

Le prix Nobel de chimie 1999 : A.H. Zewail

Savo Bratos* professeur émérite, Jean-Claude Leicknam* chargé de recherche CNRS

Summary : *Nobel Prize 1999 in chemistry*

The Royal Swedish Academy of Sciences has awarded the 1999 Nobel Prize for chemistry to A.H. Zewail, Professor at the California Institute of Technology in Pasadena. His scientific contribution is outlined first, and his work on the ICN, NaI and HgI₂ photodissociation as well as on the H + CO₂ → CO + OH reaction are discussed next. The influence of A.H. Zewail on the laser spectroscopic community in France is commented. The perspectives of future developments in this domain are conjectured at the end.

Mots clés : *Prix Nobel, photodissociation, spectroscopie laser, réaction chimique, domaine de la femtoseconde.*

Key-words : *Nobel Prize, photodissociation, laser spectroscopy, chemical reaction, femtoseconde field.*

L'Académie royale des sciences de Suède a attribué le prix Nobel de chimie de l'année 1999 à A.H. Zewail, professeur à l'Institut de Technologie de Californie à Pasadena. Le professeur Zewail a obtenu cette haute distinction pour avoir réussi, grâce à des techniques laser ultrarapides, à observer le mouvement des atomes d'une molécule au cours d'une réaction chimique. Pour réaliser de telles expériences, Zewail a mélangé les réactifs sous forme de jets moléculaires dans une chambre à vide. Deux impulsions laser ultracourtes ont ensuite été dirigées sur ce jet. Une première, très puissante, appelée impulsion pompe, permet de porter la molécule dans un état excité ; et une seconde, plus faible, appelée impulsion sonde, suit l'évolution temporelle de la réaction chimique ainsi déclenchée. Procédant de cette manière, Zewail a pu observer la transformation graduelle de la molécule initiale. Toutefois, pour qu'une telle expérience puisse être réalisée, il faut que la durée des impulsions laser employées soit accordée aux échelles temporelles des réactions chimiques. Ces dernières étant très courtes, entre 10 fs et 10 ps, un important développement de la technologie

des lasers ultrarapides a été nécessaire pour assurer le succès de l'entreprise. Par cette technique, Zewail a pu observer la photodissociation $\text{ICN} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$, directement et en temps réel, réalisant ainsi une sorte particulière de stroboscopie [1, 2]. Parmi d'autres travaux particulièrement importants, il faut surtout citer ceux relatifs aux réactions photochimiques $\text{NaI} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$ [3], $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$ [4] et $\text{HgI}_2 \rightarrow \text{HgI} + \text{I}$ [5]. Sans nul doute, les travaux de Zewail ont réalisé une percée majeure dans la science contemporaine.

Les études à l'échelle de la femtoseconde, similaires à celles auxquelles Zewail s'est lui-même intéressé, ont fondamentalement transformé notre vision du domaine concerné. Décrits à l'origine par des notions mal définies telles que « excitation » ou « état de transition », les processus qui régissent les mouvements des atomes pris individuellement, peuvent désormais être directement observés. C'est la raison pour laquelle la recherche dans le domaine de la femtoseconde, initiée par Zewail, connaît une réelle explosion. « Avec l'appareil photo le plus rapide du monde sous la main, seule l'imagination pose les limites des nouveaux domaines d'application » conclut le communiqué de presse de l'Académie royale de Suède.

Les travaux de Zewail ont fortement influencé la communauté française. Quelle est la situation actuelle dans ce

secteur scientifique hautement sensible ? Les travaux les plus proches sont sans doute ceux qui ont permis de suivre la dynamique femtoseconde des liaisons hydrogène dans l'eau en temps réel [6]. L'extension de liaisons hydrogène initialement comprimées, et la compression de liaisons au départ étirées, ont ainsi pu être « filmées ». L'appareil de photo ultrarapide de Zewail a été opérant une fois de plus, mais il a été modifié pour pouvoir « photographier » les mouvements atomiques dans un liquide plutôt que dans un jet moléculaire. D'autres travaux remarquables concernent la femtochimie dans son acceptation plus générale. On citera par exemple les études de la cinétique femtoseconde de l'électron hydraté [7], de la dynamique quantique du transfert du proton dans l'eau [8], de la photodynamique des molécules électroniquement excitées [9-11], de la réactivité chimique des hétérocycles azotés [12], des mouvements nucléaires cohérents dans une protéine d'origine bactérienne [13], ainsi que les études des horloges radicalaires à haute résolution temporelle [14]. Le CNRS et l'INSERM avaient judicieusement prévu l'éclosion de cette discipline ; plus particulièrement, le CNRS a créé et fortement soutenu un GDR intitulé « Dynamique des processus réactionnels élémentaires en phase liquide ».

Quelles seront les prochaines percées majeures en femtochimie ?

* Laboratoire de physique théorique des liquides, université P. et M. Curie, case courrier 121, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.72.37. Fax : 01.44.27.51.00.
E-mail : jcle@lptl.jussieu.fr

Malheureusement, personne ne peut répondre à cette question avec certitude. Toutefois, deux sujets sont particulièrement débattus en ce moment. Tout d'abord, pourrions-nous bientôt manipuler les réactions chimiques à l'aide de lasers ? De même, pourrions-nous bientôt suivre l'évolution temporelle des géométries moléculaires au cours d'une réaction chimique à l'aide de la diffraction des rayons X résolue dans le temps ? Ces enjeux sont immenses, scientifiques et industriels dans le premier cas, et scientifiques dans le second. Les chances de succès sont loin d'être nulles : des travaux réalisés actuellement à l'ESRF à Grenoble sont là pour le prouver. Toutefois, de grands efforts, tant matériels qu'intellectuels, sont encore nécessaires pour atteindre ces buts. C'est bien dans cette direction que mène la route tracée par Zewail !

Références

- [1] Dantus M., Rosker M.J., Zewail A.H., Real-time femtosecond probing of « transition states » in chemical reactions, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, p. 2395.
- [2] Bernstein R.B., Zewail A.H., Femtosecond real-time probing of reactions. III. Inversion to the potential from femtosecond transition-state spectroscopy experiments, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, p. 829.
- [3] Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H., Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, p. 7415.
- [4] Scherer N.F., Sipes G., Bernstein R.B., Zewail A.H., Real-time clocking of bimolecular reactions : Application to H+CO₂, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, p. 5239.
- [5] Dantus M., Bowman R.M., Grubele M., Zewail A.H., Femtosecond real-time probing of reactions. V. The reaction of IHgI, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, p. 7437.
- [6] Gale G.M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Bratos S., Leicknam J.-Cl., Femtosecond dynamics of hydrogen bonds in liquid water : A real time study, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, p. 1068.
- [7] Gauduel Y., Femtosecond optical spectroscopy in liquids : Applications to the study of reaction dynamics, *J. Molecular Liquids*, **1995**, *63*, p. 1.
- [8] Vuilleumier R., Borgis D., Transport and spectroscopy of the hydrated proton : A molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, p. 4251.
- [9] Changenet P., Plaza P., Martin M.M., Meyer Y.H., Role of intramolecular torsion and solvent dynamics in the charge transfer kinetics in triphenylphosphine oxide derivatives and DMABN, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 8186.
- [10] Gustavsson T., Cassara L., Gulbinas V., Gurzadyan G., Mia-loq J.-C., Pommeret S., Sorgius M., van der Meulen P., Femto-second spectroscopic study of relaxation processes of three amino-substituted coumarin dyes in methanol and dimethyl sulfoxide, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 4229.
- [11] Maus M., Rettig W., Jonusauskas G., Lapouyade R., Rullière C., Sub-picosecond transient absorption as monitor of charge transfer processes in donor-acceptor biphenyls, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *102*, p. 7393.
- [12] Buntinx G., Naskrecki R., Didierjean C., Poizat O., Transient absorption and time-resolved Raman study of the photophysics of 4-phenylpyridine in solution, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 8768.
- [13] Vos M.H., Rappaport M.H., Lambry J.C., Breton J., Martin J.L., Visualization of coherent nuclear motion in a membrane protein by femtosecond spectroscopy, *Nature*, **1993**, *363*, p. 320.
- [14] Bernard-Henriet C., Jaud J., Baldy A., Mattalia J.M., Chanon M., Crystal structure of a new precursor of radical-clock based on the norbornenyl framework, *J. Chem. Crys.*, **1997**, *27*, p. 485.