

Bilan, prospective en chimie physique *

Présents :

Beaufils, Bourdon, Brun, Choplin, Corset, Dianoux, Doucet, Garnier, Georgoulis, Joanny, Lacaze, Lesclaux, Leach, Legrand, Lissillour, Mialocq, Oudar, Piléni, Raynal, Rigny, Rivail, Sebille, Silvi, Soulié, Szwarc, Thiery, Troyanowsky, Turrell, Vermeulin, Voltz.

Comme pour les années passées, cette Journée avait pour objectif de rassembler ceux qui prennent une part active à la vie de la division "Chimie physique" (DCP) et d'identifier dans chaque spécialité :

- ce qui bouge (domaine de pointe, domaine en développement),
- ce qui est important (pour son incidence fondamentale ou appliquée),
- ce que l'on devrait entreprendre dans le cadre de la DCP ou de la SFC dans les divers domaines de la chimie physique sur le plan des rencontres, de l'incitation à la recherche ou de la formation.

Dans la période actuelle de mutation de la SFC, il est apparu important que cette Journée soit un véritable moteur de la division ; mais pour cela, il est indispensable qu'un réel suivi soit assuré, d'une année à l'autre.

Nous avons tenté de réaliser ce suivi en repérant les points forts, les projets des Journées antérieures (nov. 1987 et janvier 1989).

On a pu voir ainsi que certains domaines étaient restés très porteurs et ont fait cette année l'objet de l'essentiel des présentations et des discussions :

- enseignement de la chimie physique,
- chimie théorique, modélisation moléculaire,
- chimie laser,
- surfaces et interfaces,
- physico-chimie des systèmes dispersés et organisés,

auxquels s'ajoutent quelques thèmes divers : séparation des molécules chirales, matériaux lamellaires, ordre et désordre, environnement.

Ce compte rendu (rédigé et mis en forme par J. Bourdon et J.-M. Raynal) doit donc inviter à poursuivre plus en profondeur la réflexion sur ces domaines et examiner projets et propositions et établir les priorités de mise en œuvre.

Enseignement de la chimie physique

Le débat qui a eu lieu sur l'enseignement de la chimie physique a fait apparaître aussi bien de nombreux problèmes d'organisation et de coordination que des problèmes de fond. La conception et le contenu même de certains enseignements semblent exiger un réexamen approfondi.

Des soucis analogues s'étant manifestés dans d'autres divisions, il est apparu très souhaitable de lancer dans la SFC une réflexion d'ensemble sur les formations à la chimie. Cette action doit se situer au niveau des divisions et naturellement être coordonnée par la division "Enseignement de la chimie". Il devrait s'agir d'un travail *d'envergure* conduisant à des observations et des propositions précises, communiquées ensuite au ministère de l'Éducation nationale comme au ministère de la Recherche et de la Technologie.

S'il s'agit d'entreprendre un travail considérable, personne ne semble être mieux placé que la Société Française de Chimie pour assurer une étude en profondeur qui rassemblera toutes les compétences nécessaires.

Le sujet, déjà discuté lors de la Journée de prospective et d'animation scientifique de la division en janvier 1989, a fait l'objet ici d'une discussion très animée, qui souligne à la fois, l'importance de la chimie physique aujourd'hui, aussi bien en recherche fon-

damentale que dans ses applications et les problèmes que pose son enseignement.

Voici les différents aspects qui ont été abordés lors de cette discussion (participants : Lissillour, Pileni, Georgoulis, Turrell, Leach, Beaufils, Voltz, Vermeulin, Troyanowsky, Rigny, Bourdon, Szwarc, Choplin, Lacaze, Raynal).

La chimie et la chimie physique, leur spécificité par rapport à la physique et les problèmes que leur enseignement soulèvent.

Du point de vue des étudiants :

- La chimie souffre d'apparaître dans le secondaire comme une discipline inférieure à la physique.
- Au départ, son enseignement ne lui donne pas figure d'une science "emballante", peut-être parce qu'il faut une culture déjà assez large pour bien l'appréhender.
- Une petite enquête auprès des élèves de l'ENS de Lyon a donné les réponses suivantes :
 - la chimie est-elle poussiéreuse ? : NON
 - la chimie est-elle une science inexacte ? : OUI

Du point de vue des enseignants :

Elle est plus difficile à enseigner que la physique, bien qu'on note

* Une Journée d'information mutuelle de réflexions et de propositions de la division "Chimie physique" de la Société Française de Chimie (jeudi 25 janvier 1990, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris).

depuis une dizaine d'années, dans le cadre de l'Union des Physiciens, une évolution favorable.

En ce qui concerne l'enseignement du CAPES de sciences, 50 % des professeurs sont physiciens, 50 % sont chimistes, mais on dit CAPES Physique.

Beaufils fait remarquer alors que la physique est bien découpée en disciplines (optique, électricité...), qu'il n'en est pas de même de la chimie. On distingue certes la thermodynamique, la cinétique..., mais il n'y a pas de cloisonnement rigoureux entre disciplines. Cette situation serait l'héritage d'une tradition très positive : la présentation de la chimie comme science pour l'ingénieur, ce qui incite à prendre en compte tous les aspects d'un problème.

Ceci voudrait dire qu'il existe une complexité intrinsèque de la chimie qui rend les débuts de son enseignement difficiles.

Ne s'agit-il pas plutôt d'une complexité apparente, provenant du fait que la recherche d'une présentation plus simple et d'une classification des notions n'a pas été la priorité pendant très longtemps.

Si ce jugement est correct, c'est une véritable révolution culturelle qu'il faut envisager et réaliser.

Comment aborder ces enseignements ?

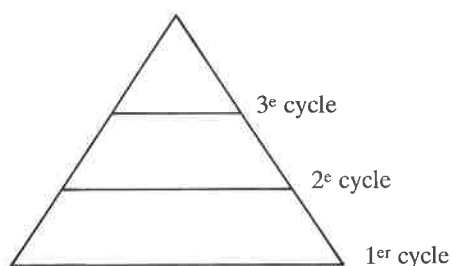
En ce qui concerne la chimie physique, son enseignement est encore plus difficile que celui de la chimie en raison de son caractère très multidisciplinaire.

Certains proposent un schéma pyramidal de cet enseignement pour les 3 cycles.

Le 1^{er} et 2^e cycle représentent les bases et requièrent une coordination de leurs programmes.

En ce qui concerne le 3^e cycle, cette coordination doit passer au 2^e plan, car il s'agit là de la science en train de se faire, la science vivante : on apprend sur place.

1^{er} et 2^e cycle doivent préparer au 3^e cycle.



En raison de la nature de la discipline, leur enseignement exige la concertation entre collègues (réseau entre enseignants) pour construire un cours, avec incorporation de notions nouvelles. L'expérience montre que cela marche très bien.

Il est suggéré à cet égard que la SFC devrait essayer d'offrir à ses membres le service suivant : aménager le transfert d'information entre l'enseignant qui, dans un domaine hors de sa compétence immédiate, se pose des questions, et le chercheur qui aurait les réponses disponibles. Deux choses sont certaines : le besoin côté enseignants, la bonne volonté côté chercheurs. Il faut réfléchir aux moyens de créer une structure adéquate.

L'accent est mis sur l'importance des travaux pratiques qui, le plus souvent, ne sont pas suffisants. Il est vrai que leur mise en place pose des problèmes de crédits, de coefficient d'utilisation du matériel et aussi de sécurité.

En ce qui concerne les DEA de chimie physique, on constate qu'ils constituent parfois des "fourre-tout" dans lesquels il faudrait arriver à mettre de l'ordre.

Pour cela, il faudrait entreprendre une étude des DEA sur le plan national en repérant et valorisant les points forts de chaque DEA (ex. : Orsay, interaction rayonnement/matière, Paris VI,

matière condensée...). Parallèlement à cette étude, il faudrait faire une enquête auprès des utilisateurs : qu'attendent-ils des physico-chimistes ? Il est également souhaitable (ex : forum "Spore" de l'Association Bernard Gregory) de faire valoir l'importance de la physico-chimie.

Des éléments de réponse à toutes ces questions devraient être trouvés dans le congrès IUPAC (Canada) (?)

Harmonisation des programmes : l'Europe

(Turrell, Leach, Voltz, Lissillour, Georgoulis)

Turrell signale le manque de cohérence des programmes d'études en chimie dans les universités françaises. Ce problème est particulièrement grave pour le premier cycle et la licence, à tel point qu'il est difficile actuellement pour un étudiant de changer d'université. Il propose que la SFC prenne une position analogue à celle de l'ACS aux États-Unis, c'est-à-dire d'établir un programme "standard" à recommander à toutes les universités. De plus la SFC est peut-être en mesure d'examiner et de critiquer les programmes déjà existants. En revanche, il est évident qu'au niveau de la maîtrise et du DEA, il est important que chaque université propose des programmes caractéristiques et spécialisés.

Les objectifs de cette proposition sont les suivants :

- faciliter l'échange d'étudiants entre les universités françaises et dans l'avenir entre les universités de la communauté européenne,

- permettre aux étudiants de niveau avancé d'avoir la possibilité de choisir leurs domaines de spécialisation.

1. Il est toutefois rappelé qu'il existe déjà des accords qui ont concerné un premier contingent d'étudiants entre universités et laboratoires (allemands, anglais, italiens) dans le cadre d'Erasmus.

Il faudrait s'informer sur ces accords et peut-être poursuivre par une enquête auprès des étudiants.

2. Il conviendrait de faire le point sur le programme CEE-"Science"

- évaluation des programmes,

- choix des postdoc,

- développement de conférences type Gordon pour l'Europe.

3. A Strasbourg a été mis en place un processus d'échange avec les Allemands (programmes, diplômes, étudiants...) jusqu'au niveau maîtrise.

L'harmonisation des programmes en physique ne pose pas de problèmes. Il en est de même pour la chimie. Mais c'est beaucoup plus difficile pour la chimie physique.

La formation et l'embauche des chimistes : quelques réflexions

On a besoin de plus en plus dans l'industrie de spécialistes multidisciplinaires, d'ingénieurs capables de passer de l'aval vers l'amont, de gens ayant des compétences dans deux domaines (par ex : chimie théorique et expérimentation, sciences des matériaux et développement) : en d'autres termes, la situation d'embauche est favorable à ceux qui ont de tels profils, mais il est difficile de trouver des formations adéquates.

En ce qui concerne la remise à jour des connaissances de base des ingénieurs de haut niveau dans l'industrie chimique, on rencontre là un problème sérieux que la "formation continue" ne sait pas toujours résoudre correctement.

Il semble que le rôle fréquent des universitaires qui ont dans l'industrie des rôles de conseils est de faire de la formation.

Dans la recherche industrielle, les problèmes à résoudre sont de plus en plus spécialisés et orientés par la rentabilité. Les objectifs à atteindre exigent une mobilisation complète du chercheur qui "vide ses tiroirs" et doit devenir un expert très pointu.

L'axe de recherche peut alors prendre une orientation pour laquelle le chercheur expert n'est pas préparé et il est alors nécessaire de faire appel à des jeunes mieux orientés.

Conclusions et propositions d'action pour la DCP

Cette discussion a permis de soulever de nombreux problèmes déjà abordés, pour certains dès 1987 et 1989.

- insuffisance et manque de cohérence des enseignements de la chimie physique,
- inadaptation de la formation aux besoins,
- problème de l'harmonisation sur le plan européen.

Chimie théorique et modélisation

Ont participé à la discussion : Garnier, Rivail, Leach, Choplin, Thiery, Soulié, Troyanowsky, Pileni, Joanny, Moreau (envoi d'un texte).

Pour mieux analyser l'évolution de cette discipline et d'identifier ce qui bouge et ce qui est important dans les domaines concernés, on rappellera succinctement les sujets abordés lors des deux Journées prospectives précédentes.

Novembre 1987

On constate que les thèmes mobilisateurs dans le domaine "chimie théorique et informatique" avaient été :

En ce qui concerne les méthodes : le développement de la fonctionnelle de la densité, de la simulation statistique appliquée aux quantités cinétiques et thermodynamiques, de la "state to state chemistry".

- Les applications de la chimie quantique aux problèmes du solide, le développement de la modélisation en chimie biologique.
- Le développement de l'usage des micro-ordinateurs et le graphisme moléculaire, mais aussi certains problèmes soulevés par les équipements.
- Enfin, la place insuffisante de la chimie théorique dans l'enseignement supérieur qui conduit à un manque de culture du chimiste et du biochimiste expérimentateur.

Réunion de janvier 1989

A cette réunion, l'accent avait été mis sur :

- l'évolution importante de la modélisation dans de nombreux domaines de la chimie grâce aux superordinateurs, au graphisme moléculaire et aux logiciels, qui permettent de prédire propriétés et structures,
- sur le problème de l'enseignement : la chimie informatique est moins présente dans les universités françaises que dans celles de certains pays voisins (Suisse par exemple). La division de "Chimie physique" se doit de susciter une initiative dans ce sens avec la division "Enseignement de la chimie" de la SFC.

Il est apparu, en conséquence, indispensable aux participants de cette journée de créer, au sein de la division, un groupe de travail chargé d'étudier les problèmes de l'enseignement de la chimie physique en France, DEA, maîtrise, 2^e cycle (objectifs, programmes, méthodes pédagogiques...). Ce groupe de travail devrait travailler en collaboration étroite avec la division "Enseignement de la chimie".

Bourdon signale que des préoccupations analogues ont été émises par les divisions de "Chimie organique" et "Chimie analytique" lors de leur journée prospective en 1989.

Lissillour propose alors qu'une opération d'envergure soit lancée par la SFC, au niveau de chaque division, la division "Enseignement de la chimie" étant chargée de coordonner cette action. Un budget devrait être dégagé par la SFC pour en assurer l'aboutissement.

En conclusion, un groupe de travail, composé de Beaufils et Raynal, est désigné pour la DCP. Il travaillera en liaison avec la division "Enseignement de la chimie" (participation aux réunions de bureau de cette dernière), Turrell, Choplin, Joanny apporteront leur participation.

Qu'en est-il en janvier 1990 ?

L'accent est mis à nouveau, après la réunion de janvier 1989, sur la modélisation et plus particulièrement sur la modélisation moléculaire.

Toutes les interventions montrent l'impact croissant de celle-ci dans de nombreux aspects de la chimie et de la biochimie, impact qui ne peut que se développer encore dans les années à venir.

Voici les principaux points du débat :

1. Il est apparu utile, en préalable à ce débat, de faire la distinction entre "modélisation" et "simulation".

- On peut considérer que la modélisation est la création, le perfectionnement, la validation des modèles. La simulation consiste alors en l'utilisation systématique de ces modèles.
- Les modélisations sont généralement plus ambitieuses que les simulations. Dans une simulation, on se contente de restituer le comportement externe du système étudié (ex : simulateur de vol utilisé comme une boîte noire). Lors d'une modélisation, on souhaite aussi comprendre et représenter le fonctionnement interne du système.

Il semble en quelque sorte que la modélisation soit essentielle un outil de recherche et la simulation un outil de développement.

La modélisation moléculaire apporte des méthodes plus fines pour construire des modèles et les améliorer.

En introduisant la notion de descripteurs structuraux, cela revient à représenter les fragments moléculaires comme les "briques" d'un édifice et à chercher ainsi la conformation la plus probable d'un composé.

In fine, le but de la modélisation moléculaire est de prévoir la structure et les propriétés des molécules et des matériaux et de les contrôler.

De façon pratique elle permet ainsi d'orienter la synthèse de certains produits et d'atteindre plus vite le résultat recherché.

2. **Les différents domaines** dans lesquels la modélisation trouve ou pourrait trouver un champ d'application particulièrement fructueux :

• Application de la modélisation moléculaire aux grosses molécules et à leur fonctionnement : (ex. : Jean-Pierre Mornon (Paris VI) et Evelyne Surcouf (RP Santé) logiciel "Manosk". Il est signalé, à ce propos, que cela pose des problèmes de mécanique complexe, devant lesquels on est assez démuné. Il y a probablement là un champ d'investigation presque vierge, mais plein de promesses de développements.

• Application à la simulation des propriétés des polymères et des matériaux à partir des modèles moléculaires et à celle de la réactivité des solides (exemple en catalyse, des zéolithes...).

• Application à la modélisation de la structure spatiale de molécules flexibles : peptides, protéines, à la modélisation des fonctions chimiques, dans le cas de la catalyse enzymatique.

• Application au drug design (agonistes/antagonistes, inhibiteurs...) : ceci repose sur l'affinité spécifique entre certaines molécules (petites) et de grosses molécules, les récepteurs biologiques. Cette affinité est le fait de liaisons non covalentes, liaisons H, forces de Van der Waals, etc.

On modélise ces phénomènes, soit sous l'angle purement structural, soit même en évaluant les fonctions thermodynamiques permettant d'atteindre en particulier les aspects suivants :

- cinétique d'association et de dissociation,
- compétition entre plusieurs ligands pour un même site,
- problèmes de compétition croisés, allostérie... dans le cas de récepteurs de grande taille présentant plusieurs sites.

• Application de la modélisation dans l'étude des agro-systèmes. Ces systèmes mettent en jeu de nombreux phénomènes physico-chimiques (adsorptions, percolations...) par exemple dans le cas des engrais (pollution de la nappe phréatique par les nitrates, les phosphates...). La modélisation permet, dans ce cas, de prévoir l'évolution des systèmes plusieurs années à l'avance, ce qui autorise éventuellement des interventions correctrices rapides.

A signaler que la France est bien placée pour des études globales d'environnement par des nombreuses collaborations internationales qu'elle développe en particulier grâce à l'ORSTOM.

3. **L'outil mathématique** et les méthodes nécessaires à la modélisation :

- Importance de promouvoir, pour les gros calculs sur ordinateur, les techniques mathématiques (algorithmes : taille mémoire, vitesse) nécessaire à la modélisation et à la simulation, c'est la clef de la chimie physique "computationnelle".

- Importance de nouvelles fonctions empiriques pour la modélisation des molécules biologiques : les fonctions utilisées actuellement ne sont pas nécessairement appropriées.

- Importance de la paramétrisation des champs de force (à compléter et à améliorer).

C'est ainsi qu'une firme américaine, Biosym, qui vend un logiciel de modélisation, a créé un consortium d'industriels : son but est de compléter et d'améliorer la paramétrisation. Y-a-t-il possibilité de faire une telle action en France ? C'est un problème industriel pour le MRT.

- Méthode de l'entropie maximum (voir annexe A).

4. **Groupes de recherches** existant en France dans le domaine de la modélisation.

En matière de modélisation moléculaire, il existe en France un groupement scientifique entre le CNRS et IBM France qui a pour objectif d'améliorer les méthodes de modélisation avec pour visée privilégiée les protéines. Autour de ce groupement scientifique se développe actuellement une activité scientifique relativement intense qui est d'ailleurs une manifestation de l'intérêt que portent les constructeurs (et pas seulement IBM) aux applications de l'informatique à la chimie (au sens large). Ce domaine d'activité va sans doute se développer très vite et nous devons nous y intéresser.

Dans le même ordre d'idée, à signaler un projet de modélisation dans le domaine des matériaux dont le maître d'œuvre est J.M. Dubois à l'Ecole des mines de Nancy.

Enfin, le comité scientifique constitué pour l'organisation de la 44^e Réunion internationale de la division "Chimie physique" (modélisation des structures et propriétés moléculaires en chimie physique et biophysique) peut servir de noyau autour duquel pourraient être développées d'autres activités de réflexion et d'autres initiatives.

5. **Les problèmes de formation**

Les problèmes soulevés sont dans la continuité de ceux présentés en 1987 et 1989. Il y a encore une insuffisance de la place de la chimie théorique dans l'enseignement supérieur. Il est souligné, en particulier, que la formation des chimistes à la modélisation exige l'intégration de l'enseignement de l'outil informatique (calcul scientifique, bases de données, accès aux réseaux) à celui de la chimie. Il est suggéré de porter l'accent sur la mécanique quantique qui fait maintenant partie de la culture de base de tout scientifique s'intéressant à la matière.

A noter, il y a quatre années, la création d'un DEA de chimie informatique.

Celui-ci sera modifié pour faire plus de place aux techniques de modélisation (perspective d'évolution : comment tirer profit des ordinateurs à architecture parallèle ?).

Il faut rappeler par ailleurs, que, dès janvier 1989, avait été proposé que la division "Chimie physique" crée un groupe de travail chargé d'étudier les problèmes de l'enseignement de la chimie informatique en liaison avec la division "Enseignement de la chimie".

6. **Conclusions et propositions**

La division "Chimie physique" est bien en prise avec ce domaine, sa 44^e Réunion internationale et le comité d'organisation de cette dernière en témoignent.

Il convient de continuer, compte tenu du grand intérêt porté par les constructeurs de grands systèmes et de stations de travail au marché de la chimie.

Il convient en particulier :

- de veiller à l'extension des applications vers les polymères, les matériaux, les cristaux pour l'électronique moléculaire ou l'optique non linéaire, la simulation de la réactivité des solides (catalyse, zéolithes),

- de promouvoir les techniques mathématiques utilisées en physique et la paramétrisation,

- de créer un groupe de réflexion sur l'enseignement de l'informatique en chimie, en liaison avec D. Cabrol (Nice).

ANNEXE A

Un enseignement essentiel pour les sciences physiques : les statistiques et les probabilités

(E. Soulié)

Les ingénieurs reçoivent au cours de leur formation un enseignement de statistiques et de probabilités. Les ingénieurs interrogés disent qu'ils n'ont guère tiré parti de cet enseignement qui était insuffisamment pédagogique. Seuls les biologistes recevaient un bon enseignement dans cette matière.

Or, en 1957, Jaynes introduisit le concept thermodynamique d'entropie à propos de l'information (relative à une expérience ou à un ensemble d'expériences, ou à une connaissance a priori, telle que la répartition de la matière en atomes. Le problème de l'interprétation des résultats expérimentaux de divers types, en particulier ceux donnant une "carte" bi- ou tridimensionnelle, pouvait dès lors être reformulé comme celui de la maximisation de l'entropie sous la contrainte de compatibilité des variables du problème avec les observations. Cette démarche s'appuie de

façon essentielle sur la théorie des probabilités (probabilités conditionnelles, théorème de Bayes, etc.).

Depuis quelques années, la méthode de l'entropie maximum est appliquée avec succès dans des domaines variés tels que la cristallographie (par Gérard Bricogne et Georges Navaza par exemple pour les rayons X, et Robert Papoular pour les neutrons), la

résonance magnétique nucléaire (par Marc-André Delsuc par exemple), la spectroscopie Raman, la radioastronomie. Plusieurs livres ont été publiés sur ce sujet de la méthode du maximum d'entropie : l'anglais Skilling a été coordonnateur de plusieurs. Ces développements justifient qu'une attention particulière soit portée à l'enseignement des statistiques et probabilités.

Chimie laser

Ont pris part à la discussion : Rigny, Szwarc, Leach, Mialocq, Vermeulin, Corset, Lesclaux, Voltz (commentaire par écrit de Botter).

Qu'entend-on par la chimie laser ?

C'est essentiellement l'utilisation du rayonnement laser pour l'étude ou la mise en œuvre de processus chimiques très variés.

La chimie laser a démarré il y a 10 ans, suite au développement de lasers

- émettant avec des énergies de plus en plus grandes,
- émettant dans une gamme de longueur d'ondes de plus en plus étendue,
- émettant dans des temps de plus en plus courts (femtoseconde) et au développement de l'électronique.

Dès le démarrage, on a pu observer un enthousiasme un peu excessif, plusieurs points d'ancrage sérieux et intéressants, le plus souvent à long terme, mais aussi quelques désillusions.

Au cours de l'échange de cette journée ont été mentionnés les thèmes suivants qui ont fait l'objet de travaux et de développements avec plus ou moins de bonheur.

1. Étude des mécanismes chimiques :

- interaction laser-atomes ou molécules,
- spectroscopie rapide, femtochimie, chimie quantique, processus multiphotonique (puissance instantanée), chimie photochimie en phase gazeuse....

2. Applications :

- chimie et photochimie préparative ou séparative, catalyse en phase gazeuse,
- analyse : l'ablation laser couplée à l'ICP ou la résonance cyclotronique ionique permet d'espérer l'analyse rapide des matériaux,
- traitements de surface : métallurgie, microlithographie, adhésion et mouillage sur les surfaces de polymères, etc.,
- polymérisation en trois dimensions,
- applications biologiques,
- "centres lasers".

1. Étude des mécanismes chimiques

Il est souligné que les lasers sont largement utilisés par les chimistes pour l'étude de mécanismes de réactions, pour les diagnostics d'espèces en très faible concentration, ou de courte durée de vie (intermédiaires réactionnels), pour déclencher une réaction à un instant donné en un temps très court.

Cela concerne la dynamique des systèmes chimiques et la dynamique réactionnelle en phase condensée. On assiste dans ces domaines à un rapprochement des points de vue et des langages des physico-chimistes et des chimistes organiciens, mais aussi de ceux des théoriciens et des expérimentateurs. On tente maintenant de décrire avec précision les intermédiaires et les mécanismes de réactions tels que :

- transferts monoélectroniques en chimie organique,
- activation photochimique, application à la synthèse,
- transfert électronique intramoléculaire dans les molécules contenant un groupe donneur, et un groupe accepteur d'électrons ou dans des systèmes préfigurant les composants électroniques moléculaires (états de transferts intramoléculaires de charges tordus (TICT)),
- états fondamentaux réactifs générés photochimiquement (carbènes).

Il est évident que la caractérisation des intermédiaires réactionnels requiert la mise en œuvre des techniques ultrarapides de plus en plus performantes.

A ce propos sont mentionnées quelques conclusions du colloque "intermédiaires réactionnels" organisé par le Groupe Réactivité et Mécanismes en Chimie Organique.

L'importance de la connaissance des intermédiaires réactionnels dans les mécanismes afin de mieux orienter les réactions et accroître leur rendement est clairement apparue au cours de ces journées. Bien que l'utilisation des lasers n'ait pas été particulièrement soulignée, leur emploi paraît évident pour la caractérisation des espèces à courte durée de vie et pour leur formation en photochimie.

Une réflexion plus approfondie devrait être nécessaire afin de mieux appréhender le rôle que pourraient jouer les lasers dans ce domaine, même si leur utilisation paraît évidente a priori ; le problème est de bien cerner l'état intermédiaire de la réaction qui est différent du complexe activé (minimum et non maximum sur une courbe (surface) de potentiel). Il peut avoir une durée de vie longue si on arrive à le stabiliser, ce qui peut être le cas en phase condensée ou dans des agrégats.

2. Applications

- Utilisation des lasers dans les traitements des surfaces avec ou sans formation de plasmas (traitements thermiques ou dépôts) et dans la photo-ablation.

Ce domaine en est à ses débuts, de caractère très pluridisciplinaire (en particulier photophysique). Il intéresse les métallurgistes, la microélectronique, la microlithographie et la chimie des matériaux (en particulier pour la modification du mouillage et de l'adhésion des polymères).

- Utilisation des lasers en analyse : l'analyse n'apparaît qu'indirectement dans les applications des lasers en photochimie. C'est un domaine qui est très développé à l'étranger et pas assez en France. Il est à considérer uniquement comme une application dérivée de l'ablation. Les techniques les plus utilisées sont le LIF et, surtout, l'ionisation multiphotonique résonnante couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol.

- Utilisation des lasers dans une technique, en cours de développement, de fabrication d'objets à 3 dimensions par photopolymérisation. On tire parti ici de la propriété d'un faisceau laser de pouvoir être focalisé en un point très précis de l'espace, avec commande par ordinateur.

• Utilisation des lasers pour induire des processus tels que l'ablation ou la désorption des surfaces.

A ce propos, il faut mentionner la possibilité de désorber des molécules de haute masse moléculaire (jusqu'à 300 000), telles que des protéines, par les lasers UV, ce qui donne l'occasion d'étudier ces molécules dans des conditions tout à fait inhabituelles, c.à.d., dans le vide (spectrométrie optique, spectrométrie de masse, etc.).

• Les lasers sont également utilisés dans l'étude de la modification de la réactivité de réactifs insérés dans des cavités moléculaires (cages, zéolithes, dextrines...) et de la relation structure-réactivité. Utilisation également dans l'étude des propriétés physico-chimiques des particules colloïdales métalliques (Pt, Au, Ag...) et des particules semi-conductrices (CdS, ZnO, PbS).

En revanche, le développement de l'utilisation des lasers en chimie préparative en phase homogène ou pour les séparations est resté modeste.

La chimie "multiphotonique" a donné, il y a quelques années, de grands espoirs sans lendemain. Les processus multiphotoniques conduisent en effet en général à des rendements trop faibles pour conduire à une valorisation.

La sélectivité obtenue avec les faibles largeurs spectrales des lasers, telle qu'elle est utilisée en phase gazeuse pour la séparation isotopique, par exemple est presque toujours perdue dans les milieux condensés.

La spécificité des lasers, par rapport aux sources de lumière ordinaire, n'apparaît donc pas clairement dans le domaine de la chimie préparative, peut être par une insuffisante connaissance des processus de relaxation.

3. La situation en France

De façon générale, il ne semble donc pas que la "chimie laser" se développe de manière satisfaisante en France. Elle devrait avoir des retombées plus importantes dans certains laboratoires.

En fait, la discipline de la "chimie laser" soulève deux problèmes :

- un problème scientifique,
- un problème stratégique.

• Le problème scientifique : il apparaît nécessaire d'effectuer un inventaire des demandes, besoins, thèmes de recherche en chimie laser.

Faut-il promouvoir une sensibilisation de la communauté scientifique ? Les objectifs scientifiques sont-ils importants ?

Le Groupe Réactivité et Mécanismes Réactionnels devrait pouvoir apporter des réponses à ces questions, en particulier au tra-

vers du récent colloque sur les "Intermédiaires réactionnels" cité plus haut.

• Le problème de stratégie. Alors que les objectifs scientifiques semblent importants, le développement de cette discipline pose un problème de moyens. C'est ainsi que la spectroscopie basée sur l'utilisation d'impulsion très courtes et des effets non linéaire, technique coûteuse, n'a pas connu en France le développement observé aux États-Unis.

Il existe, de la part des chimistes, une demande pour des recherches dans le domaine de la picoseconde, mais les laboratoires équipés ne peuvent faire face à la demande.

En ce qui concerne le domaine de la femtoseconde, un seul laboratoire est opérationnel (ENSTA, à Palaiseau), alors qu'il rencontre un grand intérêt aux USA et au Japon... et auprès des physiciens.

A signaler, en particulier, qu'il existe à l'étranger des laboratoires équipés en lasers qui mettent leurs moyens au service des chimistes demandeurs.

De tels centres lasers existent aux USA (MIT, Berkeley, Stanford et laboratoire de Hochstrasser à Philadelphie). Ces laboratoires sont, en général, performants, tant sur le plan des hommes que des équipements, mais :

- ils ne sont en général accessibles qu'aux "proches" et les temps d'accès sont restreints : par ailleurs, les "spécialistes lasers" (physiciens) ont du mal à sortir de leur spécialité et modifient fréquemment leurs équipements. Ne pas oublier le problème de langage avec les chimistes.

Il faut signaler aussi le laboratoire de Califano à Florence. C'est un laboratoire récent, bien équipé, destiné à la recherche à moyen et long terme, mais qui est encore au stade de la mise en place et semble avoir été plus ou moins ignoré par les chercheurs français.

4. Propositions

- Effectuer un inventaire des "besoins" avec l'aide du groupe thématique "Réactivité et mécanismes", qui pourrait donner un avis utile sur la façon de développer ce thème.

- Évaluer les "moyens" à mettre en œuvre, si nécessaire, et en particulier la possibilité d'accès à des installations spécialisées d'entretien coûteux qui nécessitent la présence de spécialistes des lasers. Il ne faut pas oublier que, pour qu'une telle expérience soit complète, il doit exister la chaîne d'instrumentation obligatoirement associée de détection et d'analyse.

- Il existe un projet de regroupement des laboratoires européens et "soviétiques", sous la responsabilité de Kottis et Trommsdorff, sur la spectroscopie rapide. La DCP peut-elle aider à favoriser cette opération ?

Surfaces et interfaces

Ont participé à la discussion : Beauvils, Bourdon, Choplin, Corset, Dianoux, Joanny, Lacaze, Leach, Oudar, Mme Pileni, Rigny, Sebille, Silvi, Soulié, Troyanowsky, Voltz, Vermeulin.

Le thème surfaces et interfaces fait l'objet d'une grande activité de recherche dans de nombreux laboratoires tant sur le plan théorique que des applications. Cette activité transparait de façon évidente au travers des éléments suivants :

Les groupements et les réunions qu'ils ont organisé

• Groupe Français des Zéolithes (mars 87, la Bussière S/Ouche),

• GECAT (mai 87, Merlimont),

• réunion Paul-Sabatier (sept. 87, Liebfrauenberg),

• conférence de Malcolm Green (catalyse homogène, déc. 87, Paris VI),

• Club Surfaces et Interfaces (nov. et déc. 87, Orsay), en concertation avec les Journées de chimie physique,

• division "Catalyse"/Club Surfaces et interfaces,

Les opérations de prospective

- journées de prospective de la DCP en novembre 1987 et 27 janvier 1989,
- réflexion prospective de la section 12 du Comité National du CNRS (déc. 1988) publié dans *SFC-Info* de janvier 1990.

Ces trois opérations de prospective ont permis d'identifier et de mettre en relief des avancées très significatives parmi lesquelles on peut citer :

Étude des interfaces S/L

Les techniques de spectrographies IR par réflexion interne ou externe Raman, ellipsométrie, NEXAFS apparaissent très prometteuses. Mais il était suggéré qu'une évaluation comparative de leurs potentialités était nécessaire.

Il était apparu que le domaine des interfaces S/L est moins bien connu que celui des interfaces S/G. On se heurte encore au problème de la relation entre la théorie et les modèles qui sont étudiés par deux communautés scientifiques qui s'ignorent. Favoriser leur rencontre et leur dialogue est le rôle de la DCP.

Systèmes microporeux

On notait la synthèse d'une large gamme de nouvelles zéolithes permettant l'étude fondamentale de l'adsorption dans les solides microporeux qui prennent une place extrêmement importante dans les matériaux à usage catalytique.

La RMN-MAS permet de connaître l'environnement précis des atomes en milieu zéolithique.

*Physisorption-chimisorption G/S **

Il est possible de donner des propriétés bien définies à une surface par préadsorption physique d'une substance appropriée. Ces recherches pourraient conduire à des procédés de traitement réversibles de surface, par exemple diminution du pouvoir adsorbant.

*Réactivité des surfaces **

La notion de surface évolue. On appréhende aujourd'hui la surface de la monocouche (5 Å) au micron. La prise en compte de la dynamique totale des systèmes adsorbats-sustrats (changements de structure) devrait être riche de conséquences en particulier dans les domaines de la catalyse, des interactions S/L, de la passivation et des dépôts.

*Propriétés de surface**

Les propriétés superficielles des matériaux métalliques et non métalliques ont une incidence importante sur leurs propriétés globales. L'étude puis le contrôle des propriétés des couches superficielles externes et celles des joints de grains devraient avoir un impact dans les secteurs de la corrosion, de l'adhésion et du frittage.

*Utilisation de couches minces à propriétés électroniques particulières **

Les superréseaux métalliques présentent un intérêt dans l'obtention de couches alternées de deux métaux qui confèrent des propriétés exceptionnelles (magnétique, électroniques, chimiques...) à des matériaux nouveaux.

*Barrières anticorrosion**

L'étude des processus chimiques et physiques aux interfaces doit être fortement incitée pour l'intérêt qu'elle présente dans le domaine des barrières de diffusion anticorrosion.

*Méthodes expérimentales d'étude des surfaces**

Il faut encore développer les moyens expérimentaux au service de la communauté des surfaces. Citons, en particulier, la micro-

calorimétrie, les méthodes de spectroscopie angulaire, vibrationnelle (électrons, IR) de microscopie à effet tunnel...

Enfin, l'accès aux grands instruments ne doit pas être oublié. Il convient de développer des lignes de sortie sur le rayonnement synchrotron dédiées à la spectroscopie d'adsorption des éléments légers tant pour les interfaces que pour la chimisorption. Pour cette dernière soulignons les études par photodiffraction (Superraco) où la France est en pointe.

Apport de la Journée DCP de janvier 1990

Les échanges de cette Journée ont montré que le thème surface est toujours d'actualité ; ils ont attiré l'attention sur les thèmes suivants et, aussi, sur certains problèmes et difficultés d'étude :

Domaines

La préparation de nouveaux matériaux en couches minces est d'importance technologique considérable. L'étude des mécanismes de formation, des propriétés et de la stabilité des surfaces modèles monocristallines préparées par voie chimique, nécessite une étroite collaboration entre expérimentateurs et théoriciens. Les méthodes spectroscopiques sont très utiles dans la mesure où elles permettent l'analyse des surfaces et leurs défauts qui correspondent à la formation de certains types de liaison, ou de groupements d'atomes. A titre d'exemple, les travaux de Derjaguin en Russie semblent montrer que la formation de couches de type diamant (par dépôt d'atomes de carbone à partir de la phase vapeur en présence d'hydrogène) à des températures où normalement la phase graphite devrait se former résulte de deux réactions concurrentes.

Matériaux composites

C'est un domaine où l'aspect surfaces et interfaces (polymères, métaux, inorganiques) est déterminant. C'est tout le problème de l'adhésion (ou non adhésion) entre les constituants, en particulier lorsque les phases ont une certaine épaisseur. C'est celui de la relation entre les interfaces et les propriétés mécaniques des matériaux (application à la mécanique et à la métallurgie). Un déficit net des moyens d'analyse est noté (par ex. : la microscopie acoustique, qui permet la visualisation des défauts, n'explique pas le pourquoi de l'adhésion).

Peu de laboratoires possèdent une approche globale de ces problèmes, mis à part les laboratoires industriels (CNES, CEA...).

Une approche physico-chimique est préconisée.

C'est un domaine où une réunion serait justifiée avec les mécaniciens.

Joints de grains, hétérophases

Voici quelques aspects particuliers des recherches sur ce thème.

Quelle est la composition chimique du joint de grain après rupture, si celle-ci a lieu au joint ?

On observe au niveau du joint différents types d'interfaces, avec transition abrupte ou transition continue lors du passage d'un réseau organisé à l'autre.

Enfin, est signalé le colloque de septembre 1989, à Paris, sur le thème "Intergranular and interboundaries in materials". Les actes doivent paraître dans le *Journal de Physique appliquée*. Il fait le point sur le domaine en pleine mutation : moyens d'études, méthodes de simulation, observations, calculs sur hétérophases.

Électrochimie des processus de surface

C'est un domaine qui évolue beaucoup grâce notamment à l'ap-

* Réflexion prospective CNRS (déc. 1988).

port des outils et des concepts de la science des surfaces et à l'amélioration des techniques de caractérisation "in situ".

Une étude par J. Clavilier, à paraître prochainement, permet de faire le point.

En voici les éléments les plus marquants :

- l'utilisation de plus en plus fréquente de matériaux d'électrodes stables à structure cristalline bien établie dont la surface de travail est taillée suivant une orientation bien définie. L'usage de telles surfaces a mis en évidence la spécificité des méthodes électrochimiques pour une analyse in situ des surfaces tant chimique que structurale à l'échelle atomique. C'est ainsi qu'on a pu mettre en évidence le rôle de l'ordre à grande distance sur des surfaces atomiquement plates conduisant à l'expression d'états d'absorption inconnus, bouleversant les conceptions de l'électrosorption ;

- les phénomènes électrochimiques superficiels peuvent être classés en deux catégories :

La première concerne les modes de liaison des espèces adsorbées avec les sites de la surface, dans la description des espèces à l'état adsorbé. Par exemple, certains éléments sous l'effet de leur coordination avec les sites de surface sont stabilisés dans des états de valence qui ne sont pas observés dans leur chimie classique. Ceci pourrait conduire à une électrochimie et une chimie de surface encore inexplorées.

La deuxième est relative à la réactivité de surface et débouche sur l'électrocatalyse où les applications sont multiples (électrosynthèse, électropréparation et conversion de l'énergie). Elle est d'un intérêt économique certain.

Le succès de ces recherches nécessite une confrontation permanente de l'expérience des chercheurs travaillant avec les techniques classiques de la science des surfaces et les électrochimistes des surfaces.

Il est suggéré de consacrer à ce thème un numéro du *JCP* en faisant appel à divers spécialistes français et étrangers.

- *Application en biologie* : c'est le thème du dépôt de molécules organiques actives sur une surface solide.

- *États électroniques des surfaces* :

Ce sujet est important car il est un lieu de rencontre entre théoriciens et expérimentateurs. Parmi les approches théoriques, on peut dégager trois familles bien typées :

- Application des méthodes de la chimie quantique à de petits agrégats d'atomes dont on constate qu'ils sont assez représentatifs de la surface.

- Application de méthodes de la fonctionnelle densité, principalement à des modèles où l'intérieur du solide est du jellium.

- Définition pour chaque problème de surface d'un hamiltonien d'Anderson et exploitation de ce modèle.

La première méthode convient bien pour décrire des "molécules de surface", la seconde prend bien en compte les barrières électrostatiques de surface, la troisième donne facilement accès aux densités locales d'état. Chacune de ces spécialités correspond à un terrain de rencontre entre théoriciens et expérimentateurs : propriétés chimiques pour les molécules de surface, travail d'extraction pour les barrières électrostatiques, spectroscopie de surface pour les densités locales d'état.

Cependant, aucune spécialité d'une méthode ne semble inaccessible aux autres approches. Dans tous les cas, le modèle de surface traité est très rudimentaire, de sorte que la question de savoir si le traitement peut réellement s'appeler *ab initio* devient secondaire. La situation est donc très ouverte.

Dans ces conditions, l'expérimentateur souhaite que les diverses approches soient clairement confrontées, tant en raison des concepts qualitatifs qu'elles permettent de dégager que pour les résultats quantitatifs qu'elles sont susceptibles de fournir. Or cette confrontation est certainement insuffisante.

Les difficultés

Physiciens et chimistes des surfaces

Il est clair que, en science des surfaces, les rôles de la chimie et de la physique sont également importants et difficiles à distinguer. Le Club des Surfaces reflète bien cette situation. Il en résulte que, très souvent, des chercheurs dont la formation a été trop exclusivement chimique ou physique ont à faire un effort pour compléter leurs bases. Chacun adapte sa démarche personnelle à ses goûts et ses besoins.

Cela provient de la formation initiale : les enseignements de chimie et physique des surfaces sont souvent intégrés dans des ensembles plus larges : maîtrise ou DEA de sciences des matériaux. Une enquête sur ce point serait sûrement utile.

Approche du physicien et du chimiste vers la surface

Le chimiste qui fait de la catalyse apporte une information ultra-fine sur les états de liaison, le physicien fournit une information "brutale" par les techniques spectro. Une approche physico-chimique est nécessaire.

Difficulté d'avoir une convergence entre les approches microscopiques et macroscopiques d'une surface dans les études d'applications.

Autre difficulté

A quel niveau se trouve-t-on de la surface quand on procède à son étude ?

Conclusions et propositions

C'est un domaine très vaste, caractérisé par une activité foisonnante, et très difficile à appréhender en raison de ses multiples facettes, tant sur le plan théorique que dans les applications :

- surfaces liquide/gaz, liquide/liquide, solide/gaz, solide/liquide, solide/solide,

- avec la distinction entre organique et inorganique,

- les applications dans les domaines des matériaux (composites), physique de l'état solide, catalyse, métallurgie, microélectronique, électrochimie...

- avec chaque fois des approches et l'utilisation de techniques différentes.

Quel rôle peut et doit jouer la DCP en tant que société scientifique face à cette situation ?

Cette division a été et reste en effet directement impliquée dans ce domaine. Elle a en particulier organisé de façon régulière des réunions sur ce domaine qui est un des composants de la chimie physique.

En ce qui concerne le Club Surfaces et Interfaces, il a été créé en 1984 pour répondre à un réel besoin, celui d'établir un dialogue entre spécialistes des surfaces venus d'horizons très divers (voir ci-dessus). Des liens solides s'étaient établis entre ces diverses communautés scientifiques grâce à l'ATP Surfaces et diverses actions de l'ex-DGRST. Ils permettaient de compenser les effets de cloisonnement excessif dû en partie au découpage du CNRS et d'une manière plus générale au repli de chacun dans sa propre spécialité.

Le Club Surfaces et Interfaces a pour ambition de recréer un véritable esprit "Surfaces".

Comment se situe la division "Chimie physique" par rapport aux groupes existant dans ce domaine et en particulier le Club Surfaces ?

Quels liens établir, quelles collaborations aborder, quelles actions entreprendre, sur quels thèmes, avec quels objectifs ?

Voici quelques propositions

- Effectuer un "inventaire" sur les disciplines, sur les laboratoires, sur les "verrous" tant fondamentaux que technologiques, sur les applications potentielles.

- Réaliser un numéro thématique du *JCP* sur l'électrochimie interfaciale (J. Oudar).

- La DCP avait organisé en 1981 une réunion sur les aspects macroscopiques et microscopiques de l'adhésion, lubrification et du frottement.

Il semblerait opportun d'organiser une rencontre dans 2 ans sur ce thème qui mérite d'être réactualisé, en mettant un accent sur

les matériaux composites, la réunion étant orientée sur les problèmes physico-chimiques de l'adhésion et la caractérisation des *interfaces solide-solide*.

- Les Journées de printemps de la division sont organisées sur des thèmes très larges afin de provoquer un rassemblement important des physico-chimistes. Ce domaine des surfaces vaste et foisonnant serait particulièrement approprié pour ces Journées qui pourraient être mises sur pied en commun avec le Club Surfaces, la division "Catalyse".

- Il est demandé à Joanny et Oudar d'examiner ces projets et de faire des propositions d'action, en particulier sur les possibilités d'une collaboration plus étroite avec le Club Surfaces.

Physico-chimie des systèmes hétérogènes

Milieus organisés, milieux dispersés, microagrégats

Ces domaines sont porteurs depuis plusieurs années, voir Journées "Prospectives DCP" de novembre 1987 et janvier 1989, et aussi le rapport prospectif sur la "Réactivité en milieux dispersés" publié par M.P. Piléni dans le *JCP* en 1987, 84, n° 9.

Bien que ces domaines demeurent très actifs, aucun développement important n'est signalé à notre réunion de janvier 1990 par rapport aux années antérieures à part deux ou trois points décrits un peu plus loin.

Il semblait donc utile de "retrouver" et signaler les domaines "qui bougeaient" lors des journées 1987 et 1989 ainsi que dans le rapport Piléni et de revoir les questions qui se posaient alors : Y-a-t-il eu, depuis ces dates, réponses à certaines de ces questions ?

Micelles, microémulsions, vésicules, liposomes, structures à canaux

c'est-à-dire, microstructures, constituées de molécules organiques amphiphiles (agents tensio-actifs).

L'effort porté ces dernières années à l'étude structurale de ces milieux organisés a permis de faire des études plus quantitatives sur la réactivité chimique ou photochimique dans ces milieux : des équipes continuent de tenter de relier la réactivité à la structure et au micro-environnement des milieux hétérogènes. Les domaines de la biophysique et de la biochimie apportent des lignes directrices : biomimer les mécanismes réactionnels des milieux vivants et tenter d'obtenir des rendements supérieurs à ceux imposés dans la nature. Mais est-ce réalisable ?

1. Micelles, microémulsions

Les études portent la réactivité des molécules qui y sont introduite et sur le changement de structure de la microphase.

Le problème important de la pénétration de l'eau dans la micelle semble réglé. Cette pénétration conditionne la localisation de la molécule réactive.

2. Liposomes

Des recherches sont en cours pour tenter de créer des modèles biomimétiques, mais ces structures sont instables et mal caractérisées.

3. Structures en canaux

On rêve de construire ces structures à partir d'agents tensio-actifs. Elles devraient avoir un potentiel intéressant pour des études de réactivité et de transferts de matière, d'électrons... !

4. Catalyse dans les micelles et les microémulsions

La vitesse des réactions peut être accrue par un facteur de 10^3 à 10^4 dans ces structures, mais on est encore loin de la vitesse des réactions enzymatiques.

Question : effets réciproques de la réactivité et de la structure de la micelle (ou microémulsion) : la structure de ces dernières induit un changement de réactivité de l'enzyme en particulier. La présence du réactif induit dans certains cas un changement de structure ?

Où en est-on sur la connaissance des mécanismes réactionnels, l'étude de modèles biomimétiques et la réalisation de "micro-réacteurs" ? (voir M.P. Piléni, Elsevier, 1989).

Où en est-on sur l'étude de la solubilisation des protéines dans des microémulsions ?

C'est un domaine qui peut avoir un potentiel important d'applications biotechnologiques

5. Polymérisation en émulsions ou microémulsions

Techniques qui devraient avoir d'intéressantes applications industrielles, latex, industrie papetière, adhésion, lubrification, car elles permettent l'obtention de polymères plus stables, de masse moléculaire élevée et une distribution plus réduite de la taille.

6. Microphases stables

Il s'agit de la mise au point de nouveaux systèmes colloïdaux avec une structure bien contrôlée et des propriétés membranaires caractéristiques, afin de réaliser des systèmes biomimétiques bien définis. Les liposomes ne répondent pas à ce but en raison de leur instabilité.

On peut noter deux approches principales pour obtenir ces microphases stables :

a/ emploi d'agents tensio-actifs possédant deux têtes polaires (bolaformes). Cette approche est très prometteuse, mais où en est-on sur les études de réactivité et de structure ?

b/ emploi d'agents tensio-actifs possédant des doubles ou des triples liaisons capables de donner des liposomes polymérisés : également très prometteur mais quels résultats ont été obtenus ?

Microparticules, micro-agrégats, clusters, cristallites métalliques

Ce domaine, toujours très porteur est actuellement étudiée selon quatre approches :

1. Formation et étude de micro-agrégats métalliques sur support : étude de leur réactivité et de leur activité catalytique, celles-ci dépendant de la dimension de l'agrégat, c'est-à-dire du nombre d'atomes de métal qui le constituent.
2. Étude par laser des petits agrégats formés en phase gazeuse par la technique des jets supersoniques (absence d'interaction avec un solvant) : les propriétés électroniques et la réactivité de ces agrégats dépendent du nombre d'atomes.
3. Production contrôlée et étude de micro-agrégats de métal ou de semi-conducteurs calibrés formés dans des microphases eau dans huile.

4. Étude des petits agrégats stabilisés par des coordinats, en particulier des éthers couronnés.

"L'étude des agrégats métalliques constitue un domaine d'intérêt grandissant. L'agrégat, cet état de la matière "entre l'atome isolé et le cristal", possède des propriétés intrinsèques qui sont cruciales dans des disciplines très variées : dynamique réactionnelle, catalyse, électrochimie, métallurgie, chimie de l'espace, sciences des surfaces. Quand ces agrégats sont très petits, il posent en effet des problèmes entièrement nouveaux du point de vue de la structure électronique et atomique, des propriétés thermodynamiques du potentiel "redox" (thèse de Mehran Mostavi, Orsay 1989).

En conclusion, bien qu'aucune découverte marquante n'ait été faite au cours des deux années antérieures, de gros progrès ont été réalisés dans l'ensemble de ces domaines. Des questions restent posées. Il convient donc que la DCP suive de très près les développements futurs.

Thèmes divers

Problème de la séparation des composés chiraux (Sebille)

Le domaine des systèmes biphasiques (émulsions, microémulsions) trouve actuellement un secteur d'application très important dans les séparations (type extraction liquide-liquide) par chromatographie centrifugationnelle (ccc : Counter Current Chromatography).

Ceci est amplifié par les besoins de techniques séparatives *préparatives* de composés chiraux. C'est un problème crucial pour les industries pharmaceutiques en raison de la toxicité éventuelle de l'autre isomère : il existe une législation à ce sujet.

On peut améliorer la séparation par l'addition d'un tiers corps. Il est signalé qu'il n'existe pas de démarche rationnelle pour le choix des matériaux pour ces chromatographies ;

Il est intéressant de noter que lors de leurs journées prospectives respectives les divisions "Chimie organique" et "Chimie analytique" avaient marqué toute l'importance de ce problème de séparation.

Par ailleurs sont signalés les travaux ayant trait à l'élaboration d'*empreintes moléculaires* capables de garder des cavités chirales qui peuvent reconnaître sélectivement un énantiomère (pas de réalisation effectives jusqu'à ce jour).

Le rôle de la *modélisation moléculaire* serait sûrement déterminant à cet égard.

Matériaux lamellaires (Legend)

Le domaine des composés d'insertion de graphite présente une activité plus réduite du fait de la reconversion d'un certain nombre de chercheurs vers les nouveaux supraconducteurs. Un congrès est prévu en France en 1991. L'intérêt demeure pour la recherche de nouvelles synthèses (composés ternaires). Les composés lamellaires (graphite-halogénures) présentant un magnétisme bidimensionnel retiennent toujours l'intérêt des physiciens. Les chalcogénures ont toujours un bon développement.

On peut orienter des réactions en insérant les composés réactifs.

Ordre et désordre (Szwarc)

Plusieurs orientations des axes de recherche se dessinent :

1. *Dépôt de substances sur les surfaces*

Exemple : étude de CO sur surface de graphite (Osaka) : l'ordonnement empêche le blocage de certains mouvements à l'état solide (T^2 disparaît),

2. *Études théoriques sur l'incidence de contraintes locales sur l'ordre et le désordre*

3. *Rôle de la surface sur les fusions*

Quels sont les moyens qui seraient nécessaires pour ces recherches ?

- Besoin de moyens d'étude thermodynamiques précis (il y a trois calorimètres adiabatiques en France).
- Besoin de plus de travaux sur les matériaux désordonnés.
- Besoin d'appareillage de rayons X (4 cercles), application au désordre moléculaire et aux milieux biologiques.
- Techniques RMN : c'est la méthode qui donne le plus de renseignement pour l'étude du désordre dynamique (en relation avec le désordre structural).
- Le rayonnement synchrotron devrait beaucoup apporter, ainsi que les techniques de neutrons.

Deux domaines devraient être mieux pris en compte par la SFC et en particulier la DCP

- la chimie alimentaire : travaux menés par l'INRA ou l'industrie (BSN, Nestlé),
- l'environnement.

L'activité de la recherche française dans ce domaine n'est pas en pointe. On note toutefois des progrès très sensibles au cours des dernières années, grâce notamment à la mise en place de plusieurs actions incitatives par les pouvoirs publics et par la CEE. La participation française est d'ailleurs tout à fait honorable dans le programme CEE-Environnement.

Il faut mentionner aussi l'apport de l'ORSTOM.

La DCP qui a été active dans ce domaine, par elle-même et avec la FECS, devrait prendre l'initiative d'une nouvelle réunion sur cette discipline très vaste qui comporte de nombreux aspects : eaux (souterraines, rivières, océans), sols, sédiments... avec des approches variées : chimie analytique, géochimie, biochimie,

différentes branches de la physique, modélisation à l'échelle globale...

Lesclaux est prêt à y participer sur les questions concernant l'atmosphère.

Conclusions

Cette journée doit devenir de plus en plus, pour la division, le lieu d'information mutuelle, de réflexion et de confrontation entre les spécialistes de la chimie physique. Elle doit permettre d'élaborer des projets et d'orienter ainsi les activités de la DCP.

Il faut, toutefois noter que certains domaines de la chimie physique n'ont pas été présentés lors de cette journée. Il y a des raisons diverses à cela. L'une d'entre elles, qu'il convient de prendre en compte attentivement, est la création et le développement de groupes spécialisés, internes ou externes à la SFC, affiliés ou non à la division (voir l'*encadré*). Ces groupes, qui traitent cha-

cun d'une discipline de la chimie physique, ont leur vie propre et rassemblent des communautés de scientifiques le plus souvent très dynamiques.

Le problème de la coopération et de la coordination de ces groupes et de la division "Chimie physique" est aujourd'hui clairement posé. Il est incontestable que leur participation à la Journée "Bilan prospective" de la division serait très importante pour tous les partenaires. Cet aspect de la vie de la SFC devra être pris en compte pour la prochaine réunion.

Inventaire de la chimie physique

Les domaines de la chimie physique

Groupements existants (clubs, divisions, sociétés, groupes thématiques de la SFC)

Adhésion, frottements	
Biophysique	SFB
Carbone	GFEC (Groupe Français d'Étude des Carbones)
Catalyse	GECAT et division "Catalyse"
Chimie organique physique	Groupe Réactivité et Mécanismes en Chimie Organique
Chimie théorique	Groupe Informatique et Chimie
Chromatographie	Division "Chimie analytique"
Cinétique	Groupe Réactivité et Mécanismes en Chimie Organique et Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse
Electrochimie	Division "Chimie analytique", Groupe Electrochimie (? en cours)
Insertions, composés lamellaires	Groupe des Composés d'Insertion
Interface liquide	Club Surfaces et Interfaces
Milieus organisés, colloïdes	
Neutronique, dynamique moléculaire	
Photochimie	Groupe Français de Photochimie
Polymères	GFP
RMN/RPE	GERM, GARPE
Solides divisés	
Spectroscopies	Société Française de Spectrométrie de Masse
Spectroscopie de vibration	Groupe de Spectroscopie de Vibration
Surfaces	Club Surfaces et Interfaces
Théories des liquides, solutions	
Thermodynamique	Groupe de Thermodynamique et Diagrammes de Phases
Transferts d'énergie, collisions	