

# Rapport de prospective de la Section 10 du CNRS

## Physico-chimie des interactions et des interfaces

*Au cours de sa dernière année d'existence, la Section 10 du CNRS (Physico-chimie des interactions et des interfaces) a entrepris un travail de prospective sur quelques-uns des thèmes relevant de sa compétence (électrochimie, chimie analytique, chimie des solutions, radiochimie et chimie nucléaire). Une réflexion prospective est toujours une entreprise difficile car il s'agit de tenter de dégager aux milieux d'excellentes recherches quelques-uns des thèmes qui seront les plus novateurs dans les années à venir. Il s'agit aussi d'une extrapolation à partir d'une situation donnée et ce travail peut difficilement prévoir l'émergence de thèmes tout à fait nouveaux résultants, par exemple, d'un boum technologique dans d'autres domaines de la physique ou de la chimie. Le bilan que suppose toujours, au moins implicitement, une démarche prospective nous a montré aussi, qu'en dehors de thèmes précis, c'est quelquefois sur la façon même d'aborder certaines recherches qu'il faut s'interroger ou faire un effort.*

*On ne trouvera ici ni un palmarès ni un catalogue exhaustif de l'état de nos disciplines, mais quelques-unes des lignes directrices apparues au cours d'un travail collectif. Tous les domaines d'activité que nous avons considéré sont en relation directe avec un secteur aval développé, aussi notre intention a été de réunir des chercheurs venant à la fois du CNRS et de l'Université et du secteur socio-économique. Une cinquantaine de personnes ont participé à deux journées de discussion. Les conclusions de ce travail ont ensuite été soumises à la Section 10 qui en a débattu lors d'une réunion particulière.*

*Ce rapport s'adresse naturellement aux chercheurs des disciplines directement concernées, cependant en lui donnant une large diffusion notre objectif est d'atteindre des représentants des disciplines voisines car la pluridisciplinarité est souvent un trait caractéristique des recherches que nous menons. Le texte présenté ici ne constitue aucunement un travail achevé ou définitif mais, au contraire nous souhaiterions qu'il soit à l'origine d'un débat ouvert dans la communauté scientifique.*

## Électrochimie

### Introduction

Bien qu'un certain nombre de laboratoires se considèrent comme électrochimistes, il est extrêmement difficile de définir l'électrochimie tant les problématiques soulevées peuvent être différentes. Pour certains, il s'agit d'une simple technique dont l'intérêt réside dans la maîtrise d'une variable électrique alors que, pour d'autres, on se trouve en présence d'une discipline dont l'objet d'étude est bien défini.

Au milieu de cette diversité, on peut néanmoins constater que la préoccupation majeure de l'électrochimiste est tournée vers l'étude des systèmes inhomogènes traversés, au moins temporairement, par des courants électriques. On peut ajouter qu'en général les porteurs de charges situés de part et d'autre de l'interface sont de nature différente et que le passage d'un courant permanent implique un transfert de charge.

Sans chercher à cerner plus avant l'électrochimie, on considérera dans la suite de ce rapport que celle-ci peut être caractérisée par au moins trois mots clefs : surface, variable électrique et réaction de transfert. Une longue tradition y inclut également l'étude des solutions ioniques. Ce

thème sera traité ici sous la rubrique chimie des solutions.

### L'interface électrochimique

De part sa nature l'interface électrochimique est un système complexe, aussi chercher à le décrire ou à le contrôler fait appel à des connaissances, des données ou des concepts venant de divers domaines de la chimie et de la physique. Il s'agit là d'un trait particulier de la recherche en électrochimie. Si les liens avec la chimie des surfaces ou la chimie physique semblent naturels, les relations avec la physique (physique des solides, optique...) sont également nombreuses et en extension. L'intérêt respectif croissant que se portent physiciens et électrochimistes sera peut-être l'un des aspects qui influencera la recherche en électrochimie dans les années à venir.

On examinera ici plusieurs aspects de l'électrochimie qui connaîtront dans l'avenir un développement certain et que le C.N.R.S. aura à encourager. La liste des thèmes retenus ne se veut nullement exhaustive et, par ailleurs, on peut s'attendre et aussi espérer l'apparition de sujets particulièrement novateurs qu'il est difficile de prévoir dès aujourd'hui.

En dehors du groupe de Prospective de la Section 10 (Physico-chimie des interactions et des interfaces) constitué par :

- Badiali, Cauquis, Costa, Gauguin, Jupille, Lepage, Mlle Privat, Simmoff, Trémillon, ont participé à l'élaboration de ce travail :
- Adloff, Andrieux, Mme Bauer, Billon (Rhône-Poulenc), Bertin (CGRMev), Beurton (Pechiney), Blanquet (Minemet), Bouvy (CNET), Brun, Chemla, Chesné (CEA), Clechet, Colombié (Creusot-Loire), Courcier (Rhône-Poulenc), Courtais (CEA), Cousson, Demange (Regie-Renault), Demortier, Dumas (CGE Marcoussis), Fauvarque, Fauvarque (PCUK), Froment, Gourrier (LEP), Grall (SNEA-Lacq), Gross, Guillaumont, Guiochon, Jaccaud (PCUK), Jousset-Dubien, Kleitz, Kossanyi, Lamotte, Leroy, Le Meauté (CGE Marcoussis), Le Petit (ONERA), Mahenc, Mallais (LEP), Meuvrel (ONERA), Michelet (Rhône-Poulenc), Missos (PCUK), Morand, Musikas (CEA), Muxart, Oudar, Parsons, Pagès, Plichon, Porthault, Revel, Rosset, Santarini (CEA), Saveant, Simonet, Therain (CHR Orléans), Tousset, Treuil, Vittori.

Le système électrochimique le plus simple, celui qui se prête le mieux à une recherche de base, est encore mal connu, que l'on se penche sur sa structure ou sur les différents mécanismes susceptibles de s'y développer. Les recherches portant sur les électrodes bien définies ont apporté des éléments à partir desquels on peut envisager de nouvelles investigations d'ordre théorique.

L'adsorption intervient dans de nombreux phénomènes et en particulier en électrocatalyse aussi un effort constant dans ce domaine doit être encouragé bien que la lenteur des progrès soit parfois décevante. En dépit de la modestie des résultats obtenus à ce jour, l'utilisation d'adsorption de molécules asymétriques pour induire la synthèse de composés chiraux devrait faire encore l'objet de recherches en France. A l'utilisation de l'adsorption devra s'adjoindre naturellement l'utilisation d'électrodes modifiées (voir plus loin).

## L'électrochimie des semi-conducteurs

La photoconversion de l'énergie solaire est à l'origine du développement récent de l'électrochimie sur semi-conducteur. Très rapidement les recherches menées sur cet objectif ont montré qu'il y avait là un domaine nouveau pour une recherche à caractère fondamental et également la possibilité de débouchés intéressants l'industrie de l'électronique. L'électrochimie peut fournir à la physique des semi-conducteurs des données dont elle a besoin (potentiel de bandes plates, caractérisation des états de surface...) et permet de répondre à certains problèmes technologiques (polissage et nettoyage des surfaces, gravure...). D'autres types de réponses et aussi la solution de problèmes spécifiques (gravure anisotrope par exemple) peuvent être fournies par une électrochimie sèche mettant en œuvre des plasmas. Il semble évident que les recherches sur semi-conducteurs vont constituer un domaine riche de possibilités et que le C.N.R.S. aura à fournir un effort dans cette direction.

Des recherches sont, de toute évidence, à mener à propos de l'obtention de gaps d'énergie correspondant au spectre solaire et de la protection du semi-conducteur contre la corrosion. Le greffage de molécules variées à la surface du matériau semble actuellement une voie prometteuse mais l'implantation ionique, l'élaboration par voie électrochimique, etc. sont aussi à développer. Les aspects théoriques de toutes ces techniques ne sont pas assez développés à ce jour.

Il faudra aussi, le cas échéant, savoir limiter les investissements si les espoirs mis dans cette conversion se révélaient trop ambitieux. Le renouvellement du « phénomène piles à combustibles » des années 60 est toujours à redouter !

L'électrochimie sur électrode semi-conductrice ne doit pas se limiter à la seule conversion de l'énergie. L'électrosynthèse doit bénéficier des propriétés de ces électrodes et l'activation des petites molécules y est sans doute possible dans de bonnes conditions.

## Électrodes modifiées

On classera sous ce vocable toute électrode ayant sa surface modifiée par exemple par formation de couches d'oxydes, par adsorption de divers composés, par greffage à l'aide de liaisons covalentes de diverses molécules ou de polymères qui peuvent être en monocouche ou en multicouches, par fixation d'enzymes, etc. L'adjuvant fixé en surface peut intervenir par ses propriétés géométriques, ses effets hydrophiles ou hydrophobes, ses propriétés électroniques, ses propriétés redox, ses propriétés catalytiques, un effet de protection du matériau de l'électrode contre la corrosion (en particulier dans le cas d'électrodes semi-conductrices), etc.

Compte tenu de la situation dans ce domaine, il convient maintenant d'entreprendre et de soutenir des recherches plus approfondies et plus systématiquement. Pour ce faire, on pourrait promouvoir la rencontre et le regroupement de spécialistes différents tels que ceux des interfaces, des polymères, des enzymes, des électrolytes solides, des membranes, etc. en une structure mise en place par le C.N.R.S. Les études de caractère très fondamental ne devraient pas être négligées. Ainsi, on ne sait pratiquement rien des modifications de conformation et de propriétés redox que subissent les molécules lorsqu'elles sont fixées à la surface d'un matériau conducteur.

La crainte que l'on peut avoir dans ce domaine est la suivante : les applications potentielles sont si évidentes et si grosses de conséquences que la recherche fondamentale risque d'être pilotée trop énergiquement par l'aval, le risque étant trop grand de voir négliger certains aspects théoriques.

## Électrochimie des milieux hétérogènes

Dans cette rubrique nous classons des phénomènes aussi différents que la formation de dendrites lors de l'électrocrystallisation, les processus survenant aux électrodes poreuses, les dépôts électrolytiques dans les milieux poreux ou dispersés, l'électrosynthèse en milieux micellaires, l'électrosynthèse de milieux unidimensionnels, etc.

Du point de vue théorique, tous ces problèmes ont en commun le fait que les équations habituellement écrites pour les solutions homogènes au contact d'électrodes compactes ne sont plus utilisables. Leur étude est le plus souvent restée empirique.

Or, ils sont en relation étroite avec des applications très importantes de l'électrochimie. Il est donc indispensable d'encourager toute étude fondamentale réellement originale dans ces divers domaines.

L'électrosynthèse en milieu micellaire n'en est qu'à ses premiers balbutiements. On ne comprend pas, par exemple, que le passage d'un milieu liquide homogène à un milieu micellaire puisse avoir des conséquences aussi importantes que le changement de nature des produits obtenus et l'on commence seulement à imaginer les applications que l'on peut espérer de ce nouveau type d'électrolyse.

Dans un domaine voisin, l'électrochimie des solutions de polymères et des solutions colloïdales, donc des solutions de grosses molécules biologiques, est encore à développer.

## Transfert électronique Électrochimie moléculaire et électrochimie inorganique

Dans le domaine du transfert électronique plus fondamental que les précédents, il semble y avoir un manque de faits expérimentaux qui va jusqu'à gêner les travaux des théoriciens. Les théories très ingénieuses présentées récemment n'ont pas toujours reçu les vérifications expérimentales souhaitables. Les transferts pluriélectroniques n'ont que très peu été étudiés en dépit de leur importance dans certaines applications de l'électrochimie. Les transferts qui se produisent en photoélectrochimie demandent encore un très gros effort de compréhension dont les conséquences, en cas de succès, sont évidentes.

Sur le plan théorique, l'électrochimie moléculaire\* a fait de grands progrès ces dernières années et bien des mécanismes ont été élucidés. Toutefois, des efforts sont encore nécessaires, en particulier dans la compréhension (et donc la prévision) de l'influence des divers paramètres réactionnels sur la répartition des divers produits formés en compétition dans une électrolyse. L'électrochimie indirecte, qui utilise un couple redox intervenant comme transporteur d'électron entre l'électrode et le substrat, soulève encore des problèmes théoriques mais, inversement, elle doit permettre d'étudier des cinétiques réactionnelles trop rapides pour être atteintes par les méthodes électrochimiques habituelles.

L'électrochimie en présence de gaz a encore été peu étudiée et l'activation de petites molécules telles que CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc., en présence de substrats organiques à fonctionnaliser, n'est pas menée assez énergiquement. L'électrochimie permet aussi d'obtenir en solution des espèces

\* *Électrochimie organique et électrochimie des composés de coordination.*

instables dont les transformations par voie chimique, photochimique, etc. doivent permettre la découverte de nouvelles réactions et la mise au point de nouvelles électrosynthèses.

Du point de vue expérimental, la recherche de nouvelles réactions réalisables par voie électrochimique doit être poursuivie et il serait souhaitable que cette recherche se fasse de plus en plus dans les laboratoires de chimie organique. L'objectif doit être, en effet, que la méthode électrochimique devienne une méthode de synthèse comme les autres, son intervention se faisant, par exemple, à l'un des stades de synthèses multiétapes. Cette intégration entre chimie organique et électrosynthèse est loin d'exister dans notre pays alors que certains laboratoires japonais, par exemple, ont su la réaliser avec succès.

L'électrochimie inorganique fait le plus souvent figure de science bien développée qui en est au stade de l'industrialisation à grande échelle et qui n'offre plus guère de sujets de recherche dignes des fondamentalistes.

Il semble que ce soit là une opinion regrettable tant l'apparition de nouveaux milieux, de nouvelles membranes, de nouvelles électrodes, etc. devrait permettre la découverte de réactions originales, voire la remise en question de certains procédés industriels.

## Matériaux d'intérêt électrochimique

En dehors des métaux, l'électrochimie trouve un intérêt, ayant pris une importance considérable depuis quelques années, dans le développement d'un grand nombre de matériaux originaux, inorganiques et organiques, en raison de propriétés dont la connaissance est l'objet de nombreuses études effectuées tant dans le domaine de la physique que dans celui de la chimie du solide, mais avec une participation grandissante des électrochimistes.

Il s'agit, en premier lieu, des semi-conducteurs électroniques (dont l'électrochimie particulière a été évoquée précédemment), en ajoutant aux très nombreux matériaux déjà utilisés classiquement la famille des polymères conducteurs électroniques, qui peuvent tendre par dopage à saturation à la conduction de type métallique. A leur propos, l'électrochimie peut être une méthode de préparation; elle peut aussi les utiliser dans des générateurs, des cellules d'électrolyse, etc., mais on se heurte encore à des problèmes de stabilité et de reproductibilité. Les modifications structurales des polymères déjà connus pour leurs propriétés conductrices devraient apporter des réponses à ces problèmes. La physique de cette conduction électronique semble très originale et il importe donc d'encourager des collaborations entre chimistes, électrochimistes, physiciens du

solide, spécialistes de chimie quantique, etc., même si ce problème ne semble pas lié directement aux utilisations possibles. En effet, seule une compréhension détaillée de cette conduction peut conduire à imaginer et à construire de nouvelles structures macromoléculaires intéressantes.

Par ailleurs, d'autres matériaux sont intéressants pour leurs propriétés de conduction ionique. Ceux qui semblent devoir être particulièrement étudiés sont des matériaux plastiques, des verres et des conducteurs protoniques. Pour chacun de ces trois types, les efforts doivent porter tant sur les études fondamentales que sur les applications. Par exemple, pour les matériaux plastiques, les études fondamentales doivent être consacrées à la conduction elle-même, mais celle-ci doit aussi être utilisée pour l'étude indirecte des polymères de la matrice. Les applications à attendre vont de la réalisation de nouveaux générateurs à celle de capteurs spécifiques.

Une troisième famille de matériaux d'intérêt électrochimique, principalement aussi pour la réalisation de nouveaux générateurs, est constituée par les composés d'intercalation inorganiques, structures-hôtes capables de se voir insérer simultanément et réversiblement une charge électronique et des ions compensateurs de cette charge (non stoechiométriquement;  $V_6O_{13}$ ,  $TiS_2$ ,  $FeS_2$ , en sont des exemples typiques). La réversibilité des réactions d'intercalation fait de ces matériaux des candidats très prometteurs pour la constitution de batteries secondaires. Les recherches sur de nouvelles structures-hôtes et sur les mécanismes de l'intercalation, en liaison avec les possibilités d'exploitation, paraissent devoir être encouragées.

Les matériaux d'intérêt électrochimique qui viennent d'être évoqués entrent au premier plan des aspects actuels de l'énergétique électrochimique. L'intérêt des membranes électrochimiques se situe sur le plan assez différent du développement de l'électrosynthèse et des séparations par voie électrochimique. On peut ici déplorer l'absence presque totale de réalisation française à l'échelle industrielle: ainsi, la plupart des recherches fondamentales effectuées actuellement en France le sont sur des membranes achetées à l'étranger et les résultats de ces recherches bénéficient de ce fait à ces producteurs étrangers. La recherche de nouvelles membranes doit être précédée de la définition précise des propriétés attendues. Un besoin de membranes capables de séparer des milieux très différents (milieux aqueux de pH très différents, milieux aqueux et milieu organique, etc.) se fait sentir de façon pressante. Sur le plan théorique, il semble que les phénomènes de transport, les cinétiques d'échange, etc., soient moins bien connus qu'on le croit généralement.

Les travaux existant sur les relations entre ce thème et la biochimie via la bioélectrochimie sont à poursuivre, tout comme la

recherche de nouveaux capteurs à système membranaire (tant la demande d'analyses variées et rapides doit croître dans l'avenir).

## Génie électrochimique

La recherche fondamentale dans ce domaine est insuffisante. Aucun enseignement n'existe et il y a certainement là l'une des explications des difficultés rencontrées par la reconnaissance de l'électrosynthèse. Des travaux intéressants pourraient être réalisés par la rencontre d'électrochimistes organiciens et de spécialistes de ce domaine travaillant en commun à la mise au point de synthèses à condition que la collaboration débute très tôt. Bien des publications d'électrosynthèse restent sans écho faute de ce type de recherche intégrée qui doit être encouragé.

Il faut regretter à cette occasion que si peu de chercheurs s'intéressent aux problèmes fondamentaux qui surgissent lors de recherches à caractère appliqué. Des incitations pourraient certainement être imaginées pour que des fondamentalistes trouvent dans cette activité un champ d'application de leur talent.

## Bioélectrochimie

Ce terme recouvre un ensemble de préoccupations dont les relations ne sont pas encore aussi bien établies qu'on pourrait le souhaiter.

Pour certains chercheurs, il s'agit d'une électrochimie moléculaire complexe œuvrant sur les grosses molécules de la biologie et visant à analyser les diverses étapes des échanges électroniques qui se produisent dans le vivant et les transformations chimiques qui les accompagnent. Cette électrochimie des enzymes peut conduire à la réalisation de catalyses enzymatiques d'oxydoréduction sans cofacteurs (réacteurs électroenzymatiques). C'est un type de recherche qui doit être soutenu car les applications que l'on peut imaginer sont importantes (industries pharmaceutique et agroalimentaire, capteurs spécifiques, etc.).

## La corrosion

La mise en œuvre d'une politique d'épargne des matières premières et parallèlement le blocage d'un certain nombre de projets industriels dans divers secteurs d'activité (nucléaire, pétrole, espace) mettent en évidence le rôle important des phénomènes de corrosion. Les recherches dans ce domaine se placent sous le signe d'une pluridisciplinarité qui devrait être favorisée. Les connaissances à mettre en œuvre revèlent ici de la cinétique électrochimique, de la chimie des surfaces, de la mécanique... Quant aux solutions elles peuvent être variées et impliquer aussi bien des

traitements de surface particuliers que la recherche de matériaux nouveaux.

## Les nouvelles méthodes

L'application à l'électrochimie de techniques expérimentales telles que l'EXAFS, la spectroscopie infrarouge ou photoacousti-

que devrait compléter les données sur ces systèmes. Dans les prochaines années on peut prévoir que l'électrochimie va bénéficier de deux types de retombées. Les unes viendront des recherches concernant l'interface métal-vide et les autres résulteront des progrès dans la physique des milieux condensés et plus particulièrement de l'extension aux surfaces chargées des

méthodes de calcul développées pour la description des liquides ioniques. On peut donc s'attendre à un approfondissement voir dans certains cas à un renouvellement des notions de base concernant l'interface métal-solutions. Une attention particulière devra être observée pour les techniques *in situ* permettant la caractérisation des films de 0 à 100 Å d'épaisseur.

## Chimie des solutions

La chimie des solutions a déjà atteint sur le plan des connaissances expérimentales un niveau de développement très élevé, mis à profit dans divers secteurs scientifiques, technologiques et industriels importants : chimie métallurgique (hydrométallurgie, notamment) et industrie électrochimique, préparations et synthèses de produits et de matériaux (organiques et inorganiques), chimie des milieux naturels et biotechnologies, chimie analytique.

On possède actuellement une bonne connaissance générale de la réactivité dans les solvants moléculaires, en disposant de moyens de prévision énergétiques; mais les nombreuses données expérimentales sont encore à compléter, suivant les besoins définis par les applications. La connaissance des milieux ioniques (sels fondus et solutions ioniques concentrées) s'avère beaucoup plus fragmentaire. Leur importance technologique (métallurgie, électrochimie, catalyse, industrie du verre, magmatologie, etc.) exige la poursuite de recherches fondamentales intensifiées sur leurs propriétés physico-chimiques et la réactivité en leur sein.

Concernant les interactions en solution et plus généralement en milieu liquide, un hiatus existe toujours entre les chimistes des solutions et les théoriciens de la structure des milieux liquides. Il serait sans doute opportun de faire disparaître ce hiatus par un rapprochement entre les conceptions et les résultats de ces deux familles de chercheurs. Une des retombées attendues est un traitement plus complet et plus satisfaisant des interactions soluté-solvant, de façon à arriver à une véritable prévision du comportement des solutés

(notamment celui des composés organiques) dans leur environnement de molécules ou d'ions du solvant.

Sur le plan expérimental, il conviendrait de développer de nouvelles méthodologies permettant de chiffrer les forces mises en jeu dans les interactions interfaciales, dans le cas des solutions non miscibles, des milieux micellaires, des microémulsions, des interfaces entre solution et phase solide « naturelle » comme les minéraux ou « artificielle » (y compris les solides modifiés superficiellement par greffage de molécules variées). Beaucoup de méthodes utilisant ces interfaces sont pratiquées en analyse (la chromatographie, tout particulièrement) et celles-ci peuvent être exploitées en recherche, à des fins autres que l'analyse, pour accroître la connaissance des interactions.

Leur caractère purement ionique fait des sels fondus un type de milieu liquide de choix pour l'étude des interactions.

En ce qui concerne les secteurs d'application, les besoins principaux se manifestent dans le domaine d'abord des solutions biologiques (mécanismes et énergétique de la réactivité de nombreux composés organiques et organométalliques, processus de transferts dans les systèmes membranaires...), puis dans celui des procédés de préparation de produits (synthèse et séparation) et de matériaux à partir de solutions (catalyseurs, alliages métalliques, semi-conducteurs...). Les processus intervenant dans ces préparations de matériaux, au cours de l'élaboration de ceux-ci, sont tout spécialement à élucider dans leur relation avec la constitution de la solution de départ (on peut noter, à titre

d'illustration, le problème que pose toujours la structure des dépôts électrolytiques selon cette constitution).

Dans le domaine des systèmes d'extraction liquide-liquide, une meilleure connaissance des processus chimiques intervenant dans les transferts à travers l'interface, en rapport avec l'« architecture » des agents extractants, apparaît souhaitable pour le développement de l'hydrométallurgie.

Enfin, une bonne part des recherches en chimie des solutions trouve sa place dans le domaine de l'électrochimie (constitution de générateurs électrochimiques de hautes performances, bains électrolytiques pour l'électrosynthèse, l'électrodéposition, l'électro-purification, l'électro-usinage, etc.).

La résolution de beaucoup de problèmes en chimie des solutions (comme en d'autres domaines) nécessite la disposition de données expérimentales diverses qui font fréquemment défaut. L'acquisition de ces données est une mission utile à confier même à des laboratoires relevant du C.N.R.S. (les laboratoires industriels le font pour répondre à leurs besoins mais bien souvent ne divulguent pas ces données). Si cette acquisition n'apparaît pas comme une tâche noble et valorisante pour un chercheur, on peut concevoir que ce soit le rôle de certains services ou de personnels techniques spécialisés au sein de laboratoires de recherche, l'essentiel étant que les déterminations soient toujours commanditées par les chercheurs qui en éprouvent le besoin et pilotent l'opération. La constitution de banques de données est également une opération de service collectif à encourager.

## Chimie analytique

La chimie analytique a pour objet de concevoir et développer les méthodes permettant de résoudre les problèmes d'analyse chimique (identification qualitative et quantitative de constituants, qu'il s'agisse d'éléments ou d'espèces chimiques différant par leur composition élémentaire, leur structure, leur localisation...). Son rôle essentiel, en résolvant ces problèmes, est d'informer les autres scientifiques et de les aider à exploiter la connaissance des compositions pour résoudre leurs propres

problèmes. La chimie analytique sert donc au progrès de divers secteurs scientifiques, comme elle est un rouage essentiel de nombreux secteurs de l'industrie.

Il s'agit typiquement d'une science de transfert, le chimiste analyste tirant ses méthodes de l'exploitation des phénomènes physico-chimiques ainsi que des moyens offerts par diverses disciplines en dehors même de la chimie : électronique et robotique, calcul statistique et informati-

que, biologie, etc. (à souligner que l'analyse commence à l'échantillonnage et doit aller jusqu'à l'exploitation des résultats, en liaison avec leur utilisateur; la technologie de l'analyse en ligne est aussi de son ressort).

La recherche en chimie analytique a pour objet de contribuer au développement des méthodes. On peut donc estimer que celui qui aborde une recherche avec pour objectif (immédiat ou à terme) d'apporter ce genre

de contribution est un chercheur en chimie analytique. Ce faisant, il participe généralement au progrès des connaissances dans d'autres domaines (on peut rappeler à ce propos la part considérable prise par les chimistes analystes dans le développement de la chimie des solutions, de l'électrochimie, ou de la chimie séparative).

Tant les problèmes analytiques devenus ou en train de devenir importants, que les besoins ressentis par les analystes pour arriver à résoudre ces problèmes le plus efficacement afin de permettre les progrès scientifiques et industriels, font ressentir la nécessité de provoquer et de soutenir un ensemble de recherches très diversifiées. Quelques-uns des problèmes qui se posent sont les suivants :

1. Dans le domaine de l'analyse moléculaire, ce sont surtout les méthodes de haute résolution (chromatographies, méthodes de séparation pluridimensionnelles, méthodes électrophorétiques...) qu'il convient de perfectionner (emploi de nouveaux matériaux, instrumentation plus sophistiquée) pour répondre efficacement aux besoins dans des domaines cruciaux (biologie, environnement, etc.). Un problème spécial est posé par l'analyse des grosses molécules d'importance biologique (antibiotiques, peptides...) en relation avec l'étude de leurs propriétés, l'analyse permet celle-ci et réciproquement.

A noter à ce propos que, pour atteindre la pleine efficacité de la chimie analytique dans le domaine biologique (et médical), il semble essentiel que soit créée une bonne interface entre chimistes analystes et biologistes pour amener les problèmes biochimiques au niveau analytique (l'importance de ce domaine est illustrée par le fait que 30 % des demandes d'analyse moléculaire au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. proviennent du secteur biologique).

L'analyse de traces de substances organiques (dans l'environnement notamment) pose aussi un problème général de sélectivité de méthodes, plus que de limites de détection (à condition de savoir procéder à des opérations rapides et simples de préconcentration).

Le développement des électrodes sélectives et notamment des bio-détecteurs (électrodes à enzymes, immuno-électrodes, électrodes à

hormones) promet d'apporter un énorme progrès en analyse bio-moléculaire (à condition de résoudre les problèmes d'empoisonnement des membranes qui surviennent en milieu réel). Il n'y a malheureusement que peu de travaux réalisés en France sur ce sujet.

Dans ce domaine des électrodes sélectives, il convient d'exploiter les possibilités offertes aujourd'hui par les techniques de la microélectronique (électrodes basées sur les transistors à effet de champ).

2. Concernant l'analyse des matériaux et des surfaces, il faut souligner un problème d'analyse en rapport avec le besoin capital pour notre pays de développer des matériaux de pureté soigneusement contrôlée (ainsi que des produits, d'ailleurs), besoin entraînant corrélativement celui des moyens d'analyse d'ultratracés perfectionnés (analyse par radioactivation en particulier). Deux conditions essentielles sont à relever : la nécessité, à nouveau, d'une liaison entre les industriels ayant le besoin de ces matériaux et les analystes spécialisés pour définir les normes analytiques indispensables; d'autre part, la nécessité de disposer de laboratoires possédant un équipement en rapport avec les niveaux de performances requis.

Pour l'analyse de surfaces, un besoin crucial se fait sentir en matière d'analyse aux interfaces (solide-liquide, liquide-liquide, solide-gaz) dans leurs conditions de fonctionnement (électrochimie, catalyse hétérogène, extraction liquide-liquide, lubrification...), complétant ainsi l'analyse de surfaces après la mise dans le vide. De telles mesures auraient pour corollaire le développement de méthodes théoriques permettant de les interpréter, et seraient ainsi la source de progrès considérables dans la maîtrise des applications de ces interfaces.

Peu de moyens analytiques permettent actuellement de suivre les processus chimiques dans les solutions colloïdales. D'une manière générale, des méthodes d'analyse structurale dans les gros édifices moléculaires de ce type sont à développer, en vue d'en mieux maîtriser les propriétés qui interviennent dans des applications variées et importantes.

Le développement des méthodes instrumen-

tales les plus performantes pour atteindre les objectifs, dont quelques-uns viennent d'être définis, implique une participation capitale des spécialistes de l'instrumentation en collaboration étroite avec les chimistes analystes. De ce point de vue, la situation nationale est devenue catastrophique. A part pour l'électro-analyse, plus aucun constructeur français n'est capable de fournir aux équipes de recherche en chimie analytique, l'instrumentation sophistiquée leur permettant de rester à la pointe du progrès en la matière et de participer à l'éclosion de nouvelles méthodes.

Il est donc absolument crucial, pour tenter de combler le retard national dans ce domaine (et effectuer ainsi la reconquête d'un certain marché intérieur), de faire surgir des structures de réalisation où collaboreraient des chercheurs spécialistes de l'instrumentation et des chercheurs en chimie analytique (les premiers acceptant que les seconds assurent la maîtrise d'œuvre des projets).

A contrario, il convient toutefois de noter le succès d'une opération française dans ce domaine : le micro-analyseur à sonde ionique de CAMECA, filiale Thomson-CSF, appareillage dont 50 exemplaires ont déjà été vendus aux USA, au Japon et en Europe).

En conclusion, il est manifeste que la chimie analytique a actuellement et aura dans les prochaines années à faire face à une demande de résolution de problèmes importants pour le progrès scientifique et industriel national, et que cette résolution exige, dès maintenant, un effort considérable de recherches fondamentales finalisées, dont une large part peut être entreprise dans le cadre du C.N.R.S. La caractéristique essentielle de ces recherches est qu'elles nécessitent un effort tout spécial de concertation et de collaboration entre équipes de recherche spécialistes de la chimie analytique et équipes de recherche œuvrant dans d'autres domaines du secteur de la chimie naturellement, mais aussi (et surtout) des secteurs de la physique et des mathématiques en ce qui concerne la constitution des moyens (instrumentation, traitement du signal, traitement statistique...) et du secteur bio-médical (en ce qui concerne les objectifs). Pour l'efficacité de ces coopérations, le besoin de structures de réalisation se fait nettement sentir.

## Radiochimie et chimie nucléaire

Les recherches dans les domaines de la radiochimie et de la chimie nucléaire développées dans les laboratoires du C.N.R.S. ou associés et de l'I.N.2.P.3. présentent une grande diversité de thèmes propres et ont des implications directes et importantes dans de nombreux domaines de la chimie, de la physique et de la biologie.

Compte tenu de leurs orientations actuelles et des moyens français mis à leur disposition (accélérateurs, réacteurs nucléaires, détecteurs et électronique associée, informatique, laboratoires chauds), la radiochimie et la chimie nucléaire vont tenir un rôle privilégié, principalement dans trois domaines pluridisciplinaires propres

aux transferts de connaissances et de technologie, qui vont être décrits.

Toutefois, ce rôle ne sera assuré que si une recherche fondamentale de haut niveau est poursuivie avec un développement parallèle de l'instrumentation nucléaire, et cela en liaison avec les laboratoires correspondants du C.E.A.

## Retraitement des combustibles irradiés, stockage des déchets radioactifs et radioécologie

La France est engagée dans le retraitement des combustibles des réacteurs de puissance (2 700 t des réacteurs de l'EDF seront retraités jusqu'en 1990, et les usines de la Hague traiteront ensuite 1 600 t/an). Son programme nucléaire ambitieux (56 GWe installés en 1990) est à la mesure de la technologie qu'elle a su développer. Le choix du retraitement conduit à des déchets radioactifs dont il faut assurer la meilleure des gestions possibles à court, moyen et long termes. Cela nécessite d'améliorer le procédé de retraitement et essentiellement de conditionner les déchets de haute et moyenne activité dans des matériaux répondant aux exigences de stabilité et de rétention des radionucléides, qui sont des isotopes de plus de 40 éléments du tableau périodique, et sur des périodes démesurées à l'échelle humaine ( $\leq 10^6$  ans). A cet effet, il convient de bien connaître, en particulier, le comportement chimique et géochimique des actinides et des produits de fission (à l'état solide et en solution) et l'influence des rayonnements nucléaires sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux de confinement.

Les radiochimistes, qui ont acquis une longue expérience de la chimie des actinides et du Tc, et des atomes chauds, ainsi que dans l'identification des éléments, tant par activation neutronique par particules chargées que par spectrométrie  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , à haute résolution, pourraient contribuer au développement des programmes en cours au C.E.A. dans les problèmes de :

- séparation actinides/lanthanides/produits de fission,
- tenue des verres, bitumes, béton, résines époxy et autres matériaux sous irradiation,
- diffusion des radionucléides dans la masse et en surface de ces matériaux soumis à des gradients de température,
- lixiviation, identification des formes chimiques séparées et étude de leur comportement dans l'environnement naturel ou artificiel des barrières géochimiques;
- recherches de nouvelles matrices pour le confinement des actinides et des produits de fission et caractérisation de celles-ci (alternative à la vitrification, retraitement différent des combustibles avec récupération de Np, Am, Cm).

Dans ce domaine, un progrès réel ne peut être atteint que par une collaboration entre les radiochimistes, les spécialistes de l'état solide amorphe et cristallin et les géochimistes.

L'utilisation de l'énergie nucléaire de fission, d'une façon générale, met en exergue la nécessité d'une connaissance accrue du comportement des radionucléides, dont certains sont hautement radio-toxiques, dans le milieu environnant. Il

s'agit là de problèmes typiquement radio-analytiques : répartition des radionucléides dans l'air, l'eau et les chaînes biologiques. De même, la connaissance précise du comportement du radon et des descendants radioactifs, qui seraient à l'origine d'un risque radiologique important, est nécessaire. Ces problèmes doivent être aussi examinés de concert avec les géochimistes, les océanographes et les biologistes.

## Matériaux nouveaux Caractérisation

L'élaboration de matériaux nouveaux (amorphes, monocristallins ou polycristallins, stœchiométriques ou non) de plus en plus purs est l'une des exigences de la technologie moderne (filières électronique, photovoltaïque, etc.), que ces matériaux soient préparés à l'état massif ou au contraire en couche très mince. Leur synthèse peut être réalisée par voie chimique ou physique, mais aussi par les techniques d'implantation et (ou) de dopage par réaction nucléaire. Les propriétés des surfaces et couches minces peuvent être modifiées et (ou) améliorées sous l'effet des rayonnements. La caractérisation microscopique des matériaux, tant en profondeur qu'en surface, est également indispensable et nécessite la mise en œuvre de méthodes ultra-sensibles et non destructives d'analyse élémentaire et (ou) chimique.

Les interactions gaz-solide, liquide-solide, solide-solide, encore mal connues, méritent d'être étudiées à fond. Elles passent par l'étude minutieuse de la transformation de la surface ou de zones très superficielles du ou des solides.

Les radiochimistes ont développé et maîtrisé un arsenal de techniques nucléaires particulièrement bien adaptées aux problèmes évoqués ci-dessus. Beaucoup de ces techniques sont leur spécificité en raison des équipements importants nécessaires pour les mettre en œuvre : petits accélérateurs genre Van de Graaff de 2 à 4 mV, réacteurs nucléaires, cyclotrons (rétrodiffusion coulombienne (NBS), observation directe des réactions nucléaires (NRS), fluorescence induite par particules (PIXE), analyse par activation et par particules chargées). D'autres, d'usage plus répandu : ESCA, spectroscopie Mössbauer, spectroscopies optiques restent néanmoins leur apanage lorsqu'il s'agit de matériaux radioactifs (spectroscopie Mössbauer de  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ ). D'autres, enfin, sont typiquement propres : perturbations des corrélations angulaires, réactions de positons et de muons.

A l'aide de ces techniques et des méthodologies associées qu'ils améliorent sans cesse, les radiochimistes pourront intervenir dans les problèmes :

1. d'analyse par activation par particules chargées :

- dosages de traces et d'ultra-traces : ppm en métallurgie, ppb en électronique, en particulier d'éléments légers,
- dosages *in situ* (décodage de la chimie de la Terre avec les géologues),
- dosages rapides en ligne adaptés aux courtes périodes,
- élaboration de banques de données, de certification et d'étalonnage.

2. d'utilisation de traceurs activables et radioactifs,

3. de caractérisation de matériaux :

- caractérisation de l'environnement chimique d'éléments présents en traces et (ou) des défauts locaux et ponctuels (raies X satellites, sondes nucléaires : Mössbauer, perturbations des corrélations angulaires, positonium),
- caractérisation spatiale (interstitielle, substitutionnelle) d'impuretés (canalisation, tomographie).

4. d'étude de surface et de subsurface :

- profil de concentration (distribution en profondeur et latérale) avec une résolution élevée et une haute sensibilité ( $< 50 \text{ \AA}$ , 1/10 de monocouche), en utilisant les ions lourds en diffusion élastique ou les noyaux de recul et une détection par temps de vol. Ces techniques nécessitent d'ailleurs des développements technologiques d'ultra vide. Les études projetées porteront sur les modifications physico-chimiques de matériaux implantés, sur les effets de désordre et de non stœchiométrie et les amorphes,
- désorption stimulée de molécules complexes sous l'effet d'ions lourds ( $\sim \text{MeV/uma}$ ) ou de clusters d'hydrogène ( $\text{H}_n^+$ ),
- utilisation des ions lourds comme sonde de caractérisation.

L'apport des radiochimistes dans le domaine des matériaux nécessite évidemment une collaboration étroite avec les physiciens. Notons enfin que, tant par la nature de ces thèmes que par leur expérience dans la détection des radiations électromagnétiques, les radiochimistes semblent des utilisateurs privilégiés des futurs anneaux de rayonnements synchrotrons.

## Radiochimie et médecine

Les molécules marquées et les indicateurs radioactifs sont d'un emploi croissant en médecine nucléaire et en biologie. La tendance est d'utiliser le plus possible des radionucléides isotopes d'atomes des molécules à marquer. Les isotopes radioactifs des éléments importants en biologie : C, N, O, ne peuvent être produits qu'au cyclotron et ils ont des périodes courtes. On doit obtenir des activités importantes et réaliser les synthèses le plus rapidement possible. Même si de nouvelles techniques tomographiques non radioactives se généralisent (RMN par exemple, qui ne permet pas toutefois l'exploration des traces), les radionucléides resteront indispensables

dans les études de métabolisme et de pharmacocinétique. Il est donc important de poursuivre les recherches sur l'utilisation d'émetteurs  $\gamma$  ou  $\beta^+$  appropriés en médecine nucléaire.

Dans ce domaine, les radiochimistes peuvent intervenir avec efficacité. En effet, la chimie des atomes chauds est par excellence apte à permettre des synthèses rapides d'édifices moléculaires simples précurseurs de molécules plus élaborées. Les radiochimistes pourront participer à :

- la synthèse de nouveaux précurseurs,
- la synthèse et la purification de nouvelles molécules organiques,
- la radiosynthèse de composés moléculaires engendrés par transmutation.

On notera ici que le seul centre du C.N.R.S. où se développent des recherches en médecine nucléaire est le Laboratoire de Cyclotron d'Orléans.

Enfin, les méthodes radioanalytiques appliquées à des éléments traces liés sous

forme de métalloenzymes et de métalloprotéines dans les milieux biologiques, acquièrent chaque jour davantage de place privilégiée dans les sciences de la vie. Leur dosage et l'étude des métabolismes impliqués (c'est-à-dire, la plupart des fonctions vitales) font appel à des techniques de pré-concentration et d'analyse par la méthode PIXE dont seuls la radiochimie et l'usage de traceurs radioactifs permettent de réaliser des mesures quantitatives de grande précision. A cet égard, le concours des radiochimistes est indispensable.

En conclusion, la prospective en radiochimie et en chimie nucléaire s'inscrit dans deux voies :

- poursuite des recherches en cours propres à ces disciplines, tant sur le plan fondamental que celui de l'instrumentation et de la méthodologie,
- extension à des problèmes pluridisciplinaires faisant essentiellement intervenir géologues, physiciens, biochimistes et médecins.

Il est clair que le meilleur cadre, dans lequel ces recherches pourraient être développées et surtout stimulées, serait celui des actions finalisées du C.N.R.S. Quoi qu'il en soit, quelques impératifs devront être préservés concernant le potentiel scientifique :

- l'équipement et l'instrumentation de chaque laboratoire doit être maintenu à un haut niveau,
- l'IN2P3 doit conserver ses petits accélérateurs d'utilisation facile et peu onéreuse, même s'ils n'intéressent plus la communauté des physiciens nucléaires,
- les radiochimistes doivent conserver l'accès aux accélérateurs IN2P3 et réacteurs CEA,
- le cyclotron d'Orléans doit rester performant et disponible.

A propos des outils lourds, on notera que la France ne dispose pas de source  $\gamma$  (accélérateur d'électrons de 30 MeV ou plus) pour doser les éléments légers par réactions photonucléaires.

## INFORMATION N°21

Domaines d'application  
Spectroscopie Raman -  
Micro-analyse moléculaire

### **RAMANOR/MOLE U 1000,**

appareil adapté à tous les besoins analytiques, pour la Recherche et l'Industrie

Nouveau système informatique de gestion et de traitement, particulièrement adapté à la spectroscopie de haute performance



Consultez-nous.  
Laboratoire d'application à votre disposition.



**JOBIN YVON** Leader mondial en optique  
DIVISION d'INSTRUMENTS SA

16-18 rue du Canal - 91163 LONGJUMEAU Cedex  
Tél. 909 34 93 - Télex: JOBYVON 692 882 F

## INFORMATION N°51

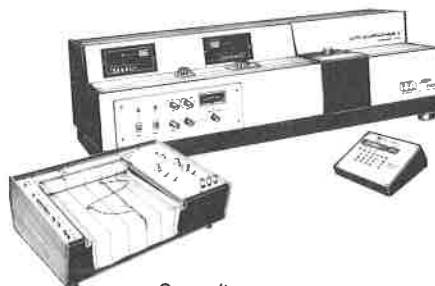
Domaine d'application  
Dichroïsme circulaire - Dispersion rotatoire

Utilisateurs

Sciences de la vie, biochimie, chimie organique, produits de coordination, cristaux, terres rares

### **DICHROGRAPHE MARK IV, V**

La qualité de l'optique de Jobin-Yvon allée à l'utilisation d'un système informatique de hautes performances



Consultez-nous  
Documentation technique sur demande



**JOBIN YVON** Leader mondial en optique  
DIVISION d'INSTRUMENTS SA

16-18 rue du Canal - 91163 LONGJUMEAU Cedex  
Tél. 909 34 93 - Télex: JOBYVON 692 882 F