} s) qui intéressent toutes les sciences chimiques (aussi bien expérimentales que théoriques), la physique et la biologie.

Au-delà de *l'aspect analytique* qui, bien que très important, ne doit pas donner une vue trop restrictive de la vocation essentielle des laboratoires spécialisés dans ce domaine, les spectroscopistes apportent des résultats expérimentaux pertinents qui alimentent les développements théoriques proposés par les quanto-chimistes et les physiciens ; ils élaborent leurs propres bases conceptuelles à partir d'expériences originales rendues possibles par

les progrès de l'instrumentation. Notons que les spectrométries lourdes utilisant les sources synchrotron (LURE, ERSF) ou neutronique (ILL, LLB, ISIS) ont largement contribué durant ces dernières années à l'enrichissement des connaissances et à l'établissement de nombreuses actions interdisciplinaires.

Parmi les *principales avancées récentes* dans le domaine, on peut donc distinguer les nombreux progrès significatifs en instrumentation et méthodes technologiques, et les approches théoriques et développements de nouveaux concepts en dynamique moléculaire,

Ensuite, parmi toutes les *thématiques émergentes*, nous avons sélectionné les trois types d'études fondamentales suivantes : les études des propriétés structurales et dynamiques de la matière, celles des transferts d'énergie, des espèces à courte durée de vie et des systèmes réactionnels, et celles des surfaces, interfaces, couches minces et des systèmes moléculaires organisés.

4. 1 LES NOMBREUX PROGRÈS SIGNIFICATIFS EN INSTRUMENTATION ET MÉTHODES TECHNOLOGIQUES

Dans ce domaine, *le développement des techniques permet maintenant d'approcher les limites physiques imposées par le principe d'incertitude*. Une des avancées les plus spectaculaires résulte de l'accès à des lasers pulsés de quelques dizaines de femtosecondes qui a ouvert la voie au nouveau domaine de la *femtochimie* qui permet de suivre en temps réel les mouvements des noyaux (cf. les travaux de Zewail en phase gazeuse, de Fleming et Maroncelli, Barbara, Hochstrasser *et al.* en solution) ; avec des impulsions lasers d'environ 30 picosecondes, on atteint des résolutions spectrales de 1 cm^{-1} , et pour des résolutions temporelles plus faibles on peut atteindre $1/1000\text{ cm}^{-1}$ en résolution spectrale. Il faut noter aussi l'apparition de nouvelles sources lasers accordables dans le proche infrarouge et dans l'infrarouge (laser à électrons libres-CLIO) et la grande variété des sources lasers stables disponibles dans le Visible et l'Ultra-Violet

qui ont entraîné des progrès significatifs, en particulier dans les études résolues dans le temps. En outre, en microspectrométries FTIR et Raman (en montage confocal), on sait travailler aux limites de la diffraction avec des résolutions spatiales de 10mm et 1mm, respectivement.

Parallèlement, la détectivité a été aussi considérablement améliorée grâce aux bolomètres (en IR et lointain IR) et aux détecteurs quantiques multicanaux de type CCD à haut rendement (Raman) : ceci permet d'accroître la détectivité des signaux et facilite les études des milieux à très faible densité (plasmas, jets moléculaires, milieux matriciels...).

Également, la disponibilité de nouveaux capteurs à fibres optiques (dans le proche IR et le Visible) a fortement contribué à l'extension du domaine des applications *in situ* de ces méthodes.

Ainsi se sont développées de *nouvelles méthodes analytiques très performantes* pour des analyses locales (microparticules, défauts, inclusions...), ainsi que des études *in situ* de mécanismes réactionnels ou de réactions aux interfaces (catalyse, corrosion, couches minces...) avec toutes les formes d'imagerie mono-, bi- ou tridimensionnelle. À ce propos, on peut souligner les formidables progrès et développements de la RMN du solide dans le domaine biologique et médical.

Enfin, les progrès en électronique et informatique permettent désormais des acquisitions et traitements des signaux dans des temps très brefs ; ils ont facilité *les couplages de nombreuses techniques*, en particulier en spectro-électrochimie (modulation de potentiel), en analyses des surfaces et interfaces dans des conditions ambiantes (modulation de polarisation en FTIR et effet Raman exalté de surface, SERS) ou sous ultra-vide (HREELS) et, enfin, dans toutes les études du suivi d'une réaction chimique sous excitations photonique, électrique, magnétique et/ou mécanique en analysant en particulier les réponses synchrones et asynchrones à l'excitation (par exemple FTIR en Step-scan). Il faut souligner que, dans toutes les **expériences du type pompe-sonde**, on tire souvent profit des phénomènes d'exaltation par résonance ; ces expériences peuvent mettre en jeu soit des effets linéaires (comme en spectrométrie Raman réso-

nante résolue dans le temps (TR3S) ou en spectrométrie d'émission stimulée avec détection par fluorescence (SES-FD)), soit des effets non linéaires comme dans les spectrométries Raman stimulé avec détection par ionisation (ID-LSRS et ID-GSRS) qui permettent de sonder des milieux de densité aussi faible que 10^{12} à 10^{10} molécules/cm³ (environ 10^{-6} Torr).

Enfin, le développement de toutes ces méthodes nécessaires au diagnostic de la dynamique moléculaire est d'un grand intérêt dans les domaines de la photosynthèse, de la photobiologie et peut avoir des retombées importantes dans les techniques de la chimie analytique (ablation laser, spectrométrie de masse...).

4. 2 APPROCHES THÉORIQUES ET DÉVELOPPEMENTS DE NOUVEAUX CONCEPTS EN DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Les analyses des résultats expérimentaux en spectrométries vibrationnelles reposent sur un ensemble de théories dont les degrés d'avancement, bien que variables, concourent tous à une meilleure connaissance des surfaces de potentiel intra- ou intermoléculaire. Dans de nombreux exemples, *les confrontations résultats d'expérience - approches théoriques sont désormais non seulement réalisables, mais souvent indispensables.*

En particulier, les méthodes de calcul des fréquences en termes des modes normaux dérivant d'un champ de forces harmoniques sont désormais bien au point, et de tels résultats peuvent être confrontés à ceux issus de la méthode de "fonctionnelle de densité" pour nombreux complexes de type métal-ligands. D'autre part, l'analyse spectrale des structures complexes dues à des mouvements de grande amplitude, par exemple dans des molécules flexibles, donne accès à des descriptions précises des fonctions potentielles intramoléculaires ; ces descriptions peuvent aussi être affinées par des calculs précis *ab initio* des géométries moléculaires et vont permettre une meilleure connaissance des problèmes de redistribution de l'énergie vibration-

nelle interne (IVR). Pour des études de fluides en réaction, il est également possible de décrire les chemins réactionnels énergétiquement les plus probables (par exemple lors de la réaction de transfert d'un proton ou lors d'un mécanisme de conduction ionique ou électronique), sachant que l'analyse des profils spectraux donne généralement accès aux temps caractéristiques, à l'échelle de la picoseconde, des processus élémentaires correspondants (échanges rapides, relaxation vibrationnelle...). Par ailleurs, les analyses des profils d'excitation en pré-résonance et résonance Raman (RRE) procurent des informations sur les systèmes vibroniques dans des temps encore plus courts (quelques dizaines à centaines de femtosecondes) et les approches théoriques permettent de préciser les évolutions temporelles des "paquets d'onde" dans les états excités correspondants.

Notons enfin que les approches de simulation et modélisation en dynamique moléculaire apportent aussi des informations structurales et temporelles très riches ; elles sont désormais réalisables pour des systèmes chimiques complexes, voire des milieux biologiques, et deviennent de plus en plus un "standard" pour traiter certains sujets.

4. 3 ÉTUDES DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET DYNAMIQUES DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Sous cette thématique, les spectrométries de vibration doivent continuer à apporter de nouvelles connaissances afin d'établir de *nouvelles relations entre structures et propriétés physiques* :

- Dans les phases cristallines, ces spectroscopies complètent les résultats de diffraction et de diffusion des rayons X et des neutrons, en particulier au niveau de la compréhension des mécanismes des transitions de phase structurales (de type ordre-désordre ou displacive) avec éventuellement l'apparition de phases incommensurables (de structure ou de composition). Les propriétés dynamiques correspondantes sont à l'origine de propriétés physiques intéressantes telles que la ferroélectricité, ferroélasticité, piézoélectricité,

le ferromagnétisme... Toutes ces études doivent être poursuivies par des approches multi-techniques (RX, IR, Raman, RMN, Diffusions des neutrons, Calorimétrie, Méthodes de modélisation...) afin de mieux comprendre ces transitions et de dégager de nouvelles voies prospectives. La récente découverte des supraconducteurs inorganiques démontre tout l'intérêt des études fondamentales dans ce domaine (couplages électron-phonons, instabilités structurales, gaps électroniques, excitations magnétiques...).

- **Dans les phases désordonnées (liquides et verres)**, les spectrométries de vibration contribuent largement à une meilleure connaissance de l'ordre local (liquides moléculaires) ou à courte distance (verres), des effets induits et collectifs dans les liquides polaires et des propriétés dynamiques de fluides réactifs (dans les complexes de contact, à transfert de charge ou à liaison hydrogène...) *via* en particulier les études des profils et formes de bande et/ou des excitations de basse énergie. Ces spectrométries couplées à d'autres techniques doivent encore permettre d'atteindre une meilleure connaissance des propriétés remarquables de tels milieux, par exemple en ce qui concerne les fluides supercritiques et les systèmes polymères conducteurs électroniques ou ioniques.

- **Dans les phases gazeuses**, les caractéristiques spectroscopiques sous haute résolution (spectres de rotation, de vibration-rotation ou de fluorescence) d'agrégats libres en jet moléculaire devront être poursuivies afin d'atteindre une meilleure connaissance des potentiels intermoléculaires.

4. 4 ÉTUDES DES TRANSFERTS D'ÉNERGIE, DES ESPÈCES À COURTE DURÉE DE VIE ET DES SYSTÈMES RÉACTIONNELS

La maîtrise des techniques spectroscopiques résolues dans le temps, dont les techniques Raman à lasers pulsés synchronisés, contribue de façon essentielle à l'**élucidation des actes élémentaires d'un système chimique en réaction** : il s'agit de

mieux comprendre les mécanismes internes des réactions, *i.e.* la formation et/ou la rupture des liaisons chimiques, la structure des états de transition, la nature des coordonnées de réaction, les configurations géométriques des réactifs, les transferts et dissipations d'énergie, les effets de solvant... Les fenêtres temporelles d'observation sont désormais comprises entre 10^{-9} et 10^{-14} s et permettent les mesures des durées de vie d'états vibrationnels et/ou électroniques excités, aussi bien dans des états triplets que singulets excités. Lors de réactions de transfert d'électrons, elles permettent donc la détection et la caractérisation d'espèces radicalaires et/ou ionisées : l'enjeu primordial de toutes ces études est bien l'identification des différentes étapes et le suivi d'une transformation chimique le long d'un chemin réactionnel.

Pour mieux maîtriser, orienter et contrôler ces processus élémentaires fondamentaux, **quatre objectifs prioritaires doivent être privilégiés** :

- *Les processus de dissipation de l'énergie* consécutifs à l'excitation de systèmes moléculaires, en particulier les voies de redistribution intramoléculaire et de relaxation, par collisions ou par le solvant, de l'énergie vibrationnelle.

- *Les interactions moléculaires à courte ou longue distance* entre réactifs au cours d'un transfert de charge ou d'énergie.

- *La réactivité à l'échelle microscopique* (propriétés vectorielles des fragments issus d'une photodissociation, caractérisation des états de transition) et *la dynamique en temps réel* de réactions fondamentales (isomérisation, réaction redox, photo-addition ou -abstraction concertée, transfert du proton et substitution d'atomes).

- *Les effets de l'environnement*, la dynamique de solvation, les effets de site, de cage et/ou d'orientation dans les milieux de dimension restreinte.

Pour aborder ces études de dynamique chimique, deux approches expérimentales complémentaires se sont largement développées : la première traite de l'énergétique des réactions (détermination des chemins réactionnels, des bar-

rières et des distributions d'énergie dans les réactifs et les produits) ; la seconde concerne plus précisément l'observation des phénomènes en temps réel à l'aide des techniques de spectroscopie rapide.

Il est clair que toutes ces études, visant à caractériser des espèces intermédiaires et transitoires, ont de fortes implications en biophysique et biochimie. Elles doivent être poursuivies afin de mieux cerner le rôle des contributions de la dynamique vibrationnelle dans tous les mécanismes de transfert et d'amplification de l'énergie chimique ou thermique (par exemple en dynamique conformationnelle des protéines).

4. 5 ÉTUDES DES SURFACES, INTERFACES, COUCHES MINCES ET DES SYSTÈMES MOLÉCULAIRES ORGANISÉS

Toutes ces études revêtent un caractère très important pour la maîtrise de nombreuses technologies en adhésion, collage, greffage, corrosion, catalyse, adressage moléculaire... Parmi les thèmes abordés, on peut citer les caractérisations des *sites actifs de surface* (liaisons adsorbat-adsorbant), les *déterminations des propriétés structurales et anisotropes particulières des interfaces* (métal-semi-conducteur, jonctions p-n, électrode-électrolyte...) et tous les *problèmes d'organisation et d'orientation moléculaire dans les films minces, les couches Langmuir-Blodgett et, en général, les systèmes moléculaires organisés* ; ces derniers peuvent concerner aussi bien des systèmes chimiques que biochimiques constitués de molécules amphiphiles, de cristaux liquides, de matériaux hybrides et de polymères dopés ou greffés.

De nouvelles techniques très sensibles sont désormais bien adaptées à la caractérisation des propriétés anisotropes (biréfringence, dichroïsme) des films minces et des premières couches moléculaires aux interfaces (réflexion-absorption dans l'infrarouge avec modulation de polarisation ou PM-IRRAS, réflexion diffuse, réflexion à incidence rasante des RX et neutrons...) ; elles s'appliquent aussi bien à la surface d'un métal, d'un semi-conducteur, d'un diélectrique ou d'un liquide (inter-

face air/eau). Des progrès immédiats peuvent être attendus dans les études des interactions moléculaires dans les systèmes biologiques, en particulier dans tous les mécanismes d'échange au niveau des membranes lipidiques.

Par ailleurs, le développement des lasers accordables dans l'infrarouge (CLIO au LURE) permet d'envisager l'étude précise des phénomènes de photosorption ou photodesorption sélective et de réactions assistées par laser sur des surfaces. Dans ce domaine, par mixage de fréquences infrarouge et visible (SFG ou DFG) ou, plus simplement, par génération de seconde harmonique (SHG) vont pouvoir être également étudiées les remarquables propriétés optiques non linéaires des systèmes moléculaires orientés à la surface d'un métal ou d'une électrode.

Enfin, on doit signaler que, dans toutes ces études, les systèmes chimiques peuvent être savamment modulés ou modifiés par les chimistes de synthèse (véritable ingénierie moléculaire !), et que diverses techniques d'analyse sophistiquées peuvent être mises en place autour d'un échantillon : on peut donc encore attendre des découvertes significatives et importantes pour la compréhension de la réactivité chimique et ainsi la maîtrise de nouvelles technologies.

5 - PHOTOCHEMIE

La photochimie a pour objet l'étude des interactions entre photons et molécules, des plus petites aux plus grosses (macromolécules, supermolécules). Une molécule excitée peut se désactiver selon des voies très diverses : rupture de liaison, réaction avec une autre molécule, réarrangement moléculaire, modification de la configuration électronique, redistribution de l'énergie (en particulier vibrationnelle), transfert d'énergie à une autre molécule, émission de lumière (fluorescence ou phosphorescence), ... Il serait vain de chercher une frontière entre la photophysique et la photochimie, celle-ci ne pouvant se limiter aux réactions photochimiques. Le domaine est vaste, les applications

sont nombreuses (voir le supplément au numéro de décembre 1994 de *L'Actualité chimique*).

Les principaux objectifs sont :

- **sonder la matière** (en particulier les milieux organisés, les interfaces, les milieux biologiques, ...) jusqu'au stade ultime de l'atome en associant la photophysique et la photochimie aux techniques de microscopie à champ proche ;

- **mettre au point de nouveaux procédés** (modulation de la lumière, imagerie, stockage optique de l'information, fabrication d'objets, traitement de surface, catalyse, analyse chimique, photothérapie...) ;

- **comprendre la réaction chimique** (objectif plus récent rendu possible grâce aux progrès considérables des méthodes photophysiques au cours de ces dernières années qui permettent d'atteindre des résolutions temporelles de quelques dizaines de femtosecondes).

Au cours des dernières années, les recherches dans les thématiques suivantes ont été particulièrement actives et fécondes :

- compréhension des mécanismes de transfert d'électrons et systèmes photosynthétiques artificiels ;

- photochimie dans les milieux organisés et photochimie supramoléculaire ;

- modification par la lumière des propriétés physiques des matériaux ;

- photochimie sur des systèmes isolés dans les faisceaux moléculaires.

Parmi les domaines de la photochimie dont on attend des avancées importantes, il faut citer : photochimie supramoléculaire, photochimie et matériaux, photochimie et environnement, méthodes photophysiques pour la compréhension de l'acte chimique élémentaire (ces méthodes sont décrites dans la partie "Spectrométries moléculaires").

5. 1 PHOTOCHEMIE SUPRAMOLÉCULAIRE

La chimie supramoléculaire est devenue une discipline à part entière de la chimie dans les années 1980 à la suite des travaux importants développés notamment par Cram, Lehn et Pedersen, travaux qui leur ont valu le prix Nobel en 1987.

L'un des aspects les plus intéressants de la chimie des systèmes supramoléculaires est leur interaction avec la lumière qui conduit à une très grande diversité de phénomènes. L'organisation supramoléculaire est mise à profit pour accomplir des fonctions spécifiques induites par la lumière. Ainsi les **systèmes photochimiques supramoléculaires** ont-ils pour objet aussi bien de mimer des processus biologiques photoinduits en vue d'une meilleure compréhension (photosynthèse, par exemple) que de réaliser des systèmes artificiels doués de propriétés photoinduites utiles. Reconnaissance d'ions ou de molécules (fondée sur des méthodes optiques), photocontrôle de l'association moléculaire, contrôle de la réactivité photochimique, conversion de l'énergie lumineuse, composants électroniques photoactifs, ... tels sont quelques exemples des domaines concernés.

La conception de systèmes photochimiques supramoléculaires est par essence **pluridisciplinaire** ; elle fait appel à des compétences multiples : synthèse organique, sciences des matériaux, électronique, biologie, et bien sûr, photochimie et photophysique, ... Dans ce vaste domaine de **l'ingénierie moléculaire** que constitue la mise au point de nouvelles supermolécules ou de nouveaux matériaux, l'importance de la propriété désirée ou de la fonction recherchée l'emporte sur celle de la structure de l'édifice.

Les thématiques sur lesquels les efforts intenses actuels doivent être poursuivis concernent principalement la reconnaissance de molécules et d'ions, et les composants électroniques actifs à l'échelle moléculaire.

Reconnaissance moléculaire et reconnaissance d'ions

De nombreux domaines sont concernés : chimie, biologie, médecine (biochimie clinique), environnement, etc. Une attention plus particulière doit concerner la détection sélective de cations métalliques impliqués dans des processus biologiques (sodium, potassium, calcium, magnésium, par exemple), dans des diagnostics cliniques (lithium, sodium, potassium, aluminium, ...) ou dans la pollution (plomb, mercure, cadmium, ...). La mise au point de capteurs optiques, fondés sur des supermolécules possédant une entité complexante sélective liée à un "transducteur" optique (chromophore ou fluorophore) convertissant l'information en un signal optique, font l'objet de recherches intensives depuis plusieurs années. La sélectivité reste un problème majeur à résoudre. Les enjeux économiques sont considérables plus particulièrement dans le secteur biomédical et l'environnement.

Composants électroniques photoactifs à l'échelle moléculaire

Des fonctions de base peuvent être contrôlées à l'échelle moléculaire par la lumière, en particulier la **commutation moléculaire** qui est à la base du stockage optique de données. Des progrès importants ont été accomplis dans ce domaine en mettant à profit des photochromes du type dihéteroaryléthène développés par Irie et coll. au Japon et plus récemment par Lehn et coll. Certains de ces photochromes ont une stabilité thermique remarquable et présentent une résistance à la photofatigue élevée. En alliant les propriétés photochromes et électrochromes, Lehn et coll. ont montré qu'il est en principe possible d'accomplir les fonctions enregistrer-lire-effacer-sauvegarder. Cette voie très prometteuse doit être poursuivie.

La commutation moléculaire intervient également dans la mise au point de circuits électroniques dont les composants sont des molécules (ou supermolécules) accomplissant une fonction donnée. C'est le stade ultime de la miniaturisation qui est l'un des objectifs de l'**électronique moléculaire**, domaine qui suscite depuis longtemps déjà l'intérêt de la communauté scientifique internationale, mais

qui tarde à donner lieu à des applications pratiques. Les composants moléculaires photocommutables ont une place de choix dans le traitement de l'information à l'échelle moléculaire (les photochromes mentionnés ci-dessus offrent des possibilités intéressantes pour interrompre photochimiquement la conjugaison dans un fil moléculaire). L'imagination créatrice du chimiste est sollicitée pour la conception d'architectures diverses permettant de gérer l'information en mettant à profit des processus photoinduits tels que transfert d'électron, transfert de proton, transfert d'énergie, changement conformationnel, photolyse, etc.

5. 2 PHOTOCHEMIE ET MATÉRIAUX

Une modification importante – réversible ou irréversible – des propriétés physiques de la matière peut être induite par la lumière : solubilité (ex : résines photosensibles), couleur (photochromes), propriétés conductrices (photoconducteurs), indice de réfraction (ex : procédé holographique), propriétés mécaniques (polymères).

Le contrôle spatial de l'irradiation est possible en utilisant un masque ou le balayage d'un faisceau laser. En outre, l'intensité de la source lumineuse et sa longueur d'onde peuvent être mises à profit pour sélectionner la cible ou régler la profondeur de pénétration. Des objets à trois dimensions peuvent être ainsi créés, sculptés en quelque sorte par la lumière laser (stéréolithographie). Inversement, une destruction spatialement sélective est faisable (photoablation).

Les thématiques suivantes ont été particulièrement développées au cours de ces dernières années et offrent des perspectives très intéressantes.

- Le **stockage optique de l'information** est un domaine dans lequel les méthodes photochimiques tiennent une place de choix.

- Les **photopolymères pour l'enregistrement holographique** ouvrent de nouvelles perspectives.

- Les **polymères photoréfractifs**, qui combinent à la fois des propriétés de photoconduction et

d'optique non linéaire du second ordre, sont appelés à jouer un rôle important dans les technologies optiques.

- Des progrès importants ont été accomplis dans la compréhension du phénomène de *creusement de trous spectraux* ("hole burning") et les efforts doivent être poursuivis.

- Il faut citer également la possibilité d'utilisation des *transitions de spin photoinduites*.

- L'intérêt des **matériaux pour l'optique non linéaire** dans le domaine de l'électrooptique (modulation temporelle et spatiale de la lumière, doublement et triplement de fréquence) a été largement démontré. L'amélioration des performances viendra de l'ingénierie moléculaire permettant l'adaptation des longueurs d'onde et des coefficients d'optique non linéaire.

La transmission saturable, ou encore l'absorption saturable inverse, pour la limitation optique (en vue par exemple de la protection contre la lumière laser) mérite d'être approfondie, ce qui exige une meilleure connaissance des états excités. D'autres effets non linéaires de la lumière, tels que la diffusion non linéaire ou la réfraction non linéaire, méritent d'être étudiés.

- La **stéréophotolithographie**, qui permet la réalisation d'objets à trois dimensions, est une technique récente (inventée principalement en France). Des progrès importants ont été accomplis, notamment dans la réalisation d'objets de très petite taille. Cette technique n'a pas encore atteint toutes ses limites, et toutes ses applications ne sont pas encore connues.

- La **photostabilité** des matériaux polymères doit bénéficier du développement d'approches rationnelles permettant de prévoir le comportement à long terme des matériaux polymères en émergences.

- La **photoablation** (vaporisation par un faisceau laser) offre un grand intérêt en tant qu'outil de gravure, de chirurgie, de synthèse, d'analyse, ... Des recherches amont sur les mécanismes fondamentaux de l'ablation photochimique doivent être intensifiées.

Toutes ces thématiques pourraient avantageusement bénéficier des nouvelles techniques utilisant l'effet tunnel optique.

5. 3 PHOTOCHEMIE ET ENVIRONNEMENT

Notre environnement est largement concerné par la photochimie, car la lumière transforme par des réactions photochimiques des composés endogènes ou exogènes présents dans l'atmosphère, les eaux naturelles et les sols.

L'accroissement récent très important des recherches dans ce domaine résulte de divers facteurs ; la prise de conscience de l'importance des problèmes liés à l'environnement, le caractère plus contraignant des réglementations, la découverte spectaculaire du "trou d'ozone", et l'amélioration des techniques d'observation et d'analyse.

La photochimie atmosphérique fait depuis longtemps l'objet de recherches intenses et reste actuellement un axe prioritaire. Il est à noter que le nombre d'investigations en phase hétérogène (gouttelettes d'eau et, plus récemment, particules solides) est en progression. Les autres milieux naturels (zone photique des eaux, surfaces des sols) font également l'objet d'études approfondies qui doivent être encouragées.

D'autre part, les méthodes de dépollution de l'air ou des eaux mettant à profit des réactions photochimiques sont de plus en plus utilisées pour dégrader les polluants organiques. En particulier, les techniques employant des radiations UV (lampes ou rayonnement solaire) sont en net développement. Parallèlement, ces mécanismes de photoréduction de métaux à la surface de minéraux semi-conducteurs sont en train d'être élucidés, ouvrant la voie vers des procédés prometteurs de dépollution.

Sur le plan fondamental, il est important de mieux comprendre les origines de l'activité photocatalytique des semi-conducteurs et des interactions moléculaire photoexcitée-solide absorbant.

Du point de vue méthodologique, un des enjeux majeurs est l'identification et la quantification des espèces formées sous l'effet des photons (espèces radicalaires, produits intermédiaires des réactions de dégradation). La recherche de hautes sensibilités de détection pour l'analyse de traces nécessite la mise au point d'instrumentation et de moyens d'observation encore mieux adaptés aux milieux dilués. Des récentes percées en spectroscopie laser à résolution temporelle ont permis d'obtenir

des informations très précieuses sur la spéciation de certains éléments à l'état de trace (Uranium) en solution et aux interfaces.

Enfin, il convient de poursuivre les efforts accomplis pour concevoir et réaliser des capteurs optiques fiables et de longue durée de vie pour le suivi en continu de la concentration d'espèces chimiques (pH, oxygène, polluant organiques et inorganiques).