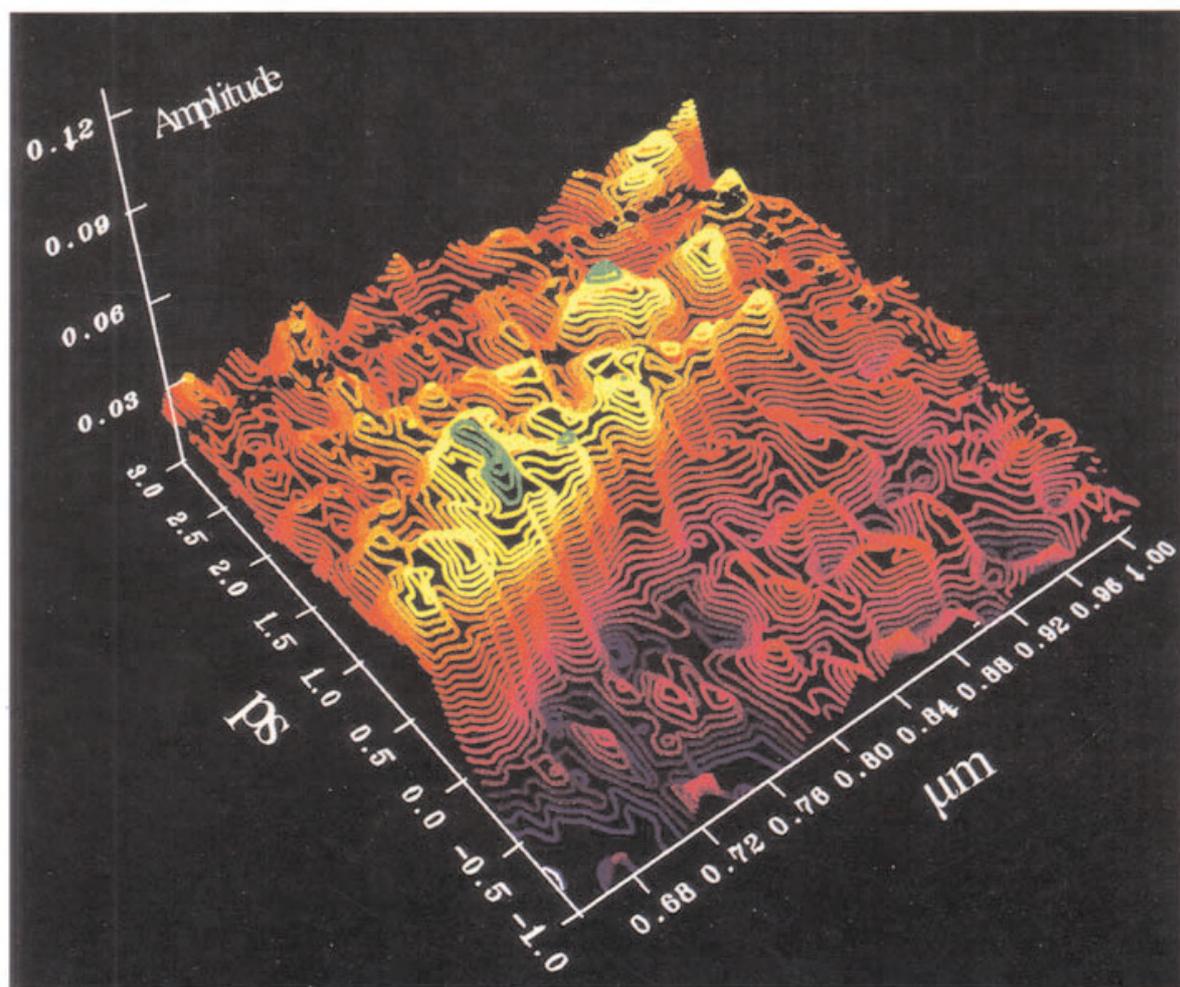
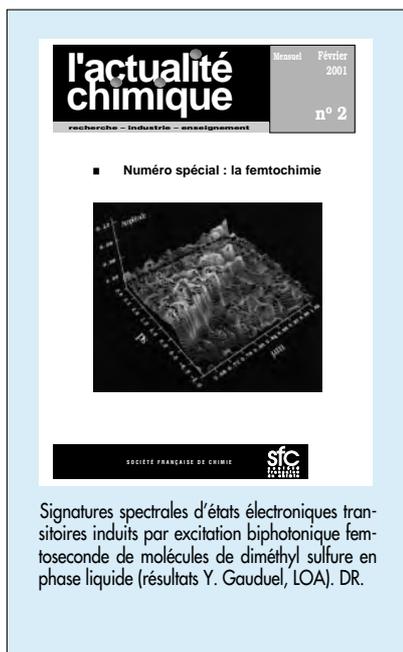


■ Numéro spécial : la femtochimie



SOMMAIRE



ÉDITORIAL

- Vous avez dit « rêver » ?, par B. Sillion 2

FEMTOCHIMIE

- Présentation, par Y. Gauduel 3
- Analyse de réactions chimiques par spectroscopie non linéaire résolue en temps, par E. Abraham, J. Oberlé, G. Jonusauskas, C. Rullière 4
- Réactivité ultrarapide en chimie radicalaire, par Y. Gauduel, A. Hallou 9
- Femtochimie : de la molécule isolée à la phase liquide, par T. Gustavsson, M. Mons, J.-P. Visticot 18
- Femtochimie de l'eau liquide, par S. Bratos, G.M. Gale, G. Gallot, J.-C. Leicknam, S. Pommeret 24
- Spectrométrie Raman et suivi structural d'espèces chimiques en cours de réaction, par G. Buntinx, C. Lapouge, O. Poizat 29
- Actes photochimiques primaires dans les matériaux organiques en solution, par P. Plaza, P. Changenet-Barret, D. Laage, M. Martin 37
 - Liaison hydrogène et transferts de proton intramoléculaires à l'échelle de temps femtoseconde. Application à la photoprotection contre les UVA et les UVB solaires, par J.-C. Mialocq, S. Pommeret, T. Fournier, A. Deflandre, R. Rozot 43

INFORMATIONS GÉNÉRALES 50

MANIFESTATIONS

- Journées d'étude Gaston Planté. Accumulateurs électrochimiques-batteries (GP'2000). Rapport de synthèse. Paris (CNAM), 30-31 octobre 2000, par J.-F. Fauvarque 56
- Journées Victor Grignard, Lyon (ESCEP), 23-24 novembre 2000, par J.-C. Charpentier 58
- Calendrier 59

ACTIVITÉS DE LA SFC 61

BOURSE DE L'EMPLOI 64

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteurs en chef adjoints : Thérèse Chaudron, Séverine Bléneau

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : P. Arpino (div. Chim. anal.), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-Cl. Daniel (GFP), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-S. Girardon (club de jeunes) ; J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire), D. Vivien (div. Chim. solide).

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : François Mathéy, président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Tarifs 2000

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 660 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

Prix de vente au numéro : 120 FF

© SFC, 2000 - Tous droits réservés - Dépôt légal : février 2001

Index des annonceurs

Avocado III^e de couv.
ESIP p. 42

Sanofi p. 17
SEDAC II^e de couv.

Wiley IV^e de couv.

Vous avez dit « rêver » ?

Le professeur Ahmed Zewail a obtenu, en 1999, le prix Nobel de chimie pour ses travaux précurseurs dans le domaine de l'analyse des processus ultrarapides en chimie. Ce numéro est consacré à cette discipline récente de la

physico-chimie vue à travers les travaux de laboratoires français qui occupent une position forte dans le domaine.

Étudier les relations entre la structure électronique d'une molécule et la nature des états excités qui en dérivent, décrire et comprendre les actes photochimiques primaires, les transferts d'énergie, d'électron, de photon, caractériser les mouvements des atomes dans les états excités et étudier formations ou coupures de liaisons, sont désormais des objectifs à la portée des méthodes spectroscopiques femtosecondes.

Dans ce numéro, les lecteurs se familiariseront avec les différentes techniques de spectroscopie qui sont utilisées pour l'analyse des phénomènes transitoires, en temps réel, utilisant la forte puissance de l'impulsion laser. On découvrira la saga de l'électron formé par impulsion femtoseconde dans l'eau, sa forme excitée, complexée, puis hydratée. On verra comment on peut analyser des transferts d'électron dans des phases micellaires, comment on peut représenter les états excités d'une oléfine. L'étude de la réaction entre l'iodure de césium et l'acétonitrile montre la transformation d'une énergie de collision en énergie de vibration. On assistera (presque !) au mouvement de la liaison hydrogène dans l'eau. Les états excités de la bipyridine sont présentés avec l'identification des états triplet et singulet. Une description de l'évolution du *trans*-stilbène excité, vers la relaxation ou vers l'isomérisation en l'isomère *cis* est illustrée, et l'on montre aussi comment les liaisons évoluent lors des réactions péricycliques des cyclooléfines.

Le domaine de la femtochimie ne produit-il que des travaux de recherche à caractère uniquement fondamental ? Eh bien non ! On lit dans un article que la spectroscopie femtoseconde peut être utilisée pour caractériser les propriétés anti UV de certains composés.

Lorsqu'on a achevé la lecture de ce numéro spécial, on réalise que le vieux rêve des chimistes de « voir les réactions » est maintenant une réalité.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Merci à Y. Gauduel et à tous ses collègues, auteurs des différents articles, pour la réalisation de ce document.

NB : Pour en savoir encore plus dans le domaine des phénomènes ultracourts : l'Académie des sciences, dans le cadre de ses Rapports sur la science et la technologie, a publié son rapport n° 9 intitulé : « Sciences aux temps ultracourts ». Cet ouvrage, dont l'animateur est P. Malliavin et le coordinateur B. Blanzat, comprend notamment les chapitres suivants : lasers ultraintenses, lasers ultrabrefs, les domaines de la recherche, les domaines d'applications...

Sciences aux temps ultracourts, de l'attoseconde aux petawatts (Éditions Tec & Doc, 11, rue Lavoisier, Paris).

B.S.

Présentation

Voir les atomes et les molécules en mouvement afin de mieux comprendre les interactions qui participent à la transformation de la matière, tel est le rêve généralement caressé par de nombreuses générations de chimistes. La femtochimie permet d'observer le comportement dynamique des atomes et des molécules ou de filmer en temps réel l'évolution d'un chemin de réaction. Dès la fin des années 70, la génération d'impulsions optiques ultrabèves et le développement de la spectroscopie laser à haute résolution temporelle ont permis de façonner de nouveaux outils d'investigation très utiles pour les sciences chimiques, physiques et biologiques. En France, les premiers travaux de spectrométrie résolus à l'échelle des femtosecondes furent réalisés par des équipes du Laboratoire d'optique appliquée commun à l'École polytechnique et à l'École Nationale Supérieure de Techniques Avancées (ENSTA). La mise au point de méthodes spectroscopiques poussées à leur limite a permis des avancées décisives dans la détection d'états électroniques à très courte durée de vie. En dynamique réactionnelle, la caractérisation d'étapes élémentaires impliquées dans la formation ou la cassure d'une liaison et la synthèse de nouvelles entités chimiques représente un autre défi que des physico-chimistes tentent de relever.

Les travaux qui ont valu au professeur Ahmed Zewail, de l'université de Pasadena en Californie, le prix Nobel de chimie en 1999, représentent les fondements même de la femtochimie en phase gazeuse ou liquide. Le dossier publié dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* illustre, de manière non exhaustive, la vitalité avec laquelle des équipes françaises contribuent au développement de cette discipline de haute actualité pour les sciences chimiques. Les différentes contributions émanent de laboratoires CNRS des universités de Bordeaux, Lille, Paris VI et Paris XI, de l'ENS (Paris), du CEA (Saclay), de l'École polytechnique et de l'ENSTA (Palaiseau) ou du secteur industriel. Elles apportent des éclairages complémentaires sur la compréh-

sion de processus chimiques observés à l'échelle microscopique. L'intensité de ces éclairages est due à la complémentarité des techniques spectroscopiques développées dans une large gamme spectrale, typiquement du proche UV à l'infrarouge, et à la diversité des systèmes chimiques étudiés. Ce dossier permet également de souligner combien la synergie entre les recherches expérimentales et théoriques est fructueuse pour décrire la dynamique des effets de cage de solvant lors du franchissement d'une barrière d'énergie en solution, ou étudier en temps réel le changement de conformations moléculaires à l'intérieur d'un chemin de réaction.

Au cours des prochaines années, certains verrous technologiques devront être surmontés afin d'engranger de nouvelles connaissances utiles pour de nombreux domaines de la chimie, notamment dans le cadre de la relation structure-fonction dépendante du temps. Ne doutons pas que les nombreuses avancées, déjà obtenues grâce à la maîtrise des spectroscopies électronique et vibrationnelle à très haute résolution temporelle, et celles attendues dans le domaine de la spectroscopie par rayons X, conjugueront leurs effets. Alors apparaîtront des voies de recherche novatrices fondées sur la caractérisation de structures transitoires ou le contrôle sélectif d'étapes réactionnelles. En Europe, ces recherches transdisciplinaires s'organisent et motivent un nombre croissant de jeunes scientifiques désireux d'apporter leur pierre à l'édification de la chimie du XXI^e siècle.

Je remercie très sincèrement la division Chimie physique pour son soutien lors de la préparation du projet, et tous les auteurs qui contribuent à mieux faire connaître le caractère exaltant de la femtochimie. La publication de ce dossier, dédié à une thématique en pleine évolution, ne peut qu'en appeler d'autres afin de ne rien figer dans le temps !

Yann Gauduel
coordonnateur

Analyse de réactions chimiques par spectroscopie non linéaire résolue en temps

Emmanuel Abraham* maître de conférences, **Jean Oberlé*** maître de conférences,
Gediminas Jonusauskas* chargé de recherche, **Claude Rullière*** directeur de recherche

Summary : *Time resolved non-linear spectroscopy : applications for observing chemical dynamics*

After a brief review of general principles of non-linear optics governing four wave mixing processes, two spectroscopic methods utilizing these principles are shown : the CARS method (coherent anti-stokes Raman scattering) and transient grating method (TG). Some examples of time resolved kinetics of photochemical or photophysical molecular processes utilizing these technics are presented.

Mots clés : CARS, réseaux transitoires, femtoseconde, optique non linéaire.

Key-words : CARS, transient gratings, femtosecond, non-linear optic.

La spectroscopie, dont une des missions est de comprendre le comportement d'échantillons sous l'action de la lumière, a bénéficié très largement de la possibilité qu'ont les lasers de délivrer des impulsions lumineuses très courtes, et en particulier dans le domaine des « femtosecondes ». L'étude temporelle de la réponse d'un échantillon en interaction avec des photons nécessite l'utilisation d'impulsions lumineuses. Pour observer cette réponse sur des échelles de temps de plus en plus courtes, et pour connaître les différentes étapes qui suivent l'initiation d'un processus, il faut que ces impulsions soient les plus courtes possibles.

Dans les années 60-70, la production par laser d'impulsions « microsecondes » puis « nanosecondes » a permis, par exemple, d'observer les états triplet puis singulet de molécules organiques. La durée de vie de ces états et leurs spectres d'absorption ont pu être mesurés, ce qui a permis de confronter par exemple les résultats de calculs obtenus par les méthodes de chimie quantique aux résultats d'expériences, et de valider ces méthodes. A partir de 1970, des impulsions picosecondes ont pu être produites. Grâce à ces impulsions, des processus intermoléculaires tels que le transfert d'électron, de charge ou de proton, la formation de complexes ou les mécanismes de solvation ont pu être étudiés et mieux compris. A la fin des années 70, le seuil de la picoseconde a été franchi avec l'apparition des premières impulsions femtosecondes pour atteindre, en 1997, le record actuel de 4,5 femtosecondes. Ce fut une véritable révolution dont a bien sûr bénéficié la spectroscopie mais plus généralement la photophysique, la photochimie, la physique du solide et, plus récemment, la biologie. Les réactions chimiques ont pu ainsi être observées directement qui a valu à Ahmed Zewail le prix Nobel de chimie en 1999.

Pouvoir observer les mécanismes de perte de cohérence en phase condensée, l'oscillation d'un paquet d'ondes dans un puits de potentiel, les porteurs dans un semi-conducteur ou le transfert de charge dans une molécule biologique, a ouvert un champ d'investigation limité seulement par l'imagination des scientifiques. Mais les impulsions femtosecondes, importantes pour les études de dynamique des processus, ont aussi la propriété de générer des puissances crêtes très importantes, et donc des champs électriques associés à l'onde optique très forts. La génération d'effets optiquement non linéaires a été facilitée, mettant à la disposition des spectroscopistes de nouvelles méthodes d'investigation : la spectroscopie non linéaire avec des résolutions temporelles « femtosecondes ». Ces méthodes de spectroscopie non linéaire (CARS pour « coherent anti-stokes Raman scattering », réseaux transitoires ou DFWM pour « degenerate four wave mixing », effet Kerr optique ou OKE pour « optical Kerr effects », échos de photons, etc.) constituent de nouveaux outils performants que le spectroscopiste a appris à maîtriser. Ce sont les principes de ces méthodes que nous voulons décrire brièvement ici, en nous limitant à deux d'entre elles : la spectroscopie CARS et la méthode des réseaux transitoires (TG).

L'optique non linéaire : quelques rappels [1-2]

Lorsqu'une onde incidente traverse un matériau, elle crée une polarisation P selon l'expression suivante :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots + \chi^{(n)}E^n \quad (1)$$

où $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(n)}$ sont les susceptibilités électriques du matériau d'ordre 1, 2, n et E, l'amplitude du champ électrique à l'onde.

L'amplitude du champ E est faible, seul le premier terme est important, les susceptibilités d'ordre supérieur $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, $\chi^{(n)}$ ayant des valeurs extrêmement faibles comparées à $\chi^{(1)}$. Par exemple, dans un verre ou un cristal, si $\chi^{(1)} \equiv 1$, $\chi^{(2)} \equiv 5.10^{-8}$ cm/V et $\chi^{(3)} = 3.10^{-15}$ cm²/V².

* Centre de physique moléculaire optique et hertzienne, UMR 5798 CNRS, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.62.10. Fax : 05.56.84.69.70. E-mail : rulliere@cribx1.u-bordeaux.fr

Avec des impulsions lasers, on ne peut plus cependant négliger les termes d'ordres supérieurs. Par exemple, une impulsion laser de 33 fs, d'énergie de 10 nanojoules (ce qui est courant pour un oscillateur Ti³⁺/Sa) et focalisée sur une tâche de 100 μm², génère un champ électrique de l'ordre de 10⁷ V/cm. Dans ce cas, les termes d'ordres supérieurs de la polarisation P (χ⁽²⁾E², etc.) ne sont plus négligeables.

Supposons que le champ électrique associé à l'onde s'écrive sous la forme E = E₀sinωt, (ω fréquence de l'onde). En se limitant par exemple aux deux premiers termes, P prend l'expression suivante :

$$P = \chi^{(1)}E_0\sin\omega t + \chi^{(2)}E_0^2\sin^2\omega t \quad (2)$$

qui peut s'écrire aussi :

$$P = \chi^{(1)}E_0\sin\omega t + \chi^{(2)}(E_0^2/2)(1 - \cos 2\omega t) \quad (3)$$

La polarisation P fait apparaître une onde à la fréquence double (terme en cos2ωt). A la traversée du matériau, les photons de fréquence ω auront créé des photons de fréquence double 2ω. Par exemple, une onde laser dans l'infrarouge à 1 000 nm lors de la traversée d'un matériau aura créé une deuxième onde à 500 nm de couleur verte. C'est le doublage de fréquence.

De la même façon, en prenant en compte le terme d'ordre 3 (χ⁽³⁾E³), les photons de fréquence ω permettront de créer des photons à la fréquence 3ω donnant lieu au mécanisme de triplage de fréquence.

Mais on peut envisager un cas plus général où trois photons de fréquences différentes ω₁, ω₂, ω₃ permettent la création d'un quatrième photon à la fréquence ω₄ telle que ω₄ soit une combinaison linéaire des fréquences ω₁, ω₂, ω₃ :

$$\omega_4 = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \quad (4)$$

Ce mécanisme plus général est connu sous le nom de processus d'interaction à quatre ondes dont la technique CARS et la technique des réseaux transitoires (TG) sont des cas particuliers. C'est un processus de « fusion » de particules (les photons) qui doit respecter deux lois fondamentales de la physique : la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement (impulsion) des particules.

La conservation de l'énergie impose à la fréquence ω₄ du nouveau photon créé de respecter l'expression suivante :

$$\hbar\omega_4 = \pm \hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_2 \pm \hbar\omega_3 \quad (5)$$

La conservation de la quantité de mouvement (impulsion) impose des conditions sur les directions de propagation des photons mis en jeu. Rappelons que l'impulsion $\vec{k}(\omega)$ d'un photon s'écrit :

$$\vec{k}(\omega) = \frac{n(\omega)\omega}{c}\vec{i} \quad (6)$$

où n(ω) est l'indice à la fréquence ω du milieu traversé par le photon, ω sa fréquence, c la vitesse de la lumière dans le vide, \vec{i} le vecteur unitaire définissant la direction de propagation.

La condition de conservation de la quantité de mouvement (impulsion) se traduit par l'expression suivante (dite aussi « condition d'accord de phase ») :

$$\vec{k}(\omega_4) = \pm \vec{k}_1(\omega_1) \pm \vec{k}_2(\omega_2) \pm \vec{k}_3(\omega_3) \quad (7)$$

Elle signifie que les photons créés à la fréquence ω₄ sont émis dans une direction précise et unique, fixée par la relation (7). Si la relation (7) n'est pas respectée, la création d'un nouveau photon n'est pas possible. En fait, cette relation signifie simplement que l'onde à la fréquence ω₄ ne peut pas se propager constructivement dans le milieu consi-

déré et que son intensité I(ω₄) est nulle à la sortie du milieu considéré.

Par contre, si la relation (7) est respectée, l'intensité de l'onde à la sortie du milieu de longueur l aura une intensité I(ω₄) telle que

$$I\omega_4 \propto l^2 |\chi^{(3)}|^2 I(\omega_1).I(\omega_2).I(\omega_3) \quad (8)$$

Son intensité peut donc être très forte puisqu'elle est proportionnelle au produit des intensités des trois ondes la générant. Un grand nombre de photons peut ainsi être créé.

Cette possibilité de création de nouveaux photons par interaction lumière-matière a permis, en utilisant des impulsions courtes, le développement de nouvelles techniques de spectroscopies dites « non linéaires ». Nous allons ci-dessous illustrer deux de ces méthodes.

Spectroscopie « CARS » [1-2]

Un des inconvénients majeurs de la spectroscopie Raman est lié au faible rendement de la diffusion Raman. Lorsque les échantillons sont par exemple fluorescents, il est très difficile d'observer le spectre Raman qui est noyé dans l'émission de fluorescence. Une façon de contourner cette difficulté est d'utiliser la technique de Raman cohérent ou CARS.

Considérons le cas particulier de l'expression (5) où

$$\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$$

ω₁ - ω₂ = ω_v (ω_v fréquence de vibration d'un mode de l'échantillon considéré) et ω₃ = ω₁ (dans ce cas la méthode CARS est dite dégénérée).

L'expression (7) devient :

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_v = \omega_{AS} \quad (AS : \text{anti-Stokes}) \quad (9)$$

Cette expression montre qu'une onde à la fréquence Raman anti-Stokes peut être générée, si la condition d'accord de phase (7) est respectée. La figure 1 illustre graphiquement le résultat des expressions (5) et (7) pour la spectroscopie CARS.

$$\vec{k}(\omega_{AS}) = 2\vec{k}_1(\omega_1) - \vec{k}_2(\omega_2) \quad (10)$$

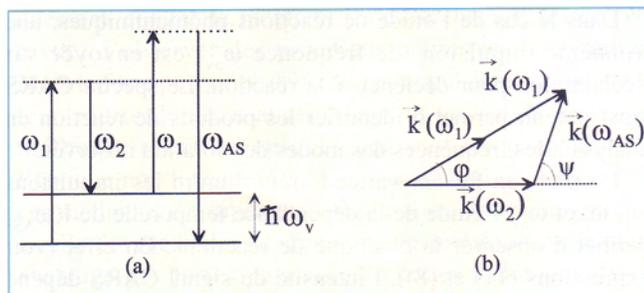


Figure 1 - Illustration des lois de conservation de l'énergie (a) et de la quantité de mouvement (b) dans le cas de la technique CARS.

Cette onde sera donc émise dans une direction très précise et son intensité $I(\omega_{AS}) \propto l^2 |\chi^{(3)}|^2 I^2(\omega_1).I(\omega_2)$ dans le cas d'impulsions courtes pourra être très élevée. Le signal Raman correspondant pourra donc être beaucoup plus fort que la lumière parasite émise par l'échantillon (fluorescence par exemple). L'émission CARS étant directive par nature, toute l'émission se trouve concentrée dans une seule direction de propagation. En s'éloignant de l'échantillon et en observant cette émission CARS à travers un diaphragme, on pourra donc s'affranchir, par exemple, de la fluorescence de l'échantillon qui est répartie isotropiquement dans l'espace.

Enfin, en faisant varier la fréquence ω_2 , on pourra obtenir le spectre Raman d'un échantillon. En effet, l'intensité $I(\omega_{AS})$ dépend de la susceptibilité $\chi^{(3)}$. Cette susceptibilité dépend elle-même de l'hyperpolarisabilité γ des entités formant le matériau étudié et de la population n de ces entités selon l'expression :

$$\chi^{(3)} \propto \gamma \langle n \rangle \quad (11)$$

Au voisinage de bandes Raman (modes de vibration $\omega_v = \omega_1 - \omega_2$), l'exaltation de γ (conditions de résonance) conduit à une forte augmentation de l'intensité $I(\omega_{AS})$ (voir expressions (11) et (8)). L'étude des variations de l'intensité $I(\omega_{AS})$ en fonction de ω_2 permet donc d'obtenir le spectre Raman de l'échantillon dans un environnement perturbé.

Les mesures sont faites de la manière suivante (voir figure 2). Deux impulsions de fréquence ω_1 et ω_2 arrivent en synchronisme sur l'échantillon avec des directions de propagation correspondant à l'angle d'accord de phase ϕ (figure 1) caractéristique de l'échantillon considéré. Ces deux impulsions génèrent un signal CARS dans une direction privilégiée, signal transmis au détecteur à travers un diaphragme permettant de s'affranchir de la lumière parasitée émise par l'échantillon.

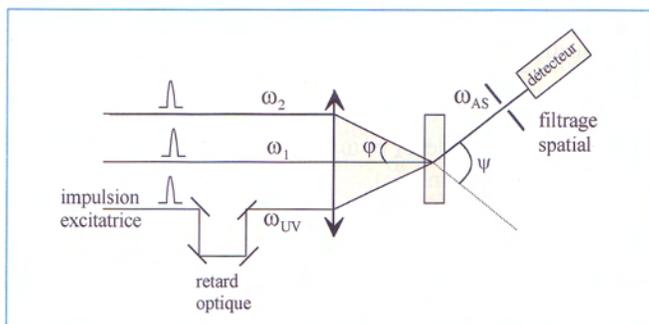


Figure 2 - Schéma de principe d'une expérience CARS permettant d'observer la dynamique d'un processus chimique initié par une impulsion excitatrice à la fréquence ω_{UV} . ϕ est l'angle d'accord de phase entre les impulsions ω_1 et ω_2 générant le signal CARS, ψ est l'angle sous lequel est généré ce signal.

Dans le cas de l'étude de réactions photochimiques, une troisième impulsion (de fréquence ω_{UV}) est envoyée sur l'échantillon pour déclencher la réaction. Le spectre CARS ainsi obtenu permet d'identifier les produits de réaction en analysant les fréquences des modes de vibration observés.

De plus, en faisant varier le retard entre les impulsions ω_1 , ω_2 et ω_{UV} , l'étude de la dépendance temporelle de $I(\omega_{AS})$ permet d'observer la cinétique de réactions. En effet (voir expressions (11) et (8)), l'intensité du signal CARS dépend de la population. Si cette population évolue, une analyse temporelle de $I(\omega_{AS})$ permet d'en déduire la cinétique de population des entités formant l'échantillon.

La figure 3 montre un exemple typique d'une réaction de transfert de charge intramoléculaire qui a lieu dans la molécule de DNS en solution. Ce composé peut avoir un rendement de fluorescence très élevé, empêchant d'observer par les techniques Raman plus classiques son spectre de diffusion Raman. La technique CARS est donc bien adaptée à l'étude de ce composé. A l'état fondamental, le DNS possède un mode de vibration ν_{NO_2} à 1335 cm^{-1} (élongation symétrique). Après excitation, le transfert de charge modifie la répartition des charges, en particulier sur le groupement

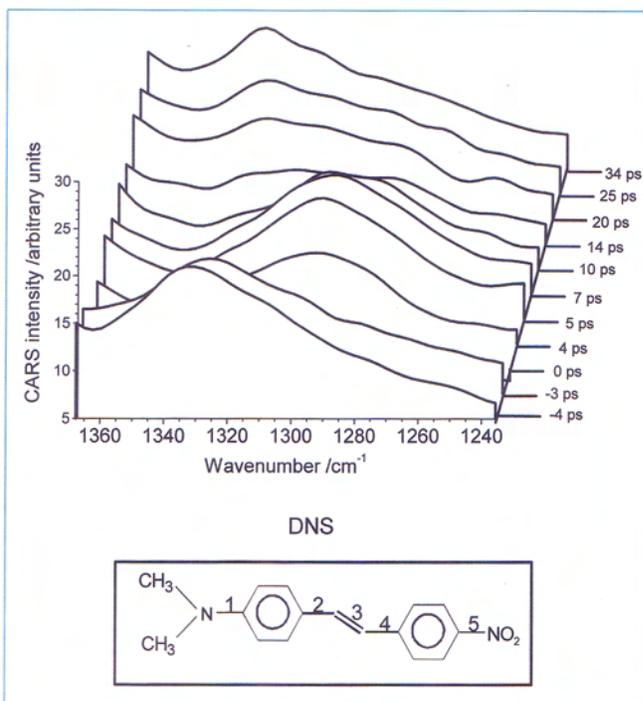


Figure 3 - Évolution du spectre CARS d'une solution de DNS dans l'acétonitrile après excitation. Avant excitation (temps négatifs), la vibration à 1335 cm^{-1} de l'état fondamental S_0 est clairement visible. Juste après l'excitation ($t < 10\text{ ps}$), cette vibration disparaît tandis que la vibration à 1298 cm^{-1} , correspondant à l'état de transfert de charge créé par excitation, apparaît. Aux temps plus longs ($t > 10\text{ ps}$), on observe le retour à l'état initial avec une cinétique contrôlée par la durée de vie de l'état à transfert de charge du DNS dans ce solvant. (d'après [3]).

accepteur d'électron NO_2 . Cette modification de charge induit un changement des modes de vibration. En particulier, le mode de vibration ν_{NO_2} apparaît à la nouvelle fréquence de 1298 cm^{-1} . L'étude de la cinétique d'apparition de ce mode [3], telle que montrée sur la figure 3, nous a permis de déduire un temps de transfert de charge $< 2\text{ ps}$ dans le DNS dissous dans l'acétonitrile. D'autres types de réactions ont pu être observés dans des échantillons fluorescents (voir par exemple [4] et [5]) illustrant bien le potentiel expérimental de la méthode CARS.

Méthode des réseaux transitoires (DFWM) [1-2, 6]

Cette méthode est bien adaptée à l'observation de l'évolution de concentrations faibles d'espèces chimiques, là où les méthodes de mesure par changement de transmission ne sont plus assez sensibles.

Cette méthode est un cas particulier de l'expression (5) :

$$\text{où } \omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$$

$$\text{et } \omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$$

$$\text{ce qui conduit à } \omega_4 = \omega \text{ et } \vec{k}(\omega) = \vec{k}(\omega) - \vec{k}(\omega) + \vec{k}(\omega) \quad (12)$$

Elle nécessite l'utilisation de trois impulsions de même fréquence ω et peut se décrire de la manière suivante [6]. Deux ondes arrivant sous un angle ϕ (voir figure 4) sur l'échantillon interfèrent, créant une distribution spatiale de maximums et de minimums du champ électrique résultant (nœuds et ventres du champ électrique). Si la fréquence ω correspond à une résonance de l'échantillon (transition électronique par exemple), ces ondes vont créer un réseau de population à l'état excité aux ventres du champ électrique et

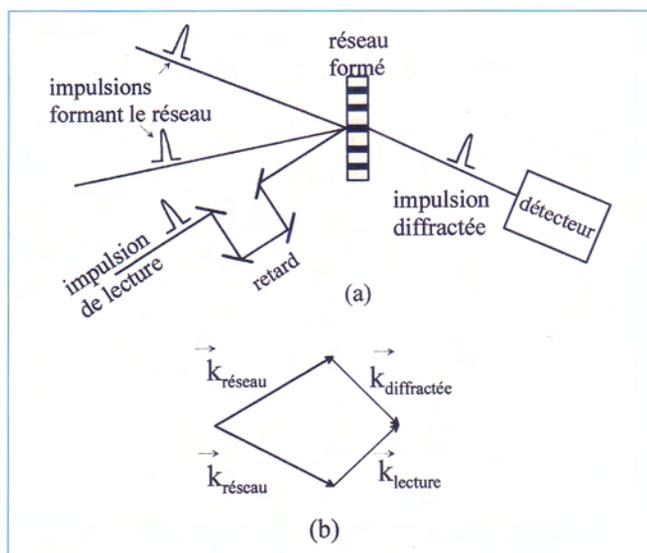


Figure 4 - a) Schéma de principe d'une expérience de réseaux transitoires. b) illustration du principe de conservation de la quantité de mouvement.

un réseau de population à l'état fondamental aux nœuds du champ électrique. Après passage de ces deux impulsions, la population à l'état excité va décroître avec son temps de vie, détruisant le réseau de population créé d'où le nom de « réseaux transitoires » pour cette méthode.

Si une troisième impulsion (voir figure 4) arrive sur ce réseau avec un angle ψ (impulsion dite de lecture), elle va être diffractée par le réseau créé dans une direction ψ' respectant les conditions d'accord de phase (voir expression (12)).

L'intensité diffractée va dépendre du contraste du réseau, c'est-à-dire du rapport entre population excitée aux ventres du champ électrique et population non excitée aux nœuds. Ce contraste va varier au cours du temps en fonction de la durée de vie de la population excitée.

En mesurant l'intensité diffractée en fonction du retard entre l'impulsion de lecture et les impulsions créant le réseau, on pourra en déduire la durée de vie des populations excitées. Naturellement, si l'échantillon est le siège d'une réaction chimique, on pourra de cette façon mesurer les vitesses de la réaction.

Cette méthode est extrêmement sensible puisque le signal diffracté est une fonction cubique de l'intensité des ondes utilisées (voir formule (8)). Des impulsions courtes et donc d'intensité élevée généreront un signal très intense, souvent visible à l'œil nu. De plus cette méthode est intrinsèquement beaucoup plus sensible que la technique « pompe-sonde » qui détecte des variations de population en mesurant des changements d'absorption d'un échantillon. La technique « pompe-sonde » nécessite de mesurer le rapport de deux signaux : le signal avant transmission et le signal après transmission. De faibles changements de ce dernier ne se traduisent pas forcément par un fort changement du rapport des signaux mesurés. Par contre, la technique des réseaux transitoires nécessite la mesure d'un seul signal sans fond important (détection sur « fond noir »), ce qui la rend extrêmement sensible à de petites variations de signal.

La figure 5 illustre un résultat typique de cinétique de population mesurée par réseaux transitoires [7]. Dans cette

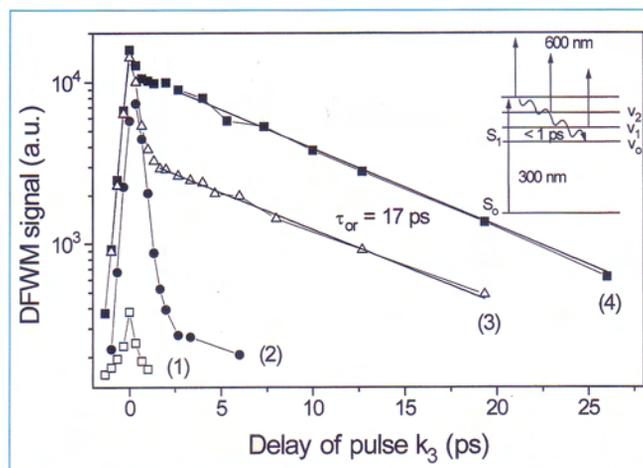


Figure 5 - Cinétique de relaxation du premier état excité singulet S_1 du *t*-stilbène en solution (*n*-heptane). Les courbes (1), (2), (3) et (4) sont obtenues pour l'état S_1 préparé dans des états vibroniques d'énergie de plus en plus faible. La courbe (2) montre clairement un seul régime cinétique très rapide correspondant aux états vibrationnellement excités. Les courbes (3) et (4) montrent clairement deux régimes, l'un rapide dû aux états vibrationnellement excités de l'état singulet S_1 et l'autre, plus lent, dû à la relaxation des états de plus basse énergie vibrationnelle (voir texte). Cette cinétique lente est contrôlée, dans les conditions de l'expérience, par le temps de réorientation (τ_{or}) des molécules excitées (d'après [7]).

expérience, il s'agissait d'observer la relaxation d'états vibrationnels du premier état excité singulet de la molécule de *trans*-stilbène dissoute dans le *n*-heptane.

Les cinétiques font clairement apparaître un régime rapide dû à la relaxation d'états vibrationnellement excités de l'état S_1 du *t*-stilbène suivi d'un régime lent dû à la relaxation de ce même état S_1 . On notera que le régime rapide se situe sur une gamme de temps de l'ordre de la picoseconde.

Conclusion

L'utilisation d'impulsions laser courtes permet intrinsèquement, comme le montrent les différents articles de cette revue, d'observer des processus chimiques très rapides. Mais la forte puissance crête de ces impulsions, corollaire de leur courte durée, a aussi ouvert la voie à de nouvelles méthodes spectroscopiques utilisant les propriétés de l'optique non linéaire (ONL). La sensibilité de détection de ces méthodes est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des méthodes de spectroscopie linéaire car elle prend avantage des fortes puissances « crêtes » des impulsions laser courtes.

Les deux exemples que nous avons choisis (CARS, réseaux transitoires) sont illustratifs à cet égard. La technique CARS permet d'observer la diffusion Raman d'un échantillon présentant une forte émission parasite là où les techniques linéaires plus classiques ne sont pas assez sensibles pour mesurer dans de bonnes conditions la diffusion Raman. De même, la technique des réseaux transitoires permet d'observer de faibles variations de concentration difficilement détectables par les techniques plus classiques de mesures directes d'absorption transitoire. La disponibilité de sources lasers fiables et facilement utilisables met maintenant à la disposition des études chimi-

ques de nouvelles méthodes très sensibles qui devraient permettre de faire des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes chimiques dans les années à venir.

Références

- [1] Boyd R.W., *Non-linear optics*, Academic Press, 1992.
- [2] Rullière C., *Femtosecond laser pulses : principles and applications*, Springer Verlag (Berlin), 1998.
- [3] Oberlé J., Abraham E., Jonusauskas G., Rullière C., *J. Raman Spectrosc.*, 31, 2000, p. 311.
- [4] Rajchenbach C., Jonusauskas G., Rullière C., *Chem. Phys. Lett.*, 231, 1995, p. 467.
- [5] Oberlé J., Abraham E., Ivanov A., Jonusauskas G., Rullière C., *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, p. 10179.
- [6] Gomy J.C., thèse de doctorat n° 1302, université de Fribourg (Confédération helvétique) : « Developments and applications of four-wave mixing spectroscopies in the picosecond and femtosecond time regime », 2000.
- [7] Oberlé J., Jonusauskas G., Abraham E., Rullière C., *Chem. Phys. Lett.*, 241, 1995, p. 281.

Numéros spéciaux de L'Actualité Chimique

- *Chimie et vie quotidienne*

(novembre 1999, n° 11)

- *La chimie combinatoire*

(septembre 2000, n° 9)

- *Nourrir les hommes,
hier et demain.
Apport de la chimie*

(novembre 2000, n° 11)

Prix de vente au numéro : 120 FF TTC

SFC, Nadine Colliot,
250, rue Saint-Jacques,
75005 Paris.

Tél. : 01.40.46.71.66. Fax : 01.40.46.71.61.

E-mail : adhesion@sfc.fr

Réactivité ultrarapide en chimie radicalaire

Yann Gauduel* directeur de recherche à l'INSERM, **Abdeslem Hallou*** chargé de recherche associé au CNRS

Summary : *Ultrafast reactivity in radical chemistry*

The femto-radical chemistry in liquids and solutions provide guidance for further studies of charge transfers that take place on the time scale of atomic and molecular motions. Studies devoted to the dynamics of non-equilibrium electronic states permit the real time probing of primary steps of an electron detachment, caging effects during a univalent reduction reaction or a $2\sigma/1\sigma^$ bond making in anionic radical. Some investigations devoted to the microscopic approach of radical processes are presented. They involve chlorinated and sulfur compounds in solutions and organized assemblies.*

Mots clés : *Dynamique réactionnelle, solvation, transfert de charge, radical, chlore, composé soufré, tensioactif.*

Key-words : *Reaction dynamics, solvation, charge transfer, radical, chlorine, sulfur compound, surfactant.*

En phase liquide ou en solution, de nombreuses configurations d'états électroniques transitoires participent à la définition de chemins de réaction et, parmi elles, les radicaux à très courte durée de vie. Certaines entités radicalaires, dont la structure électronique est sensible à des effets d'environnement, représentent souvent les étapes clés d'un processus réactionnel, notamment lors de synthèses chimiques par voie radicalaire ou de mécanismes d'oxydoréduction. En physico-chimie et en biochimie, les premières étapes de réactions radicalaires interviennent dans une fenêtre temporelle comparable à celle des temps de cohérence d'états électroniques ou de relaxation diélectrique d'un liquide moléculaire (figure 1). Dans des domaines aussi variés que la chimie des rayonnements, la chimie de l'environnement ou la chimie du vivant, les réactions radicalaires peuvent avoir des conséquences majeures sur les processus physico-chimiques intégrés dans le temps et dans l'espace : formation ou rupture de liaison, réactivité de radicaux avec de nombreuses molécules organiques ou inorganiques, toxicité envers des systèmes macromoléculaires, enzymatiques ou membranaires [1-4]. Afin d'envisager, dans un proche avenir, le contrôle sélectif de réactions d'oxydoréduction génératrices d'entités radicalaires, il est fondamental d'en identifier les étapes primaires. L'étude de chemins de réaction à l'échelon microscopique nécessite de pouvoir accéder à des informations relatives à l'ordre local. Cet ordre peut être influencé par la nature des réactants et leurs interactions avec le milieu environnant. En phase liquide, les interactions entre réactants et molécules de solvant participent à l'établissement de modes réactifs ou coordonnées de réaction. Dans l'espace, ces coordonnées sont souvent difficiles à définir car elles peuvent mettre en jeu, outre les distances interatomiques, des phénomènes de polarisation électronique dépendant du temps. L'identifica-

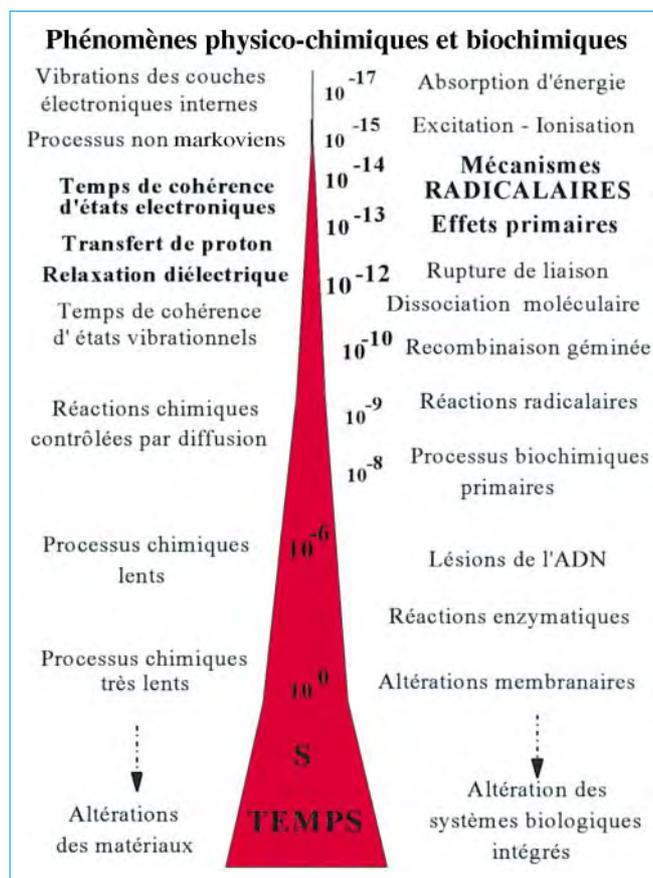


Figure 1 - Positionnement des mécanismes radicalaires primaires dans l'échelle temporelle de processus réactionnels en physico-chimie et en biochimie.

tion de mécanismes réactionnels élémentaires nécessite, le plus souvent, l'utilisation de techniques de spectroscopie à haute résolution temporelle, typiquement dans le régime subpicoseconde. Les impulsions laser, dont la durée à mi-hauteur est inférieure à 100 fs et la puissance crête atteint une dizaine de gigawatts, induisent, par absorption à deux ou trois photons, des phénomènes non linéaires d'excitation, d'ionisation ou de photolyse, tout en limitant les effets ther-

* Laboratoire d'optique appliquée, CNRS UMR 7639, INSERM U451, École polytechnique, ENS Techniques avancées, 91761 Palaiseau Cedex.
Tél : 01.69.31.97.26. Fax : 01.69.31.99.96.
E-mail : gauduel@ensta.fr

miques à cause de leur très faible puissance moyenne. Dans des configurations pompe-sonde, les impulsions optiques ultrabrèves sont utilisées pour préparer des états électroniques par les règles de sélection entre états fondamentaux et états excités (figure 2). Les états photoinduits évoluent sur des profils d'énergie potentielle. Une impulsion sonde décalée en temps par rapport à une impulsion pompe permet d'étudier l'évolution d'états transitoires lors du franchissement d'une barrière de réaction de l'ordre de quelques kcal par mole. Les différentes méthodes de spectrométrie d'absorption, de fluorescence, Raman, CARS, échos de photon, correspondent à des outils parfaitement adaptés à l'étude en temps réel d'une réaction de transfert de charge, de la formation ou la cassure d'une liaison chimique, d'un changement de conformation moléculaire [5-9].

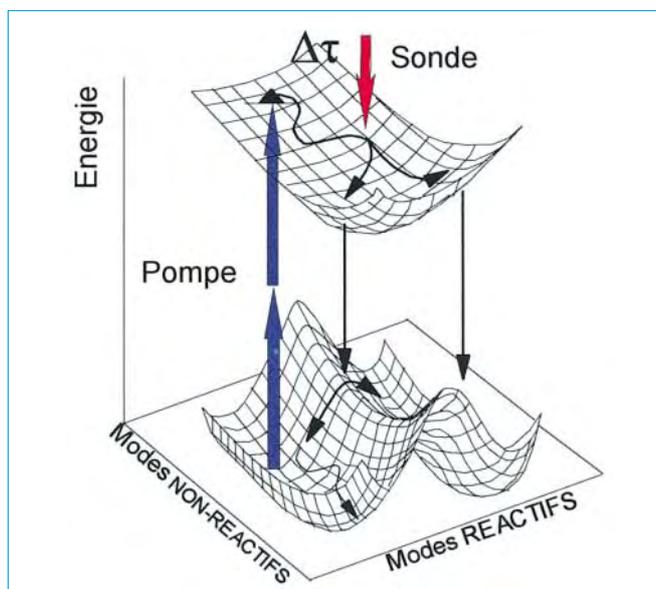


Figure 2 - Configuration pompe-sonde permettant d'étudier, par spectroscopie laser femtoseconde, des chemins de réaction à travers un profil d'énergie potentielle. Le décalage temporel $\Delta\tau$ entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde est variable.

En solution, la constante de vitesse d'une réaction de transfert d'électron dépend de l'énergie libre d'activation ΔG et de trois facteurs préexponentiels (1). Dans le cadre de la théorie développée par Marcus, ces facteurs correspondent à la fréquence effective du déplacement le long des coordonnées de réaction (ν_{eff}), à la transmission électronique (K_{EL}) et à la composante nucléaire (Γ_n) :

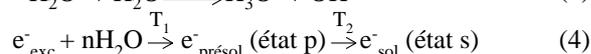
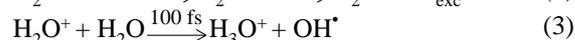
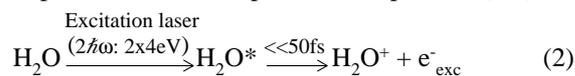
$$k_{\text{ET}} = \nu_{\text{eff}} \cdot K_{\text{EL}} \cdot \Gamma_n \exp(-\Delta G/k_B T) \quad (1)$$

L'influence de la dynamique des molécules de solvant sur la vitesse d'une réaction adiabatique implique des paramètres de friction d'origine collisionnelle ou diélectrique. Ces effets apparaissent dans les trois facteurs préexponentiels de la constante de vitesse [10]. Au cours de transitions non adiabatiques, les mouvements des molécules de solvant n'exercent pas de rôle majeur. L'égalisation des énergies entre deux états devient occasionnelle ; elle est principalement gouvernée par la fluctuation des états de densité du liquide. D'une manière générale, les effets dynamiques des molécules de solvant sur différentes trajectoires d'un transfert de charge sont particulièrement importants à comprendre pour des réactions à faible barrière d'activation.

Cette situation concerne les réactions radicalaires ultrarapides pour lesquelles des transitions adiabatiques et non adiabatiques peuvent coexister. Dans les prochains paragraphes, nous présentons des avancées significatives obtenues dans le domaine de la caractérisation d'étapes élémentaires d'un transfert monoélectronique en phase liquide ou dans des milieux organisés. Ces transferts de charge participent à des réactions d'oxydoréduction génératrices d'entités radicalaires à très courte durée de vie.

Dynamique de l'électron dans l'eau

Un radical est une entité chimique anionique, cationique ou neutre, possédant un électron surnuméraire non apparié. En solution, le radical le plus élémentaire correspond à un électron transitoirement localisé dans un puits de potentiel. Ce puits est conditionné par la présence d'un effet de cage autour de l'électron en excès. L'étude détaillée du phénomène de solvation d'un électron en excès dans un liquide moléculaire est essentielle pour comprendre comment une charge élémentaire modifie l'organisation dynamique des molécules de solvant. En se comportant comme une micro-sonde dont les propriétés spectroscopiques dépendent du milieu environnant, l'électron permet d'accéder à la nature quantique des interactions impliquées dans le phénomène de solvation. Au cours de ces quinze dernières années, la synergie entre l'utilisation de méthodes spectroscopiques à haute résolution temporelle et le développement de simulations semi-quantiques par dynamique moléculaire a permis de faire des avancées significatives dans l'identification des premières étapes de la formation d'un électron hydraté [7, 11-15]. Expérimentalement, l'éjection d'un électron de subexcitation (e^-_{exc}) à partir de molécules d'eau peut être initiée par un phénomène d'absorption à deux photons (2-4).



En utilisant l'accordabilité des impulsions femtosecondes dont les caractéristiques spectrales s'étendent de l'UV à l'infrarouge proche (300-1300 nm), les premières étapes de la formation d'un électron hydraté ont été étudiées par spectroscopie d'absorption (figure 3). La concentration transitoire d'états électroniques détectés aux très courts temps est de l'ordre de quelques micromoles. Pour la première fois, la spectroscopie femtoseconde développée dans l'infrarouge a permis la mise en évidence d'un état faiblement lié de l'électron à des molécules d'eau [11]. Cet état infrarouge très fugace (e^-_p), apparaissant avec un temps caractéristique T_1 de 110 ± 20 fs, représente un précurseur direct d'un électron totalement solvato. Confrontés aux résultats de spectroscopie femtoseconde, les simulations numériques par dynamique moléculaire semi-quantiques suggèrent que l'électron infrarouge présolvato possède une configuration orbitale de type $2p$ [11-13]. La transition non radiative de cet état hors équilibre vers un état fondamental (e^-_s) intervient avec un temps caractéristique T_2 de 250 ± 20 fs. En phase aqueuse, l'électron totalement solvato correspond à une

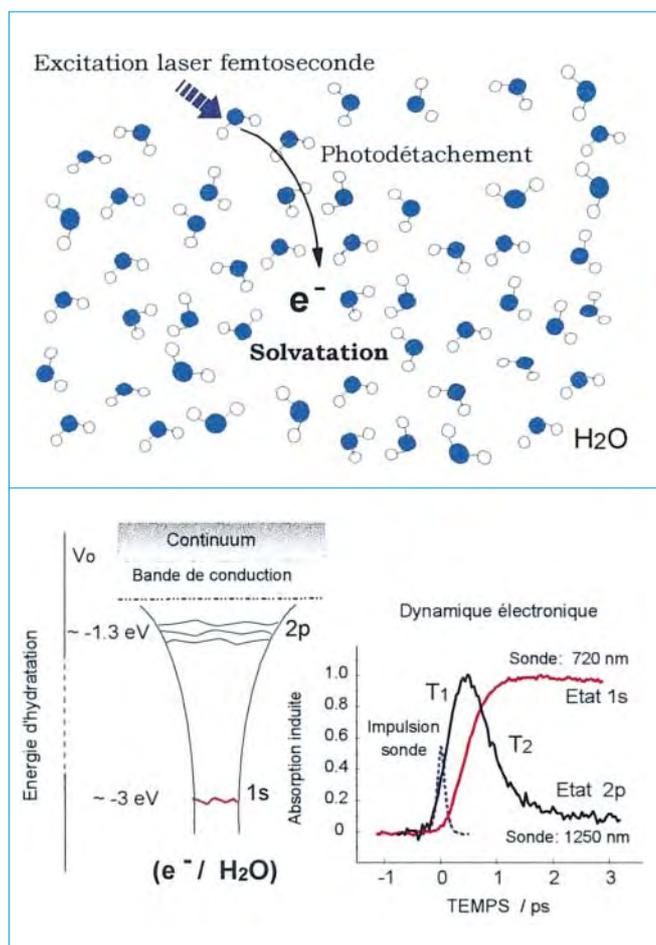


Figure 3 - Dynamique de deux états quantifiés d'un électron localisé dans un environnement aqueux liquide. L'état 2p de l'électron infrarouge (état présolvaté) est un précurseur de l'état fondamental 1s (électron hydraté). Cet état relaxé possède une bande d'absorption centrée dans le rouge.

configuration 1s identifiable par une large bande d'absorption centrée dans le rouge. La *figure 3* indique que l'hydratation totale d'un électron intervient en moins de 2 picosecondes. La spectroscopie femtoseconde a permis d'établir que la stabilisation de la sphère de solvation n'est pas soumise à une réponse diélectrique des molécules d'eau et n'implique donc pas une large réorientation des moments dipolaires autour de la charge élémentaire. Les recherches expérimentales et théoriques récentes mettent en avant l'importance d'une transition non adiabatique et d'effets inertiels des molécules d'eau lors du phénomène d'hydratation. Les modes librationnels pourraient contribuer à 60 % de l'augmentation de l'énergie de solvation de l'électron [13-16]. Ces effets de cage en phase liquide permettent donc d'identifier deux états quantifiés de l'électron hydraté, l'un dans une configuration excitée (état p), l'autre dans son état fondamental (état s).

Au cours du processus de localisation d'un électron en phase aqueuse, l'influence du caractère protique des molécules d'eau est loin d'être négligeable (3). Après une photoionisation d'un échantillon d'eau liquide par des impulsions UV femtosecondes, la réaction subpicoseconde d'un cation moléculaire primaire (H_2O^+) avec une molécule d'eau est à l'origine de la formation, en moins de 100 fs, de l'ion hydronium (H_3O^+) et du radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) [17]. La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence un

complexe radicalaire à très courte durée de vie (340 fs) au cours duquel un électron est transitoirement couplé à des entités protiques de l'eau (*figure 4*). Le complexe radicalaire $(\text{H}_3\text{O}^+\dots e^-\dots \text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ présente une signature spectrale centrée dans le proche infrarouge et un niveau d'hydratation supérieur à l'état infrarouge de l'électron. Contrairement à la configuration 2p de l'électron infrarouge, la dynamique de relaxation de ce complexe est fortement sensible à la substitution du vibreur OH de l'eau légère par le vibreur OD de l'eau lourde [17]. Les effets coopératifs observés dans la femtochimie radicalaire de l'eau pure soulignent la complexité des transferts concertés électron-proton impliqués dans les canaux d'ionisation ou de dissociation de molécules protiques [18-20].

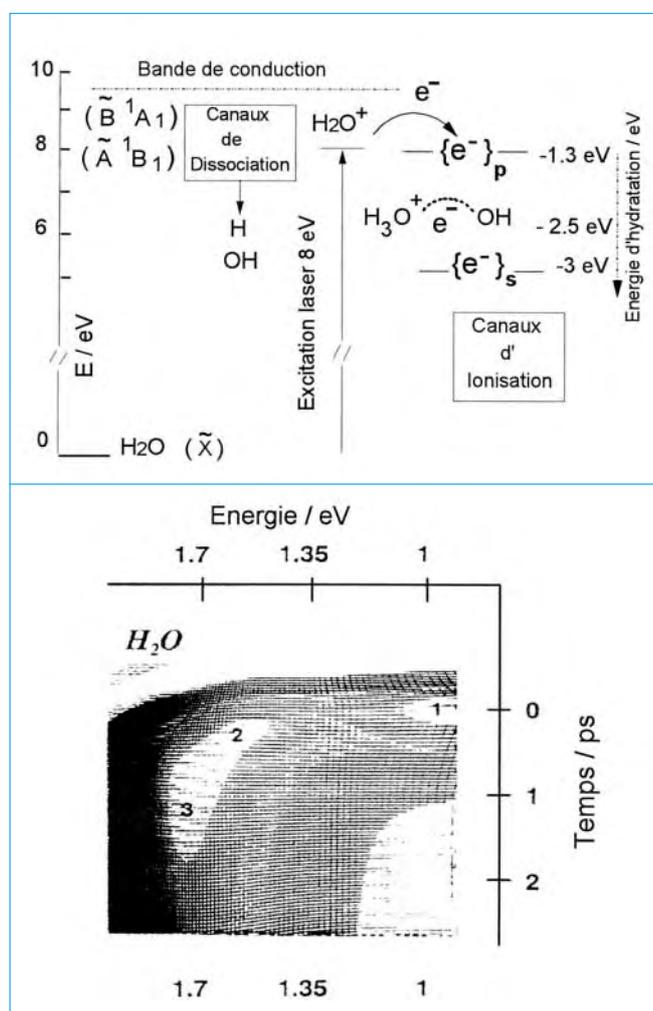


Figure 4 - Partie haute : diagramme d'énergie des processus radicalaires primaires dans l'eau liquide. Partie basse : analyse 2D des signatures spectroscopiques infrarouge-visible de trois états d'un électron en excès et identifiés par spectroscopie laser femtoseconde. 1 : état excité de l'électron infrarouge (2p), 2 : complexe radicalaire du type $\text{H}_3\text{O}^+\dots e^-\dots \text{OH}$, 3 : état fondamental de l'électron hydraté (1s).

Le précurseur infrarouge de l'électron solvaté correspond à un état électronique excité pouvant être observé lors d'un processus de photoionisation d'un soluté ionique. Les premières étapes d'un photodétachement d'électron à partir d'un ion chlorure en phase aqueuse implique un transfert de charge au solvant (état CTTS excité) dont la durée de vie n'excède pas 50 fs (*figure 5*). Au niveau d'un canal direct,

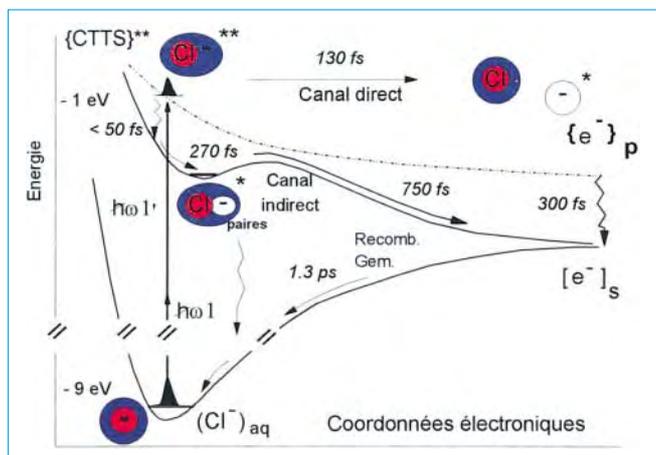


Figure 5 - Trajectoires subpicosecondes impliquées dans les premières étapes d'un détachement d'électron à partir d'un ion chlorure aqueux excité par voie biphotonique à l'aide d'impulsions ultraviolettes femtosecondes ($\hbar\omega = 4\text{eV}$). La formation d'une cage de solvation autour de l'électron peut se faire à travers un canal direct ou indirect.

l'état CTTS précède le détachement complet d'un électron vers un état présolvaté transitoire (état 2p) et sa relaxation vers un état fondamental (état 1s). Au niveau d'un canal d'ionisation indirecte, les recherches ont permis d'identifier des configurations électroniques transitoires (paires électron-atome) pour lesquelles un électron est partiellement détaché de l'halogénure [21]. La présence d'un contre-ion (Na^+ , Li^+ , H^+ , Mg^{2+} , Cd^{2+}) dans le proche environnement d'une paire radicalaire transitoire ($\text{Cl}:\text{e}^-$) influe sur les premières étapes du détachement complet de l'électron par voie adiabatique et sur les mécanismes primaires d'une recombinaison gémée entre un électron et un atome de chlore parent. Des travaux théoriques utilisant les principes de la chimie quantique et de la dynamique moléculaire montrent que les états propres de l'électron sont très sensibles aux effets microscopiques du milieu environnant. Ainsi, au niveau de paires électron-chlore, des molécules d'eau assurent un confinement de l'électron dans les premières sphères de solvation du chlore, à 6 ou 7 Å du centre de masse de l'atome polarisable [22]. Ces recherches ouvrent de nouvelles perspectives pour l'étude des transferts de charge ultrarapides au cours desquels un effet de cage est suggéré [23] et pour la compréhension de réactions d'halogénéation de petites molécules.

Étapes élémentaires d'une réaction entre un électron et un proton

En phase aqueuse, l'électron stabilisé dans une cage de solvation devient une entité chimique réactive dont la durée de vie est de quelques microsecondes. Avec un très bas potentiel redox (-2,8 V), l'électron hydraté est susceptible d'induire des réactions de réduction univalente en présence de nombreux ions, molécules organiques ou composés inorganiques. Afin d'aborder la spécificité de processus radicalaires élémentaires à l'échelle atomique ou moléculaire, il est nécessaire de comprendre les mécanismes par lesquels un électron en excès se fixe sélectivement sur un site accepteur. Un cas fondamental pour la chimie et la bio-

logie concerne les étapes primaires d'un couplage réactif entre un électron et un proton (figure 6). En phase aqueuse, l'électron dans son état fondamental (e^-_s) possède une enthalpie de solvation de $38,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Il est également caractérisé par un coefficient de diffusion ($D = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et un rayon de réaction d'environ $2,5 \text{ \AA}$. En phase aqueuse, ce radical élémentaire réagit avec le proton selon, une constante bimoléculaire de l'ordre de $2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dans le cadre des effets de cage de solvant pouvant favoriser un transfert concerté électron-proton, il s'avère nécessaire de comprendre la nature des couplages impliquant ces deux réactants à caractère quantique marqué. En considérant les potentiels d'oxydoréduction ($E^\circ_{\text{aq}}/\text{e}^-_{\text{aq}} = -2,77 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{\text{aq}}} = -2,1 \text{ V}$) et les transitions d'énergie entre les états vides ou occupés par un électron ou un proton ($\epsilon_F(\text{H}_2\text{O}/\text{e}^-_{\text{aq}}) = -1,48 \text{ eV}$, $\epsilon_F^*(\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{\text{aq}}) = -1,95 \text{ eV}$), l'attachement d'un électron sur un proton hydraté entraîne la formation d'un radical hydronium ou dihydronium, c'est-à-dire un atome d'hydrogène hydraté (5).

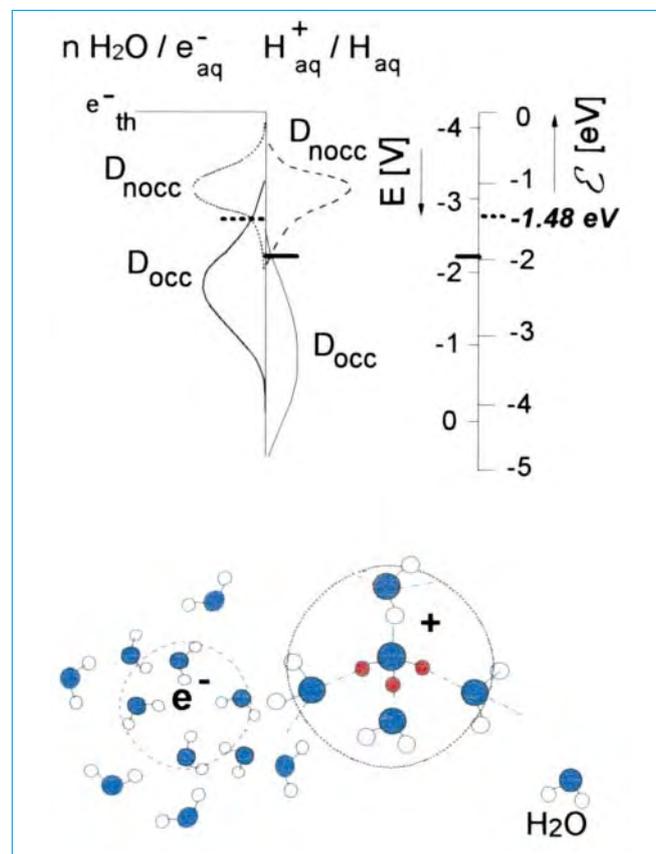
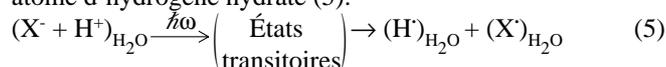


Figure 6 - Diagramme d'énergie des couples redox $\text{H}_2\text{O}/\text{e}^-_{\text{aq}}$ et $\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{\text{aq}}$ et distribution des états occupés (Docc) et non occupés (Dnocc). En présence de molécules d'eau, la configuration la plus simple du proton hydraté est l'ion hydronium.

Des travaux de spectroscopie infrarouge femtoseconde sur des états hors équilibre de l'électron ont permis d'identifier certaines étapes élémentaires d'un couplage électron-proton (figure 7). Dans une phase aqueuse très acide (HCl), des effets de cage à très courte durée de vie modifient significativement l'énergie d'hydratation de l'électron entre -1 et -3 eV et contrôlent la trajectoire réactive d'un électron avec

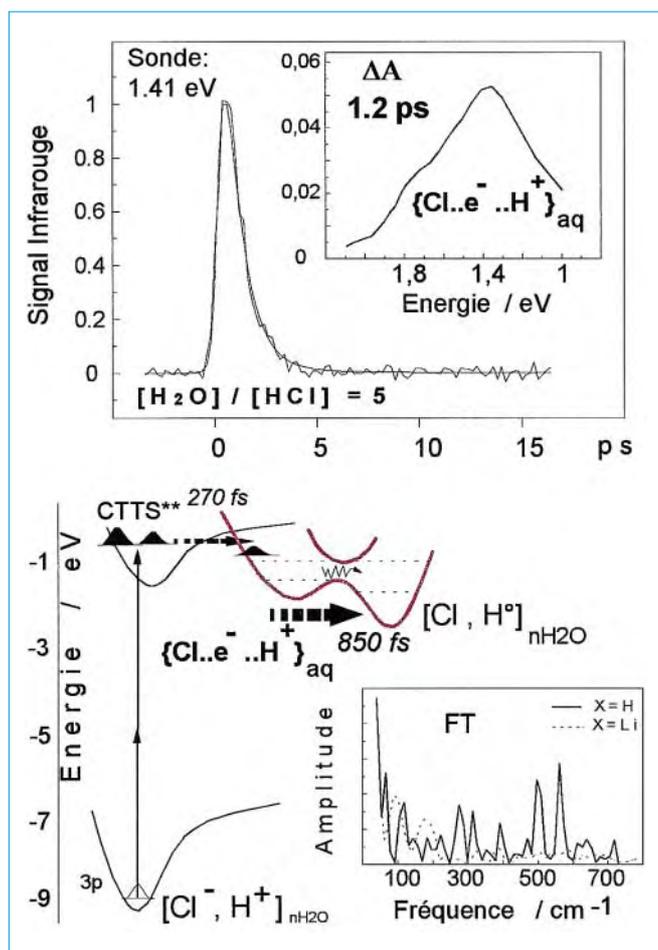


Figure 7 - Spectroscopie infrarouge femtoseconde d'un complexe radicalaire transitoire $(Cl...e...H^+)_{aq}$ formé en 270 fs dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Ce complexe favorise un transfert d'électron vers le proton hydraté (ion dihydronium) avec une dynamique de 850 fs.

un proton. Pour une énergie d'hydratation de -1 eV, l'électron se trouve dans une configuration orbitale 2p (état D_{nocc} de la figure 6). Dans ces conditions, aucune trajectoire réactive n'est observée avec le proton. Autrement dit, l'affinité du proton envers un électron faiblement lié à des molécules d'eau reste très faible dans le régime subpicoseconde et le caractère dissociatif de la paire $(e^{\cdot}H^+)_{nH_2O}$ est prédominant. La présence d'un atome de chlore fortement polarisable augmente l'énergie d'hydratation de l'électron de 1,25 eV. Il en résulte un transfert subpicoseconde de l'électron vers le proton à l'intérieur d'un complexe transitoire $\{Cl...e...H^+\}_{nH_2O}$ (figure 7). Dans une configuration pentagonale telle que quatre molécules d'eau sont coordonnées à l'atome de chlore et deux au proton (ion dihydronium) [24], l'état transitoire impliqué dans l'attachement de l'électron sur le proton a une durée de vie de 850 ± 30 fs [25]. La dynamique de ce transfert est environ 450 fois plus rapide que celle impliquant l'état fondamental de l'électron hydraté (e^{\cdot}) . Pour la première fois, ces travaux de femtochimie menés en phase aqueuse très acide permettent d'établir que le franchissement d'une barrière de réaction entre les deux entités quantiques chargées est directement influencée par une composante dynamique du réseau de molécules d'eau. Lors de la substitution isotopique du proton par un deuteron au niveau du complexe transitoire $\{Cl...e...X^+\}_{nX_2O}$

($X = H, D$), l'influence de couplages vibroniques a été mise en évidence dans un régime subpicoseconde (figure 7). En phase aqueuse très acide, la formation d'un atome d'hydrogène hydraté (radical hydronium ou dihydronium) met donc en jeu un état propre de l'électron (composante électronique) et des modes vibrationnels de la cage d'eau observés par transformée de Fourier. Dans la gamme de fréquences 300-500 cm^{-1} , les modes sont attribués à un phénomène de torsion des liaisons $OH...O$ à l'intérieur du complexe radicalaire transitoire [25].

Il est intéressant de mentionner que la spectroscopie femtoseconde de ce complexe réactionnel a permis d'établir une relation non linéaire entre la fréquence du transfert d'électron sur l'ion dihydronium et le rayon de réaction effectif du proton (figure 8). La plus grande fréquence ($\nu \sim 0,12 \cdot 10^{13} s^{-1}$) est observée pour un rayon de réaction effectif (r_{eff}) de 4 Å. Ce rayon varie après une augmentation du nombre de molécules d'eau disponibles autour des réactants (effet concentration) ou lors d'une substitution isotopique H/D. Les conséquences de cette substitution sur les étapes élémentaires d'une réaction entre un électron et un proton hydraté est analysée dans le cadre d'un changement de la mobilité du proton (mécanisme de Grotthuss) par rapport à celle de l'électron. La dimension de la sphère dans laquelle s'effectue le couplage réactif transitoire électron-proton diminue lorsque la mobilité du proton augmente au sein d'un réseau de liaisons hydrogène. L'influence d'un atome de chlore sur un transfert ultrarapide d'électron dans le système HCl/H_2O permet d'entrevoir l'étude des effets de cage au niveau de systèmes chlorés comparables à ceux déjà étudiés en matrice [26] et ayant un intérêt en chimie de l'environnement.

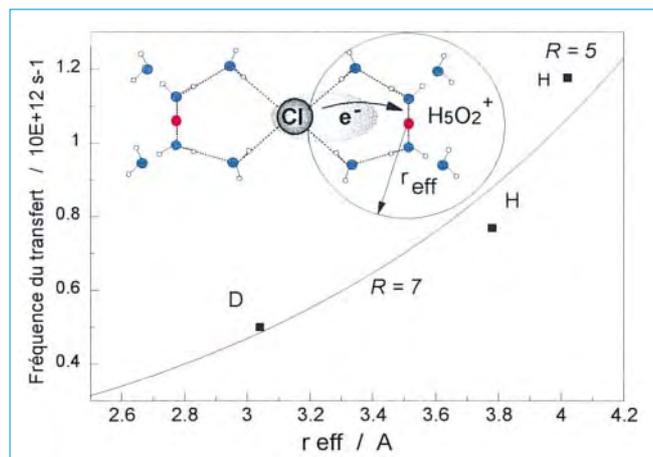


Figure 8 - Relation entre le rayon de réaction effectif (r_{eff}) d'un proton hydraté (ion dihydronium) et la fréquence d'un transfert ultrarapide d'électron à l'intérieur d'un complexe radicalaire transitoire $\{Cl...e...X^+\}_{aq}$ en phase aqueuse ($X = H, D$). Les concentrations en proton ou deuteron sont indiquées par le rapport moléculaire $R = X_2O/XCl$.

Femtochimie radicalaire de molécules soufrées

Les molécules à groupement thiol et les thioéthers présentent une grande importance dans de nombreux domaines de la chimie ou de la biochimie en contribuant au cycle de formation et de rupture de ponts disulfure [27-28]. Ces liaisons sont particulièrement impliquées dans le maintien des

structures tridimensionnelles des protéines. Elles participent également à de nombreux processus d'oxydoréduction. Des réactions de transfert d'électron sur des molécules soufrées sont à l'origine de la formation de radicaux dont certains présentent la particularité d'avoir des liaisons à deux centres-trois électrons (2c,3e). Une telle liaison met en jeu les deux électrons de la liaison covalente soufre-soufre et un électron surnuméraire non apparié (liaison $2\sigma/1\sigma^*$). L'électron antiliant aura tendance à abaisser l'énergie globale du pont disulfure et à favoriser sa rupture en donnant naissance à de nombreux radicaux soufrés dont les radicaux thiyl (6).



L'étude en temps réel d'une liaison S::S à 2c,3e représente un intérêt majeur pour la compréhension des mécanismes primaires impliqués dans l'affaiblissement d'un pont disulfure avant une éventuelle rupture. Une voie de recherche novatrice a été entreprise pour tenter d'identifier les étapes clés de la formation de radicaux soufrés anioniques du type $\text{RS}\cdot\cdot\text{SR}^-$ [29]. L'une des études qui a été développée au laboratoire concerne le diméthylsulfure (DMS), un thioéther très répandu au niveau de la biomasse et qui participe à la chimie de l'atmosphère [30]. La figure 9 synthétise les processus physico-chimiques primaires qui aboutissent, en moins de 2.10^{-12} s, à la formation d'un pont disulfure au sein d'un radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$. Après une excitation biphotonique de molécules de DMS par des impulsions ultraviolettes femtosecondes, le détachement d'un électron est étudié à partir de la dynamique d'apparition du cation primaire et de l'apparition subpicoseconde d'états radicalaires. La séquence des événements primaires met en jeu un état électronique transitoire $(\text{CH}_3)_2\text{S}^-\leftarrow e^-\backslash\text{S}(\text{CH}_3)_2$ peuplé en 130 fs et dont la durée de vie n'excède pas 270 fs. Le radical anionique à pont disulfure $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ est spectralement identifiable par une bande d'absorption centrée dans l'ultraviolet (figure 10). Du point de vue spectroscopique, cette signature correspond à une transition entre le niveau occupé par les deux électrons du soufre engagés dans la liaison de covalence (2σ) et celui nouvellement occupé par l'électron surnuméraire à caractère antiliant ($1\sigma^*$). La présence de l'orbitale antiliante abaisse

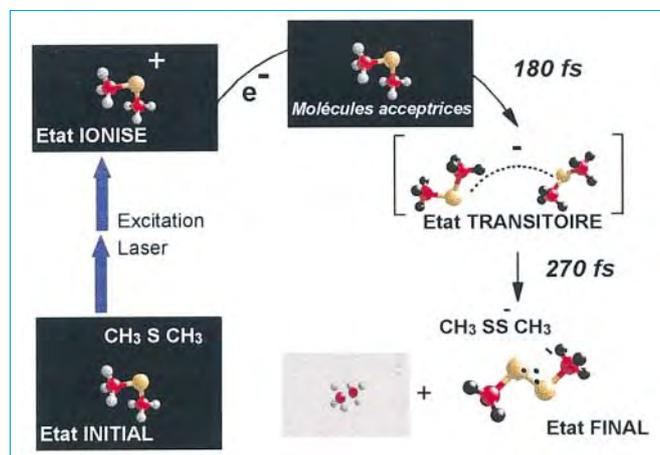


Figure 9 - Séquence des étapes élémentaires de la formation d'une liaison soufre-soufre $2\sigma/1\sigma^*$ au sein d'un radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ dans du diméthylsulfure pur (294 K). L'excitation biphotonique du thioéther est induite par des impulsions UV femtosecondes ($2 \times 4 \text{ eV}$).

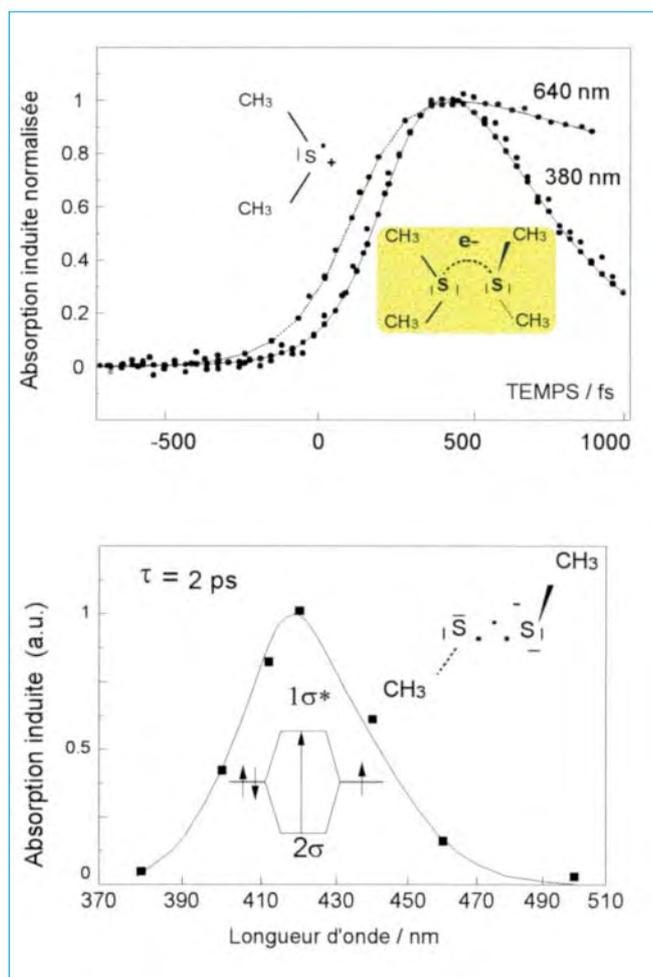


Figure 10 - Partie haute : étude en temps réel de la formation d'un radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ par spectroscopie laser femtoseconde. L'ionisation de la molécule de DMS (donneur d'électron) est étudiée à 640 nm et la dynamique de l'état radicalaire transitoire formé par attachement d'un électron sur une structure dimérique à 380 nm. Partie basse : signature spectrale du radical anionique $\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$ au très court temps ($\tau = 2 \text{ ps}$). La bande UV permet d'étudier la transition $2\sigma/1\sigma^*$ au sein de la liaison à 2c-3e et de préciser le caractère antiliant de l'électron surnuméraire non apparié.

de près de 50 % l'énergie de la liaison S::S nouvellement formée [27-31]. Des recherches spectroscopiques en cours montrent que le suivi en temps réel du déplacement de la bande UV lors de la formation subpicoseconde du radical anionique ($\text{CH}_3\text{S}\cdot\cdot\text{SCH}_3^-$) permet d'accéder à la dynamique de l'abaissement de l'énergie du pont disulfure sous l'effet de l'électron surnuméraire non apparié.

Processus radicalaires primaires en phase micellaire

Les systèmes micellaires constitués d'un core hydrophobe et d'une large phase aqueuse (micelles directes) ou d'une micropoche aqueuse à l'intérieur d'une phase liquide hydrophobe (micelles inverses) permettent d'aborder des mécanismes réactionnels en fonction de l'organisation des réactants de part et d'autre d'une interface constituée de molécules de tensioactif [32-33]. Dans des micelles inverses comprenant le système (n-heptane/di(éthyl-2,hexyl) sulfosuccinate de sodium/eau), la photoexcitation femtoseconde

d'un chromophore (PTH) localisé au niveau des chaînes de tensioactif, permet d'étudier l'embranchement des différentes trajectoires d'un transfert d'électron vers la zone hydrophobe ou les micropoches aqueuses (figure 11). La localisation d'un électron de subexcitation dans la phase liquide hydrophobe intervient avec une dynamique de 90 ± 10 fs. Ce processus de localisation met en jeu la polarisation des liaisons CH du n-heptane. La seconde trajectoire d'un transfert d'électron photoinduit implique les micropoches aqueuses de quelques dizaines d'Å de rayon. La capture et l'hydratation complète d'un électron dans une micropoche contenant une cinquantaine de molécules d'eau ($W_o = 50$) intervient dans le régime subpicoseconde. La spectroscopie femtoseconde a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés diélectriques de l'eau interfaciale sur l'énergie d'hydratation de l'électron. La taille des micropoches aqueuses modifie de manière non linéaire la dynamique globale du transfert d'électron dans les micelles inverses (figure 12). Dans une fenêtre d'observation subpicoseconde, cet effet de taille est la conséquence directe d'une variation du rapport d'embranchement entre le processus de localisation électronique dans la phase hydrocarbonée et la solvatation de l'électron dans les micropoches aqueuses. Ces études permettent donc de mettre en évidence l'influence d'une microstructure aqueuse sur les différentes trajectoires ultrarapides d'un transfert monoélectronique.

L'utilisation des systèmes micellaires représente une voie de recherche intéressante pour aborder les mécanismes radicalaires primaires en fonction de l'organisation des réactants à l'échelon moléculaire. Dans un système micellaire cationique à large phase aqueuse (figure 13), la disposition d'un couple donneur-accepteur d'électron de part et d'autre d'une zone interfaciale constituée par les couches de Gouy-Chapman et de Stern a permis de caractériser les premières étapes de la réduction de molécules de cystamine. Cette biomolécule soufrée présente des propriétés radioprotectrices (figure 14). Le donneur d'électron (phénothiazine) est localisé dans le core hydrophobe de la micelle et son excitation par des impulsions UV femtosecondes induit un transfert d'électron vers la phase aqueuse périmicellaire. En absence

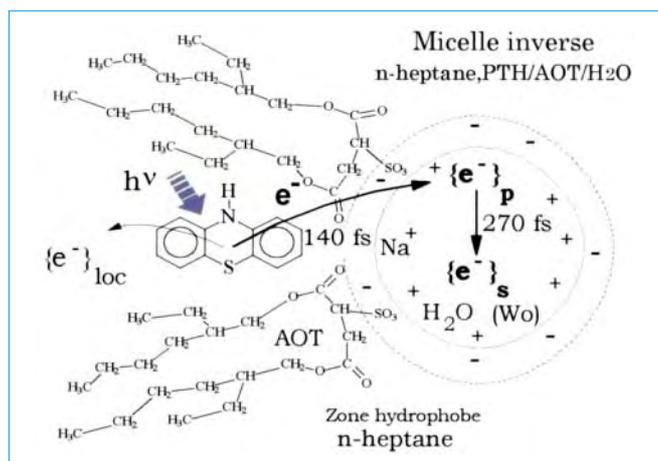


Figure 11 - Détails d'une micelle inverse [n-heptane-PTH 5×10^{-4} M/AOT 0,15 M/Eau] utilisée pour l'étude des différentes trajectoires d'un phototransfert d'électron vers la phase hydrophobe ou la micropoche aqueuse (W_o). AOT : di(éthyl-2, hexyl) sulfo-succinate de sodium; PTH : phénothiazine.

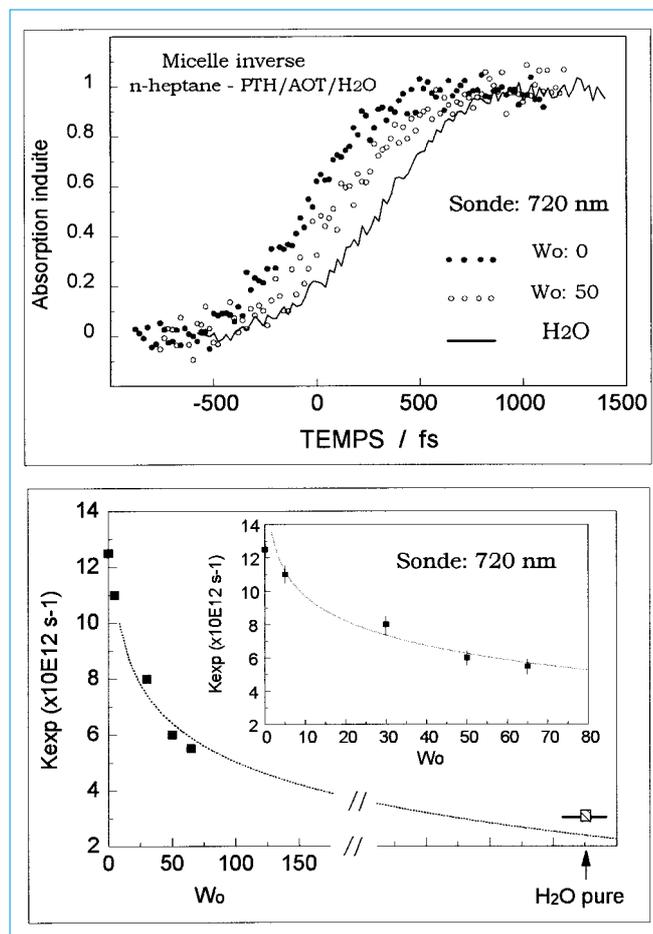


Figure 12 - Partie haute : dynamique de localisation d'un électron dans la phase hydrophobe du n-heptane ($W_o=0$), dans une micropoche aqueuse ($W_o = 50$) et dans un environnement d'eau pure. Partie basse : influence de la taille de la micropoche aqueuse (W_o) sur la dynamique globale de localisation d'électrons dans des micelles inverses. Une extrapolation vers une phase aqueuse pure est également représentée.

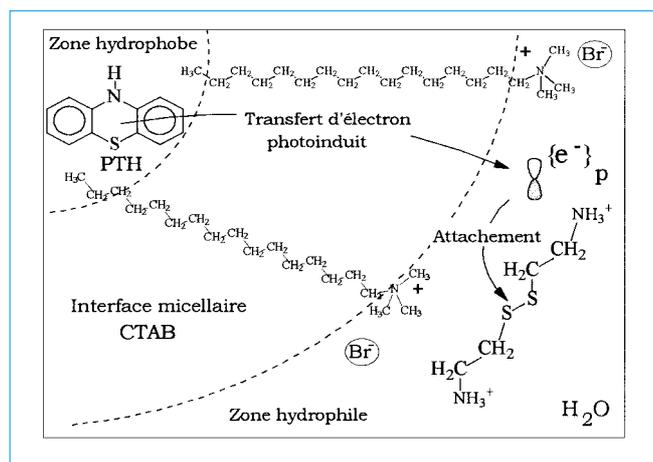


Figure 13 - Système micellaire cationique aqueux (PTH 2×10^{-4} M/CTAB 0,07 M/Cystamine 0,5 M- H_2O) mis au point pour étudier, en temps réel, le transfert d'un électron infrarouge de type 2p sur le pont disulfure d'une molécule de cystamine (pH 3,7). CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium, PTH : phénothiazine.

de molécule acceptrice, le transfert d'électron à travers l'interface chargée intervient en 250 fs. Dans la phase aqueuse périmicellaire, le phénomène de solvatation de l'électron implique un état présolvaté infrarouge (état 2p) dont la durée de vie est de 270 fs. Pour la première fois,

l'étape transitoire d'un transfert d'électron infrarouge sur le pont disulfure d'une molécule de cystamine a été observé avec une dynamique de 160 fs [34]. Cette dynamique est donc environ 1,8 fois plus rapide que celle de l'hydratation complète de l'électron. La réduction univalente de la molécule soufrée par un électron excité infrarouge induit la formation d'un radical à liaison $2\sigma/1\sigma^*$ en moins de 2 picosecondes (figure 14). Ces résultats illustrent les avancées récentes obtenues dans le domaine de la réactivité de l'électron préthermique en solution [35]. Dans un futur proche, la réactivité chimique aux temps très courts devrait permettre d'aborder le contrôle sélectif d'étapes clés de processus radicalaires.

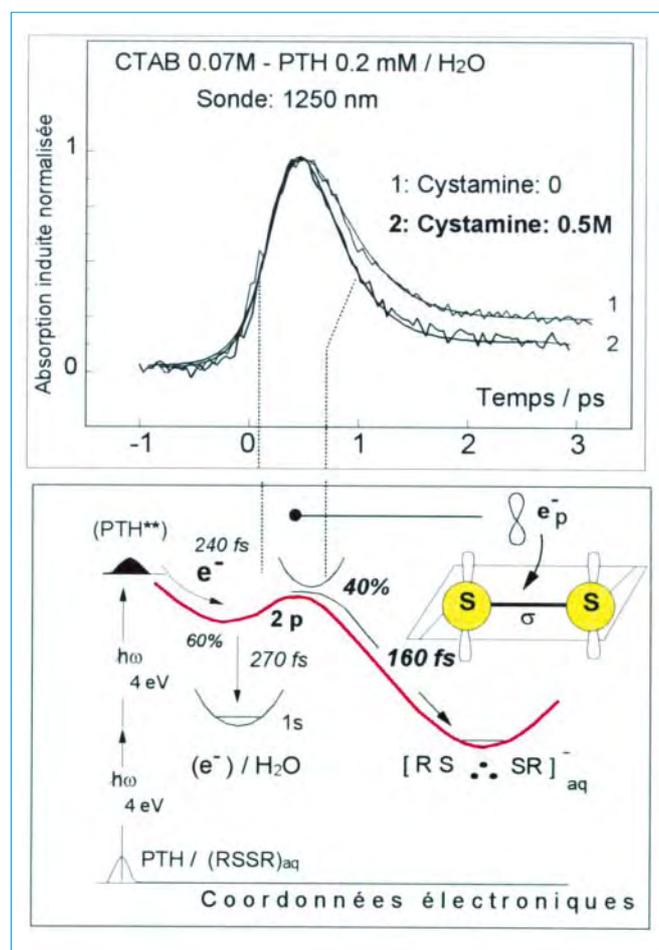
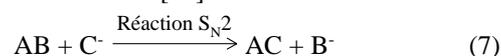


Figure 14 - Spectroscopie infrarouge d'une trajectoire ultrarapide de transfert d'électron préhydraté (état 2p) sur une molécule de cystamine en phase micellaire (PTH/CTAB/Cystamine-H₂O). Le temps caractéristique de cette trajectoire est de 160 fs à 294 K.

Conclusions et perspectives

Les recherches consacrées à la femtochimie radicalaire en phase liquide ou micellaire abordent les étapes primaires de processus réactionnels élémentaires (réactions ion-molécule, réduction univalente, recombinaisons de paires). A l'échelle microscopique, la solvation de l'électron représente un véritable paradigme des réactions radicalaires élémentaires en solution. L'analyse spectrale résolue à l'échelle des femtosecondes permet de caractériser les étapes primaires de réactions radicalaires dans une fenêtre temporelle compa-

nable à celle de la dynamique des molécules d'eau. La spectroscopie laser infrarouge d'états transitoires permet de souligner l'importance des effets dynamiques d'une cage de solvant auxquels participent des mouvements librationnels, des couplages vibroniques et des phénomènes de polarisabilité électronique dépendant du temps. Les travaux récents sur des réactions d'oxydoréduction ultrarapides ont permis de dégager l'idée essentielle que l'incorporation d'un électron additionnel sur un site accepteur dépend aussi bien de la disponibilité d'une orbitale vacante chez l'accepteur que du rapport d'embranchement de trajectoires dans des régimes adiabatiques ou non adiabatiques. Dans les années à venir, de nouvelles avancées sont raisonnablement envisagées en direction de réactions d'oxydoréduction gouvernées par un transfert concerté électron-proton ou en direction de réactions S_N2 (7) pour lesquelles une cassure de liaison est associée à un transfert d'électron [36].



Ne doutons pas que la femtochimie radicalaire ouvrira de nouvelles perspectives pour l'étude d'effets anisotropes à l'intérieur de cages [37] ou la caractérisation d'étapes élémentaires dans les horloges radicalaires [38]. La compréhension de la sélectivité des réactions de transfert de charge au très court temps est déterminante pour envisager le contrôle d'étapes clés de processus radicalaires. Ces étapes étant limitées dans l'espace (faible distance de diffusion) et dans le temps (haute réactivité et très brève durée de vie), il est souhaitable de développer de nouveaux concepts à l'échelle microscopique. En terme de retombées attendues, les recherches sur la sélectivité d'étapes élémentaires de réactions radicalaires d'intérêt chimique ou biologique devraient déboucher sur la mise en œuvre d'une protection précoce, notamment au cours de réactions allergiques induites par des phénomènes de pollution (processus de vieillissement moléculaire ou cellulaire) ou lors d'une exposition à des rayonnements ionisants (microdosimétrie en radiobiologie).

Remerciements

Les différents travaux discutés dans cet article ont été soutenus par des financements du Laboratoire d'optique appliquée (École polytechnique, École Nationale Supérieure de Techniques Avancées), de l'unité U451 de l'INSERM, du groupement de recherche n° 1017 du département des Sciences chimiques du CNRS et de la Communauté européenne.

Références

- [1] Alfassi Z.B., *General Aspects of the Chemistry of Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [2] Farhataziz Rodgers A.J., *Radiation Chemistry, Principles and Applications*, VCH, **1987**.
- [3] Alfassi Z.B., *N-centered Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [4] Hayaishi O., Niki E., Kondo M., Yoshikawa T., *Medical, Biochemical and Chemical Aspects of Free Radicals*, Elsevier, vol. I-II, **1989**.
- [5] Diels J.C., Rudolph W., *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, **1996** ; Hopkins J.M., Sibbett W., *Pure Science*, **2000**, 277, p. 86.

- [6] Zewail A.H., *Femtochemistry : Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, World Scientific, Singapore, **1994** ; Zewail A.H., *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, p. 5660.
- [7] Gauduel Y., Rossky P.J., *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*, AIP Press, New York, États-Unis, 298, **1994**.
- [8] Gauduel Y., *La Recherche*, **1996**, 288, p. 66.
- [9] Numéro spécial Elementary Chemical Processes in Liquids and Solutions, *J. Chim. Phys.*, **1996**, *93*, p. 1577-1938.
- [10] Jortner J., Newton M.D., *Advances in Chemical Physics*, Bixon, **1999**, *106*, p. 303.
- [11] Gauduel Y., Migus Martin J.L., Antonetti A., *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *108*, p. 318 ; Gauduel Y., Martin J.L., Migus A., Yamada N., Antonetti A., *Ultrafast Phenomena V*, edit. Fleming G.R., Siegman A.E., Springer Verlag, **1986**, p. 308.
- [12] Barnett R.N., Landman U., Nitzan A., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, p. 6535.
- [13] Webster F., Schnitker J., Friedrich M.S., Friesner R.A., Rossky P.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, p. 3172.
- [14] Kummrow A., Emde M.F., Baltuska A., Pshenichkov M.S., Wiersma, D.A., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 4172.
- [15] Bittner E.R., *General Aspects of the Chemistry of Radicals*, edit. Z.B. Alfassi, Wiley, Chichester, **1999**, p. 279.
- [16] Bagchi B., Biswas R., *Adv. Chem. Phys.*, **1999**, *109*, p. 207.
- [17] Gauduel Y., *J. Mol. Liq.*, **1995**, *63*, p. 1.
- [18] Gauduel Y., *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, edit. Simon J., Kluwer Academic Publishers, **1994**, p. 81.
- [19] Muguet F., Gelabert H., Gauduel Y., *J. Chim. Phys.*, **1996**, *93*, p. 1808.
- [20] Thomsen C.L., Madsen D., Keiding S.R., Thogersen J., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, p. 3453.
- [21] Gelabert H., Gauduel Y., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 13993.
- [22] Staib A., Borgis D., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, p. 9027.
- [23] Gauduel Y., Sander M., Gelabert H., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 7795.
- [24] Agmon N., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 192.
- [25] Gauduel Y., Gelabert H., *Chem. Phys.*, **2000**, *256*, p. 333.
- [26] Pieretti A., Sanna N., Hallou A., Schriver-Mazzuoli L., Schriver A., *J. Mol. Struct.*, **1998**, *447*, p. 223.
- [27] Chatgillaloglu C., Asmus K.D., *Sulfur-Centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology*, Plenum Press, New York, **1990**.
- [28] Alfassi Z.B., *S-Centered Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [29] Gauduel Y., Marignier J.L., Belloni J., Gelabert H., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 8979.
- [30] Tyndall G.S., Ravishankara A.R., *Int. J. Chem. Kinetics*, **1991**, *23*, p. 483.
- [31] Asmus K.D., Bonifacic M., *S-Centered Radicals*, edit. Z.B. Alfassi, Wiley, Chichester, **1999**, p. 141.
- [32] Pileni M.P., *Structure and Reactivity of Reversed Micelles*, Elsevier, **1989**.
- [33] Gebicki J.L., Szajdzinska-Pietek E., Gebicka L., *Properties and Reactions of Radiations induced Transients*, edit. J. Mayer, Polish Scientific Publishers PWN, **1999**, p. 151.
- [34] Gauduel Y., Gelabert H., Guilloud F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 5082.
- [35] Gauduel Y., Hallou A., *Res. Chem. Intermediates*, sous presse.
- [36] Marcus R.A., *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, p. 4072.
- [37] Hallou A., Schriver-Mazzuoli L., Schriver A., Chaquin P., *Chem. Phys.*, **1998**, *237*, p. 251.
- [38] Chanon M., *Homogeneous Photocatalysis*, Wiley, New York, **1997**.

Femtochimie : de la molécule isolée à la phase liquide

Thomas Gustavsson* chargé de recherche CNRS, **Michel Mons*** chercheur CEA, **Jean-Paul Visticot*** chercheur CEA

Summary : *Femtochemistry : from the isolated molecule to the liquid phase*

Femtochemistry at Laboratoire Francis Perrin, CEA/Saclay, is the continuation of a long tradition of fundamental research at CEA aiming at the elucidation of primary photoprocesses in chemical physics. This activity spans different scientific areas, ranging from the gas phase, over molecular clusters to the condensed phase. This article illustrates recent work of three different teams of Laboratoire Francis Perrin : in the gas phase - the pre-reactive evolution of photoexcited alkenes, on clusters - the influence of a solvent molecule on molecular dissociation, and finally in the liquid phase - the influence of the solvent on the conformational relaxation of a solute molecule.

Mot-clés : *Femtochimie, spectroscopie laser femtoseconde, dynamique réactionnelle.*

Key-words : *Femtochemistry, femtosecond laser spectroscopy, reaction dynamics.*

Le Laboratoire Francis Perrin (LFP), nouvellement créé à Saclay, a pour vocation l'étude des processus physico-chimiques impliqués dans l'interaction de la lumière avec des édifices moléculaires, phénomènes dont la compréhension est très importante dans de nombreuses branches de la chimie et de la biologie.

Le laboratoire, qui utilise entre autres la source LUCA (laser ultra court accordable) du CEA à Saclay, regroupe des équipes travaillant dans le domaine dit de la « femtochimie » par des approches variées allant de la molécule isolée en phase gazeuse à la molécule solvatée, en passant par les agrégats. La « femtochimie », qui consiste à étudier un processus physico-chimique élémentaire à l'aide d'impulsions laser à l'échelle femtoseconde, a été récemment mise à l'honneur par l'attribution du prix Nobel de chimie à A.H. Zewail, précurseur de ce domaine [1].

L'absorption d'un photon par une molécule provoque instantanément une accumulation importante d'énergie qui peut même être supérieure à son énergie de liaison. Le système est alors porté brutalement hors d'équilibre et

nos études portent sur la dynamique réactionnelle de ces systèmes excités et, plus particulièrement, sur la question de la redistribution de l'énergie, initialement déposée par le photon, vers les différents degrés de liberté disponibles pouvant, éventuellement, conduire à une fragmentation.

Le présent article illustre quelques travaux récents effectués par trois équipes du LFP, certains en collaboration avec des équipes d'autres laboratoires : sur la molécule isolée, l'évolution pré réactionnelle d'alcènes photoexcités ; pour les agrégats en phase gazeuse, l'effet d'une molécule de solvant sur la dissociation moléculaire, enfin, en phase liquide, l'effet du solvant sur la relaxation conformationnelle intramoléculaire. Ces travaux illustrent les grandes potentialités de la femtochimie pour la mise en évidence des phénomènes physico-chimiques ultrarapides, dont l'interprétation précise n'est possible que grâce à un rapprochement des méthodes expérimentales et théoriques.

CEA à Saclay. Basée sur la technologie Ti:S, munie d'une amplification à la cadence de 20 Hz, cette source a une vocation multivoies, multi-utilisateurs, couvrant une large gamme spectrale et d'énergie d'impulsion. En effet, deux voies sub-100 fs à 800 nm sont disponibles, l'une à 2 mJ, l'autre à 100 mJ d'énergie par impulsion, offrant la possibilité de doublement, triplement et quadruplement de fréquence. Sur la voie basse énergie, un continuum blanc est généré et amplifié dans une chaîne de colorants. Sur la voie haute énergie, la génération des harmoniques dans des gaz rares permet l'utilisation des impulsions femtoseconde avec des photons très énergétiques de plusieurs dizaines d'eV. Il en résulte toute une gamme d'énergies (du microjoule à la centaine de millijoules par impulsion) et d'accordabilité (du proche infrarouge à l'ultraviolet sous vide).

L'expérience la plus courante pour les études de femtochimie utilise la technique « pompe-sonde » avec des impulsions laser femtoseconde. L'idée de base est d'utiliser deux impulsions femtoseconde issues de la même source et par conséquent parfaitement synchronisées entre elles. La première impulsion, dite de pompe, va initier un phénomène réactif et définira le temps zéro de la réaction. La seconde impulsion,

Technique

La source LUCA est une source laser femtoseconde qui dessert plusieurs expériences de recherche au

* Laboratoire Francis Perrin (CNRS FRE 2298), CEA/Saclay, DRECAM/SPAM, 91191 Gif-sur-Yvette.
Tél. : 01.69.08.93.09. Fax : 01.69.08.87.07.
E-mail : thomas@droopy.saclay.cea.fr

dite de sonde, décalée temporellement de la première, va interagir avec la molécule excitée. Le signal qui en résulte est mesuré en fonction du retard entre les deux impulsions pour déterminer l'avancement de la réaction. Pour contrôler le retard entre les deux impulsions, on joue sur un chemin optique variable en faisant passer l'une des deux dans un rétrorefléteur mobile. Un déplacement de 1 μm conduit à une variation de retard de 6,6 fs, ce qui permet d'avoir une précision suffisante pour les mesures, compte tenu de la largeur temporelle des impulsions laser qui est typiquement de 100 fs dans les expériences décrites ici.

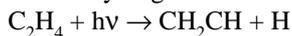
Une variante de la technique pompe-sonde, précédemment décrite, consiste non pas à sonder l'absorption des espèces photo-induites, mais plutôt leur fluorescence. Nous avons dans cet objectif développé une méthode qui permet l'acquisition d'émission spontanée résolue en temps : celle de génération de somme de fréquences (« fluorescence up-conversion ») [2]. La fluorescence est collectée et mélangée avec l'impulsion laser sonde dans un cristal optique non linéaire, produisant ainsi de la lumière ultraviolette (dont la fréquence est donnée par la somme des fréquences de la fluorescence et de l'impulsion sonde). En détectant l'intensité du signal UV en fonction du délai entre les deux impulsions, pompe et sonde, on peut suivre l'évolution temporelle de la fluorescence avec une résolution temporelle définie par la largeur de l'impulsion laser.

Comment l'énergie d'excitation voyage à l'intérieur d'une molécule ?

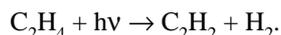
Dans ce premier travail, qui a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre le LFP et B. Soep et M. Elhanine du Laboratoire de photophysique moléculaire à Orsay, nous nous sommes intéressés à l'évolution de molécules d'alcènes, isolées en phase gazeuse, après leur excitation (transition $\pi \rightarrow \pi^*$).

Les molécules sont excitées par des impulsions ultracourtes à la longueur d'onde de 200 nm [3], soit une énergie de photon de près de 6 eV

(≈ 600 kJ/mole). L'absorption de ces photons est connue pour conduire à la fragmentation moléculaire [4]. Par exemple, dans le cas de l'éthylène, deux voies de fragmentation ont été observées, avec émission d'hydrogène atomique ou de dihydrogène moléculaire :



ou



Une étude récente en jet moléculaire a montré que ce phénomène n'était pas direct mais, au contraire, un phénomène lent « d'évaporation » qui se produisait en plusieurs nanosecondes à partir d'une molécule d'éthylène dans son état électronique fondamental mais très chaude vibrationnellement [5]. L'étude en jet a consisté à analyser finement les produits de la dissociation et était bien adaptée aux temps longs de la réaction lorsque les produits finaux se forment. L'utilisation d'impulsions courtes à l'échelle de la femtoseconde vise à apporter l'information manquante sur les étapes intermédiaires par lesquelles le système initialement excité électroniquement transforme cette excitation en « chaleur ».

L'expérience utilise la technique pompe-sonde avec des impulsions laser femtoseconde, décrite ci-dessus. En pratique dans notre expérience [3], la première impulsion de pompe utilise la 4^e harmonique du laser titane-saphir à 200 nm et excite l'alcène. La seconde impulsion de sonde utilise la 3^e har-

monique à 267 nm pour ioniser les molécules excitées, qui sont ensuite détectées par spectrométrie de masse pour conduire au signal ionique que l'on mesure. L'expérience a été effectuée sur l'éthylène et sur un certain nombre de dérivés des alcènes de formule brute C_6H_{12} . Un exemple de résultat pompe-sonde pour la molécule 3,3-diméthyl but-1-ène est présenté sur la *figure 1*, où est indiquée l'évolution temporelle du signal ionique.

Pour des retards négatifs, *i.e.* la sonde est envoyée avant la pompe, on ne détecte pas d'ions. Le signal ionique apparaît seulement lorsque les impulsions se recouvrent, puis décroît pour des retards croissants. Le signal montré sur la *figure 1* est caractéristique de la présence d'espèces transitoires formées par la première impulsion et détectées par la seconde. L'analyse fine du transitoire montre une évolution en deux étapes, une première décroissance rapide en quelques dizaines de femtosecondes, suivie par une décroissance plus lente dans le domaine de la picoseconde. L'échelle de temps explorée ici est de quelques picosecondes, bien inférieure aux nanosecondes nécessaires pour l'apparition des fragments de la dissociation de la molécule, et correspond aux toutes premières étapes de l'évolution de l'état excité.

Afin d'interpréter plus avant les résultats, des comparaisons avec des prédictions théoriques sont indispen-

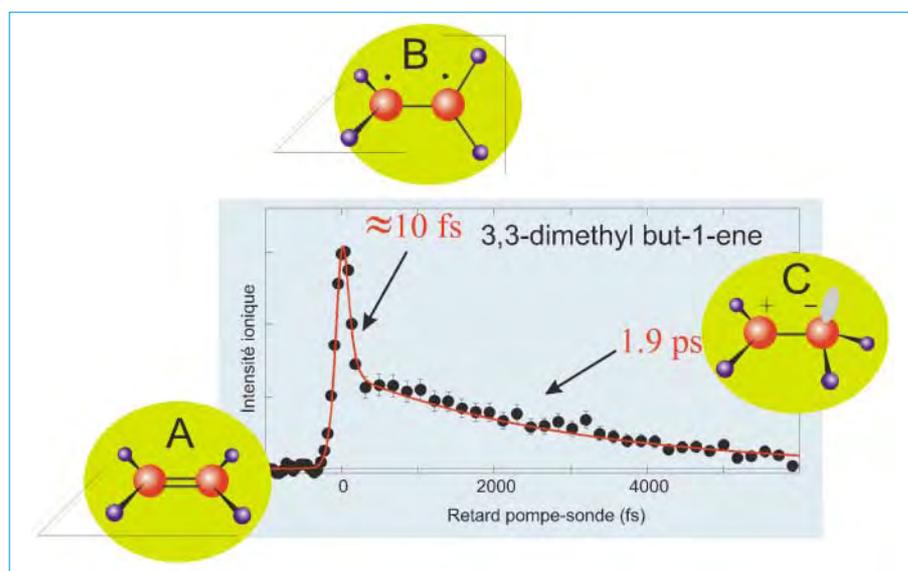


Figure 1 - Résultat de l'expérience pompe-sonde sur le 3,3-diméthyl but-1-ène : signal d'ions en fonction du retard entre l'impulsion de pompe à 200 nm et l'impulsion de sonde à 267 nm. Notez que le temps rapide indiqué de 10 fs n'est qu'indicatif, car très élargi par la durée de 80 fs des impulsions laser utilisées. Les schémas (A-C) indiquent, pour la molécule « générique » éthylène, les configurations correspondantes aux différentes évolutions évoquées dans le texte.

sables à ce stade. Les calculs *ab initio* ont ainsi permis de proposer le scénario suivant pour l'évolution du système excité [6-7].

L'absorption du photon à 200 nm provoque une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ conduisant au diradical $\text{CH}_2^{\cdot} - \text{CH}_2^{\cdot}$, dont la structure d'équilibre est caractérisée par deux plans CH_2 perpendiculaires (forme B au milieu de la *figure 1*). La molécule initialement plane (forme A à gauche de la *figure 1*) est alors portée dans une géométrie hors d'équilibre. Il s'en suit un mouvement de torsion autour de l'axe C-C qui correspond à la première décroissance pendant les premières dizaines de femtosecondes. En l'absence de couplages électroniques, le système devrait continuer à effectuer son mouvement de torsion périodique. Le signal observé ne montre pas de telles oscillations. Des calculs approfondis prévoient que, dans une géométrie non plane, un autre état excité de la molécule est fortement couplé à l'état de valence. L'état en question est de type zwitterionique correspondant à un transfert de charge d'un carbone à l'autre pour former une paire d'ions $\text{CH}_2^+ - \text{CH}_2^-$. La rupture de pente observée expérimentalement est la signature d'un transfert très efficace vers ce nouvel état.

Le passage du système excité par l'intermédiaire de la structure $\text{CH}_2^+ - \text{CH}_2^-$ permet aussi de comprendre intuitivement d'où provient la très forte excitation interne de la molécule. En effet, l'hybridation du carbone, initialement sp^2 , devient alors sp^3 , ce qui va induire des mouvements de déformation de la molécule hors du plan, c'est-à-dire, des mouvements de pyramidalisation (forme C à droite de la *figure 1*) pour se rapprocher de la structure tétraédrique, permettant la migration d'un hydrogène ou d'un groupement méthyle d'un carbone à l'autre. Cette évolution complexe dure quelques picosecondes avant que le système ne trouve une autre zone de couplage avec l'état fondamental. Il en résulte une molécule extrêmement déformée, de très forte énergie interne, qui se fragmente en quelques nanosecondes.

Dans cet exemple, on montre qu'avec des résolutions temporelles de l'ordre de la femtoseconde, on peut atteindre l'échelle de temps correspondant aux mouvements moléculaires. On

est également capable de mettre directement en évidence des transitions très rapides entre états moléculaires excités. A ce titre, ces résultats constituent une contrepartie expérimentale aux interrogations actuelles des théoriciens sur la problématique de la migration de l'énergie entre états électroniques d'une molécule complexe et la question des intersections coniques, concept quantique nouvellement redécouvert [8].

Mouvements moléculaires et redistribution de l'énergie

Un second thème développé au LFP concerne la redistribution de l'énergie au sein d'un système moléculaire lors d'un processus physicochimique élémentaire. Cette expérience, également menée en collaboration avec l'équipe de C. Juvet du Laboratoire de photophysique moléculaire d'Orsay, adopte une approche originale, développée dans ce même laboratoire [9]. L'exemple traité ici a pour thème la collision « bimoléculaire » entre un atome de césium et une molécule.

L'approche consiste à former un complexe de van der Waals constitué de deux molécules précurseurs des partenaires de la collision (dans le cas présent, l'iodure de césium et l'acétonitrile, CH_3CN). Le refroidissement performant dans un jet moléculaire assure alors une bonne définition de la géométrie relative des deux systèmes moléculaires. La *figure 2* montre la conformation du complexe calculée

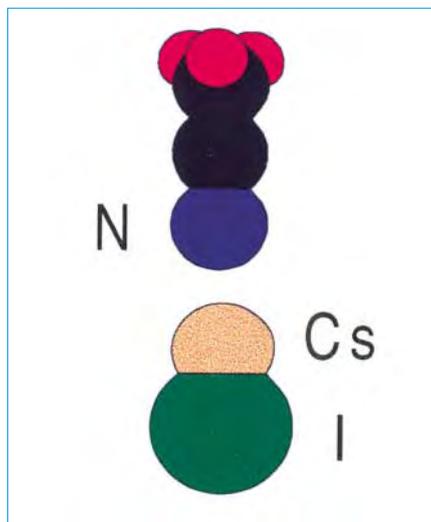


Figure 2 - La conformation d'un complexe $\text{CsI} \cdots \text{CH}_3\text{CN}$ calculée dans le cadre d'un modèle d'interaction semi-empirique.

dans le cadre d'un modèle d'interaction semi-empirique. La collision entre l'atome de césium et l'acétonitrile est alors photodéclenchée au sein du complexe de van der Waals. La molécule CsI , portée dans un état excité dissociatif, se fragmente en Cs et I. L'atome de césium vient heurter l'azote terminal de la molécule d'acétonitrile, tandis que l'atome d'iode s'éloigne peu à peu, ne jouant qu'un rôle de spectateur dans le processus. Dans une vision imagée de cette collision, le laser met le feu à la poudre du canon CsI braqué sur sa cible acétonitrile : le boulet tiré, le césium, vient heurter sa cible, alors que l'affût du canon, l'iode, subit le recul.

L'étude résolue en temps de la collision entre l'atome de césium et l'acétonitrile est réalisée par la technique pompe-sonde, évoquée plus haut. L'impulsion de pompe porte la molécule CsI dans son premier état excité. L'impulsion de sonde vient interroger à des instants successifs l'état de la paire collisionnelle $\text{Cs} \cdots \text{CH}_3\text{CN}$ en réalisant l'ionisation multiphotonique résonante du système. Les complexes ioniques ainsi formés, $\text{Cs}^+ \cdots \text{CH}_3\text{CN}$, sont détectés par spectrométrie de masse à temps de vol. Le signal d'ions mesuré en fonction du délai entre les deux impulsions laser présente des récurrences temporelles, faisant apparaître une quasi-périodicité d'environ 700 femtosecondes (*figure 3*). Déjà observé dans les molécules diatomiques ou pseudo-

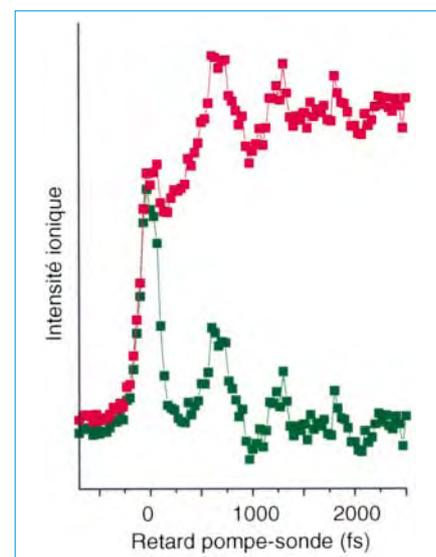


Figure 3 - Le signal d'ions du complexe $\text{CsI} \cdots \text{CH}_3\text{CN}$ détecté en fonction du délai entre les lasers de pompe et de sonde. En haut, le signal brut, et en bas, le signal dont on a soustrait les variations à long terme.

diatomiques [1], c'est la première fois que ce type de signaux est observé dans un système collisionnel de cette complexité. De façon générale, ces récurrences à l'échelle de temps picoseconde, suggèrent des oscillations vibrationnelles dans un puits de potentiel. Leur observation est conditionnée à une spécificité de la sonde qui doit dépendre de la géométrie du système. Dans le cas présent, l'origine de la sélectivité géométrique de la sonde a été mise en évidence par des considérations théoriques sur les niveaux électroniques du système combinées à des simulations de dynamique moléculaire [10]. L'étude détaillée de la spectroscopie électronique du complexe de van der Waals $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ a effectivement montré que, compte tenu de l'énergie des lasers utilisés (longueur d'onde 800 nm), l'ionisation n'est efficace que pour des distances interatomiques $\text{Cs}\cdots\text{N}$ (dans le complexe $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$) inférieures à 3,7 Å. Par ailleurs, la dynamique moléculaire montre que la distance interatomique $\text{Cs}\cdots\text{N}$ oscille autour d'une valeur proche de la distance « critique » de 3,7 Å (figure 4). Ces oscillations se reflètent dans l'efficacité d'ionisation, d'où les récurrences expérimentalement observées. Lors de la dissociation de CsI , la répulsion interatomique importante confère une grande vitesse à l'atome de césium : après 100 femtosecondes, il vient percuter violemment l'atome d'azote dans une collision frontale (géométrie linéaire). Il rebondit ensuite jusqu'à des élongations très grandes, désormais accessibles grâce à l'excès d'énergie dans le système. Puis le système se contracte, mais on notera que la distance $\text{Cs}\cdots\text{N}$ ne descend plus

aux valeurs de la collision frontale : les oscillations s'amortissent peu à peu dans le puits de potentiel $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$. Ainsi, ces oscillations s'effectuent autour d'une valeur moyenne qui décroît graduellement tout en restant cependant plus grande que la distance d'équilibre $\text{Cs}\cdots\text{N}$ dans le complexe $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ (3,3 Å). Ces observations correspondent au passage très graduel de l'énergie du système depuis le mode de vibration initial d'étirement de la liaison de van der Waals ($\text{Cs}\cdots\text{N}$) aux autres modes de vibration du système, auxquels il est couplé, notamment le mode de pliage de la liaison van der Waals et la vibration CN dans l'acétonitrile.

En définitive, on peut dire qu'on est capable d'observer pour la première fois directement, grâce à l'expérience pompe-sonde, les toutes premières vibrations de la paire collisionnelle $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{Cs}$. Ce type d'expériences est crucial pour la connaissance de l'échelle de temps des phénomènes de relaxation vibrationnelle, car il permet d'apprécier la vitesse à laquelle l'énergie initiale de collision est finalement redistribuée dans les autres degrés de liberté vibrationnels du système, inter-ou intramoléculaires.

Solvation et relaxation géométrique

Nous avons vu dans les deux exemples précédents que la femtochimie en phase gazeuse permet une caractérisation très détaillée d'un processus physico-chimique. En phase liquide, le solvant joue évidemment un rôle déterminant pour l'évolution du système

excité. Le solvant modifie d'une façon statique les surfaces d'énergie potentielle (énergie d'activation...) et également l'évolution du système sur ces surfaces (friction hydrodynamique, friction diélectrique...) [11].

Les études en phase condensée cherchent à comprendre ces effets, sans perdre de vue la question clé : comment le solvant influence-t-il la réactivité ? L'échelle de temps des processus impliquant le solvant tombe dans le domaine femtoseconde et leur étude, domaine en plein essor, nécessite le recours aux lasers ultrarapides.

Une situation particulièrement intéressante se présente quand un processus de relaxation intramoléculaire implique un changement de géométrie couplé à un réarrangement du solvant. On peut représenter ce couplage dans un modèle bidimensionnel, *i.e.* une surface d'énergie en fonction de deux coordonnées, l'une correspondant à l'interaction entre la molécule et le solvant, et la seconde représentant la géométrie interne de la molécule (figure 5). Après photoexcitation, la molécule se trouve hors équilibre pour les deux coordonnées, molécule-solvant et coordonnée interne, et différents processus (figure 5) interviennent alors dans la désactivation de la molécule. Dans un premier temps, il suit un réarrangement du solvant autour de la molécule (A) et un changement de géométrie de la molécule (B). La coordonnée de réaction dépend fortement des vitesses relatives de ces deux processus de relaxation, et peut passer de l'une à l'autre au cours de la réaction [12]. Le long du chemin réactionnel suivi par le système, l'état excité se stabilise et l'émission correspondante se trouve déplacée vers le rouge. La particularité du cas présent est que la relaxa-

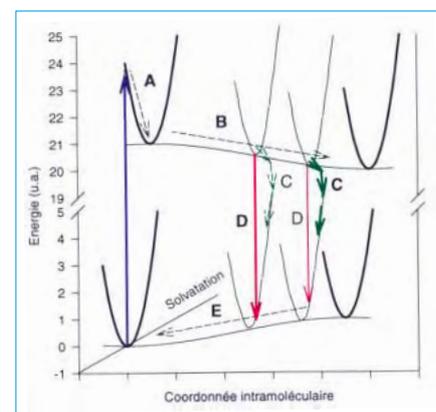


Figure 5 - Dynamique de relaxation d'un état en deux dimensions : réarrangement du solvant et relaxation géométrique en compétition. Les processus indiqués sur la figure sont la relaxation du solvant à l'état excité (A), la relaxation géométrique à l'état excité (B), la conversion interne (C), la fluorescence (D) et la relaxation géométrique à l'état fondamental (E).

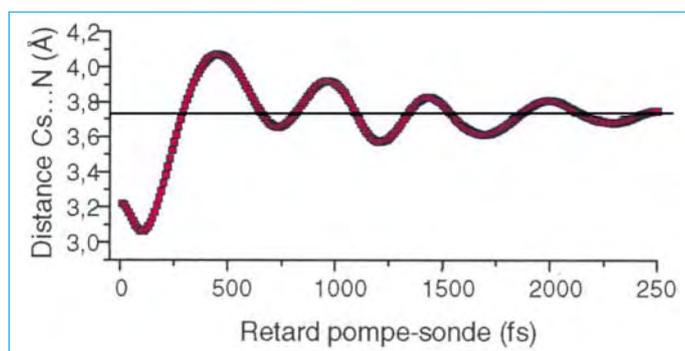


Figure 4 - Moyenne des distances $\text{Cs}\cdots\text{N}$ sur 100 trajectoires de dynamique moléculaire. Le temps $t = 0$ correspond à la distance interatomique $\text{Cs}\cdots\text{N}$ dans le complexe de van der Waals $\text{CsI}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$.

tion géométrique entraîne une augmentation importante de la probabilité de conversion interne (C), qui entre en compétition avec l'émission (D). Après retour vers l'état fondamental, le système se relaxe vibrationnellement et conformationnellement (E), ce qui constitue l'étape la plus lente.

Les sels de triarylpyrylium (illustrés sur la figure 6) constituent une famille de composés particulièrement intéressante pour étudier ce phénomène. Ils sont caractérisés par une géométrie non plane dans l'état fondamental : le groupement dialkylaminophényl forme un angle dièdre de 30° avec le groupement pyrylium à cause de l'encombrement stérique [13]. Le premier état singulet excité est caractérisé par un fort caractère de transfert de charge et une géométrie d'équilibre proche de la géométrie « perpendiculaire ».

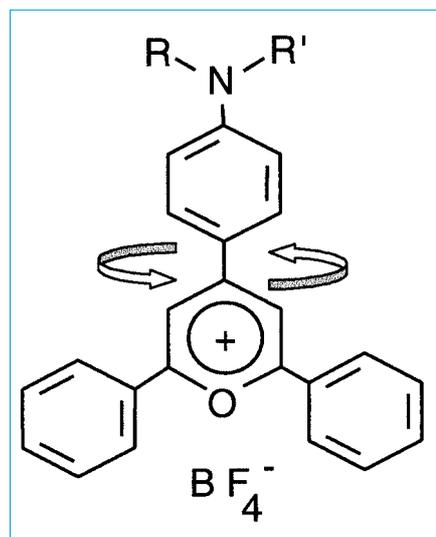


Figure 6 - Les composés étudiés : 2,6-diphényl-4-(4'-dialkylaminophényl) pyrylium tétrafluoroborates. P_{1-11}^+ : $R=R'=CH_3$; P_{1-12}^+ : $R=CH_3$, $R'=C_{12}H_{25}$; P_{12-12}^+ : $R=R'=C_{12}H_{25}$.

Des expériences ont été effectuées en utilisant la technique de « fluorescence up-conversion », mentionnée ci-dessus, pour des dérivés portant des groupements alkyles de différentes tailles et dans des solvants de viscosités différentes, pour élucider l'importance du changement de conformation dans la relaxation [14]. Un exemple est donné sur la figure 7, où sont montrés les spectres de fluorescence résolus en temps du composé P_{1-12} dans l'hexanol. Sur cette figure, nous pouvons voir que la bande d'émission se déplace très rapidement vers le rouge, tandis que

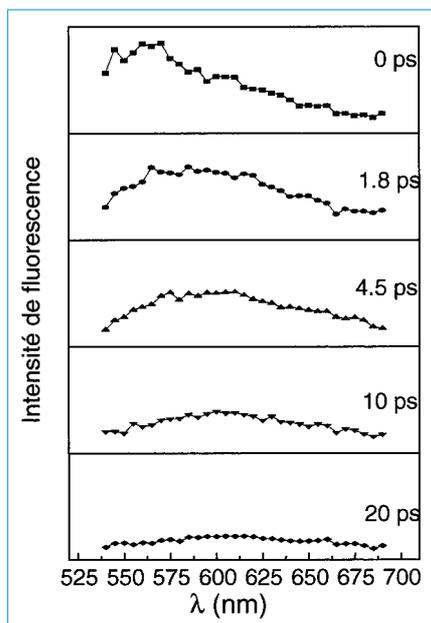


Figure 7 - Spectres de fluorescence résolus en temps du triarylpyrylium cationique P_{1-12} dans l'hexanol.

son intensité baisse fortement. Ces deux caractéristiques de l'évolution temporelle du spectre de fluorescence sont observées pour tous les composés : (I) des déplacements spectraux rapides, ayant lieu avec des temps caractéristiques de 0,2-2 picosecondes selon le dérivé et le solvant ; (II) des déclin de l'intensité totale plus lents, avec des temps caractéristiques de 2-20 picosecondes selon le dérivé et le solvant. La nature du solvant (surtout sa viscosité) joue de façon indépendante sur ces deux phénomènes, ce qui plaide en faveur de deux processus distincts. Une comparaison détaillée avec la littérature permet d'attribuer le déplacement spectral rapide à la relaxation du solvant [15]. La décroissance plus lente de l'intensité est, elle, attribuée à la relaxation non radiative du premier état excité vers l'état fondamental. Le fait que cette désactivation continue bien après la fin du déplacement spectral montre que le processus responsable n'est pas lié au réarrangement du solvant. Cette conversion interne doit être facilitée par l'évolution vers un état excité « perpendiculaire » autour de la simple liaison entre le noyau pyrylium et le groupement dialkylaminophényl. Ce mouvement implique une réorientation de grande amplitude qui est très sensible à la friction due au solvant. Effectivement, les déclin observés ne dépendent pas fortement de la polarité du solvant, mais sont très sensibles à sa

viscosité et à la taille des groupements alkyles. Nous en concluons que la fluorescence vient de la configuration non tordue, et que la relaxation du solvant précède l'établissement d'une géométrie favorable à la conversion interne.

Conclusion

Nos études de femtochimie permettent d'établir une vision détaillée des processus physico-chimiques élémentaires. Le déroulement de la réaction chimique est suivi en « temps réel » : la dynamique intramoléculaire est distinguée de la dynamique intermoléculaire et des phénomènes de nature purement quantique, comme la dynamique du paquet d'onde créé par l'impulsion ultracourte, sont clairement mis en évidence. Ces premières expériences sont extrêmement prometteuses et beaucoup reste à faire dans les trois domaines traités, par exemple vers des molécules de complexité croissante, voire des systèmes moléculaires d'intérêt biologique, dites « biomimétiques ». C'est une des voies vers lesquelles nous nous orienterons dans les années à venir.

Remerciements

Nous tenons à remercier l'équipe de LUCA, Olivier Gobert, Pierre Meynadier et Michel Perdrix, sans laquelle les travaux décrits ici n'auraient pas été possibles.

Références

- [1] Zewail A.H., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, p. 5660.
- [2] Shah J., *IEEE J. Quant. Electr.*, **1988**, 24, p. 276.
- [3] Mestdagh J.M., Visticot J.P., Elhanine M., Soep B., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, p. 237.
- [4] Collins G.J., *Adv. Photochem.*, **1988**, 14, p. 135.
- [5] Balko B.A., Zhang J., Lee Y.T., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, p. 935.
- [6] Ohmine I., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, p. 2348.
- [7] Ben Nun M., Martinez T.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 298, p. 57.
- [8] Bernardi F., Olivucci M., Robb M.A., *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 25, p. 321.
- [9] Jouvét C., Soep B., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 96, p. 426.
- [10] Grégoire G., Mons M., Dimicoli I., Dedonder-Lardeux C., Jouvét C., Martrenchard S., Solgadi D., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, p. 8794.

- [11] Fleming G.R., Wolynes P.G., *Physics Today*, mai **1990**, p. 36.
- [12] (a) Fonseca T., Kim H.J., Hynes J.T., *J. Molec. Liquids*, **1994**, *60*, p. 161 ; (b) Fonseca T., Kim H.J., Hynes J.T., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1994**, *82*, p. 67 ;
- (c) Kim H.J., Hynes J.T., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, *105*, p. 337.
- [13] Markovitsi D., Sigal H., Ecoffet C., Millié P., Charra F., Fiorini C., Nunzi J.-M., Strzelecka H., Veber M., Jallabert C., *Chem. Phys.*, **1994**, *182*, p. 69.
- [14] Gulbinas V., Markovitsi D., Gustavsson T., Karpicz R., Veber M., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, p. 5181.
- [15] Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 17311.

Femtochimie de l'eau liquide

Savo Bratos* professeur émérite, **Geoffrey M. Gale**** directeur de recherche CNRS, **Guilhem Gallot**** chargé de recherche CNRS, **Jean-Claude Leicknam*** chargé de recherche CNRS, **Stanislas Pommeret***** ingénieur CEA

Summary : *Femtochemistry of liquid water*

Recent advances in femtochemistry of liquid water are reviewed. Basic properties of water at these time scales are described, and experimental as well as theoretical methods employed in this field are discussed. The following topics are detailed : real time probing of hydrogen bond dynamics, coupling between molecular rotations and OH...O motions, non-monotonic decay of transient infrared absorption and spectroscopic detection of privileged molecular configurations in water. A critical appreciation of proposed relaxation times is given at the end.

Mots clés : *Femtochimie de l'eau, liaison hydrogène, spectroscopie laser.*

Key-words : *Femtochemistry of water, hydrogen bonding, laser spectroscopy.*

Existant naturellement sous une forme vapeur, liquide et solide, l'eau liquide est une des espèces les plus abondantes de la surface terrestre. 70 % de la surface de notre planète est recouverte par les océans. Les tissus vivants sont composés principalement d'eau. Les cellules, les organes et organismes sont constamment plongés dans un environnement aqueux. Sans l'eau, les systèmes biologiques ne fonctionneraient pas et la vie telle que nous la connaissons ne serait pas apparue. L'eau occupe donc pour nous une position irremplaçable.

Il n'est pas étonnant dans ces conditions que de très grands efforts aient été faits par le passé, efforts qui continuent à l'heure actuelle, pour mieux connaître ce liquide particulier si essentiel pour notre existence. Ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et moléculaires sont de ce fait très bien connues, et ont été soigneusement décrites dans un grand nombre d'ouvrages [1-2]. Cependant, l'avènement au début des années 90 de lasers produisant des

impulsions pico- puis femtoseconde dans l'infrarouge moyen a changé la donne en ouvrant la porte à la femtochimie de l'eau liquide. C'est grâce à ces fugaces échelles temporelles que la dynamique moléculaire peut maintenant être suivie. On a même réussi à « filmer » les mouvements des liaisons hydrogène OH...O en temps réel ! C'est ce thème fascinant que nous traiterons dans ce qui suit.

Propriétés de l'eau liquide à l'échelle de la femtoseconde

Le système le plus souvent étudié est une solution diluée HDO/D₂O, variante isotopique de l'eau ordinaire. Les raisons de ce choix sont essentiellement d'ordre théorique car l'absence du transfert résonnant de l'énergie vibratoire entre les groupements OH voisins facilite l'analyse. Les interactions moléculaires étant les mêmes que dans l'eau pure, la dynamique moléculaire est à peine affectée par cette substitution isotopique. Par contre, la physicochimie de l'eau liquide est fortement influencée par la présence de la liaison hydrogène OH...O, agissant entre le groupe polaire OH d'une molécule d'eau et l'atome d'oxygène très électro-négatif d'une autre molécule d'eau voisine [3]. Plus elle est forte et courte, plus la liaison OH interne est faible et sa fréquence de vibration Ω est basse. La relation entre Ω et la longueur R de la liaison OH...O [4], très connue et

souvent employée (figure 1), constitue un élément clef de la théorie de la liaison hydrogène. Dans l'eau liquide, à la température ambiante, R varie entre 2,70 et 3 Å ; sa valeur moyenne R_0 est égale à 2,86 Å.

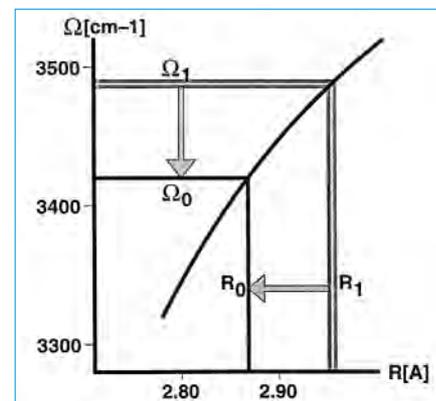


Figure 1 - Relation entre la fréquence Ω du vibreur OH et la longueur R de la liaison OH...O. Ω_0 et R_0 désignent les valeurs d'équilibre de Ω et de R dans une solution diluée HDO/D₂O.

Les niveaux d'énergie du vibreur OH de la molécule HDO sont ceux d'un vibreur légèrement anharmonique (figure 2). Ils fluctuent aléatoirement en fonction du temps, entraînés

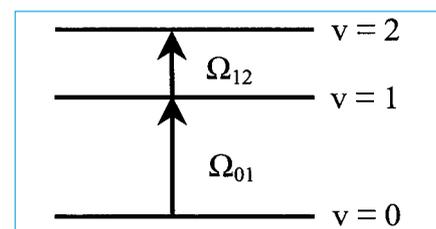


Figure 2 - Niveaux d'énergie les plus bas d'un vibreur anharmonique.

* Laboratoire de physique théorique des liquides, Université Pierre et Marie Curie, case courrier 121, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.49.52. Fax : 01.44.27.51.00.
E-mail : jcle@ppl.jussieu.fr

** Laboratoire d'optique quantique, École polytechnique, route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex.
Tél. : 01.69.33.47.82. Fax : 01.69.33.30.17.
E-mail : gallot@leonardo.polytechnique.fr

*** CEA/Saclay, DSM/DRECAM/SMC/URA 331 CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette.
Tél. : 01.69.08.53.56. Fax : 01.69.08.29.33.
E-mail : Stanislas.Pommeret@cea.fr

par le milieu environnant. La valeur moyenne de la fréquence Ω_{01} vaut $3\,420\text{ cm}^{-1}$; dans ce qui suit, elle sera notée par le symbole Ω_0 . Par ailleurs, la fréquence Ω_{12} vaut $3\,150\text{ cm}^{-1}$ en moyenne ; la différence entre ces deux valeurs est due à l'anharmonicité du vibrateur OH. Ayant choisi le groupement OH comme sonde de la dynamique pico- et femtoseconde de l'eau liquide, la prise en considération des trois niveaux vibratoires, $v = 0, 1$ et 2 , suffit dans la plupart des cas.

La dynamique femtoseconde de l'eau liquide est contrôlée par trois temps : le temps de relaxation de population τ_p , le temps de relaxation de solvant τ_Ω et le temps de relaxation d'orientation τ_o . (i) Le premier d'entre eux, τ_p , mesure la durée de vie du groupement OH excité. Ce temps est étonnement court, de l'ordre de 1 ps. (ii) Le temps de relaxation de solvant, τ_Ω , décrit la relaxation du solvant consécutive à une excitation du vibrateur OH. En effet, les forces intermoléculaires changent faiblement lors d'une excitation de vibration, d'où la rupture de l'équilibre statistique. Les calculs de dynamique moléculaire ont proposé pour τ_Ω une valeur de 800 fs. (iii) Le temps de relaxation d'orientation, τ_o , a été déterminé par de nombreuses spectroscopies linéaires, et plus particulièrement par la RMN quadripolaire. Les valeurs ainsi trouvées se situent aux alentours de 2,5 ps. Un autre temps souvent invoqué est τ_{hb} , la durée de vie de la liaison hydrogène. Par définition, un système OH...O représente une liaison hydrogène si la distance $R(\text{OH}\dots\text{O})$ est inférieure à une valeur limite R_0 , et si l'angle entre les segments HO et H...O est suffisamment petit ; des critères énergétiques ont également été utilisés. La théorie a prédit pour τ_{hb} des valeurs proches de 1 ps. Cependant, τ_{hb} est une construction théorique, inaccessible à l'expérience ; il ne peut donc pas en être extrait.

Spectroscopie pompe-sonde

Il existe une multitude d'expériences en spectroscopie laser : spectroscopie pompe-sonde, échos de photons, CARS, etc. ; certaines d'entre elles sont résonnantes et d'autres sont non résonnantes. Seule la spectroscopie pompe-sonde a jusqu'ici été appliquée avec succès dans

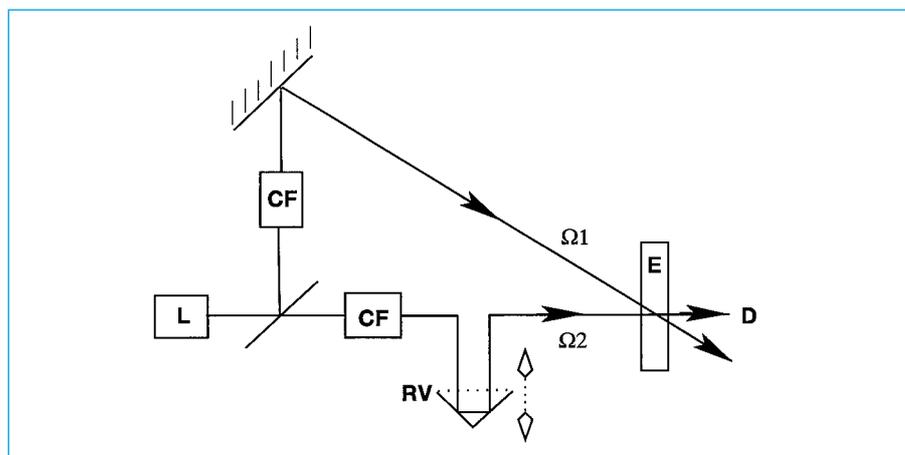


Figure 3 - Schéma d'un dispositif pompe-sonde. Les impulsions optiques issues du laser L sont séparées en impulsions pompe et impulsions sonde. Après passage au travers des convertisseurs de fréquences CF, ces impulsions sont dirigées sur l'échantillon E. La transmission de la sonde est ensuite mesurée par le détecteur D en fonction du retard τ introduit par le variateur RV du chemin optique.

ce domaine. Par exemple, on n'a jamais réussi à détecter les échos de photons, sans que l'on sache pourquoi.

Une expérience pompe-sonde est illustrée sur la *figure 3*. Elle consiste à soumettre un échantillon liquide à deux impulsions successives, l'impulsion pompe de fréquence Ω_1 et l'impulsion sonde de fréquence Ω_2 . L'impulsion pompe est employée pour porter des molécules d'eau dans un niveau où les vibrations de la liaison OH sont excitées. Placé dans un état instable, le système relaxe spontanément vers l'équilibre. Ce retour est étudié par l'impulsion sonde, de faible intensité et ayant un retard τ par rapport à la première. On obtient ainsi une suite de spectres infrarouges contenant des informations sur le système lors de son passage vers l'équilibre. Ce dispositif est classique, sauf sur un point essentiel : les impulsions laser requises appartiennent à l'infrarouge moyen plutôt qu'au domaine du visible ; la construction de telles sources est cependant difficile. Dans le visible, la limite picoseconde a été franchie dès les années 70-80 ; des sources laser produisant des impulsions aussi courtes que 10 fs, de très bonne qualité optique et d'énergie suffisante, sont aujourd'hui commercialement accessibles. Il n'en est pas de même pour l'infrarouge moyen. Au début des années 90, des temps de l'ordre de 10 ps ont seulement été atteints ; le cheminement ultérieur a requis un effort important. Il en résulte qu'aujourd'hui les temps de l'ordre de 100 fs sont devenus abordables. Cette percée, encore limitée, est cependant

suffisante pour rendre possible l'étude de pans entiers de la femtochimie de l'eau liquide.

Quelle est la théorie dans ce domaine ? Elle a deux ingrédients, la mécanique statistique des processus optiques non linéaires et la simulation sur ordinateur. Dans la première des deux, on étudie la réponse du système à l'action de champs électriques intenses, produits par le laser. Comme celle-ci est non linéaire, il a fallu abandonner la théorie de Kubo et s'aventurer sur la terre mal explorée de la réponse non linéaire. Heureusement, les méthodes de la mécanique statistique sont suffisamment puissantes de nos jours pour pouvoir accomplir cette tâche dans de bonnes conditions. La théorie fait alors apparaître des fonctions de corrélation d'ordre supérieur ; leur évolution temporelle dépend des temps τ_p , τ_Ω et τ_o déjà discutés. C'est là qu'interviennent les grands ordinateurs modernes, permettant ce calcul à l'aide des méthodes de la dynamique moléculaire classique ou quantique. Le nombre de molécules pouvant être traitées par la présente génération d'ordinateurs est de l'ordre de 10^2 à 10^4 dans le premier cas, et de 10^1 à 10^2 dans le second. Toutefois, ces estimations seront sans doute vite dépassées, vu l'amélioration remarquable des performances des ordinateurs modernes !

Femtochimie de l'eau liquide

Les techniques que nous venons de décrire ont été appliquées à l'étude de

la pico-femtochimie de l'eau liquide à partir de 1991, année où son spectre pompe-sonde a été mesuré pour la première fois ; ceci a été fait dans la région des vibreurs OH et à l'échelle de 10 ps [5]. Cette échelle s'est progressivement raccourcie pour atteindre 250 fs en 1997 [6] et 150 fs en 1999 [7]. Les dispositifs permettant l'étude de la polarisation ont été réalisés en 1990 [8]. A son tour, la théorie s'est développée, les principales contributions datant de 1994 [9] et 1995 [10]. Un savoir considérable a ainsi été accumulé, et nous en décrirons ci-après quelques éléments saillants.

Un premier succès majeur a été d'avoir pu « filmer » les mouvements des liaisons hydrogène en temps réel [7, 11], un peu comme Ahmed Zewail l'a fait pour la photodissociation de ICN gazeux [12]. Comment ceci a été possible malgré la petitesse des temps impliqués ? L'expérience est basée sur la relation entre la fréquence Ω du groupement OH et la longueur R de la liaison hydrogène, relation illustrée sur la figure 1. En pompant le système à la fréquence Ω_1 , on sélectionne les liaisons hydrogène OH...O d'une longueur R_1 . Le système ne reste pas hors d'équilibre et la longueur R retourne progressivement de sa valeur initiale R_1 à sa valeur d'équilibre R_0 ; conjointement, la bande OH se déplace de la fréquence pompe Ω_1 vers la fréquence d'équilibre Ω_0 . Donc, en mesurant la position de la bande OH dans le spectre pompe-sonde en fonction du retard τ , on en déduit la longueur de la liaison OH...O au même instant ; il est ainsi possible de « filmer » les mouvements de cette liaison en temps réel. Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la figure 4 ; la figure 4a montre la contraction, sans oscillation, d'une liaison hydrogène initialement étirée à 2,99 Å, et la figure 4b montre l'allongement d'une liaison initialement comprimée à 2,80 Å. Le solvatochromisme infrarouge, découvert à cette occasion, offre donc des possibilités très intéressantes dans ce domaine.

Une deuxième expérience notable concerne l'étude des couplages entre les rotations moléculaires et les mouvements OH...O [6, 13]. Ces mouvements sont corrélés, car l'empêchement stérique des rotations varie avec la longueur de la liaison hydrogène. Son

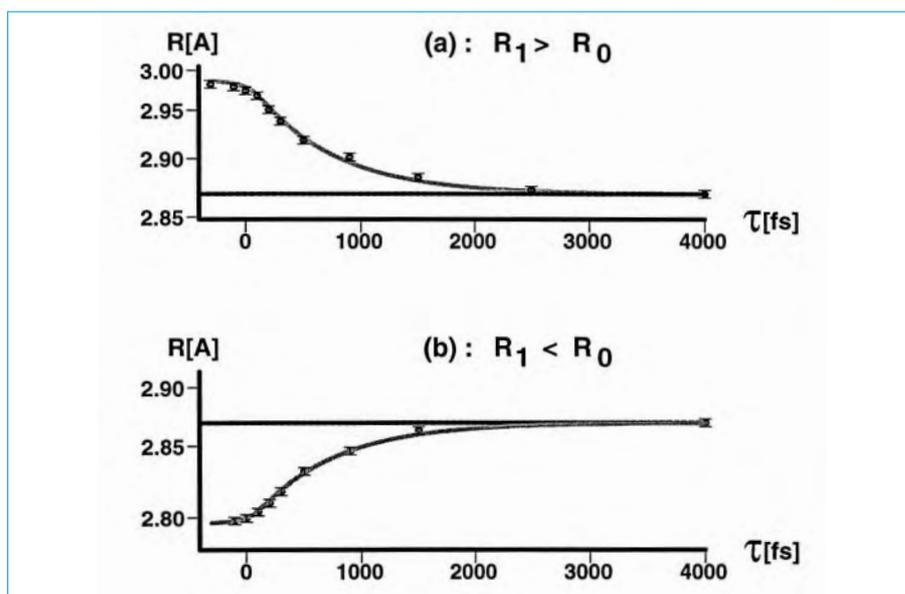


Figure 4 - Évolution de la longueur $R(\tau)$ d'une liaison hydrogène en fonction du temps τ . (a) La longueur initiale de la liaison hydrogène est égale à 2,99 Å ; elle a été sélectionnée en pompant la solution HDO/D₂O à 3 510 cm⁻¹. (b) La longueur initiale de la liaison hydrogène est égale à 2,80 Å ; elle a été obtenue en pompant la solution HDO/D₂O à 3 340 cm⁻¹.

principe est le suivant : on commence par extraire du milieu aqueux des liaisons hydrogène de longueur R souhaitée en le pompant avec une fréquence Ω_1 appropriée (figure 1). Les rotations moléculaires dans le sous-ensemble de liaisons hydrogène ainsi formé sont ensuite analysées en mesurant l'anisotropie $A = (S_1 - S_2)/(S_1 + 2S_2)$ où S_1 et S_2 sont les signaux pompe-sonde polarisés et dépolariés, respectivement. Cette grandeur est un indicateur important des rotations moléculaires : en absence de couplages rotations-mouvements OH...O, $\ln(A)$ tend vers une droite unique, quels que soient Ω_1 et Ω_2 ; sa pente est égale à $1/\tau_0$, l'inverse du temps de relaxation d'orientation (figure 5a). Par contre, les théories récentes ont montré que, si ce couplage est présent, la droite unique éclate en une famille de droites, une par paire Ω_1, Ω_2 (figure 5b). Les expériences

citées ont confirmé cette prévision théorique.

Passons maintenant à l'étude de l'absorption infrarouge transitoire apparaissant après une excitation pompe [14-15]. Le plus souvent, elle décline rapidement d'une manière non exponentielle, mais parfois au contraire, elle s'amplifie avec le temps ! Le raisonnement suivant permet d'en comprendre la nature : supposons d'abord que le premier état excité du vibreur est non dégénéré et bien isolé des autres (figure 6a) ; le déclin de l'absorption transitoire fait alors apparaître sa durée de vie τ_p . La situation est bien différente si le vibreur possède une suite continue d'états excités (figure 6b). Le laser produira alors un paquet d'ondes se propageant dans le liquide aux échelles temporelles de l'ordre de τ_Ω ; le déclin de l'absorption transitoire fera apparaître les temps τ_p et τ_Ω . Admettons enfin

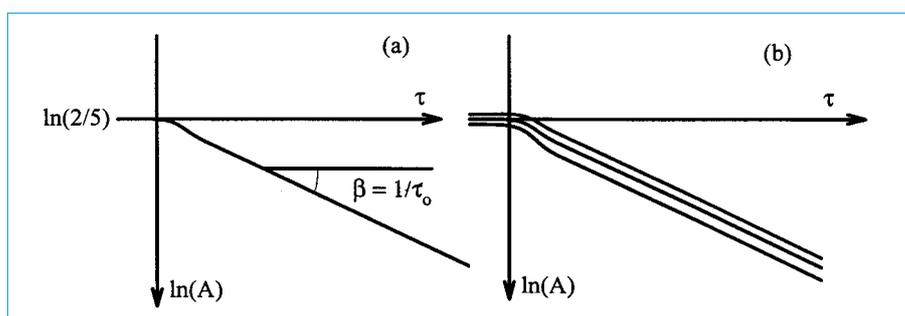


Figure 5 - Anisotropie A d'un liquide moléculaire. (a) En absence du couplage rotations-mouvements OH...O, $\ln(A)$ tend vers une droite unique, indépendante des fréquences Ω_1 et Ω_2 ; sa pente vaut $1/\tau_0$. (b) Si le couplage est présent, cette droite unique éclate en une famille de droites en fonction de Ω_1 et Ω_2 (schématisque).

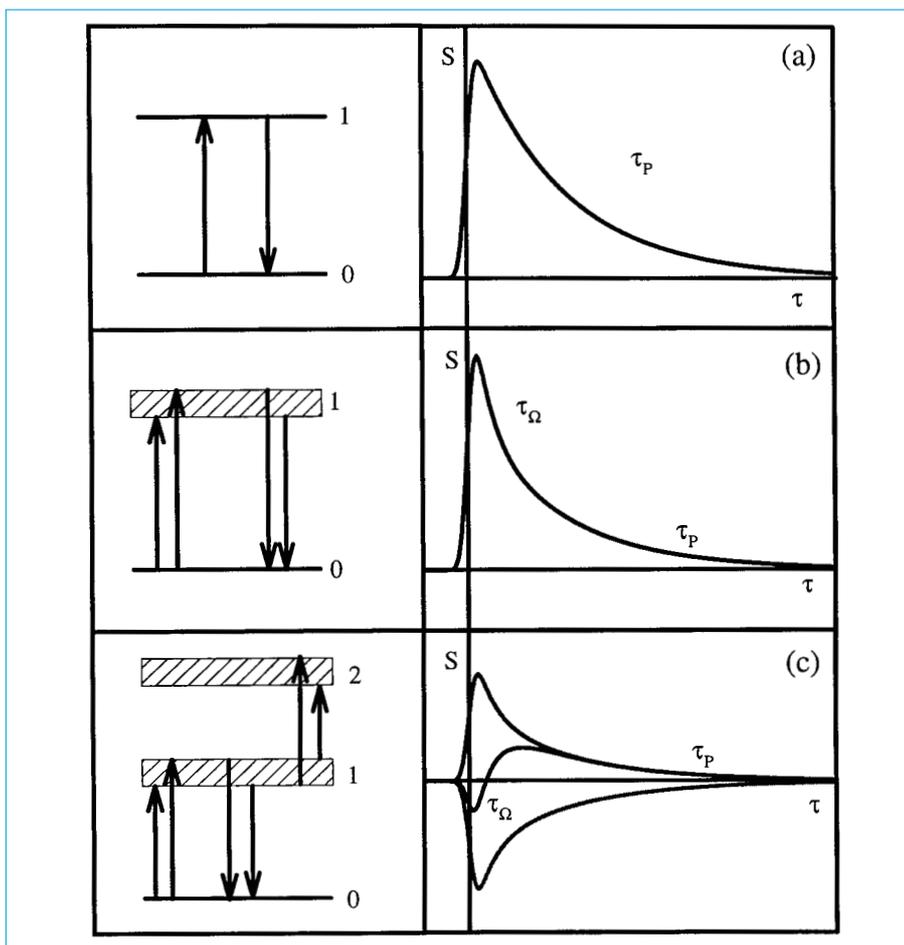


Figure 6 - Déclin de l'absorption infrarouge transitoire (théorie). (a) L'état excité est isolé : le déclin du signal S fait apparaître le temps τ_p . (b) L'état excité fait partie d'une suite continue d'états excités : le déclin du signal S met en évidence les temps τ_p et τ_Ω . (c) Il existe deux suites bien séparées d'états excités : le signal S peut, suivant le choix des fréquences Ω_1 et Ω_2 , soit décliner, soit au contraire s'amplifier avec le temps τ .

qu'il existe pour ce vibreur deux suites continues d'états excités (figure 6c). Les signaux prévus théoriquement sont alors proches de ceux qui viennent d'être décrits, mais à amplitude positive ou négative (absorption ou blanchiment) ; leur compensation partielle peut arrêter le déclin du signal ou même conduire à son amplification ! C'est cette dernière image qui s'approche le plus de la réalité expérimentale : les suites d'états excités sont celles des vibreurs OH captés dans des liaisons OH...O de différentes longueurs. Les travaux cités ont démontré l'existence de cet effet inattendu (figure 7).

Un dernier problème que nous décrivons ici est celui de la structure de l'eau liquide [5, 16-17]. La présence d'un réseau de liaisons hydrogène confère à chaque molécule un environnement où quatre liaisons OH...O forment un tétraèdre plus ou moins régulier. Cet édifice fluctue d'une manière aléatoire, mais certaines configurations molé-

culaires restent plus probables que d'autres ; elles peuvent être détectées

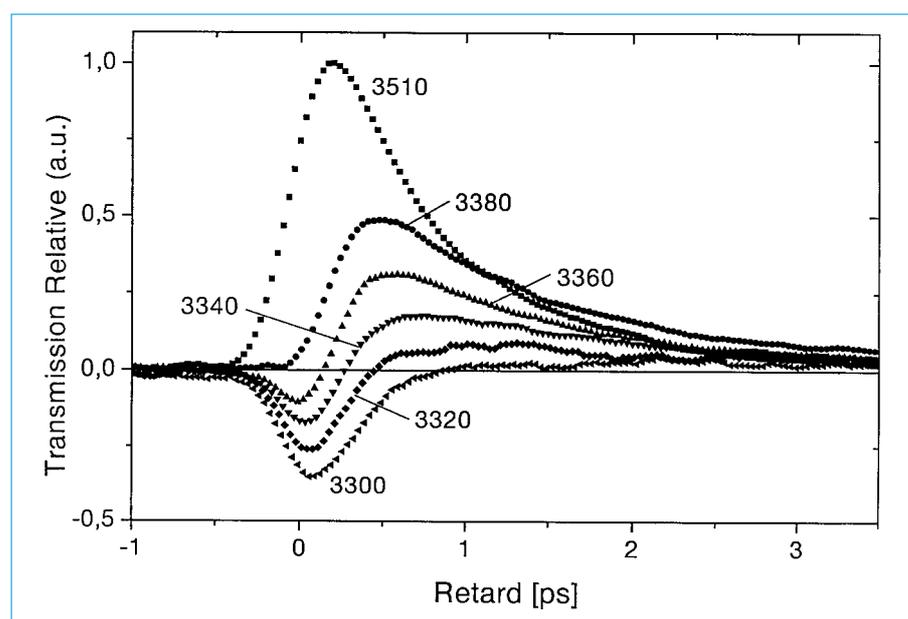


Figure 7 - Évolution temporelle de l'absorption transitoire (expérience). La fréquence Ω_1 de la pompe vaut $3\,510\text{ cm}^{-1}$, et la fréquence Ω_2 de la sonde vaut $3\,510$, $3\,380$, $3\,360$, $3\,340$, $3\,320$ et $3\,300\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

par la diffraction de neutrons, la diffraction de rayons X, etc. Ce même problème a récemment été réexaminé à l'aide de la spectroscopie non linéaire qui permet de surcroît une résolution temporelle. La bande OH du spectre pompe-sonde a été décomposée en trois composantes de forme gaussienne ; optimisée, cette opération a été répétée sur une gamme étendue de températures. Après examen de leur comportement spectral, elles ont été attribuées à trois configurations spécifiques : une proche de celle de la glace, une autre comportant des liaisons hydrogène bifurquées et une dernière à caractéristiques intermédiaires. Bien que qualitative de par sa nature, cette approche a fréquemment été utilisée ces dernières années.

Temps de relaxation

Le présent article peut être clos par une brève discussion des temps τ_p , τ_Ω et τ_o qui régissent la dynamique pico-femtoseconde de l'eau liquide. Comment apprécier la qualité des résultats acquis ? Les commentaires suivants paraissent utiles : le temps de relaxation de population τ_p , longtemps mal mesuré, est en fait compris dans la fourchette 0,8-1,5 ps [7, 11, 16-19] ; les valeurs proposées par les simulations de dynamique moléculaire [20], d'un ordre de grandeur supérieur, sont

incompatibles avec l'expérience. Les variations inattendues de τ_p avec la température sont aussi à noter [18-19]. En ce qui concerne le temps de relaxation de solvant τ_Ω , l'expérience [7, 11] et les simulations [21] le placent vers 0,7 ps. A son tour, le temps de relaxation d'orientation τ_o est à chercher aux alentours de 2,5 ps, valeur conforme aux données de la RMN [22]. Il a récemment été affirmé que les rotations relaxent avec les temps caractéristiques de 0,7 et 12 ps [6] ; cette proposition est cependant incompatible avec les résultats de simulations, particulièrement nombreuses et soignées dans ce cas [23-24]. Enfin, la durée de vie τ_{hb} de la liaison hydrogène [25-26] ne devrait pas être trop différente de τ_Ω , mais elle ne saurait en aucun cas être assimilée à la durée de vie τ_p du vibreur OH excité !

Références

- [1] Eisenberg D., Kautzmann W., *The structure and properties of water*, Oxford University Press, New York, **1969**.
- [2] Robinson G.W., Zhu S.B., Singh S., Evans M.W., *Water in biology, chemistry and physics*, World Scientific, Singapore, **1996**.
- [3] Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., *The hydrogen bonding*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, **1976**.
- [4] Mikenda W., *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, p. 1.
- [5] Graener H., Seifert G., Laubereau A., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, p. 2092.
- [6] Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H., *Science*, **1997**, *278*, p. 658.
- [7] Gale G.M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Bratos S., Leicknam J.-Cl., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, p. 1068.
- [8] Graener H., Seifert G., Laubereau A., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *172*, p. 435.
- [9] Bratos S., Leicknam J.-Cl., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, p. 4536.
- [10] Bratos S., Leicknam J.-Cl., *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, p. 4887.
- [11] Bratos S., Gale G.M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Leicknam J.-Cl., *Phys. Rev. E*, **2000**, *61*, p. 5211.
- [12] Dantus M., Rosker M., Zewail A., *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, p. 2395.
- [13] Nienhuys H.K., van Santen R.A., Bakker H.J., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, p. 8487.
- [14] Woutersen S., Bakker H.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, p. 2077.
- [15] Gallot G., Lascoux N., Gale G.M., Leicknam J.-Cl., Bratos S., Pommeret S., à paraître.
- [16] Laenen R., Rauscher C., Laubereau A., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *80*, p. 2622.
- [17] Laenen R., Rauscher C., Laubereau A., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 9304.
- [18] Woutersen S., Emmerichs U., Nienhuys H.K., Bakker H.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *81*, p. 1106.
- [19] Nienhuys H.K., Woutersen S., van Santen R.A., Bakker H.J., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, p. 1494.
- [20] Staib A., Hynes J., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *204*, p. 197.
- [21] Diraison M., Guissani Y., Leicknam J.-Cl., Bratos S., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *258*, p. 348.
- [22] Nakahara M., in *Physical chemistry of aqueous systems*, H.J. White Jr., J.V. Sengers, D.B. Neumann, J.C. Bellows editors, Begell House, New York, **1995**, p. 449.
- [23] Belle D.V., Froyen M., Lippens G., Wodak S., *Mol. Phys.*, **1992**, *72*, p. 239.
- [24] Svishchev I., Kusalik P., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, p. 728.
- [25] Geiger A., Mausbach P., Schnitker J., Blumberg R.L., Stanley H., *J. Phys.*, Paris, **1984**, *45*, C7.

Spectrométrie Raman et suivi structural d'espèces chimiques en cours de réaction

Guy Buntinx* directeur de recherche CNRS, **Christine Lapouge**** maître de conférences,
Olivier Poizat*** directeur de recherche CNRS

Summary : *The structural characterization of chemical reaction intermediates from Raman spectroscopy*

The high selectivity and structural specificity of resonance Raman and time-resolved resonance Raman spectroscopy makes it possible to obtain invaluable information on reaction dynamics. An abbreviated background on the principle and characteristics of resonance Raman scattering and recent examples of applications to the structural characterization of chemical intermediates are provided.

Mots clés : *Spectrométrie Raman résolue dans le temps, intermédiaires réactionnels, photophysique, photochimie.*

Key-words : *Time-resolved Raman, chemical intermediates, photophysics, photochemistry.*

La maîtrise des techniques spectroscopiques résolues en temps contribue de façon essentielle à l'élucidation des actes élémentaires de la chimie : ceux-ci sont observés à leur échelle de temps propre de sorte que l'existence d'états ou d'espèces intermédiaires devient une réalité physique et non plus une déduction tirée de phénomènes se situant à une autre échelle de temps. Aux yeux du chimiste, la géométrie d'une molécule est l'une des caractéristiques essentielles qui déterminent sa réactivité. Cela est d'autant plus vrai pour les intermédiaires réactionnels (états excités, ions, radicaux...) dont la structure très instable joue un rôle fondamental sur l'évolution chimique. Il est exact que, pour certains processus réactionnels ultrarapides, la notion d'intermédiaire réactionnel n'a pas de sens. Il n'empêche que les réactifs évoluent sur des surfaces de potentiel définies et subissent des distorsions structurales selon des coordonnées spécifiques qui

constituent le chemin réactionnel. En solution, celles-ci peuvent inclure des interactions de type soluté-solvant. Caractériser les coordonnées de réaction et les interactions entre réactifs et solvant, et obtenir des informations structurales sur les intermédiaires réactionnels, sont des aspects fondamentaux de la recherche sur les mécanismes réactionnels en solution, avec l'objectif ultime de trouver si possible des moyens de contrôler les réactions chimiques.

La structure à l'équilibre d'une molécule stable à l'état fondamental peut généralement être déterminée très précisément par les techniques de diffraction et différentes techniques spectroscopiques classiques. Par contre, caractériser la structure d'états électroniques excités ou d'intermédiaires réactionnels reste aujourd'hui difficile du fait de leur courte durée de vie. Les spectrométries d'absorption et d'émission électroniques transitoires permettent certes de suivre en temps réel l'évolution cinétique d'intermédiaires réactionnels au cours de réaction avec une excellente résolution temporelle, mais renseignent peu sur la structure de ces espèces. Par ailleurs, les efforts menés actuellement pour développer

des sources X pulsées et mettre au point des techniques de diffraction résolues en temps permettront certainement, dans un avenir proche, d'accéder à la structure instantanée de systèmes en évolution avec une résolution temporelle subpicoseconde. Les premiers résultats obtenus au cours de travaux préliminaires sont très prometteurs quant aux futures applications à l'étude de la dynamique des liquides et de la réactivité chimique. Cependant, la difficulté d'obtenir des informations pour des espèces fortement diluées en solution restera probablement une limitation majeure de ces techniques. Les spectrométries vibrationnelles résolues en temps, absorption infrarouge (IR), diffusion Raman de résonance (RR) et diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC), restent à ce jour inégalées pour leur aptitude à sonder en temps réel l'évolution structurale d'espèces chimiques transitoires en phase condensée et à caractériser à l'échelle moléculaire les interactions spécifiques soluté-solvant.

Les spectrométries IR et RR transitoires sont complémentaires par le fait qu'elles fournissent des données vibrationnelles similaires, mais avec des règles de sélection différentes.

GDR 1017, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman (LASIR), Centre d'études et de recherches lasers et applications (CERLA), Université de Lille 1, bât C5, 59655 Villeneuve d'Ascq. Tél./fax : 03.20.43.40.85.

* E-mail : buntinx@univ-lille1.fr

** E-mail : lapouge@univ-lille1.fr

*** E-mail : poizat@univ-lille1.fr

Toutefois, la technique RR présente plusieurs avantages. D'une part, sur le plan instrumental, la détection Raman se fait généralement dans le domaine de l'UV-visible où les technologies d'excitation et de détection pulsées sont plus développées que dans l'infrarouge. En particulier, les lasers émettant des impulsions très brèves accordables dans l'IR sont peu fréquents et couvrent des domaines spectraux réduits. D'autre part, la spectrométrie RR est caractérisée par une sélectivité élevée et une bonne sensibilité qui en font une technique de choix pour l'analyse d'espèces transitoires en solution diluée. En effet, du fait de l'effet de résonance, il est possible d'exalter sélectivement le spectre Raman d'une espèce spécifique et de l'extraire des spectres du solvant et des réactifs initiaux, alors que les mesures par IR transitoire sont limitées aux fenêtres spectrales libres de toute absorption du solvant. Ainsi, il n'est pas rare d'obtenir en solution, par spectrométrie RR, des données vibrationnelles de haute qualité pour des espèces chimiques de durée de vie de quelques picosecondes et à des concentrations de 10^{-4} à 10^{-8} M. Enfin, par la possibilité d'analyser simultanément les dépendances temporelles des spectres dans les régions Stokes et anti-Stokes, la spectrométrie RR présente l'intérêt majeur de fournir des informations dynamiques, spécifiques de chacun des modes normaux de vibration, sur les processus de relaxation vibrationnelle en solution et sur l'implication des interactions soluté-solvant dans ces processus [1-2]. Ce type d'information est très important lorsqu'il y a compétition entre l'évolution du système sur le chemin réactionnel et la désactivation de l'énergie par relaxation. En contrepartie, il faut citer comme inconvénient de la spectrométrie RR transitoire la nécessité d'employer de fortes intensités de sonde, pouvant induire des effets photochimiques indésirables sur l'échantillon. De plus, les mesures sont fortement handicapées si l'échantillon est fluorescent. Dans ce cas, l'utilisation de la technique DRASC est préconisée. En effet, si celle-ci est nettement plus complexe que la technique RR sur le plan expérimental et sur le plan de l'exploitation des spectres obtenus, elle présente l'avantage d'être très peu sen-

sible à la présence de luminescence parasite (voir l'article de E. Abraham *et al.*).

Les principaux développements technologiques de la spectrométrie Raman basés sur le couplage de sources d'excitation laser pulsées et de détecteurs multicanaux ont été réalisés au LASIR par l'équipe de M. Bridoux et M. Delhaye [3-4]. La première application de cette technique à la caractérisation d'espèces chimiques de courtes durées de vie dans le domaine temporel de la microseconde a été publiée par R. Wilbrandt au Danemark [5]. Depuis lors, elle a été essentiellement utilisée pour l'étude de processus photophysiques et photochimiques en solution [1-2, 6-7]. Pour cela, une méthode dite de « perturbation-sonde » est employée : une première impulsion laser excite photochimiquement le système et une deuxième impulsion analyse les conséquences de cette perturbation avec un décalage temporel ajustable. La résolution temporelle est passée progressivement de la microseconde à la nanoseconde, puis à la picoseconde et, plus rarement, au domaine subpicoseconde. Des premiers résultats prometteurs ont également été obtenus pour des molécules incluses dans des matériaux solides poreux tels que des zéolithes [8-9]. Ils laissent augurer un développement important de la spectrométrie RR transitoire pour l'étude de la réactivité dans les milieux organisés rigides.

Dans cet article, nous rappelons d'abord brièvement le principe de la spectroscopie Raman de résonance et de sa mise en œuvre expérimentale pour des mesures résolues en temps selon la méthode de perturbation-sonde. Nous présentons ensuite quelques exemples récents d'applications illustrant les potentialités de cette technique d'observation en temps réel pour l'étude de problèmes de photochimie et de photochimie : analyse structurale d'états excités et d'intermédiaires réactionnels, suivi cinétique de processus photochimiques dans le domaine picoseconde, étude de la dynamique de relaxation vibrationnelle en solution ou encore de la dynamique d'évolution structurale d'états excités ultraréactifs dans le domaine femtoseconde.

Principe de la spectrométrie Raman de résonance

Une vibration moléculaire peut induire des modifications de moment dipolaire ou de polarisabilité des liaisons. Dans le premier cas, elle donne lieu à une absorption dans l'infrarouge à la fréquence de vibration $h\nu_r$ (figure 1a). Dans le second cas, elle conduit, sous excitation monochromatique $h\nu_s$, à un processus de diffusion inélastique de la lumière, ou diffusion Raman, à une fréquence différant de celle de la lumière incidente par un quantum de vibration $h\nu_r$ (figure 1b-d). Si la molécule diffusante est dans l'état vibrationnel fondamental, seule la transition Stokes ($v = 0 \rightarrow v = 1$) est possible (figure 1b). Si des niveaux vibrationnels supérieurs n sont peuplés, les deux transitions $v = n \rightarrow v = n + 1$ (diffusion Stokes, figure 1c) et $v = n \rightarrow v = n - 1$ (diffusion anti-Stokes, figure 1d) ont même probabilité. Les intensités des raies Raman Stokes et anti-Stokes d'un mode de vibration sont alors les sommes des contributions Stokes et anti-Stokes, respectivement, des différents niveaux n , pondérées par leurs populations. A l'équilibre thermique, celles-ci sont conformes à la distribution de Boltzmann et le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes fournit une mesure de la température locale du milieu sondé.

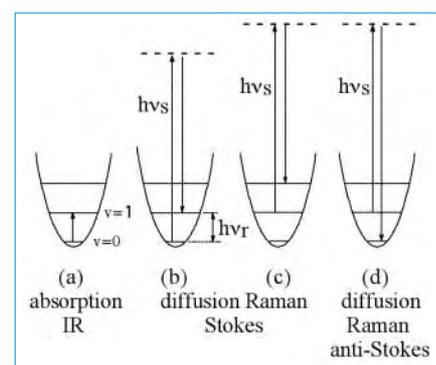


Figure 1 - Transitions impliquées dans l'absorption infrarouge (a), la diffusion Raman Stokes (b, c) et la diffusion Raman anti-Stokes (d).

Lorsque l'excitation de sonde $h\nu_s$ est accordée en résonance avec une transition électronique de la molécule (figure 2a), une très forte exaltation d'intensité Raman est observée pour quelques modes de vibration : c'est l'effet Raman de résonance [10]. Les modes

exaltés sont ceux qui donnent lieu à une activité vibronique dans le spectre électronique, c'est-à-dire essentiellement les modes totalement symétriques du chromophore impliqué dans la transition résonnante. Ce sont les modes selon lesquels la géométrie moléculaire est modifiée par cette transition. En effet, la variation de géométrie entre deux états électroniques peut être décrite comme une combinaison de distorsions selon certains modes de vibrations, ceux pour lesquels le minimum de la surface de potentiel est déplacé en passant d'un état à l'autre (paramètre Δ de la figure 2a). Or, selon la théorie vibronique, l'intensité Raman d'un mode en résonance avec une transition électronique permise dépend essentiellement du facteur de recouvrement de Franck-Condon, donc de ce même paramètre de déplacement Δ du minimum de potentiel selon ce mode. Les conditions de résonance permettent donc d'accroître considérablement la sensibilité de la détection Raman mais aussi la sélectivité de l'information recueillie, celle-ci étant spécifique du chromophore excité. En changeant la longueur d'onde de sonde, il est possible d'observer tour à tour différents chromophores absorbant à des longueurs d'onde spécifiques, au sein d'un mélange d'espèces ou dans une molécule complexe. La mesure fournit alors une sonde locale précise de la structure de chaque site.

Principe et caractéristiques de la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps

Le principe de l'étude des espèces photochimiques transitoires par spectrométrie RR résolue dans le temps utilisant la méthode de perturbation-sonde est illustré sur la figure 2b. L'échantillon est excité par une impulsion laser de perturbation, $h\nu_p$, ajustée dans une bande d'absorption de l'un des réactifs. Le spectre Raman du milieu perturbé est ensuite enregistré au moyen d'une seconde impulsion laser, $h\nu_s$, retardée par rapport à la première. Pour être en mesure de détecter une espèce fugitive généralement formée en très faible concentration, il est nécessaire de se placer en condition de résonance, c'est-à-dire choisir la longueur d'onde de sonde en accord avec une transition électronique de l'espèce transitoire. Il faut donc pouvoir accorder les deux impulsions laser (perturbation et sonde). Si la réaction met en jeu une succession d'intermédiaires réactionnels, leur caractérisation nécessite d'ajuster, pour chacun d'eux à tour de rôle, la longueur d'onde de sonde et le retard entre perturbation et sonde en fonction de leurs propriétés d'absorption et leurs comportements cinétiques respectifs. Des expériences d'absorption UV-visible transitoire préalables

sont donc indispensables pour connaître ces paramètres.

Les informations attendues pour des espèces transitoires sont, d'une part, celles que l'on peut obtenir sur des espèces stables par spectrométrie RR classique et, d'autre part, celles liées à la dépendance temporelle du profil et de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes.

- L'analyse des fréquences vibrationnelles, éventuellement à l'aide de calculs quantiques, fournit des informations structurales précises sur l'espèce transitoire sondée.

- L'analyse des intensités Raman de résonance des modes actifs renseigne sur la nature et la structure de l'état électronique résonnant.

- La spécificité spectrale liée à la résolution élevée permet de distinguer des espèces difficilement discernables par leur spectre électronique, conduisant à une meilleure caractérisation et un meilleur suivi cinétique des espèces transitoires.

- La spécificité spectrale liée à l'effet de résonance permet de sonder sélectivement une espèce transitoire même très diluée, facilitant sa détection et aussi son analyse cinétique.

- L'évolution temporelle du profil et de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes renseigne sur la dynamique de relaxation vibrationnelle et conformationnelle d'une espèce après excitation jusqu'à l'établissement de l'équilibre thermique.

Rappelons que la durée d'une impulsion laser est liée à sa largeur spectrale par la relation limite de Fourier : $\Delta\nu \times \Delta t \geq k$, où la constante k est de l'ordre de 10 à 15 ps.cm⁻¹ selon le profil de l'impulsion. Si l'on souhaite conserver une résolution spectrale compatible avec la spécificité vibrationnelle ($\Delta\nu \leq 10$ cm⁻¹), la durée de l'impulsion de sonde ne doit pas être inférieure à environ 1 ps. La résolution temporelle limite de la spectrométrie Raman transitoire est donc de l'ordre de la picoseconde.

Structure d'états excités réactifs

La connaissance de la structure et de la configuration électronique des états excités moléculaires est particulièrement importante en photochimie

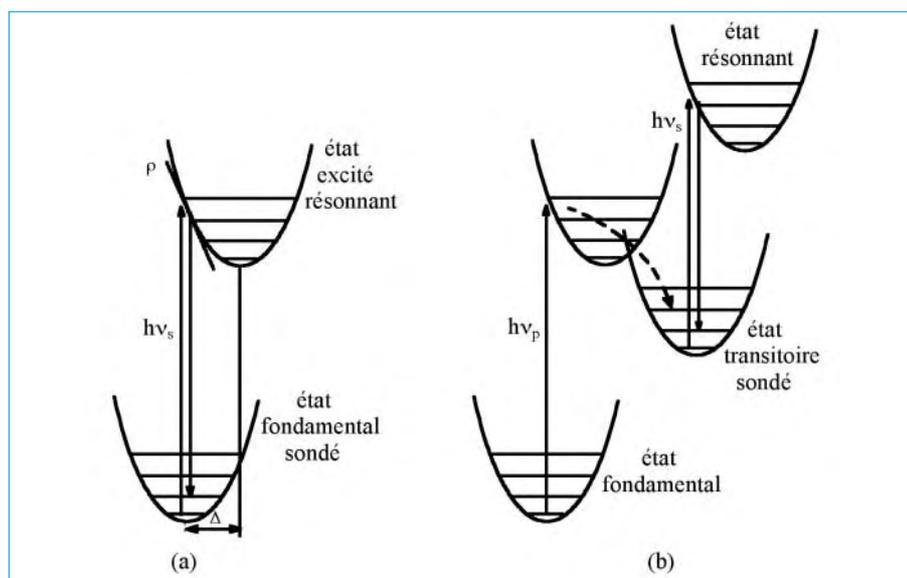


Figure 2 - Principe de la diffusion Raman de résonance (a) et de la diffusion Raman de résonance résolue dans le temps (b). $h\nu_s$ excitation de sonde, $h\nu_p$ excitation de perturbation, Δ décalage des minimums de potentiel entre l'état sondé et l'état résonnant, ρ pente du potentiel résonnant à la position du minimum du potentiel sondé.

puisque, dans toute réaction photochimique, l'un des précurseurs réactionnels est un réactif à l'état excité. Elle devient cruciale lorsqu'il y a ambiguïté sur la nature de l'état excité de plus basse énergie ou lorsque plusieurs états de natures ou de multiplicités différentes réagissent parallèlement. C'est le cas notamment pour la photochimie des hétérocycles azotés aromatiques dérivés de la pyridine, qui implique essentiellement des processus de photoréduction par transfert d'électron ou transfert d'atome d'hydrogène. Ces processus ont lieu aussi bien à l'état excité singulet S_1 qu'à l'état triplet T_1 . D'autre part, du fait de la proximité de transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$, la nature des états S_1 et T_1 peut dépendre des conditions expérimentales, notamment du solvant. Cette famille de molécules offre ainsi l'opportunité peu courante de comparer les réactivités relatives d'états excités de multiplicités singulet et triplet d'une part, et de natures $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ d'autre part, vis-à-vis des donneurs d'électron et d'atome d'hydrogène. L'analyse conjointe par spectrométries transitoires d'absorption électronique et de diffusion Raman de résonance de la photoréduction de la 4,4'-bipyridine (44BPY) par le méthanol (schéma 1) montre que le même radical N-hydro (44BPYH \cdot) est formé à partir des états S_1 et T_1 [11a].

Tandis que la vitesse de réaction à l'état T_1 ($k_q = 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) est courante pour un transfert d'atome d'hydrogène, celle à l'état S_1 , supérieure par cinq ordres de grandeur, semble plutôt typique des vitesses de transfert d'électron. Il a été possible de vérifier la nature des processus en utilisant le fait que, grâce à la spécificité spectrale élevée de la spectrométrie Raman, le radical hydrogéné 44BPYH \cdot et son homo-

logue deutérié 44BPYD \cdot présentent des signatures distinctes. Des expériences de perturbation-sonde Raman effectuées en présence de méthanol deutérié partiellement, soit en position hydroxyle, soit sur le groupement méthyle, révèlent que les réactions résultent dans les deux états excités du même processus de transfert d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle de l'alcool. La vitesse exceptionnellement élevée du transfert à l'état S_1 est surprenante et ne peut s'expliquer à partir des seules considérations de thermodynamique. Cela a motivé la recherche d'informations structurales sur les états excités S_1 et T_1 à partir des spectres Raman résolus dans le temps. Les structures des espèces transitoires photoréduites, le radical N-hydro 44BPYH \cdot et le radical anion 44BPY $^{\cdot-}$, ont été également étudiées [11b, c].

La figure 3 montre l'évolution des spectres Raman dans le domaine temporel 0-150 ps après excitation de 44BPY dans l'eau, qui caractérise le processus de croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$. Les fréquences observées pour ces espèces contiennent potentiellement des informations sur leur structure. Cependant, dans ces molécules aromatiques, les vibrations ne sont pas localisées sur une coordonnée interne spécifique (liaison, angle), mais correspondent plutôt à des modes normaux distribués sur un ensemble de coordonnées, avec une distribution différente dans les états fondamental et excités. L'interprétation quantitative des données vibrationnelles transitoires en terme de structure requiert donc généralement l'assistance de calculs quantiques. La stratégie consiste à déterminer la géométrie optimisée *ab initio* de l'espèce transitoire, en déduire le

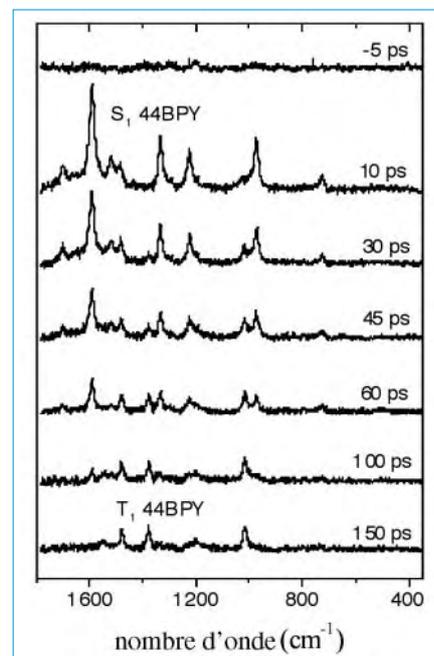


Figure 3 - Spectres RR transitoires sondés à 370 nm à différents temps après perturbation à 247 nm d'une solution aqueuse de 4,4'-bipyridine (d'après [11a]).

champ de force correspondant et les valeurs des fréquences, et tester la crédibilité de la géométrie calculée en comparant ces données vibrationnelles théoriques avec les données Raman expérimentales. Les résultats ainsi obtenus (figure 4) indiquent sans ambiguïté que l'état T_1 , de nature $\pi\pi^*$, possède une structure coplanaire symétrique à distorsion quinoïdale marquée (liaison intercycle renforcée), tandis que l'état S_1 est de nature $n\pi^*$ et présente la particularité remarquable d'une géométrie asymétrique en raison de la localisation de l'excitation électronique dans l'un des deux cycles pyridine. La liaison intercycle est peu affectée et l'atome

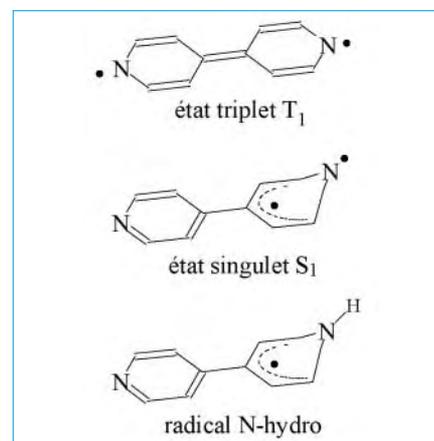


Figure 4 - Représentation schématique des structures des états excités T_1 et S_1 et du radical N-hydrogéné de la 4,4'-bipyridine établies par calculs *ab initio* (d'après [11b et 11c]).

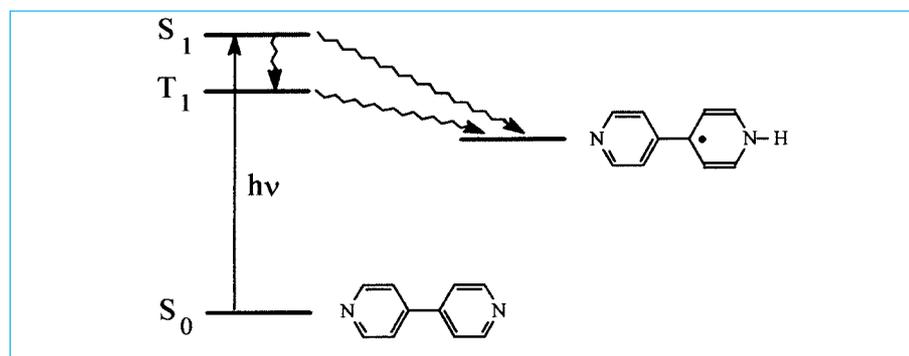


Schéma 1.

d'azote du cycle perturbé est situé hors du plan de celui-ci du fait d'un certain caractère sp^3 . L'analogie manifeste de cette structure avec celle déterminée similairement pour le radical N-hydro (figure 4) indique que l'essentiel de l'évolution structurale accompagnant le processus de photoréduction est accompli au cours de la transition de S_0 à S_1 , le passage au radical s'effectuant ensuite sans réorganisation structurale notable. Au contraire, l'évolution de l'état T_1 au radical demande une modification importante de la géométrie et de la configuration électronique. La barrière d'activation du transfert d'H⁺ à l'état S_1 est donc attendue beaucoup plus faible que celle à l'état T_1 , en accord avec la différence de cinétique considérable des deux processus.

Pour renforcer encore la confiance que l'on peut avoir dans la géométrie calculée pour une espèce transitoire, il arrive que l'on cherche à reproduire non seulement les fréquences, mais aussi les intensités Raman de résonance. Pour cela, il faudrait en toute rigueur calculer la distorsion structurale subie par la molécule dans l'état électronique résonnant, c'est-à-dire déterminer la géométrie optimisée pour cet état. Pour simplifier, on utilise le fait que plus la distorsion est grande, plus le décalage Δ des potentiels est important, et plus la pente ρ du potentiel résonnant à la géométrie d'équilibre de l'état de départ (transition verticale) est forte (voir figure 2a). Une bonne approximation consiste donc à considérer que l'intensité Raman de résonance d'un mode peut être estimée directement à partir du gradient de la surface d'énergie potentielle résonnante à la géométrie d'équilibre de l'espèce étudiée. La figure 5 montre par exemple les spectres Raman du radical anion 44BPY⁻ observés et calculés pour deux excitations de sonde en résonance avec les deux transitions électroniques permises de plus basse énergie de cet anion. Non seulement la reproduction satisfaisante des intensités relatives s'ajoute à l'accord des fréquences pour valider la géométrie prédite, mais elle conduit aussi à authentifier la nature des deux transitions électroniques concernées et estimer la distorsion moléculaire dans les états correspondants. Ce résultat vérifie les prévisions

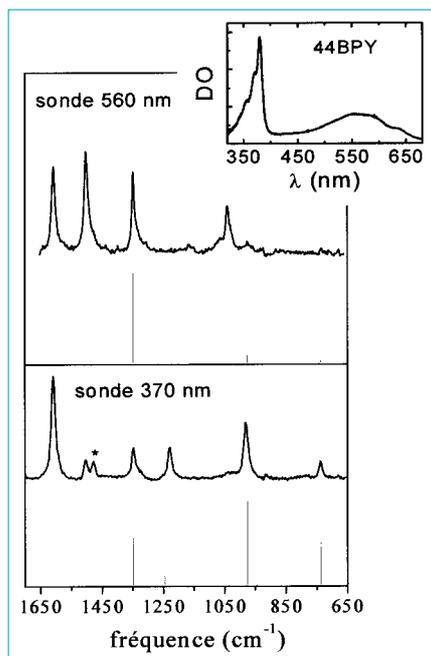


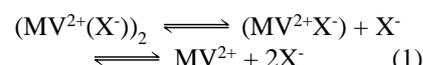
Figure 5 - Spectres RR expérimentaux et théoriques du radical anion de la 4,4'-bipyridine pour deux excitations de sonde à 560 et 370 nm (* bande harmonique, non calculée). Le spectre d'absorption électronique est montré en icône.

de simples considérations d'orbitales moléculaires selon la théorie de Hückel.

Caractérisation en temps réel d'un processus photochimique

Le méthylviologène (dication 1,1'-diméthyle-4,4'-dipyridinium ; MV^{2+})

est un accepteur d'électron très étudié pour ses propriétés d'herbicide et ses applications en photochimie et en photoélectrochimie, notamment dans le domaine de la conversion d'énergie solaire. Sa réduction peut être réalisée par photosensibilisation ou par photoréduction directe de ses sels dihalogénés. Dans ce dernier cas, la réaction a lieu par transfert de charge intracomplexe. L'étude du mécanisme en solution est compliquée par la présence d'un double équilibre de dissociation (schéma réactionnel (1)).



Il est difficile de différencier les complexes excités et le radical cation MV^{+} par leur spectre d'absorption. Les spectres RR picosecondes obtenus pour une solution aqueuse de $MV^{2+}(Cl^-)_2$ après excitation à 266 nm du cation MV^{2+} (figure 6A) révèlent la présence de trois espèces : un état excité précurseur de durée de vie ≤ 2 ps (raie à 1 565 cm^{-1}), une forme réduite MV^{+} très fugitive (raie à 1 518 cm^{-1} par exemple, durée de vie ~ 3 ps) et une forme relaxée de MV^{+} , stable sur le domaine 0-200 ps (1 530 cm^{-1}). Sachant que la forme $MV^{2+}Cl^-$ domine en solution aqueuse, le schéma réactionnel (2) peut être proposé, où $[MV^{+}Cl^-]_a$ et $[MV^{+}Cl^-]_b$ sont des paires de radicaux

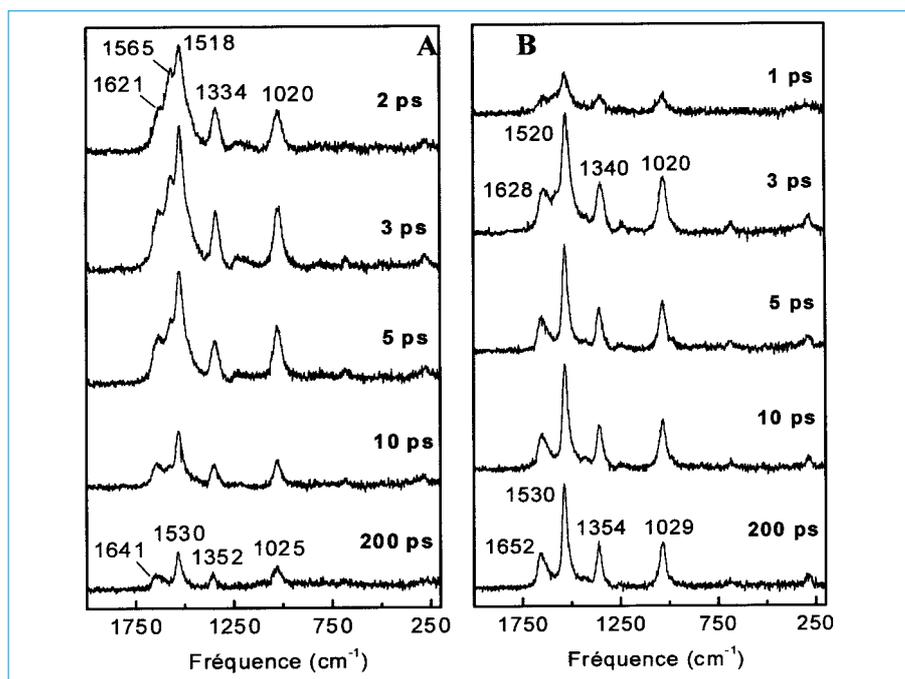
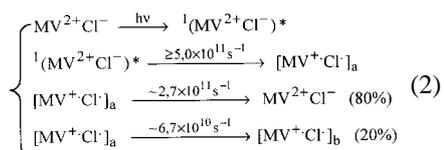


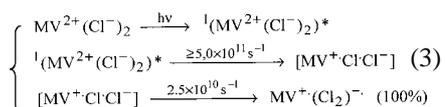
Figure 6 - Évolution entre 0 et 200 ps des spectres RR transitoires du chlorure de méthylviologène (10^{-3} M) dans l'eau pure (A) et dans une solution aqueuse de NaCl (1 M) (B) ; perturbation 266 nm, sonde 632 nm.

se distinguant par des configurations différentes des deux partenaires et/ou de la cage de solvant. L'analyse des fréquences Raman en terme de structure montre que le radical MV^+ est caractérisé par une distorsion quinoïdale du squelette moléculaire et que cette distorsion est renforcée dans la configuration (b).



Cela indique que cette seconde configuration favorise un degré de transfert de charge intrapaire supérieur, que l'on peut corrélérer à sa plus grande stabilité.

En présence d'un excès d'ions chlorure (figure 6B), situation où la forme complexée $MV^{2+}(Cl^-)_2$ devient dominante en solution aqueuse, l'état excité est désactivé plus rapidement et la paire de radicaux est stabilisée dès sa formation. Les spectres Raman enregistrés à 380 nm révèlent d'autre part la production du radical anion $(Cl_2)^{\cdot-}$ qui présente, du fait d'une bande d'absorption située en dessous de 400 nm, un spectre Raman de résonance très caractéristique (schéma réactionnel (3)).



Les valeurs des fréquences Raman indiquent que la distorsion quinoïdale du cation MV^+ , donc l'ampleur du transfert de charge, croît en passant du complexe $[MV^+Cl_2Cl]^-$ à la forme $[MV^+(Cl_2)^{\cdot-}]$ et enfin à l'ion libre solvaté $(MV^+)_{aq}$. La spectrométrie RR résolue dans le temps a donc permis de montrer que la réaction fait intervenir différents complexes impliquant le radical MV^+ , de distinguer spectralement ces entités et en caractériser la cinétique, enfin de corrélérer leur évolution vers des formes de plus en plus stables à un accroissement progressif du degré de transfert de charge. Il est suggéré que cette évolution corresponde à une séparation de plus en plus importante des deux partenaires radicalaires par solvation, limitant le processus de transfert d'électron inverse.

Dynamique de relaxation vibrationnelle en solution

La relaxation de population vibrationnelle est définie comme la transition d'un état vibrationnellement excité vers un état thermodynamiquement relaxé. Elle correspond au retour à l'équilibre de Boltzmann après qu'un excès d'énergie vibrationnelle ait été apporté à la molécule. La compréhension à l'échelle moléculaire de ces phénomènes de dissipation d'énergie par relaxation est fondamentale pour bien comprendre la dynamique réactionnelle aux temps courts. En effet, l'énergie nécessaire au franchissement d'une barrière de potentiel peut être très rapidement dissipée par transfert aux molécules de solvant environnantes (relaxation intermoléculaire ou refroidissement vibrationnel) ou vers des modes du soluté ne contribuant pas à la réaction (relaxation vibrationnelle intramoléculaire). Il peut donc y avoir compétition entre la dissipation de l'énergie et son utilisation pour entraîner le système sur le chemin réactionnel, c'est-à-dire sa localisation sur les modes intervenant dans la coordonnée réactionnelle. Les vitesses relatives de ces deux effets déterminent les cinétique, rendement et mécanisme d'une réaction en solution.

La spectrométrie Raman résolue dans le temps peut être utilisée comme thermomètre local de résolution temporelle picoseconde pour visualiser ces processus de relaxation. D'une part, du fait de l'anharmonicité des potentiels, les différents niveaux vibrationnels v d'un mode ne sont pas équidistants (figure 7) de sorte que, avant relaxation, les raies Raman d'un mode « chaud » sont la superposition de nombreuses contributions d'énergies légèrement différentes et présentent des profils

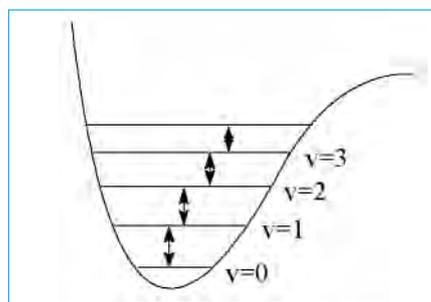


Figure 7 - Effet de l'anharmonicité du potentiel sur l'espacement des niveaux d'un mode vibrationnel.

larges et dissymétriques. La relaxation s'accompagne donc d'un affinement de raie. D'autre part, simultanément, le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes de ce mode augmente jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre. Ces effets permettent donc de déterminer la contribution des différents modes à la dynamique de relaxation vibrationnelle.

Des travaux particulièrement approfondis ont été consacrés au *trans*-stilbène qui est une molécule modèle pour l'étude des processus de photo-isomérisation *trans-cis* en solution. Cette réaction a lieu dans le premier état électronique excité singulet S_1 et présente deux étapes (figure 8) : un processus de relaxation conformationnelle thermiquement activé à faible barrière énergétique de l'état S_1 *trans* initial vers un état « twisté » (~ 70 ps), suivi d'un retour non radiatif à la surface de l'état fondamental pour conduire à un mélange des formes *cis* et *trans* (~ 5 ps). Le franchissement de la barrière de potentiel dans l'état S_1 est l'étape contrôlant la cinétique d'isomérisation. Il est intéressant de déterminer dans quelle mesure un excès d'énergie déposée dans la molécule lors de l'excitation électronique $S_0 \rightarrow S_1$ contribue à la dynamique réactionnelle et quels sont les modes de vibration actifs. L'analyse des spectres Raman Stokes et anti-Stokes en fonction du solvant et de l'énergie de l'excitation $h\nu_p$ révèle que le surplus d'énergie déposée dans l'état S_1 est localisé principalement dans les deux modes d'élongation $\nu_{C=C}$ et $\nu_{C-phenyl}$ du groupement éthylénique central [12]. La relaxation de cette énergie a lieu en plusieurs étapes (figure 9) : un processus subpicoseconde mal identifié est suivi d'une

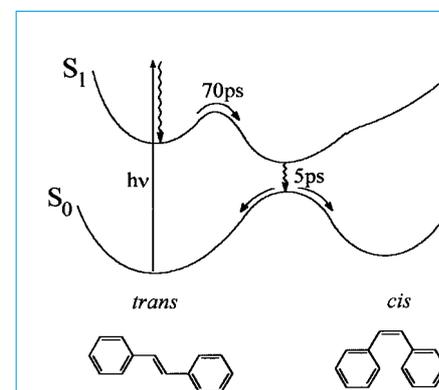


Figure 8 - Représentation schématique de la coordonnée réactionnelle de photoisomérisation du *trans*-stilbène.

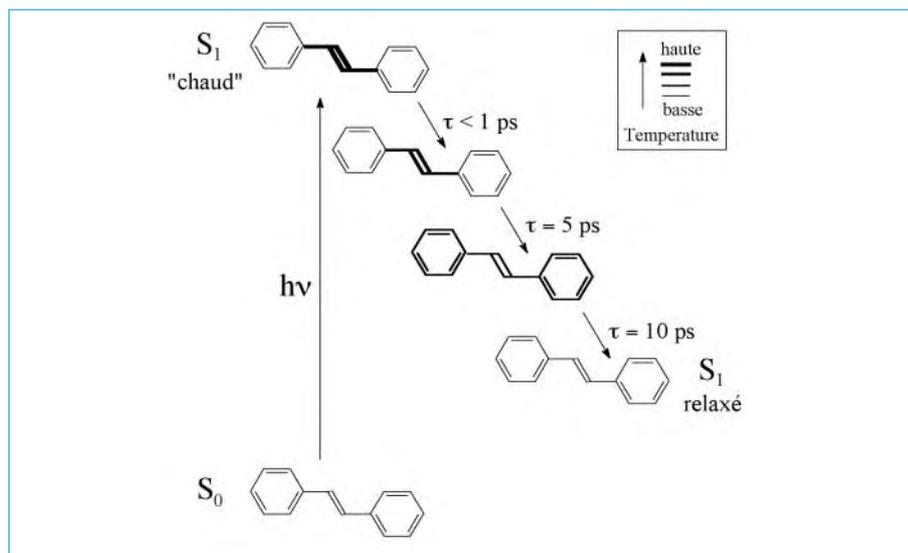


Figure 9 - Représentation schématique de la relaxation vibrationnelle de l'état excité S_1 du trans-stilbène en solution (d'après [12b]).

relaxation intramoléculaire (~ 5 ps) pour conduire à une molécule « chaude » en équilibre thermodynamique interne. Celle-ci dissipe son énergie vers le solvant en ~ 10 ps. Il apparaît de plus que la cinétique et le rendement d'isomérisation sont indépendants de l'énergie d'excitation $h\nu_p$. Ces observations permettent de conclure que, bien qu'elle implique les modes concernés par l'isomérisation, l'étape de relaxation vibrationnelle de l'état S_1 *trans* a lieu bien avant l'évolution de conformation thermiquement activée vers la forme « twistée » et n'intervient pas dans la dynamique de ce processus. L'excès d'énergie initial est dissipé avant le franchissement de la barrière et ne contribue pas à l'énergie d'activation.

Dynamique femtoseconde d'états excités par spectrométrie Raman de résonance

Nous avons vu que, pour des questions de résolution spectrale, la résolution temporelle de la spectrométrie Raman transitoire est limitée à ~ 1 ps. Il est néanmoins possible d'obtenir des informations sur la structure et la dynamique d'un état excité de durée de vie très inférieure à 1 ps, non plus en sondant cet état après l'avoir créé, mais directement à partir du spectre Raman de l'état fondamental obtenu en résonance avec cet état, selon le schéma de

la figure 2a. En effet, nous avons vu plus haut que l'analyse des intensités Raman de résonance peut être utilisée pour caractériser les modifications de géométrie entre l'état sondé et l'état excité résonnant, et ce quelle que soit la durée de vie de ce dernier. Notamment, dans le cas où la surface de potentiel résonnante est désactivée instantanément vers une autre surface et ne correspond pas à une espèce intermédiaire proprement dite (surface dissociante), les intensités Raman de résonance reflètent l'évolution structurale initiale que subit la molécule en s'éloignant sur cette surface excitée. Cette propriété a été mise à profit pour sonder la dynamique initiale de processus réactionnels ultrarapides et caractériser les coordonnées de réaction. Voici deux exemples d'application à des problèmes de réactivité pour lesquels des résultats fondamentaux ont pu être obtenus.

Mécanisme de réactions pericycliques

Le mécanisme de réactions pericycliques d'ouverture photochimique de cycles polyéniques a été étudié précisément pour le cyclobutène (figure 10a) ou le 1,3-cyclohexadiène (figure 10b)

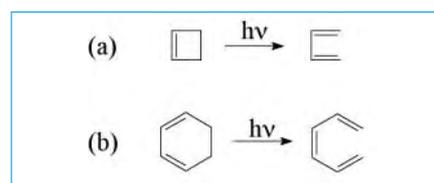


Figure 10 - Ouverture photochimique du cyclobutène (a) et du 1,3-cyclohexadiène (b).

par exemple [13]. La réaction a lieu par photo-dissociation d'une liaison CC σ . L'état excité $*S_{cy}$ de la forme cyclisée conduit en 10 à 30 fs selon les cas à un second état excité $*S_{ou}$ correspondant à la forme ouverte (figure 11). L'analyse des intensités Raman des molécules cycliques en résonance avec la transition $S_{cy} \rightarrow *S_{cy}$ a permis de visualiser les déplacements atomiques sur la surface $*S_{cy}$ dans les premières femtosecondes après excitation. En particulier, l'activité d'un mode de déformation CCH en phase des deux groupements méthylène dans le cas du cyclobutène (figure 12a), et de l'homologue en opposition de phase de ce mode dans le cas du 1,3-cyclohexadiène (figure 12b), indique clairement que, avant l'étape effective de cassure de liaison (passage $*S_{cy} \rightarrow *S_{ou}$), la surface excitée $*S_{cy}$ de la forme cyclisée guide déjà la géométrie de la molécule sur une trajectoire disrotatoire (figure 12c) ou conrotatoire (figure 12d), respectivement, en confirmation des règles de Woodward-Hoffmann. La relaxation de l'état excité $*S_{ou}$ vers l'état fondamental de la forme ouverte a lieu en quelques picosecondes.

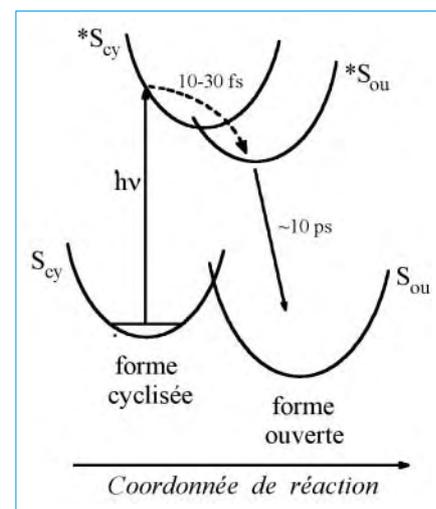


Figure 11 - Représentation schématique de la coordonnée réactionnelle pour l'ouverture photochimique du cyclohexadiène (d'après [13b]).

Énergie de réorganisation interne dans les processus de transfert d'électron

Des efforts considérables sont consacrés à la compréhension des facteurs qui contrôlent la cinétique de transfert d'électron en solution. Selon la théorie classique développée par Marcus pour les transferts adiabatiques ou son exten-

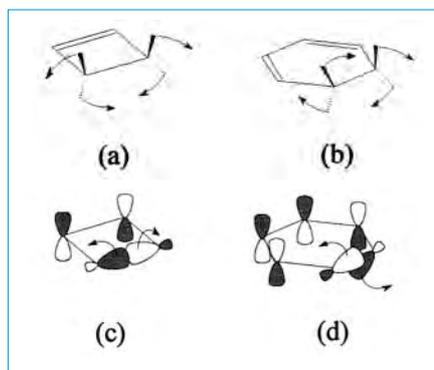


Figure 12 - Mode de déformation CCH impliqué dans la coordonnée réactionnelle d'ouverture photochimique du cyclobutène (a) et du cyclohexadiène (b), et représentation orbitale du mécanisme d'ouverture de cycle disrotatoire (c) et conrotatoire (d).

sion quantique (règle d'or de Fermi) pour les processus non adiabatiques, l'expression de la constante de vitesse k_{ET} fait intervenir le produit de deux contributions, électronique et nucléaire, à la barrière de réaction. L'existence d'une barrière nucléaire résulte du fait que le transfert d'électron s'accompagne d'une réorganisation structurale du donneur, de l'accepteur et de la cage de solvant. Cette réorganisation peut être décrite comme la superposition de distorsions selon les modes de vibration qui contribuent à la coordonnée de réaction. Un obstacle majeur à la prédiction de k_{ET} est la difficulté d'identifier ces modes, donc d'évaluer l'énergie de réorganisation. Une approximation souvent adoptée consiste à choisir un mode fictif de fréquence moyenne. Des informations précises sur la nature des vibrations qui sont couplées au transfert d'électron et leurs contributions respectives à l'énergie de réorganisation peuvent cependant être obtenues par Raman de résonance dans le cas de complexes de transfert de charge (TC) entre accepteur A et donneur D [14]. En effet, le transfert d'électron peut alors être induit directement par excitation optique dans la transition électronique de TC (figure 13) de sorte que le spectre Raman sondé en accord avec cette transition ($h\nu_s = h\nu_{TC}$) présente une activité de résonance caractéris-

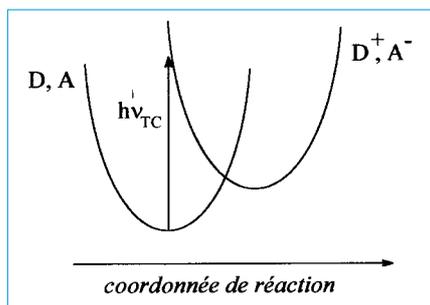
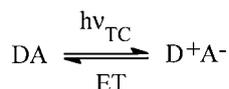


Figure 13 - Surfaces de potentiel des formes neutre (état fondamental) et ionique (état excité de transfert de charge) d'un complexe de type donneur-accepteur.

tique précisément des modes couplés au transfert d'électron. Les intensités observées peuvent donc être directement corrélées au changement de géométrie qui accompagne le transfert et permettre d'évaluer quantitativement les différentes contributions vibrationnelles à la hauteur de la barrière cinétique. Cette procédure a été appliquée à l'étude du processus ultrarapide de transfert d'électron inverse (déclin non radiatif) qui suit l'excitation de l'état TC (schéma réactionnel (4)) dans divers systèmes présentant des propriétés de transfert de charge intermoléculaires (complexes accepteur/donneur non covalents [14a]) ou intramoléculaires (complexes bimétalliques à valence mixte par exemple [14b]).



Conclusion

Les quelques exemples présentés dans cet article ont été choisis parmi les multiples études relatives à la réactivité photochimique de molécules organiques. Cependant, la photobiologie et la photochimie des systèmes inorganiques ont également fait l'objet de très nombreux travaux par spectrométrie RR transitoire. L'aptitude inégalée de cette technique à caractériser les structures électroniques et moléculaires des états excités et intermédiaires photochi-

miques la rend très complémentaire des spectroscopies rapides plus conventionnelles telles que l'absorption transitoire ou la fluorescence résolue dans le temps. Sa sensibilité aux modifications structurales les plus fines explique l'essor remarquable qu'elle connaît depuis une vingtaine d'années et l'extension de ses applications aux différents domaines de la réactivité chimique et biochimique.

Références

- [1] Hamaguchi H., Gustafson T.L., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1994**, *45*, p. 593.
- [2] Thompson A.P., Mathies R.A., *Laser techniques in chemistry*, Eds. A.B. Myers, T.R. Rizzo, Wiley, New York, **1995**, p. 185.
- [3] Bridoux M., Delhaye M., *Nouv. Rev. d'Optique Appliquée*, **1970**, *1*, p. 23.
- [4] Bridoux M., Delhaye M., *Advances in infrared and Raman spectroscopy*, Eds. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Heyden, London, **1976**, *Vol. 2*, p. 140.
- [5] Pagsberg P., Wilbrandt R., Hansen K.B., Weisberg K.V., *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, *39*, p. 538.
- [6] Atkinson G.H., *Advances in infrared and Raman spectroscopy*, Eds. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Heyden, London, **1982**, *vol. 9*, p. 1.
- [7] Schoonover J.R., Strouse G.F., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, p. 1335.
- [8] Ledney M., Dutta P.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 7687.
- [9] Brémard C., Buntinx G., Dewaele V., Didierjean C., Gener I., Poizat O., *J. Mol. Struct.*, **1999**, *480/481*, p. 69.
- [10] Sourisseau C., *J. Chim. Phys.*, **1993**, *90*, p. 1557.
- [11] a) Didierjean C., Buntinx G., Poizat O., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 7938 ; b) Dewaele V., Buntinx G., Poizat O., Flament P.-P., Kassab E., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, p. 6353 ; c) Castella-Ventura M., Kassab E., *J. Raman Spectrosc.*, **1998**, *29*, p. 511.
- [12] a) Schultz S.L., Qian J., Jean J.M., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 1000 ; b) Nakabayashi T., Okamoto H., Tasumi M., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 9686.
- [13] Lawless M.K., Wickham S.D., Mathies R.A., *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, p. 493.
- [14] a) Myers A.B., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, p. 6891 ; b) Walker G.C., Barbara P.F., Doorn S.K., Dong Y., Hupp J.T., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 5712.

Actes photochimiques primaires dans les matériaux organiques en solution

Pascal Plaza* chargé de recherche CNRS, **Pascale Changenet-Barret**** chargée de recherche CNRS, **Damien Laage***** doctorant, **Monique Martin****** directeur de recherche CNRS

Summary : *Primary photochemical processes in organic materials in solution*

In this paper, we report on intramolecular electron transfer, distortional relaxation or isomerization reactions in a few classes of commercial or recently engineered organic compounds in solution. We also show the role of the solvent polarity as well as solvent dynamics in the deactivation pathway and in the reaction kinetics. The reactions are probed in real time by pico-femtosecond transient absorption spectroscopy.

Mots clés : *Transfert d'électron, torsion interne, isomérisation, solvation, composés donneur-accepteur d'électron.*

Key-words : *Electron transfer, internal torsion, isomerization, solvation, electron donor-acceptor compounds.*

Les molécules organiques, naturelles ou synthétiques, ont changé radicalement notre quotidien au cours des cinquante dernières années. Elles constituent une réserve inépuisable de composants pour la construction d'ensembles supramoléculaires de plus en plus fonctionnalisés et sont, avec les systèmes biologiques, au cœur des progrès et bouleversements les plus attendus dans les décennies à venir. Les phénomènes moléculaires induits par la lumière dans les molécules organiques possèdent en eux-mêmes un immense potentiel d'application dans des domaines aussi divers que la chimie proprement dite, l'optique ou la biologie et la médecine. On peut se référer au numéro spécial de *L'Actualité Chimique* de décembre 1994, déjà consacré à la photochimie [1], pour mesurer l'impact et le caractère interdisciplinaire de cette branche de la chimie. En tirant profit des propriétés des états excités de composés organiques, il est maintenant possible de façonner des systèmes capables de remplir une fonction photoinduite donnée, nécessaire à la résolution de certains problèmes. Le développement de technologies médicales comme la photothérapie [2] en constitue certainement un des exemples les plus marquants aujourd'hui. D'autres applications sont, entre autres, les sondes fluorescentes capables de reconnaissance de paramètres physico-chimiques à l'échelle moléculaire (nature chimique, présence d'ions, contraintes locales, complexation, dynamique de structure) [3], les matériaux pour l'optique non linéaire [4], les composants utilisables en technologie laser [5] (stabilisateur, modulateur, limiteur) et dans des circuits opto-optiques (bascule optique, fonctions

logiques). La conception de systèmes artificiels fonctionnalisés, comme par exemple ceux mimant la photosynthèse ou d'autres phénomènes biologiques naturels, occupe une part importante des recherches actuelles [6].

Le développement de ces champs d'application repose entièrement sur une connaissance détaillée du comportement des états électroniques excités en fonction de la structure électronique des composés, leur géométrie et la nature de leur environnement (solution, surface, système organisé, protéine). La spectroscopie femtoseconde est l'outil de choix pour l'analyse des actes photochimiques primaires car les voies de conversion de l'énergie lumineuse choisies spontanément par le milieu moléculaire doivent être ultrarapides afin d'être chimiquement efficaces. Selon l'architecture et le site, les mécanismes impliqués seront le transfert d'énergie, le transfert d'électron et de proton, la dissociation et la formation de liaison, les mouvements intramoléculaires, la distorsion et la restructuration géométrique.

On décrira ici des réactions de transfert d'électron (ou transfert de charge) intramoléculaire et de restructuration par distorsion ou isomérisation dans quelques classes de molécules organiques commerciales ou issues de recherches relativement récentes en synthèse organique [7-8]. Lorsque ces réactions ont lieu en solution, le caractère polaire ou non polaire du solvant ainsi que ses propriétés dynamiques jouent un rôle fondamental sur le chemin réactionnel et sa cinétique.

Transfert de charge intramoléculaire et dynamique de solvation

Les molécules substituées avec un groupement donneur et un groupement accepteur d'électron ont, dans leur état électronique fondamental, un caractère polaire du fait d'une densité électronique accrue sur l'accepteur et déficitaire sur le

UMR ENS-CNRS 8640, PASTEUR, Département de chimie, École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.32.33.27. Fax : 01.44.32.33.25.

E-mails :

* Pascal.Plaza@ens.fr

** Pascale.Changenet@ens.fr

*** Damien.Laage@ens.fr

**** Monique.Martin@ens.fr

donneur. Soumises à une excitation lumineuse, ces molécules peuvent acquérir instantanément un grand moment dipolaire permanent ou passer, après excitation, dans un autre état électronique plus polaire que l'état fondamental, un état dit à « transfert de charge ». En solution dans un solvant polaire, la coordonnée de réaction peut être une coordonnée interne à la molécule, une coordonnée de solvation ou bien les deux.

En spectroscopie stationnaire, lorsqu'on observe un grand décalage entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission d'une molécule polaire dans un solvant polaire et si ce décalage augmente avec la polarité du solvant, on peut en général conclure que la fluorescence provient d'un état excité beaucoup plus polaire que l'état fondamental, autour duquel le solvant doit se réorganiser. Ce phénomène est illustré dans la *figure 1* où les spectres d'absorption et de fluorescence du 9,9'-bianthryl et du 10-cyano-bianthryl sont donnés dans des solvants de polarité croissante comme le méthylcyclohexane, l'éther diéthylique, l'éthanol et l'acétonitrile. Les structures des molécules sont données dans la *figure 2* ; à l'état électronique fondamental, les noyaux anthracéniques sont orthogonaux, le 9,9'-bianthryl est apolaire, mais le 10-cyanobianthryl possède un moment dipolaire permanent dû à la présence du substituant cyano qui introduit une dissymétrie dans la molécule. Lorsque le spectre de fluorescence comporte deux bandes, on peut ima-

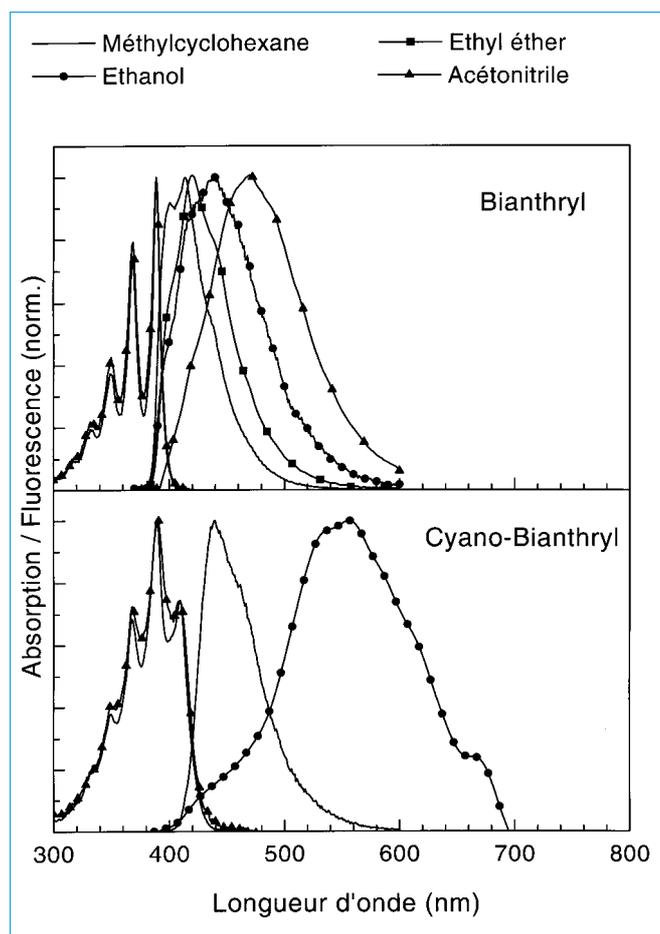


Figure 1 - Spectres d'absorption (structurés à gauche) et de fluorescence (bandes larges à droite) du 9,9'-bianthryl et du 10-cyano-bianthryl en solution dans le méthylcyclohexane (apolaire) et quelques solvants de polarité croissante.

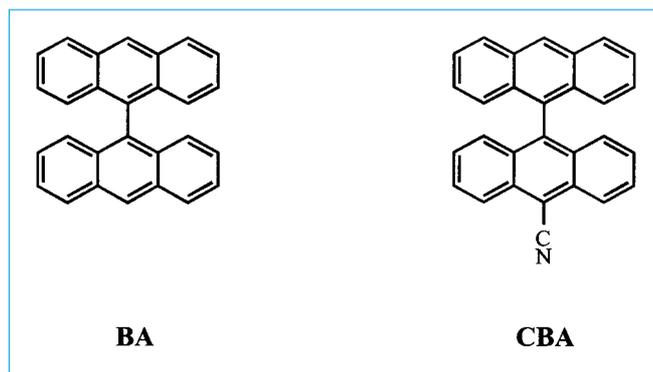


Figure 2 - Structures moléculaires du 9,9'-bianthryl (BA) et du 10-cyano-bianthryl (CBA).

giner sans ambiguïté un mécanisme photoinduit mettant en jeu deux états excités. Mais, lorsqu'il ne montre qu'une seule bande comme dans la *figure 1*, il n'est pas possible de dire de manière simple si le grand déplacement vers le rouge de cette unique bande de fluorescence traduit la réorganisation du solvant autour d'un état excité polaire soudainement créé, ou bien une transition très rapide et irréversible de l'état excité initial vers un état polaire fluorescent de plus basse énergie, lui-même induisant la réorganisation de la couche de solvation. La spectroscopie laser femtoseconde permet de répondre à cette question, soit en mesurant l'évolution de la bande de fluorescence en temps réel, soit en détectant par absorption induite les espèces transitoires mises en jeu. Contrairement aux bandes d'émission, les positions spectrales des bandes d'absorption des états de transfert de charge sont le plus souvent insensibles à la réorganisation du solvant. L'absorption transitoire permet donc de distinguer plus facilement les deux mécanismes dans le cas particulier où la cinétique de formation de l'état de transfert de charge est complètement contrôlée par la dynamique de solvation, comme indiqué dans la *figure 3a*.

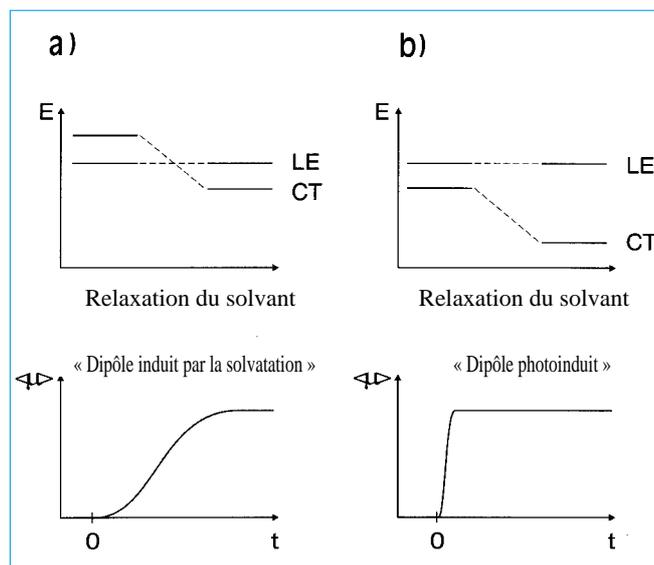


Figure 3 - Représentation schématique de l'évolution temporelle du moment dipolaire moyenné sur les populations de l'état excité ; a) abaissement de l'état de transfert de charge (CT) induit par la solvation en dessous de l'état dit « localement excité » (LE) peu polaire et apparition retardée d'un grand moment dipolaire ; b) l'état de transfert de charge est le plus bas et le moment dipolaire élevé est obtenu directement après excitation.

La *figure 4* montre l'évolution des spectres d'absorption transitoire (donnés en densité optique différentielle ΔD) de solutions de 9,9'-bianthryl et de 10-cyano-bianthryl dans l'éthanol, mesurés 1,5 ps et 50 ps après excitation avec des impulsions laser de 500 fs à 370 nm. Ces spectres et leur analyse cinétique démontrent que les mécanismes photoinduits dans ces molécules sont différents et peuvent être décrits respectivement par les deux cas de la *figure 3*.

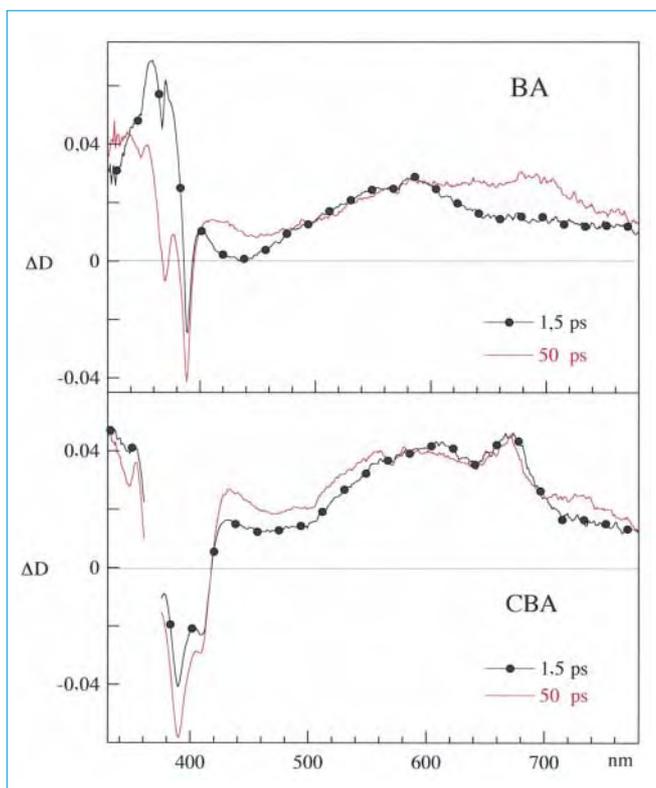


Figure 4 - Évolution de la densité optique différentielle ΔD de solutions de 9,9'-bianthryl (BA) et de 10-cyano-bianthryl (CBA) dans l'éthanol, mesurée 1,5 ps et 50 ps après excitation avec des impulsions laser de 500 fs à 370 nm.

Dans le cas du 9,9'-bianthryl, le spectre d'absorption transitoire mesuré 1,5 ps après excitation montre en effet, autour de 370 nm, une bande d'absorption transitoire de forte intensité caractéristique de l'anthracène et très peu d'absorption, vers 690 nm, caractéristique de l'état de transfert de charge. Au contraire, 50 ps après excitation, le processus de transfert d'électron intramoléculaire est bien caractérisé par la présence de la bande à 690 nm alors que la bande anthracénique à 370 nm a disparu. Les temps d'apparition ($14 \pm 2,5$ ps) et de disparition (17 ± 3 ps) respectifs de ces deux bandes, dont la dynamique a été traitée comme un processus exponentiel, sont identiques, indiquant bien une relation précurseur-successeur. D'autre part, ces temps sont très voisins du temps de solvation moyen de l'éthanol (16 ps [9]), indiquant que la coordonnée de réaction sur cette gamme de temps est la coordonnée de solvation. Le processus sondé correspond donc bien au cas a) de la *figure 3*, avec changement de la nature électronique de l'état excité.

Dans le cas du 10-cyanobianthryl, 1,5 ps après excitation, la bande transitoire caractéristique de l'anthracène autour de 370 nm n'est pas observée mais le spectre montre un pic à 670 nm qui est la signature du radical anion du cyano-

anthracène et dont l'intensité est toujours la même 50 ps après excitation. Cette mesure indique que l'état de transfert de charge est directement atteint par l'excitation optique et qu'en conséquence, le processus photoinduit correspond au cas b) de la *figure 3*, c'est-à-dire à la solvation sans modification de la nature électronique de l'état excité. La substitution de l'un des noyaux anthryls par un groupement cyano a induit une inversion des deux premiers états excités pour la configuration nucléaire de l'état fondamental. Le processus de réorganisation du solvant attendu autour de cet état de transfert de charge est probablement contenu dans les petites modifications spectrales observées entre 1,5 ps et 50 ps, en particulier dans la région spectrale (450-600 nm) où l'émission stimulée par la sonde lors de la traversée du milieu excité contribue à la densité optique différentielle mesurée.

Dans ces résultats, la coordonnée de solvation est présentée comme la coordonnée de réaction dominante. Toutefois, pour le 9,9'-bianthryl, un changement de géométrie d'équilibre avec diminution de l'angle entre les plans anthracéniques est attendu dans l'état excité initial. Sur la base de nos observations en milieu peu polaire (non présentées ici), nous avons proposé que la réaction de transfert de charge en milieu polaire décrite ci-dessus ait lieu pour une large distribution de géométries de l'état excité initial [10-11].

Distorsion géométrique non activée : une voie de relaxation efficace en l'absence de contrainte externe

Les molécules flexibles, comme les colorants cationiques dérivés du diphenyl- ou triphenyl-méthane (*figure 5*), sont capables de convertir réversiblement l'énergie lumineuse avec une très grande efficacité. En solution fluide, l'énergie électronique déposée dans ces molécules par une excitation optique est dissipée en quelques picosecondes, voire en quelques centaines de femtosecondes pour les plus efficaces. Sur la base d'effets de viscosité bien documentés, il est communément admis que l'énergie est dissipée via la diffusion rotationnelle des noyaux phényles. De telles molécules présentent un intérêt pratique comme sonde moléculaire, puisque la mesure de leur rendement ou déclin de fluorescence renseigne sur les contraintes locales susceptibles de gêner voire de bloquer leur distorsion non radiative. L'auramine (*figure 5 a*) a fait l'objet d'une grande variété d'études pour sonder, par exemple, la structure et la fonction des protéines, le vieillissement des polymères ou encore les phénomènes d'adsorption sur des microcristaux de cellulose.

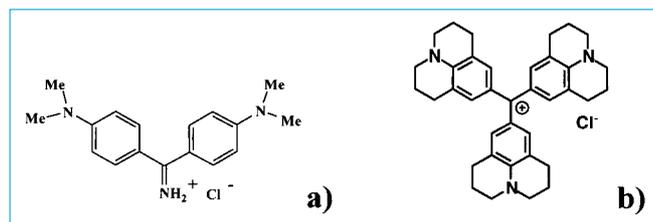


Figure 5 - Structures moléculaires de l'auramine a) et du cristal violet julolidine b), colorants cationiques dérivés respectivement du diphenylméthane et du triphenylméthane.

La spectroscopie transitoire à l'échelle des picosecondes nous a permis de montrer qu'en milieu fluide le processus de dégradation de la lumière dans ces molécules met en jeu un processus de relaxation via un état transitoire instable non fluorescent. Par ailleurs, la mesure des spectres de fluorescence instantanés de l'auramine montre un déplacement ultrarapide de ces spectres vers le rouge, accompagné de la chute de leur intensité et d'un allongement de leur temps de déclin [12]. Nous avons interprété ces observations par l'allongement de la durée de vie radiative du chromophore lors de la torsion intramoléculaire qui entraîne une réduction de la chaîne de conjugaison du système π . L'absorption de l'état fondamental, déplacée vers les basses énergies par rapport à celle des sous-unités diméthylaniline ou amine, indique bien qu'il y a une délocalisation électronique sur l'ensemble du système π et que la géométrie d'équilibre est presque plane. L'absorption de l'état transitoire distordu (figure 6) s'avère au contraire extrêmement voisine de celle du radical cation de la diméthylaniline, indiquant une localisation de la charge positive sur l'une des sous unités diméthylaniline et donc une géométrie où cette sous-unité est fortement découplée du reste de la molécule [13].

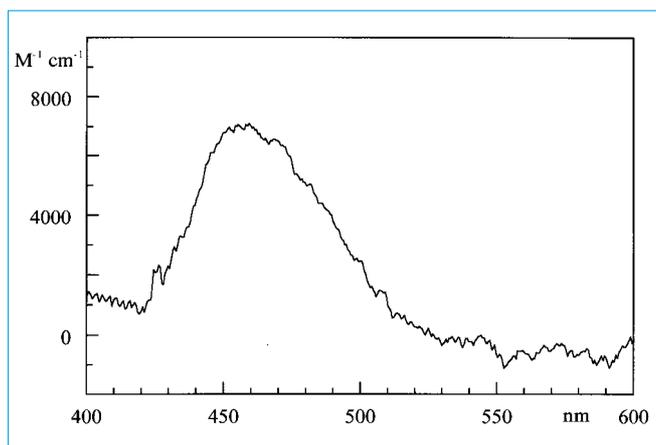


Figure 6 - Coefficient d'extinction molaire de l'espèce transitoire observée, estimé à partir de l'absorption différentielle mesurée 6,5 ps après excitation d'une solution d'auramine dans l'éthanol, avec une impulsion laser de 700 fs à 425 nm. Pour comparaison, le radical cation de la diméthylaniline présente un maximum vers 470 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 4700 M⁻¹cm⁻¹.

Par ailleurs, nous avons observé que le processus qui conduit à la repopulation de l'état fondamental est moins sensible à l'augmentation de viscosité que le processus de torsion intramoléculaire de l'état excité, ce qui confirme l'existence d'une étape intermédiaire dans la relaxation. L'effet de viscosité sur cette dernière montre qu'elle met également en jeu un mouvement de grande amplitude et le fait d'observer des cinétiques exponentielles identiques pour la relaxation de l'état transitoire tordu et la repopulation de l'état fondamental nous a amenés à postuler un chemin réactionnel pour l'étape intermédiaire. Celui-ci mettrait en jeu la rotation d'une deuxième sous-unité diméthylaniline à l'état excité et conduirait, après franchissement d'une petite barrière d'activation, à une intersection conique (un entonnoir) entre les surfaces de potentiel de l'état excité et de l'état fondamental définies par les coordonnées de torsion de deux

noyaux phényles. La cinétique de cette deuxième étape activée serait l'étape accessible par l'expérience lors de la mesure de la repopulation de l'état fondamental [14].

Transfert de charge, isomérisation ou passage intersystème : des voies de relaxation imposées par le solvant et la structure moléculaire

Une famille de polyènes substitués, présentant une hyperpolarisabilité quadratique exceptionnellement élevée, a été conçue par l'équipe de M. Blanchard-Desce (ENS-Paris) [8]. Ces molécules (figure 7) sont dites « push-pull » parce qu'elles possèdent un substituant donneur d'électron (dibutylaniline) et un substituant accepteur d'électron (thio-barbiturique). La spectroscopie ultrarapide nous a permis de montrer que le chemin réactionnel photoinduit dans ces molécules dépend à la fois de la nature du solvant et de la longueur de la chaîne conjuguée qui sépare le donneur et l'accepteur. On se limitera ici à illustrer ce comportement, en montrant l'effet du solvant sur les voies de relaxation du composé avec une chaîne à 2 doubles liaisons ($n = 2$) dans sa conformation tout *trans*.

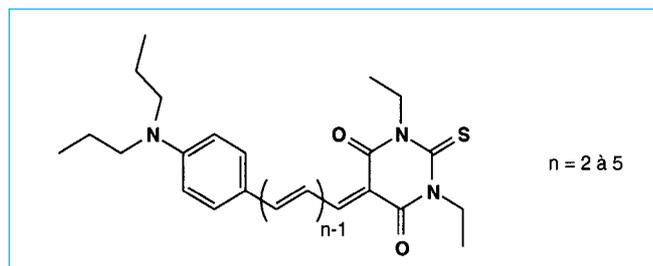


Figure 7 - Structure moléculaire des polyènes « push-pulls » étudiés, avec un substituant donneur d'électron (dibutylaniline, à gauche) et un substituant accepteur d'électron (thio-barbiturique, à droite), séparés par une chaîne conjuguée de longueur variable. Ces molécules ont été conçues pour leurs applications en optique non linéaire [8].

Dans le cyclohexane, un solvant non polaire, les spectres transitoires résolus en temps entre 2 ps et 1 ns (figure 8) révèlent un point isobestique ($\Delta D = \text{constante}$) à 516 nm, région où l'état fondamental absorbe. Cette observation met en évidence qu'au terme d'une durée de vie de 65 ps, l'état excité initial relaxe non pas vers l'état fondamental mais vers une nouvelle espèce. Une nanoseconde après excitation, on peut voir sur la figure une absorption résiduelle (ΔD positif) attribuable à cette nouvelle espèce, entre 560 et 600 nm, dans le bord rouge du spectre de l'état fondamental. Nous avons par ailleurs pu mesurer l'absorption à des temps très longs (voir 100 ns et 1 ms sur la figure 9) et montrer que cette espèce a une durée de vie de quelques centaines de millisecondes. On peut raisonnablement penser qu'il s'agit d'une forme *cis* instable obtenue par photoisomérisation d'une double liaison de la chaîne conjuguée initialement tout *trans* [15], puisque la photochimie stationnaire ne montre pas de forme stable autre que l'état fondamental. Lorsqu'on répète cette expérience dans le dioxane, dont la constante diélectrique est à peine plus grande que celle du cyclohexane mais qui est polaire à l'échelle moléculaire, le

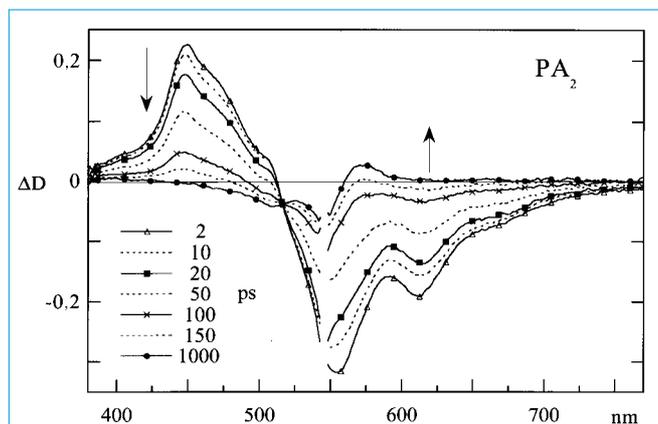


Figure 8 - Spectres d'absorption transitoire résolus en temps, mesurés pour le polyène « push pull » de la figure 7 avec une chaîne conjuguée comprenant 2 doubles liaisons ($n = 2$), en solution dans le cyclohexane. L'expérience est réalisée avec des impulsions excitatrices de 500 fs à 546 nm. Les flèches indiquent le sens de la variation du signal en fonction du temps.

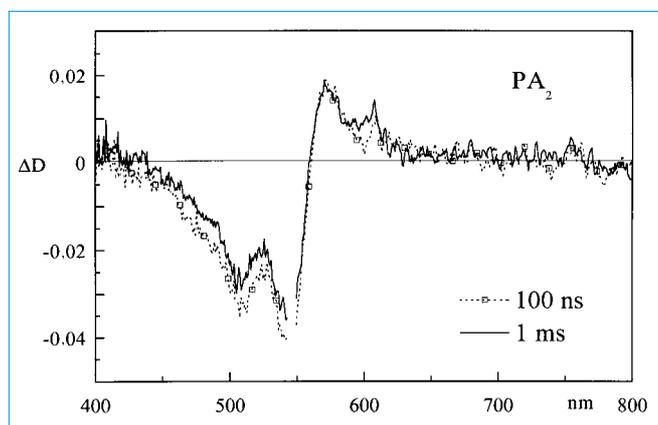


Figure 9 - Spectres d'absorption transitoire mesurés 100 ns et 1 ms après excitation de la solution étudiée dans la figure 8, en ajustant le retard entre les déclenchements de deux sources lasers femtosecondes synchronisées.

chemin de relaxation s'avère différent. On observe une apparition retardée de l'absorption différentielle avec un point isobestique, à 606 nm, dans la région spectrale où l'émission stimulée domine, indiquant la formation d'un état transitoire fluorescent en moins de 3 ps (figure 10). L'étude détaillée de cette réaction en milieu polaire et pour des longueurs de chaîne croissantes nous a permis de proposer un mécanisme photoinduit de rigidification de la structure moléculaire et d'augmentation du degré de conjugaison le long de la chaîne conduisant à une structure de type cyanine [16]. Son accélération dans des solvants de plus en plus polaires nous a conduit à suggérer que la réaction s'accompagne d'un transfert de charge du donneur vers l'accepteur. Dans le dioxane, l'état excité intermédiaire rigide à transfert de charge se désactive en 500 ps (figure 10), et le déclin des spectres d'absorption différentielle à l'échelle des subnanosecondes montre un autre point isobestique vers 520 nm, comme dans le cyclohexane. L'étude à l'échelle des temps très longs montre la formation d'une espèce fondamentale instable attribuée là aussi raisonnablement à un photoisomère. Pour les chaînes plus longues, le chemin réactionnel conduit directement, ou via l'état de transfert de charge, selon la nature du solvant, à une espèce facilement attribuable à l'état triplet par sa forte sensibilité à la présence d'oxygène dans la solution [15].

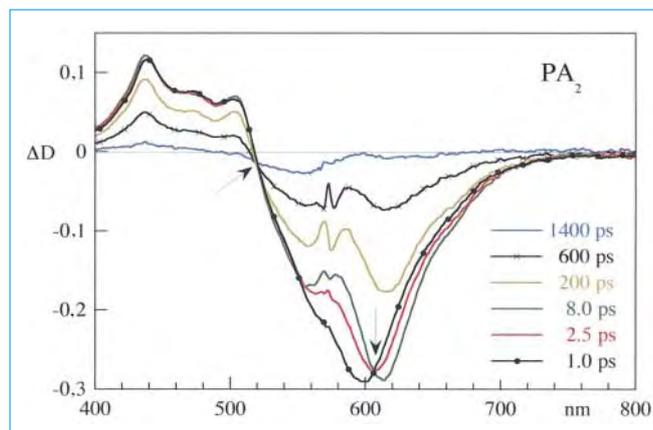


Figure 10 - Spectres d'absorption transitoire résolus en temps, mesurés pour le polyène « push pull » de la figure 7 avec une chaîne conjuguée comprenant 2 doubles liaisons ($n = 2$), en solution dans le dioxane. L'expérience est réalisée avec des impulsions excitatrices de 500 fs à 573 nm. Les flèches indiquent les points isobestiques observés aux temps courts (606 nm) d'une part et aux temps longs (520 nm) d'autre part.

Conclusion

Les recherches fondamentales décrites ici montrent la variété de réponses moléculaires que l'on peut induire par une impulsion optique ultracourte dans les matériaux organiques en solution. Le chemin réactionnel emprunté spontanément dès l'absorption d'un photon est imposé par la nature chimique et la géométrie des molécules, leur interaction avec le solvant, leur capacité à se restructurer, à subir ou à résister à une redistribution électronique importante. L'examen détaillé des phénomènes aux temps très courts permet de dégager la coordonnée moléculaire déterminante pour la dissipation spontanée de l'énergie lumineuse absorbée, et de connaître l'efficacité de cet acte photochimique primaire. Ces recherches constituent un passage obligé vers la conception d'ensembles moléculaires photofonctionnels.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement, les professeurs Wolfgang Rettig (université Humboldt, Berlin), Max Glasbeek (université d'Amsterdam) et Casey Hynes (ENS Paris), les Dr Yves Meyer (Orsay) et Mireille Blanchard-Desce (ENS Paris-université de Rennes), ainsi que les visiteurs et étudiants qui ont participé à ces travaux, en particulier Martin Jurczok, doctorant à l'université Humboldt, et Walther Akeman, post-doctorant, chercheur associé au CNRS. Ils remercient le GDR 1017 et le Laboratoire de photophysique moléculaire du CNRS (UPR 3361, université d'Orsay) pour leur aide financière.

Références

- [1] Photochimie-94, *L'Actualité Chimique*, supplément au numéro 7, Groupe de Photochimie du Club EDF, Société Française de Chimie, **1994**.
- [2] Dougherty T.J., *Photochem. Photobiol.*, **1993**, 58, p. 895-900.
- [3] Prasanna de Silva A., Nimal Gunaratne H.Q., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 1515-1566.

- [4] Chemla D.S., Zyss J., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Inc., New York, **1987**.
- [5] Pittman M., Plaza P., Martin M.M., Meyer Y.H., *Optics Comm.*, **1998**, *158*, p. 201-212.
- [6] Wang P.F., Jullien L., Valeur B., Filhol J.-S., Lehn J.-M., *New J. Chem.*, **1996**, *20*, p. 895-907.
- [7] Müller S., Heinze J., *Chem. Phys.*, **1991**, *157*, p. 231.
- [8] Blanchard-Desce M., Alain V., Bedworth P., Marder S., Fort A., Runser C., Barzoukas M., Lebus S., Wortmann R., *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, p. 1091-1104.
- [9] Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 17311-17337.
- [10] Jurczok M., Plaza P., Martin M.M., Meyer Y.H., Rettig W., *Chem. Phys.*, **2000**, *253*, p. 339-349.
- [11] Jurczok M., Plaza P., Rettig W., Martin M.M., *Chem. Phys.*, **2000**, *256*, p. 137-148.
- [12] Changuenet P., Zhang H., van der Meer M.J., Glasbeek M., Plaza P., Martin M.M., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 6716-6721.
- [13] Changuenet P., Zhang H., van der Meer M.J., Glasbeek M., Plaza P., Martin M.M., *J. Fluor.*, **2000**, *10*, p. 155-160.
- [14] Jurczok M., Plaza P., Martin M.M., Rettig W., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, p. 3372-3377.
- [15] Laage D., Plaza P., Blanchard-Desce M., Martin M.M., en préparation.
- [16] Plaza P., Laage D., Martin M.M., Alain V., Blanchard-Desce M., Thompson W.H., Hynes J.T., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, p. 2396-2401.

La Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.
<http://www.sfc.fr/Services.htm>

Liaison hydrogène et transferts de proton intramoléculaires à l'échelle de temps femtoseconde

Application à la photoprotection contre les UVA et les UVB solaires

Jean-Claude Mialocq* chercheur, Stanislas Pommeret* chercheur, Thierry Fournier* chercheur, André Deflandre** ingénieur de recherche, Roger Rozot** ingénieur de recherche

Summary : *Hydrogen bonding and intramolecular proton transfers in the femtosecond time scale. Application for the photoprotection against UVA and UVB solar radiations*

Some organic compounds absorbing in the UVA and UVB and giving an intramolecular proton transfer find applications as photostabilisers or sunscreens. Among them, *o*-hydroxyphenylbenzotriazoles possess an intramolecular hydrogen bond which upon photoexcitation of those molecules, plays a major role in the process of degradation of the electronic energy into heat. Femtosecond laser spectroscopy is the powerful technique to investigate the relaxation dynamics of those compounds, to fully resolve the ultrafast kinetics of the intramolecular proton transfers and to characterise the absorption and gain spectra of the reaction intermediates. The degradation of the energy implies in the excited state an ultrafast intramolecular proton transfer from the phenolic hydroxyl group to the nearby nitrogen atom leading to the keto tautomer which is slightly fluorescent in the red. In the ground state, this tautomer undergoes a back proton transfer giving the initial phenolic molecule.

Mots clés : *Transfert de proton, femtochimie, photoprotecteur, photostabilisation, filtre solaire, hydroxyphénylbenzotriazole.*

Key-words : *Proton transfer, femtochemistry, photoprotector, photostabilisation, solar filter, hydroxyphenylbenzotriazole.*

Les composés organiques utilisés en photoprotection appartiennent à différentes familles chimiques. Qu'ils soient appliqués à la photoprotection des matériaux polymères [1] ou, avec des impératifs très contraignants au plan toxicologique, à la protection antisololaire cutanée dans le domaine UVA-UVB [2] (schéma 1), ces composés doivent être stables et photochimiquement inertes.

Cela exige qu'ils soient capables de dissiper sans innocuité l'énergie d'excitation au substrat et avec une vitesse plus rapide que celle de toute autre réaction chimique en compétition. Ils

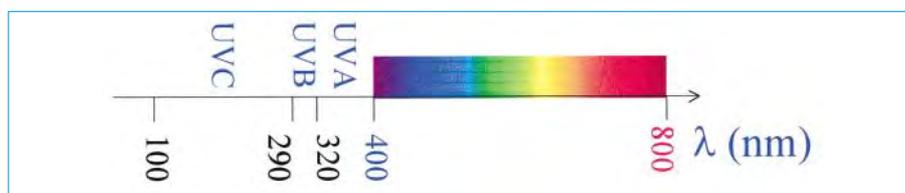


Schéma 1.

doivent transformer l'énergie électronique en énergie thermique (vibrationnelle) par l'intermédiaire de voies efficaces de désactivation non radiative. Dans certains de ces composés, par exemple l'acide salicylique, les *o*-hydroxybenzophénones, les *o*-hydroxyphénylbenzothiazoles, les *o*-hydroxyphényl-*s*-triazines et les 2(2-hydroxyphényl)-benzotriazoles (schéma 2), qui ont été très étudiés au cours des trente dernières années, la photoprotection est due à la présence d'un groupe *o*-hydroxyle essentiel à la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire stable

dans un environnement adapté. Il est bien établi que des groupes volumineux en position *ortho* par rapport au groupe hydroxyle atténuent l'influence des solvants briseurs de liaison hydrogène [1].

Le mécanisme de relaxation efficace de ces composés proposé par Otterstedt [3] implique dans l'état excité, une « tautomérie céto-énolique » résultant d'un transfert de proton intramoléculaire. Ce processus appartient au vaste champ des transferts de proton modélisés par la théorie de Förster. Weller l'a appliquée très tôt au transfert de proton intramoléculaire dans l'acide salicy-

* CEA Saclay, DRECAM/SCM/URA 331CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Tél. : 01.69.08.55.21. Fax : 01.69.08.34.66.
E-mail : mialocq@drecam.cea.fr

** L'Oréal, 1, avenue Eugène-Schweiller, BP 22, 93601 Aulnay-sous-Bois Cedex.
Fax : 01.48.68.97.73.
E-mail : ADEFLANDRE@recherche.loreal.com

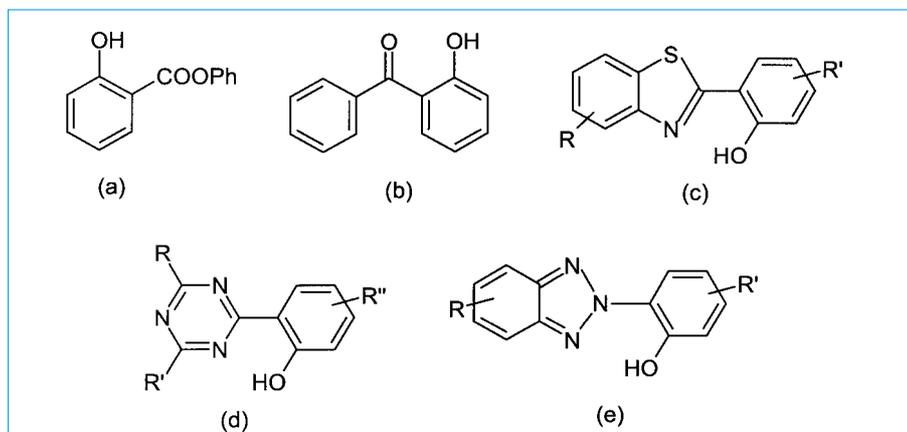


Schéma 2.

(a) salicylate, (b) o-hydroxybenzophénone, (c) o-hydroxyphénylbenzothiazole, (d) o-hydroxyphényl-s-triazine, (e) o-hydroxyphénylbenzotriazole

lique [4]. Le transfert de proton est possible dans le premier état électronique excité parce que l'acidité du groupe hydroxyle du phénol et la basicité de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle ou de l'atome d'azote hétérocyclique augmentent [1-4]. Dans ces composés, le transfert de proton est suivi d'une émission de fluorescence rouge avec un large déplacement de Stokes par rapport à la bande d'absorption de la molécule de départ et d'un transfert inverse de proton à l'état fondamental. L'un des composés les plus connus est le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole (Tinuvin P, TIN P ou TIN, nom commercial du produit Ciba Geigy Ltd, voir schéma 3).

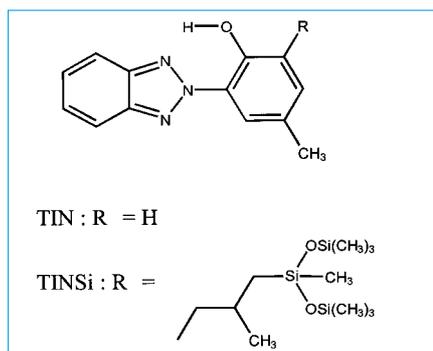


Schéma 3.

Les propriétés de TIN ont été étudiées en spectroscopie d'absorption et de fluorescence UV-visible [5-20], en Raman et Raman de résonance [21], en spectroscopie laser nanoseconde [5, 19], picoseconde [6-7, 12-14, 16] et femtoseconde [15-17, 21-24], en diffraction RX [8-9, 13, 20, 25] et en théorie [20, 25-26] dans de nombreux milieux (en solution, à l'état cristallin, dans des polymères ou des verres) et

sur un large domaine de température. Après excitation lumineuse dans l'une des bandes d'absorption de TIN dans l'UVA ou l'UVB, les processus de désactivation de l'état singulet excité sont extrêmement rapides et conduisent uniquement à l'état fondamental de la molécule. Un transfert de proton intramoléculaire dans l'état électronique excité conduit de la forme énolique à la forme cétonique ; la relaxation par conversion interne non radiative et par fluorescence conduit à l'état fondamental de la forme cétonique. Un transfert de proton inverse ramène la molécule à sa forme énolique de départ (schéma 4). Cette propriété en fait un filtre UV très stable et très efficace dans les polymères.

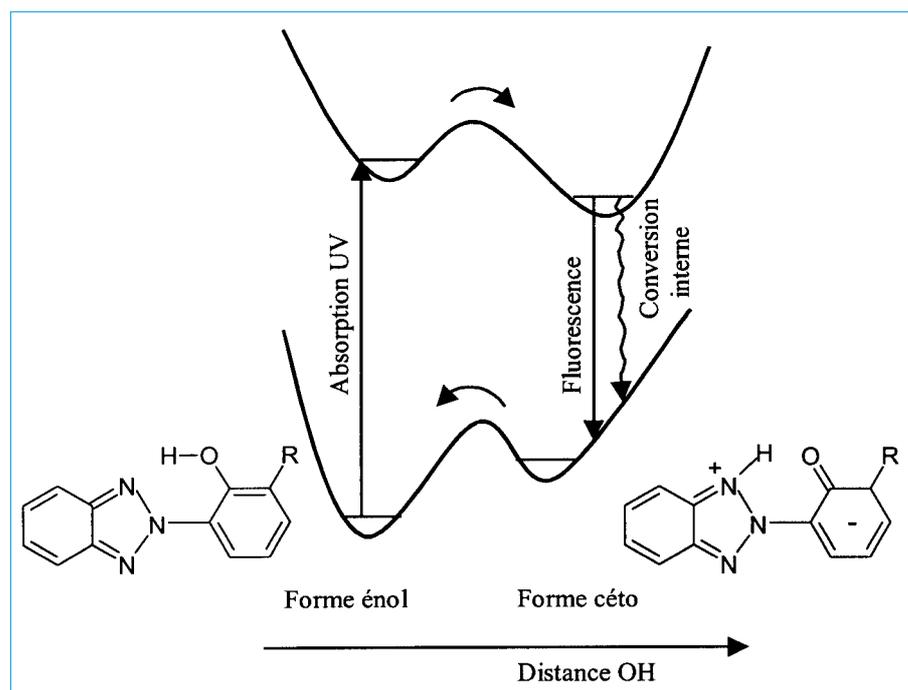


Schéma 4 - Courbes d'énergie potentielle selon Otterstedt [3] appliquées à TIN.

Cependant, TIN n'a pas reçu d'agrément pour une utilisation cosmétique et ses propriétés de solubilité ne permettent pas d'envisager une telle utilisation. La modification de la molécule, par substitution de la position *ortho* du groupe hydroxyle par un groupement volumineux comprenant une chaîne isopropyle substituée par trois atomes de silicium, a conduit au phénol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-méthyl-6-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1[(triméthylsilyloxy]disiloxanyl]propyl] (TINSi) (schéma 3). Ce produit très hydrophobe et très soluble dans les huiles et les milieux de formulation cosmétique est totalement dépourvu d'activité toxique ou phototoxique. Ayant reçu l'agrément en 1998, il est utilisé en Europe depuis 1999 pour la protection de la peau contre le rayonnement UV solaire. Il restait à comparer le comportement photophysique de TINSi à celui de TIN sous excitation lumineuse dans l'UVA et l'UVB. Dans ce but, nous comparerons d'abord les spectres d'absorption UV-visible de divers hydroxyphénylbenzotriazoles (HPB), puis nous analyserons l'influence de la polarité et de la capacité du solvant à donner des liaisons hydrogène (solvants protiques comme les alcools) ou à les accepter (solvant aprotique comme le diméthylsulfoxyde ou le diméthylacétamide). La liaison hydrogène intramoléculaire est en effet

souvent fragilisée dans les solvants donneurs ou accepteurs de liaison hydrogène. Nous examinerons ensuite en spectroscopie laser femtoseconde, les relaxations des états excités de TINSi sous excitation dans l'UVA et l'UVB.

La liaison hydrogène intramoléculaire

En solution dans le n-heptane, les spectres d'absorption UV-visible des HPB dérivés de TIN ou TINUVIN P, TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi (figure 1) présentent des différences importantes (figure 2). Hormis le dérivé méthoxylé TINSiOMe, ces composés possèdent tous une fonction phénol capable de donner une liaison hydrogène.

TINSiOMe présente une large bande d'absorption autour de 291 nm. Les autres dérivés sont caractérisés par deux bandes vers 305 nm et 350 nm (TIN : 299 et 344 nm, TIN320 : 304 et 347 nm, TIN328 : 303 et 348 nm, TIN350 et TINSi : 305 et 348 nm). Les intensités sont semblables ($\epsilon \approx 16\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sauf dans le cas de TIN, dont la bande de plus faible énergie est plus intense ($\epsilon_{299} \approx 14\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{344} \approx 16\ 500\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ils ont aussi des bandes de plus faible intensité sous 260 nm et un épaulement vers 315 nm (307 nm pour TIN).

Dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), solvant aprotique, le spectre de TINSiOMe ne change pas de façon significative, mais les spectres des autres HPB changent considérablement

(figure 3). La bande à 350 nm décroît en intensité tandis que la bande à 305 nm subit un léger déplacement vers le bleu. Ces effets augmentent dans l'ordre $\text{TIN320} < \text{TIN328} \approx \text{TIN350} \approx \text{TINSi} \ll \text{TIN}$. C'est ainsi que pour TIN, la bande de plus faible énergie n'est plus qu'un épaulement bien marqué et que l'autre bande à plus haute énergie peut pratiquement être superposée à la seule bande observée dans le cas de TINSiOMe.

Quand on compare les effets de différents solvants sur les spectres d'absorption de TINSi (figure 4), on note principalement le déplacement vers le bleu de la bande à plus faible énergie dans les solvants polaires ne donnant pas de liaison hydrogène (348 nm dans le n-heptane, 342 nm dans l'acétonitrile). C'est seulement dans les solvants donnant des liaisons hydrogène, le diméthylacétamide et le DMSO qui sont accepteurs de liaison hydrogène, que le changement décrit précédemment pour tous les HPB est le plus important. Dans chacun des deux solvants extrêmes, le n-heptane et dans le DMSO, les spectres d'absorption de TINSi sont très semblables à ceux des HPB substitués par des groupements volumineux en position *ortho* par rapport à la fonction phénol. On sait depuis Heller [1] que la présence d'un groupe volumineux a un effet protecteur vis-à-vis de solvants susceptibles, comme le DMSO, de briser la liaison hydrogène intramoléculaire. Dans TINSi, la protection offerte par le groupe propyle secondaire substitué par des atomes de silicium et sept groupes méthyle est équivalente à celle du groupe secondaire butyle non substitué dans TINUVIN 328, mais légèrement inférieure à celle du groupe *tert*-butyle (TINUVIN 320). Cette protection est corrélée à la surface accessible par le solvant autour du groupe OH phénolique.

Ce n'est donc pas tant la polarité du solvant que son aptitude à rompre la liaison hydrogène intramoléculaire qui affecte les spectres d'absorption des HPB et à un degré moindre ceux des HPB substitués par un groupement volumineux en *ortho* de la fonction phénol. En effet, dans l'acétonitrile et dans les alcools linéaires aliphatiques, on observe principalement le déplacement vers le bleu de la bande à plus

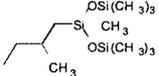
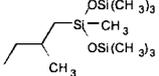
Molécule	R ₁	R ₂	R ₃
TIN ou TINUVIN P	H	H	méthyl
TINUVIN 320	H	<i>tert</i> -butyl	<i>tert</i> -butyl
TINUVIN 328	H	<i>sec</i> -butyl	<i>sec</i> -butyl
TINUVIN 350	H	<i>sec</i> -butyl	<i>tert</i> -butyl
TINSi	H		méthyl
TINSiOMe	méthyl		méthyl

Figure 1 - Formules développées des composés TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi, TINUVIN P, TINSiOMe.

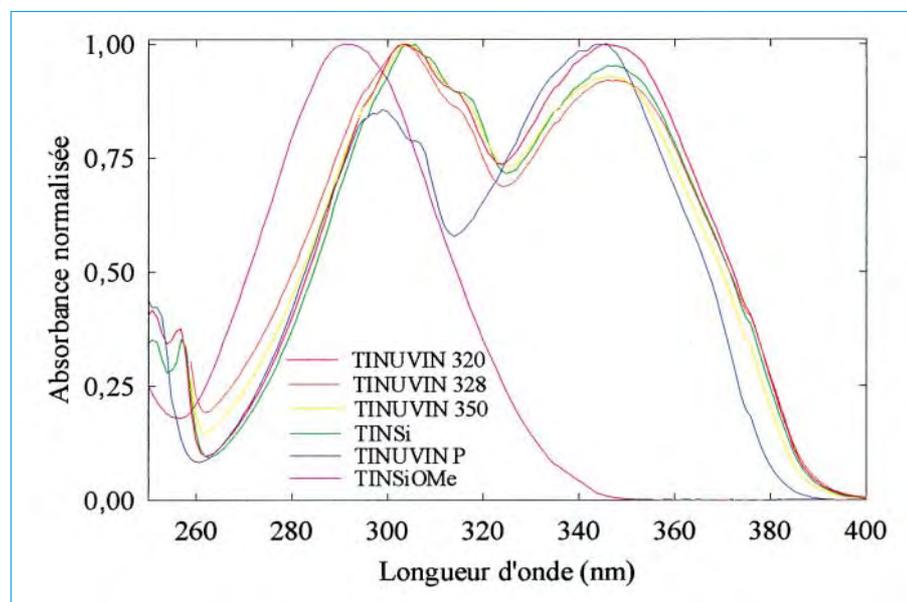


Figure 2 - Spectres d'absorption normalisés des composés TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi, TINUVIN P, TINSiOMe dans le n-heptane.

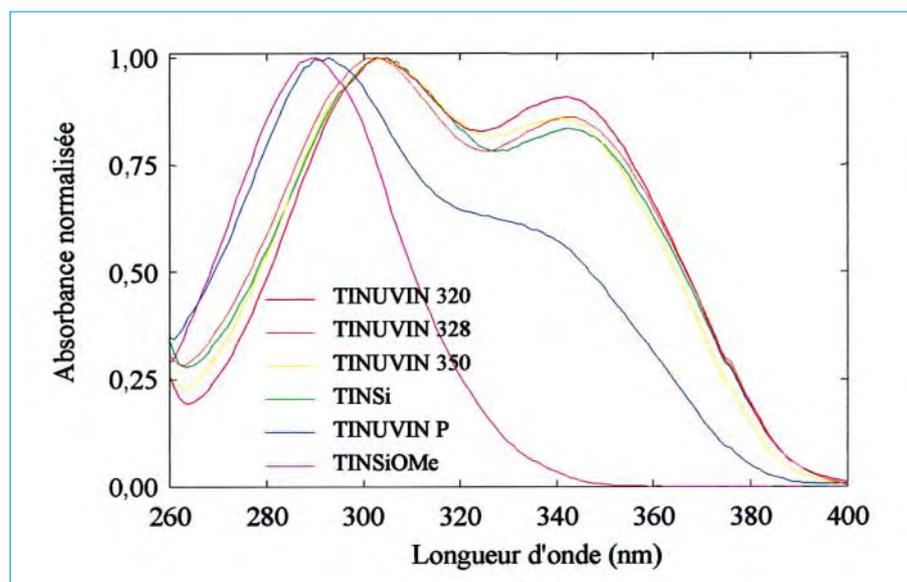


Figure 3 - Spectres d'absorption normalisés des composés TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi, TINUVIN P, TINSiOMe dans le DMSO.

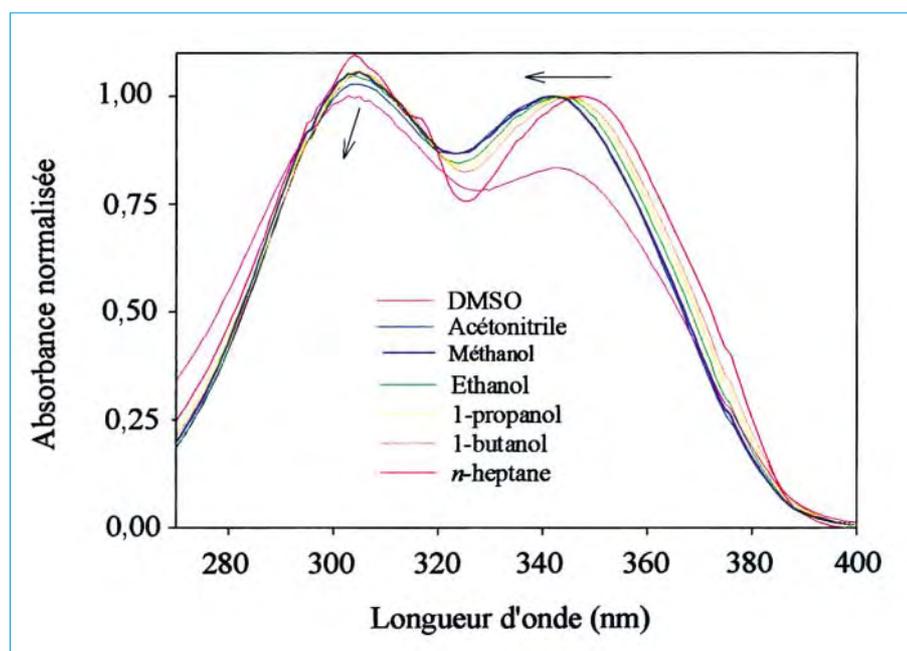


Figure 4 - Spectres d'absorption de TINSi dans des solvants de polarité croissante : n-heptane, 1-butanol, 1-propanol, éthanol, méthanol, acétonitrile et DMSO.

faible énergie quand la polarité du solvant augmente. De plus, dans TINSiOMe qui résulte du remplacement du groupe hydroxyle par un groupe méthoxyle, il n'y a plus de liaison hydrogène intramoléculaire, la bande d'absorption à faible énergie disparaît et il ne reste que la bande à 290 nm même dans le n-heptane.

Le phototransfert de proton intramoléculaire

Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de TINSi en solu-

tion dans le tétrachlorure de carbone (figure 5) permettent de mettre en évidence deux bandes de fluorescence, l'une « bleue » avec un maximum vers 410 nm et l'autre « rouge » vers 630 nm. Quand on excite TINSi à 306 nm, on observe seulement la bande « bleue » ; elle est de faible intensité. Quand on excite TINSi à 349 nm, les deux bandes sont détectées mais avec une intensité de 10 à 40 fois encore plus faible. Le spectre d'excitation de la fluorescence « bleue » est constitué d'une seule bande vers 290 nm alors que celui de la fluorescence « rouge » présente deux bandes vers 300 et

350 nm, semblables aux bandes du spectre d'absorption. Le rendement quantique de la fluorescence « rouge » dans le n-heptane est estimé à $\phi_{n\text{-heptane}}^F = 7 \cdot 10^{-7}$. Par comparaison, TINSiOMe ne présente qu'une bande de fluorescence vers 415 nm, d'intensité moyenne.

La fluorescence « bleue » et le spectre d'excitation correspondant observés pour TINSi dans le tétrachlorure de carbone et les solvants non polaires sont semblables à ceux observés dans le cas de TIN et de TINSiOMe. Dans le cas de TIN, cette émission a été expliquée par la présence de traces d'humidité [7-8] ou à une forme moléculaire de TIN exempte de liaison hydrogène intramoléculaire [16]. Comme TINSi est pratiquement insoluble dans l'eau (l'ajout d'une faible quantité d'eau à des solutions de TINSi dans l'acétonitrile ou l'éthanol les rend laiteuses, certainement par agrégation et précipitation du soluté), il est donc peu probable que l'humidité soit responsable de l'émission « bleue ». Par contre, nous savons par l'analyse qu'il reste des traces d'impuretés dont la concentration totale est très inférieure à celle de TINSi (0,004 de la concentration de TINSi) et dont la structure est semblable à celle de TINSiOMe. Ces impuretés, exemptes de liaison hydrogène intramoléculaire, sont certainement responsables de l'émission « bleue ».

Quant à la fluorescence « rouge » de TINSi observée dans les solvants non polaires, elle est attribuée à la forme « ceto » de TINSi.

En résumé, les spectres d'absorption et les spectres d'excitation et d'émission de la fluorescence de TINSi ont montré que la bande d'absorption centrée vers 350 nm dans l'UVA est liée à la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Il apparaît donc utile de comparer les relaxations de TINSi sous excitation lumineuse dans cette bande d'absorption puis dans la bande de plus haute énergie à 305 nm dans l'UVB. Pour ce faire, la spectroscopie laser femtoseconde pompe-sonde est l'outil indispensable. Nous avons choisi d'exciter les solutions de TINSi à 346 nm ($28\,900\text{ cm}^{-1}$) et à 305 nm ($32\,800\text{ cm}^{-1}$).

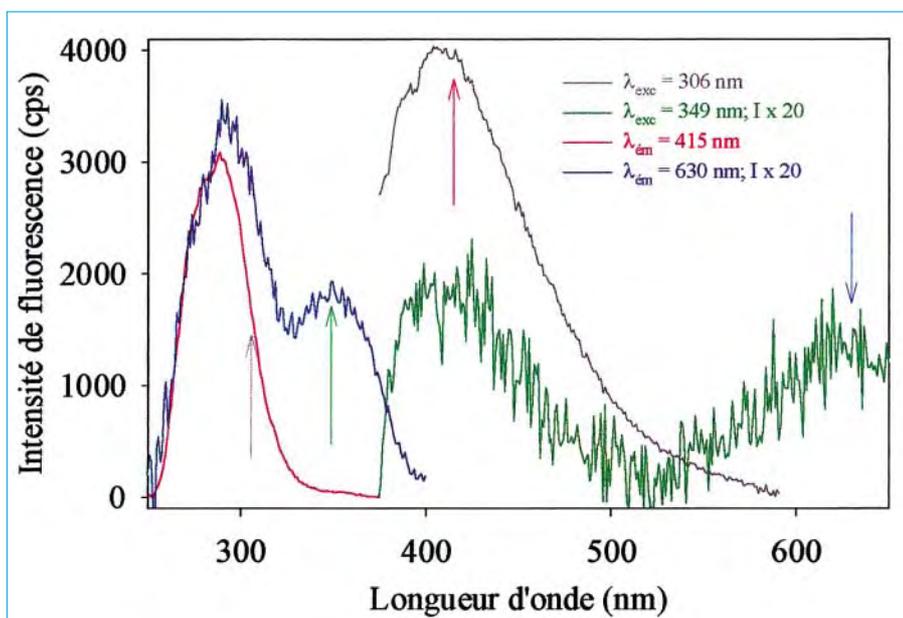


Figure 5 - Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de TINSi en solution dans le tétrachlorure de carbone. Pour une meilleure visualisation de la fluorescence, l'intensité est multipliée par 20 quand l'excitation est réalisée à 349 nm. De même, quand la fluorescence est analysée à 630 nm, l'intensité du spectre d'excitation est multipliée par 20.

La relaxation ultrarapide des états électroniques excités de TINSi

Les spectres différentiels d'absorption obtenus avec excitation à 346 nm ($28\,900\text{ cm}^{-1}$) (figure 6) montrent à temps très court ($\delta t = 80\text{ fs}$) une forte

augmentation de l'absorbance dans le bleu avec deux maximums à 403 et 443 nm, une large bande de plus faible intensité qui s'étend de 500 à 600 nm et une bande de gain au-delà de 600 nm. Ce spectre évolue très rapidement avec un rétrécissement de la double bande au-dessous de 450 nm et un accroissement de l'intensité à $\delta t = 200\text{ fs}$, puis

une décroissance et un déplacement vers le bleu à $\delta t = 590\text{ fs}$ (les deux maximums se déplacent à 392 et 427 nm) tandis que la bande de gain disparaît. Finalement, toutes les bandes d'absorption disparaissent au cours des 2 ps suivantes, à l'exception d'une faible absorption résiduelle au-dessous de 450 nm.

Une évolution semblable du spectre différentiel d'absorption est observée quand TINSi est excité à 305 nm ($32\,800\text{ cm}^{-1}$), à une plus haute énergie.

Les courbes cinétiques d'absorbance et de gain ont été ajustées avec un modèle d'équations cinétiques de quatre niveaux électroniques peuplés consécutivement (schéma 4), en faisant l'hypothèse que la dernière espèce a un spectre différent de celui de l'état fondamental de départ et qu'elle a une durée de vie plus longue que le délai temporel maximum atteint dans l'expérience. Les ajustements ont été optimisés pour une centaine de longueurs d'onde régulièrement espacées entre 380 et 720 nm. A titre d'exemple, les cinétiques à 408 nm, 459 nm, 518 nm et 689 nm sont présentées dans la figure 7. Aux deux longueurs d'onde d'excitation (305 nm et 346 nm), les meilleurs ajustements sont

Spectroscopie laser pompe-sonde femtoseconde

Le montage de spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps est basé sur une chaîne laser à saphir dopé au titane. Elle comporte un oscillateur laser à modes synchronisés et un amplificateur régénératif qui délivre des impulsions laser de 75 femtosecondes de durée (à mi-hauteur) et de 1 mJ d'énergie à 800 nm avec un taux de répétition de 20 Hz. Une fraction du faisceau est utilisée pour produire dans une cellule d'eau un continuum de lumière blanche dont on sélectionne une bande spectrale autour de 610 nm que l'on amplifie dans un amplificateur à colorant laser (sulforhodamine) à quatre étages. Par mélange de fréquences des faisceaux à 800 et à 610 nm dans un cristal de BBO de 200 μm d'épaisseur, on génère à 346 nm des impulsions « pompe » de 25 μJ d'énergie [27]. L'autre longueur d'onde de pompe à 305 nm est obtenue par doublement de fréquence du faisceau à 610 nm dans le même cristal de BBO [28]. Une petite fraction du faisceau à 800 nm est focalisée dans une lame de CaF_2 de 100 μm d'épaisseur pour produire le continuum de lumière blanche (350-800 nm). Ce continuum est séparé en deux faisceaux, l'un constitue la sonde dans l'échantillon excité, l'autre est la référence. Après l'échantillon, les deux faisceaux sont dispersés en longueur d'onde et analysés avec une caméra CCD (charge coupled device ou capteur à transfert de charge). La fonction d'intercorrélation pompe-sonde est de 120 fs à mi-hauteur à 346 nm et 220 fs à 305 nm. Les données spectrales et temporelles sont traitées avec un ordinateur PC et moyennées sur 2 500-3 500 impulsions laser pour un délai temporel donné. Les spectres d'absorption transitoire, représentatifs des changements d'absorbance $\Delta\text{OD}(\delta t)$, enregistrés pour des délais δt entre la pompe et la sonde allant par pas de 30 fs jusqu'à 3 ps, sont donnés par l'équation (1) :

$$\Delta\text{OD} = \log[I_{\text{ref}}(\delta t)/I_{\text{so}}(\delta t)] - \log[I_{\text{ref}}(\delta t \ll 0)/I_{\text{so}}(\delta t \ll 0)] \quad (1)$$

où $I_{\text{ref}}(\delta t)$ est l'intensité lumineuse transmise du faisceau référence, $I_{\text{so}}(\delta t)$ celle du faisceau sonde. Les variations d'absorbance sont positives quand la transmission du faisceau sonde diminue et elles sont négatives quand la transmission augmente (blanchiment) ou quand un gain lumineux apparaît par émission stimulée dans la bande de fluorescence du soluté. Les concentrations des solutions de TINSi dans le n-heptane et les parcours optiques dans les cellules à circulation sont de 2 mM et 500 μm dans le cas de l'excitation à 305 nm ($32\,800\text{ cm}^{-1}$) et de 4 mM et 250 μm dans le cas de l'excitation à 346 nm. Les spectres d'absorption des solutions avant et après les expériences ne changent pas, confirmant l'absence de photodégradation et la grande stabilité photochimique de TINSi.

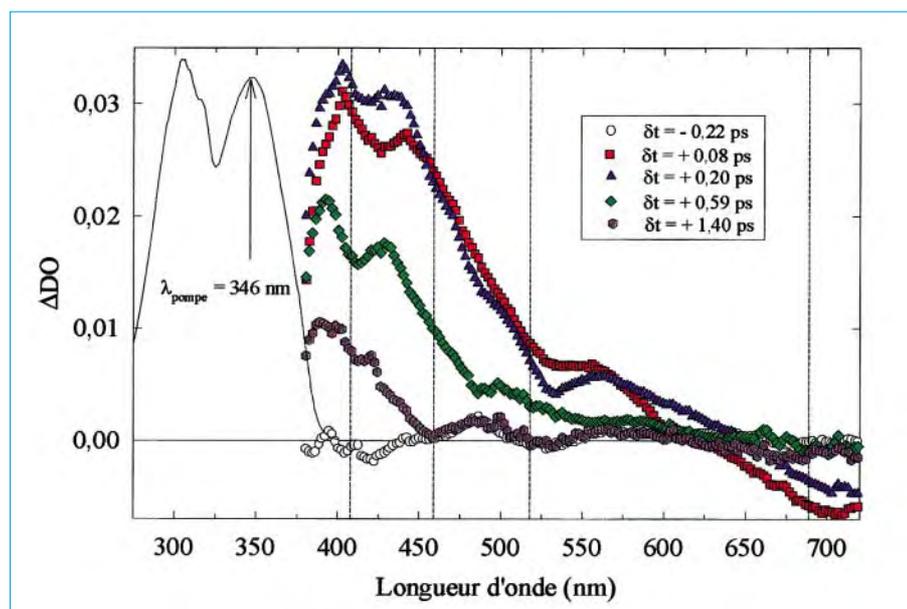


Figure 6 - Spectres différentiels d'absorption et de gain de TINSi en solution (4 mM) dans le n-heptane à différents délais temporels entre la pompe (346 nm) et la sonde (continuum de lumière de blanche). La courbe en traits pleins représente le spectre d'absorption normalisé de la solution (adapté d'après la référence [27]).

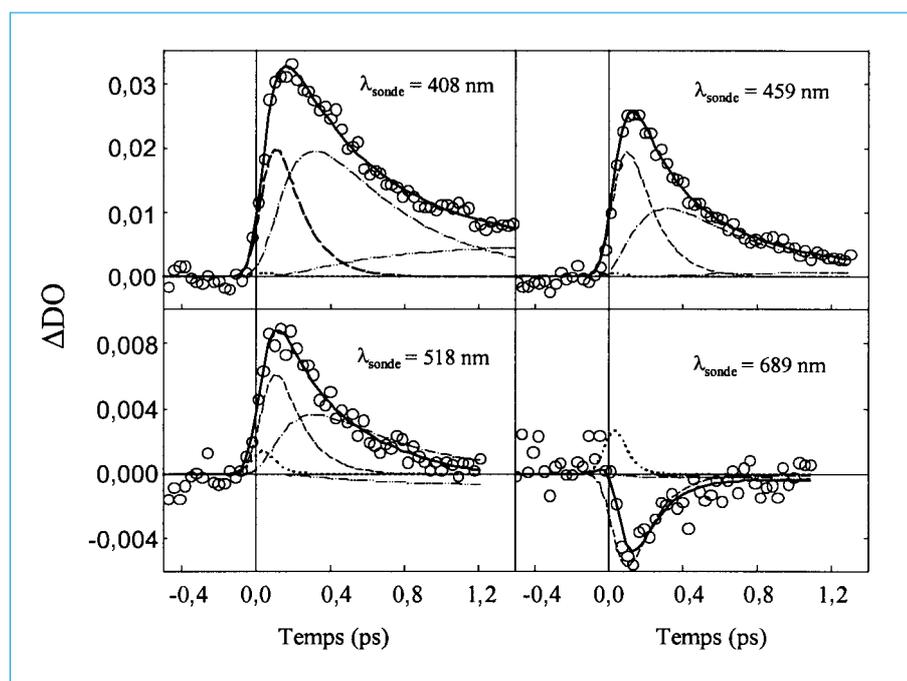


Figure 7 - Courbes cinétiques de peuplement et de déclin des niveaux électroniques du TINSi (4 mM) dans le n-heptane après excitation à 346 nm. Les données expérimentales sont les cercles vides, les ajustements calculés sont en traits pleins ; les contributions à ces ajustements sont en pointillés pour la forme énol (S_1), en tirets pour la forme céto (S_1'), en tiret-point pour la forme céto (S_0') et en tiret-point-point pour la forme énol « chaude » (S_0) (adapté d'après la référence [27]).

obtenus avec 50 fs, 130 fs et 500 fs comme durées de vie des trois espèces intermédiaires.

Les spectres différentiels d'absorption des espèces intermédiaires (figure 8) montrent que les bandes sont déplacées significativement vers le bleu quand on excite à 346 nm plutôt qu'à 305 nm tandis que la bande de gain est déplacée vers le rouge. En effet, bien

que l'excitation à plus haute énergie soit suivie d'une redistribution ultrarapide de l'énergie en excès dans les modes vibrationnels de la molécule, cette relaxation n'est pas totale à l'échelle de temps de nos observations si bien que les niveaux vibroniques sondés dans l'expérience pompe-sonde avec pompe à 346 nm sont de plus basse énergie.

Nous avons donc utilisé le modèle d'Otterstedt [3] pour ajuster nos données expérimentales en supposant que la relaxation de la molécule conduit à l'état fondamental « chaud » de la forme énolique. L'excitation laser conduit à la formation de l'état excité S_1' de l'énol. Il a une faible absorption au-dessus de 600 nm et disparaît avec une constante de temps $\tau_1 = (50 \pm 20) \text{ fs}$, pour donner par transfert de proton intramoléculaire l'état excité S_1' de la forme cétonique, responsable du spectre de gain au-dessus de 600 nm. Ce gain est conforme à l'observation de la faible fluorescence observée dans le n-heptane ($\phi_{\text{n-heptane}}^F = 7.10^{-7}$). A son tour, S_1' se relaxe avec une durée de vie $\tau_2 = (130 \pm 30) \text{ fs}$ vers l'état fondamental S_0' de la forme céto. Finalement, l'état S_0' de durée de vie $\tau_3 = (500 \pm 50) \text{ fs}$ donne par transfert de proton inverse la forme énolique dans son état fondamental S_0 « chaud » vibrationnellement. Sa thermalisation est un processus lent de constante de temps plus longue que l'échelle de temps de notre expérience (3 ps). L'absorption résiduelle entre 400 et 450 nm résulte de l'élargissement de la bande d'absorption de l'état chaud par rapport à celle de l'état fondamental de départ.

Si on compare ces résultats avec ceux obtenus dans la littérature pour TIN, on remarque que nos constantes de temps pour TINSi dans le n-heptane ($\tau_1 = 50 \text{ fs}$, $\tau_2 = 130 \text{ fs}$, $\tau_3 = 500 \text{ fs}$) sont légèrement plus faibles que celles obtenues pour TIN dans C_2Cl_4 par Wiechman *et al.* [16] ($\tau_1 = 100 \text{ fs}$, $\tau_2 = 150 \text{ fs}$, $\tau_3 = 500 \text{ fs}$) et par Chudoba *et al.* [23] dans le cyclohexane ($\tau_1 = 100 \text{ fs}$, $\tau_2 = 150 \text{ fs}$, $\tau_3 = 600 \text{ fs}$).

Conclusion

Après excitation du nouveau dérivé hydroxyphénylbenzotriazole TINSi, dans l'une de ses deux bandes d'absorption dans l'UVA ou l'UVB, les processus de relaxation sont semblables à ceux de la molécule modèle TIN. En solution dans le n-heptane non polaire, deux transferts de proton intramoléculaires successifs interviennent à l'échelle subpicoseconde, l'un dans l'état électronique excité et l'autre dans

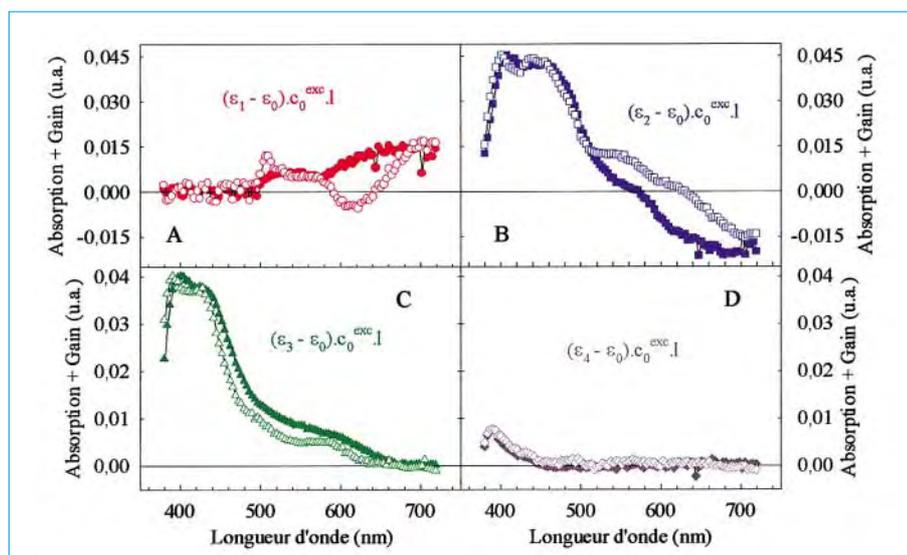


Figure 8 - Spectre différentiel de chacune des espèces intermédiaires par rapport à l'état fondamental. (A) état excité S_1 de l'énol, (B) état excité S_1' de la forme céto, (C) état fondamental S_0' de la forme céto, (D) état fondamental S_0 « chaud » de l'énol. Excitation à 305 nm (trait en tirets) et à 346 nm (trait plein) (adapté d'après la référence [28]).

l'état fondamental. Les durées de vie des états électroniques excités sont indépendantes de la longueur d'onde d'excitation et leurs spectres d'absorption UV-visible ne montrent que de faibles déplacements de bandes qui résultent de la plus grande énergie absorbée et d'une relaxation vibrationnelle incomplète de ces états quand on excite la molécule dans l'UVB.

La molécule TINSi possède donc les propriétés physico-chimiques requises d'un filtre pour la protection contre les rayonnements dans l'UVA et l'UVB. En particulier, ses processus de relaxation ultrarapide lui confèrent une très grande photostabilité, une absence totale de photoréactivité et de phototoxicité.

Références

[1] Heller H.J., Blattmann H.R., *Pure Appl. Chem.* **1974**, *36*, p. 141-161 (et références citées).

[2] Gasparro F.P., Mitchnick M., Nash J.F., *Photochem. Photobiol.*, **1998**, *68*, p. 243-256.
 [3] Otterstedt J.-E., *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, p. 5716-5725.
 [4] Beens H., Grellman K.H., Gurr M., Weller A.H., *Disc. Far. Soc.*, **1965**, *39*, p. 183-193.
 [5] Werner T., *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, p. 320-325.
 [6] Huston A.L., Scott G.W., Gupta A., *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, p. 4978-4985.
 [7] Flom S.R., Barbara P.F., *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *94*, p. 488-493.
 [8] Woessner G., Goeller G., Kollat P., Stezowski J.J., Hauser M., Klein U.K.A., Kramer H.E.A., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, p. 5544-5550.
 [9] Woessner G., Goeller G., Rieker J., Hoier H., Stezowski J.J., Daltrozzo E., Neureiter M., Kramer H.E.A., *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, p. 3629-3636.
 [10] Ghiggino K.P., Scully A.D., Leaver I.H., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, p. 5089-5093.
 [11] Huston A.L., Scott G.W., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 1408-1413.
 [12] Lee M., Yardley J.T., Hochstrasser R.M., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 4621-4625.
 [13] Goeller G., Rieker J., Maier A.,

Stezowski J.J., Daltrozzo E., Neureiter M., Port H., Wiechmann M., Kramer H.E.A., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, p. 1452-1458.

[14] Kim Y.R., Yardley J.T., Hochstrasser R.M., *Chem. Phys.*, **1989**, *136*, p. 311-319.
 [15] Wiechmann M., Port H., Laermer F., Frey W., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *165*, p. 28-34.
 [16] Wiechmann M., Port H., Frey W., Laermer F., Elsaesser T., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 1918-1923.
 [17] Frey W., Laermer F., Elsaesser T., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 10391-10395.
 [18] Catalán J., Pérez P., Fabero F., Wilshire J.F.K., Claramunt R.M., Elguero J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 964-966.
 [19] McGarry P.F., Jockusch S., Fujiwara Y., Kaprinidis N.A., Turro N.J., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 764-767.
 [20] Catalán J., de Paz J.L.G., Torres M.R., Tornero J.D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, p. 1691-1696.
 [21] Lenz K., Pfeiffer M., Lau A., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *229*, p. 340-346.
 [22] Frey W., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *189*, p. 565-570.
 [23] Chudoba C., Lutgen S., Jentzsch T., Riedle E., Woerner M., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *240*, p. 35-41.
 [24] Chudoba C., Riedle E., Pfeiffer M., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *263*, p. 622-628.
 [25] Catalán J., Fabero F., Guijarro M.S., Claramunt R.M., Santa Maria M.D., de la Concepcion Foces-Foces M., Cano F.H., Elguero J., Sastre R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 747-759.
 [26] Estevez C.M., Bach R.D., Hass K.C., Schneider W.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 5445-5446.
 [27] Fournier T., Pommeret S., Mialocq J.-C., Deflandre A., Rozot R., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *325*, p. 171-175.
 [28] Fournier T., Pommeret S., Mialocq J.-C., Deflandre A., Rozot R., *Femtochemistry IV* (sous presse).

Recherche

Nouveau laboratoire d'Études des Traces Organiques

Ce laboratoire, au service de l'industrie et des collectivités, complète le dispositif d'études et de recherches de l'Institut Pasteur de Lille concernant les risques de pollution de notre environnement et l'évaluation de leur impact sur la santé humaine.

L'investissement de 3,2 millions de francs a été réalisé par l'Institut Pasteur de Lille avec l'aide du Fonds Européen de Développement Régional (FEDER). Deux docteurs-ingénieurs et un technicien forment l'équipe de démarrage. Le laboratoire est équipé d'un spectromètre de masse haute résolution, très performant et unique en France, permettant d'atteindre des seuils très bas dans l'analyse des molécules organiques, de l'ordre du picogramme.

Le laboratoire a déjà entrepris des études diverses, notamment l'étude de dioxines sur des fumées d'incinérateurs (pour une entreprise de polymères) et des études sur les retardateurs de flammes (molécules polybromées) utilisées principalement dans la protection de certains vêtements. Parmi les recherches en cours, on peut citer l'incidence des retombées atmosphériques sur la contamination de la faune terrestre, la cartographie des sols pollués et la recherche des modèles-types d'indicateurs biologiques.

- **Contact : Pierre-Michel Dudermel, directeur du laboratoire. Tél. : 03.20.87.73.63. Fax : 03.20.87.73.83.**
E-mail : pierre-michel.dudermel@pasteur-lille.fr

Les médailles du CNRS pour l'année 2000

Chaque année, le CNRS distingue, par sa médaille d'or, ses médailles d'argent et de bronze, des chercheurs à différentes étapes de leurs carrières.

Pour le département des sciences chimiques, les médailles d'argent de l'année 2000 ont été attribuées à :

- Jérôme Bibette, spécialiste internationalement reconnu de la physique et de la chimie des colloïdes et des émulsions, Centre de recherches Paul Pascal (CRPP) (CNRS).
- Philippe Tailhades, mondialement connu dans la communauté scientifique pour ses compétences dans le domaine des matériaux solides divisés et en particulier pour ses recherches sur les ferrites. Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT) (CNRS-université Toulouse 3-INP Toulouse).

Les médaillés de bronze 2000 sont :

- Jérôme Claverie, Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation (LCP) (CNRS-CPE Lyon).
- Anne Dolbecq-Bastin, Institut de réactivité, électrochimie et microporosité (IREM) (CNRS-université de Versailles).
- Christophe Meyer, Laboratoire « Nouvelles méthodes de synthèse et étude de systèmes chimiques biomimétiques » (ESPCI) (CNRS-ESPCI Paris).
- Mireille Richard-Plouet, Groupe des matériaux inorganiques de l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS) (CNRS-université Strasbourg I).
- Jean-Pierre Simorre, Institut de biologie structurale (IBS) (CNRS-CEA-université Grenoble I).
- Philippe Walter, Laboratoire de recherche des musées de France (LRMF) (CNRS-ministère de la Culture et de la Communication).

Les informations suivantes sont extraites de La lettre des matériaux de Washington (n° 103, décembre 2000, et n° 104, janvier 2001, rédacteur en chef : Serge Hagege (serge.hagege@amb-wash.fr))

Mission Scientifique et Technologique, Ambassade de France, 4101 Reservoir Road NW, Washington DC 20007-2186. Fax : +1 (202) 944.62.44. <http://www.france-science.org>

Un atelier CNRS-NSF à Montréal sur les nanomatériaux

Cette rencontre a rassemblé du 22 au 25 octobre dernier une soixantaine de physiciens, chimistes et chercheurs de la science des matériaux, sur le thème « Nanomaterials : towards engineering applications ». Le but général était d'identifier des architectures nanométriques, susceptibles de conduire à de nouvelles applications ou d'améliorer celles existant déjà, et de déterminer les voies technologiques à suivre pour parvenir à les créer.

Plus d'une quinzaine d'industriels étaient présents : dix français (dont Saint-Gobain, Elf Atochem, CEA, Dassault Aviation, L'Oréal et Michelin), deux américains (Kodak, Nanophase) et quatre canadiens.

La fabrication de ces objets ou composants reste un défi technologique puisqu'il s'agit d'assembler en une architecture complexe, jusqu'à une taille utilisable, des éléments à l'échelle du nanomètre. Ces architectures sont obtenues au travers de techniques de synthèse et de procédés spécifiques. La difficulté de mise en œuvre de ces méthodes d'élaboration réside dans l'extrême petitesse des constituants qui induit une très forte réactivité chimique ; celle-ci se fait sentir au niveau des énergies de surface et de joints de grains, et les mécanismes qui conduisent à l'oxydation, à la diffusion, à la croissance ou au frittage sont exacerbés. En particulier, la stabilité à long terme de telles structures, pour les raisons ci-dessus, reste difficile à assurer.

Pour permettre d'identifier les architectures complexes pertinentes et les moyens techniques pour les réaliser, le colloque devait évoquer divers aspects tels que la caractérisation microstructurale et physico-chimique à l'échelle du nanomètre, la mise en lumière et l'exploitation de nouvelles propriétés, la versatilité et l'adaptabilité des nanostructures, le contrôle des nanostructures et l'optimisation des propriétés, l'élaboration, la stabilité et le vieillissement. Les thèmes choisis traitaient de la synthèse des poudres, de la mise en œuvre de celles-ci, de la fabrica-

tion des composants, de la caractérisation et des propriétés. Les industriels ont présenté ce qu'ils attendent des nanomatériaux, des derniers développements et des verrous technologiques limitant actuellement leur applicabilité.

L'enthousiasme des participants, en regard des potentialités décrites, n'a pas masqué le manque de données et de travaux relatifs à la stabilité et à la tenue au vieillissement de ces structures. Des problèmes à traiter ont été soulevés, et des domaines à défricher ont été identifiés, tels que l'assemblage hiérarchique de nanomatériaux, l'assemblage assisté par la biologie, le nanobiomimétisme, le bioengineering, les interactions cellules-substrats pour la biocompatibilité, comment réaliser des objets comme des micromoteurs, les mécanismes de déformation dans les nanomatériaux, la nature des interfaces, le passage du laboratoire à l'échelle industrielle.

- **Source : Alain Thorel, Maître de recherche à l'École des Mines de Paris, alain.thorel@mat.ensmp.fr.**

Programme complet et liste des participants : <http://www.glv-cnrs.fr/conferences/nano/>

Trois centres pour la science et l'innovation en Californie

La Californie vient d'annoncer la création de trois centres de recherche pour un budget global de 900 millions de dollars (financés pour un tiers par l'État, le financement complémentaire devant provenir du secteur privé). Le but de cette opération était de renforcer le potentiel en recherche fondamentale d'un État déjà très bien placé dans ce domaine et surtout de réinvestir les fruits de la croissance qui a été particulièrement bénéfique sur la côte Ouest.

Ces trois centres sont :

- Bio-ingenierie, biotechnologie et biomédecine quantitative, à UC San Francisco, dirigé par David Agard.
- Télécommunications et Technologies de l'Information, à UC San Diego, dirigé par Larry Smarr.
- Nanosystèmes, à UC Los Angeles, dirigé par Martha Krebs.

Un quatrième centre, localisé à UC Berkeley, est prévu pour l'année prochaine. Il portera encore sur les technologies de l'information mais, dans ce cas, sur leurs applications aux phénomènes de société (transport, éducation, gestion des urgences, soins médicaux).

Le California NanoSystem Institute (CNSI), le plus proche des intérêts de la communauté des sciences des matériaux, est construit autour de cinq grands thèmes : unités élémentaires « building blocks », analyse et imagerie, modélisation, simulation et gestion de données, et enfin nanosystèmes en médecine moléculaire et en technologie de l'information. En plus des actions de recherche proprement dites, on y trouve des actions de formation (étudiants, formation permanente auprès du secteur privé) et une branche de relations industrielles. L'institut proposera aux entreprises partenaires des espaces de bureaux et de laboratoires et offrira la possibilité d'abriter des jeunes pousses (start up) dans son incubateur. Les équipements de l'institut seront accessibles aux entreprises ; il est au moins déjà prévu un centre de RMN et un centre de fabrication de systèmes moléculaires.

Cette nouvelle manne devra surtout servir de pôle d'attraction pour une communauté scientifique de chercheurs en nanosciences. L'interdisciplinarité affichée dans la création de cet institut se traduit déjà par la variété de formation et d'origine des chercheurs qui le compose.

- **Plus d'informations sur le California NanoSystems Institute : <http://www.cnsi.ucla.edu/>**

Les piles à combustible vont relancer le marché des thermodurcissables

Les piles à combustible pourraient bien offrir des opportunités de marché intéressantes pour les fournisseurs de nouveaux types de résines thermodurcissables, et particulièrement celles basées sur des polyesters conducteurs. Les résines thermoformées, qui incluent les résines phénol, mélamine, et urée, sont particulièrement adaptées pour former de larges composants comme les piles à combustible, car les précurseurs dont elles sont formées sont fluides, par conséquent malléables. Les précurseurs remplissent aisément de grands moules sans nécessiter de hautes pressions d'injection. Une fois le moule rempli, les précurseurs réagissent pour former un produit solide qui ne pourra plus être remodelé. Ces résines thermodurcies riches en charges conductrices sont considérées comme le matériau optimal pour les lames conductrices dans les piles à combustible. Les résines thermodurcies sont déjà largement utilisées dans la construction automobile et la Business Communications Corporation estime qu'environ 3 millions de tonnes ont été utilisées dans ce secteur cette année. La demande relative aux piles à combustible pourrait atteindre le million de tonnes en 2003, soit plus du double de la demande actuelle. Quelle que soit la réalité des chiffres, le potentiel de croissance semble énorme. L'attention se porte principalement sur les piles à combustible pour véhicules électrique et hybride. Parmi les divers types de piles actuellement en développement, celles se basant sur les membranes échangeuses de proton (PEM) sont les plus prometteuses pour les résines thermodurcies. Une pile à combustible de type PEM pour une automobile américaine moyenne en contient de 65 à 100 kilogrammes. Il semble cependant exister deux freins au développement rapide de ce marché. Le premier réside dans le doute émis par certains sur l'avenir des piles de type PEM qui pourraient surtout se développer dans les plus petites applications telles que les appareils électroniques portatifs, moins gourmandes en matière que celles destinées à l'automobile. Ensuite, le coût actuel des piles à combustible freine son lancement, à cause principalement de l'utilisation de platine pour la catalyse. On peut ici citer la société Zetek qui prévoit la production de piles à combustible alcalines sans platine, et donc beaucoup moins chères. Les analyses du marché sont plus ou moins divergentes, mais peu voient le marché se développer fortement avant 2005, et certains doutent même d'une production en grande série de ce type de véhicule avant 2010.

Les entreprises productrices de résines thermodurcies, pas forcément impliquées dans le développement de la technologie des piles à combustible, tentent de leur côté de diminuer leur coût de fabrication et les performances de leur produit pour accélérer cette demande tant attendue. Selon la revue *Thermoplastics*, la dernière grande nouveauté réside dans le process de moulage présent lors de NPE 2000, en collaboration entre un fabricant de machine à injecter, Ferromatik Milacron North America (Batavia, OH), un fournisseur d'équipement en thermodurci, Apex Plastic Technologies (South Elgin, IL), et un fabricant de composant Premix/Quantum (Kingsville, OH). Ces sociétés défendent leur procédé d'injection par rapport au moulage conventionnel par compression rendant les angularités plus fragiles. Leur procédé d'injection donnerait une meilleure unité aux composants, sans ligne d'accolement. De plus, la compression nécessite un sablage pouvant endommager les charges, sablage qui n'est pas nécessaire après une injection. Il reste qu'en pratique ce moulage par injection n'est pas évident à mettre en œuvre et que le procédé

présenté nécessite un délicat maintien à +/- 2 °C. Les autres efforts de R & D concernent la mise au point de nouvelles résines thermodurcies. Certaines nouvelles résines, sous certaines conditions de température et de pression, pourraient être aussi fluides que l'eau. Ce serait le cas du Thermoset 940 de Bulk Molding Compounds (BMC ; West Chicago, IL). De son côté, UCAR Carbon Technology Corp. (Nashville, TN) a mis au point un joint conducteur fait de feuilles flexibles de graphites, et de résine thermodurcie permettant d'associer les différents éléments d'une pile à combustible. Dans le même genre, International Fuel Cells (South Windsor, CT) a créé un empilement composite fait de feutres en fibres de carbone dans une matrice de résine thermodurcie chargée de carbone. Enfin, Tox-Wastech (Wheaton, IL) a créé un composite ternaire stable thermiquement jusqu'au moins 200 °C. Il est composé de résine thermodurcie, de fibres de carbone, de particules de verre borosilicate ou de tétraborate de sodium, et d'additifs de silicates. Le composite est en particulier stable aux acides et déchets toxiques.

Le marché des thermodurcis dépend donc largement de la dynamique du marché des piles à combustible. Tous les indicateurs montrent que les acteurs potentiels du secteur poussent pour une accélération du développement commercial des différentes formes de piles. L'actualité nous le prouve encore avec deux annonces au cours du mois de décembre 2000, concernant la mise en place d'initiatives transatlantiques et bilatérales. La première provient de Siemens Westinghouse Power Corp., déclarant s'allier à quatre géants européens de l'énergie, dont EDF-GDF, pour la construction en Allemagne d'une centrale d'un mégawatt basée sur la technologie des « solid oxide fuel cells » (SOFC). Ce projet, financé par un programme de la Commission Européenne, supportera Siemens dans son objectif d'une commercialisation en 2004 de cette technologie. Sur ce marché, son principal concurrent, FuelCell Energy, annonce toujours quant à lui une disponibilité dès la fin 2001. La deuxième annonce est issue de Zetek Power, une entreprise basée à Londres, qui a révélé la future construction d'une usine de production de piles à combustible alcalines dans le Tennessee. Ces piles exploitent deux technologies mises au point dans le laboratoire voisin de Oak Ridge National Laboratory, expliquant le choix de la localisation. La première technologie aide à lutter contre les rejets en dioxyde de carbone, et la deuxième est une technique de production d'éléments carbone. Les britanniques espèrent dès l'année prochaine participer à un accord de R & D avec le Department of Energy.

- Source : *High Tech Material Alert*, décembre 2000 ; *New Technology Week*, 18 décembre 2000 ; *Federal Technology Report*, 14 décembre 2000.

Nouvelles réactions de polymérisation

Les copolymères d'éthylène et de propylène sont couramment utilisés comme plastiques dérivés du pétrole. Leur squelette est habituellement formé à partir de la polymérisation de monomères comportant au moins une liaison double. Le professeur Kenneth J. Shea (université d'Irvine, Californie) a découvert une nouvelle voie de polymérisation susceptible d'obtenir ces polymères à hautes propriétés avec un contrôle efficace et constant de la structure du polymère. Son étude vise à la synthèse de ces copolymères à partir d'un monomère contenant un seul atome de carbone, et non au moins deux. Cette méthode permet d'obtenir un renforcement des liaisons carbone-carbone de la chaîne du copolymère. Elle autorise aussi l'insertion locale d'unités fonctionnelles spécifiques dans la chaîne, telles que des groupes alkyles linéaires et à branches ou d'autres groupements fonctionnels.

Cependant, même si ce procédé assure une certaine précision dans l'assemblage recherché, il est encore assez complexe et ne permet pas une industrialisation à court terme.

- Shea K.J., Zhen X.-Z., *Journal of American Chemistry Society*, 2000, 122, p. 11515-11516.

Stockage de l'hydrogène

Le développement actuel des piles à combustible engendre une euphorie dans la recherche sur le stockage de l'hydrogène, source d'énergie abondante, bon marché et non polluante. La « bonne solution », tant en matériau qu'en process, devra associer une forte rétention en hydrogène, une énergie de dissociation de l'hydrogène favorable, un faible coût d'exploitation, une certaine sécurité d'utilisation ainsi qu'une possibilité de travail à température ambiante et à basse pression. Les deux voies prometteuses sont les hydrures métalliques et les nanotubes de carbone. L'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) souhaite trouver un de ces matériaux capable de retenir de l'ordre de 5 % en masse d'hydrogène avec une température de désorption inférieure à 100 °C.

D'après Gary Sandrock (IEA), le plus performant des hydrures métalliques est le NaAlH₄ (capacité de stockage d'hydrogène à 4-5 m% et température de désorption Td de 125 °C). Les nanotubes n'ont, pour l'instant, pas été autant étudiés que les hydrures, mais des résultats sembleraient indiquer des capacités de rétention à 7 m% et des températures de désorption inférieures à 100 °C. Les études sur les hydrures métalliques sont bien avancées. Déjà utilisés dans certaines batteries, ils ne libèrent l'hydrogène stocké qu'à de trop fortes températures. Craig Jensen (université d'Hawaï) a amélioré de manière significative les catalyseurs de ré- et déshydratation du NaAlH₄ (4,5 m% et Td < 100 °C). Mais, d'autres problèmes apparaissent comme la forte réactivité de ce produit avec l'eau et sa longue recharge nécessaire. Des contacts ont cependant déjà été établis avec des sociétés automobiles américaines et japonaises. D'autre part, les laboratoires Ames (Vitali Pecharsky) essaient d'optimiser d'autres alliages à base de magnésium. Un procédé innovateur permet de réduire les coûts d'élaboration, par conversion directe en poudre de l'alliage fondu utilisant une technique d'atomisation gaz à haute pression, pour atteindre une bonne homogénéité du produit.

L'année dernière, Hui-Ming Cheng (Académie chinoise des Sciences) avait obtenu des nanotubes de carbone à simple paroi (SWNTs) par une méthode de décharge en arc d'hydrogène. Ces nanotubes possèdent 4,2 m% de rétention en hydrogène à température ambiante, mais seulement 78,3 % susceptibles d'être relâchés à température ambiante, et à de fortes pressions seulement (> 6 MPa).

D'autre part, Michael Heben (National Renewable Energy Laboratory) a fabriqué par vaporisation laser des nanotubes avec 3,5-4,5 m% de rétention. Enfin, Karl Johnson (université de Pittsburg) s'est intéressé aux limites de rétention de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone et les fibres nanométriques en modélisant les interactions moléculaires entre l'hydrogène et le carbone graphite. Ses résultats ne correspondent pas encore aux données expérimentales.

- Contacts : G. Sandrock, sandrock@warwick.net. C.M. Jensen, jensen@gold.chem.hawaii.edu. V. Pecharsky, vitkp@ameslab.gov. H.-M. Cheng, cheng@imr.ac.cn. K. Johnson, karlj@pitt.edu. Source : *Inside R&D*, 2000, vol. 29, n° 47 et 48.

Industrie

Censure de la TGAP-Énergie

L'UIC (Union des Industries Chimiques) exprime sa satisfaction suite à la décision du Conseil Constitutionnel qui a censuré la mesure fiscale, proposée par le gouvernement, visant à instaurer une taxation des consommations énergétiques des entreprises (TGAP-Énergie) pour financer le coût des 35 heures. L'UIC, ainsi que l'ensemble des autres acteurs du GFI (Groupe des Fédérations Industrielles), jugeaient cette mesure inadaptée à la situation actuelle de l'industrie française, entravant la croissance et la compétitivité des entreprises, et de plus, inefficace en matière de lutte contre la pollution.

Prix Phytopharma

Le groupe français des pesticides (GFP) et Aventis décernent chaque année le prix Phytopharma récompensant une thèse soutenue en langue française dans le domaine des produits phytosanitaires (thèmes : transfert, toxicologie/écotoxicologie, chimie/analyse, biochimie/métabolisme/mode d'action). La thèse doit avoir été soutenue devant une université française après le 01/01/2000. La lettre de candidature accompagnée de deux exemplaires de la thèse, d'un résumé, du rapport de soutenance (indiquant le nom et les coordonnées des membres du jury) et la liste des publications relatives aux travaux de thèse sont à envoyer avant le 20 mars 2001 au professeur Camille Coste, université de Perpignan, chemin Passio Vella, 66100 Perpignan.

Le concours pour le prix Chéreau-Lavet est ouvert

L'association Marius Lavet (1891-1980, inventeur du « mouvement à quartz ») lance le premier concours Chéreau-Lavet, destiné à récompenser chaque année l'auteur d'une innovation remarquable. Le montant de ce prix est de 100 000 francs. Les candidats seront des ingénieurs français diplômés. Le jury, composé de personnalités reconnues du monde industriel et scientifique, attachera une importance particulière au parcours humain des candidats qui devront avoir fait preuve d'une démarche inventive. Il privilégiera une invention ayant fait l'objet d'un début de mise en œuvre industrielle reconnue par les milieux concernés. Ce concours s'adresse aux innovateurs ayant œuvré dans les secteurs les plus divers et pas seulement dans la haute technologie. Les candidatures sont à déposer d'ici avril 2001 sur le site www.lavet.org.

Des normes pour le commerce chimique sur Internet

La grande industrie chimique essaie, avec des opérateurs commerciaux, d'établir des normes XML (eXtensible Mark up Language) pour le traitement des affaires des sociétés chimiques sur Internet.

Les sociétés suivantes sont impliquées dans cette réalisation : Air Products, BASF, BP, DuPont, Eastman Chemical Company, Occidental Chemical Corporation, Rohm and Haas, Shell, Solutia et Dow Chemical Company, en commun avec les opérateurs de place de marché Internet : CheMatch, ChemConnect, Elemica, Envera et ElastomerSolution, et avec les fournisseurs de services : Andersen Consulting, Bulknet, Citigroup, Transentric, WebMethods, Inc et XML Solutions Corporation. Par ailleurs, Atofina, Bayer Corporation et ExxonMobil Chemical apportent activement leur soutien à cette opération.

- Les sociétés intéressées au développement de ces « eStandards » peuvent prendre contact par e-mail à : Info@ChemeStandards.com.

Livres/Multimédia

Attribution des prix Roberval 2000

Le Conseil général de l'Oise et l'université de technologie de Compiègne se sont associés en 1986 pour fonder le prix Roberval, prix francophone du livre et de la communication en technologie, avec l'objectif de favoriser le développement d'une culture technologique francophone et sa diffusion vers le grand public, afin que chacun puisse trouver des éléments pour alimenter les débats publics qui s'animent de plus en plus. Le prix est décerné aux auteurs d'œuvres consacrées à la technologie dans quatre catégories : grand public (ouvrage accessible à un large public et qui favorise la réflexion sur la technologie dans ses rapports avec la science, la culture et la société), enseignement supérieur, télévision et multimédia (cédérom destiné à la formation ou à un large public). Les prix Roberval ont été remis à la Bibliothèque Nationale de France (Paris) le 14 décembre dernier.

Le jury du prix Roberval est international et francophone. Il comprend des personnalités marquantes dont l'activité professionnelle est consacrée à la technologie, représentatives du monde universitaire et académique, du monde de l'industrie et des professions du livre, de la communication et de la vulgarisation.

Prix grand public : Bertrand Jordan, *Les imposteurs de la génétique* (Collection Science ouverte), Paris, Le Seuil.

Prix enseignement supérieur : Michel-Claude Girard, Colette-Marie Girard, *Traitement des données de télédétection* (Collection technique et ingénierie, série environnement), Paris, Dunod.

Prix télévision : Guy Parent, Mario Dufour, *Les nouveaux alchimistes* pour le magazine *Le tour du monde*, Montréal : ACPAV, diffusion : Télé-Québec.

Prix multimédia : Stéphane Girerd, Véronique Leclerc, Olivier Letodé, *Comprendre le goût*, Dijon, Educagri.

- Pour en savoir plus : www.utc.fr/evenements/roberval

Informations juridiques

Les droits de propriété intellectuelle sur les inventions et créations des chercheurs salariés

Le 5 décembre dernier, l'Académie des sciences et l'Académie des sciences morales et politiques ont organisé un colloque à la Maison de la Chimie (Paris), en collaboration avec l'Institut de Recherche en Propriété Intellectuelle Henri-Desbois (IRPI)¹, traitant des droits de propriété intellectuelle sur les inventions et créations des chercheurs salariés. Ce colloque s'est divisé en deux grands thèmes : la reconnaissance des droits et la valorisation.

1- La reconnaissance des droits

Pour les chercheurs salariés, elle se fonde sur plusieurs lois et décrets et plus particulièrement sur l'article L. 611-17 cité à plusieurs reprises par les différents intervenants (voir encadré).

En cas de litige, l'inventeur peut avoir recours à la **jurisprudence de la Commission Nationale des Inventions des Salariés** (la CNIS, présidée par Mme Marais, magistrat). Celle-ci traite une dizaine de cas « d'importance moyenne » par an et intervient sur la désignation d'inventions de mission/hors mission (il s'agit de savoir quelles sont les limites de la fonction inventive), sur le montant de la rémunération complémentaire (en général inférieure à 100 000 F) et sur le juste prix d'une invention (allant de 80 000 à 160 000 F). La commission agit dans la perspective de conciliation en recherchant le rapprochement des deux parties : « *intéresser certes, payer certes, mais ne pas détruire l'esprit d'équipe* ».

Le problème des **droits d'auteurs sur les créations salariées** a également été abordé. Le phénomène de création littéraire et artistique n'est plus occasionnelle et les enjeux sont devenus assez cruciaux pour que le gouvernement s'en préoccupe en matière de droits. Un rapport, demandé par le gouvernement, a été déposé en février dernier. Personne ne remet en cause le postulat selon lequel le droit d'auteur est créé sur la tête de l'auteur salarié (article L. 111-1) ; ce principe vaut même dans le cadre d'une mission créative. Pour les fonctionnaires, ce principe paraît devoir s'effacer en partie face aux services publics, ce qui est matière à débats. En cas de création collective, le droit va à l'initiateur. L'entreprise peut donc jouer sur la qualification d'œuvre collective pour contourner la règle. La situation actuelle

n'est donc pas très saine : elle apparaît favorable aux salariés et contraignante pour les entreprises mais, en règle générale, les salariés ne font pas valoir les droits auxquels ils ont accès. Des discussions ont lieu sur ce thème et devraient aboutir à des propositions de décrets, se préoccupant notamment de la rémunération de l'auteur en cas de cession.

Le problème des **logiciels et Internet** n'est pas résolu. Internet fonctionne grâce à un squelette formé par des logiciels pour lesquels les droits sont dévolus à l'employeur (article L.113-9). L'usage sur Internet des publications et des œuvres créées par les chercheurs, et qui ne sont libres de droit, est mal réglementé.

Si l'on se penche sur les **créations des chercheurs en droit comparé**, il apparaît que rien qu'au sein de la Communauté européenne, il n'existe pas une seule et même organisation. En effet, le droit aux brevets européen renvoie au pays d'origine du salarié (ou à celui de l'employeur si le premier n'est

pas déterminé). La loi privilégie l'inventeur mais il existe deux systèmes. En Europe continentale, le monopole du brevet est accordé au premier dépositaire de l'invention. C'est un système favorable à l'employeur qui peut revendiquer tout ou partie des inventions de service. En Allemagne, l'inventeur a le droit à une rémunération, fonction de sa place dans l'entreprise et de l'intérêt commercial de l'invention. En Europe du sud, le droit au brevet est accordé au premier inventeur. Le Royaume-Uni donne droit au brevet au premier inventeur, sauf pour les employés exécutant une mission habituelle. La loi britannique reconnaît une part équitable à l'entreprise. Il existe donc différentes règles, plus ou moins nuancées suivant les pays. Les chercheurs universitaires ne peuvent être assimilés aux salariés mais on doit prendre en compte la tendance actuelle de rapprochement.

Au Japon et aux États-Unis, la loi reconnaît les droits au premier inventeur. Le

Article L. 611-17

« Si l'inventeur est un salarié, le droit au titre de propriété industrielle, à défaut de stipulation contractuelle plus favorable au salarié, est défini selon les dispositions ci-après :

1. Les inventions faites par le salarié dans l'exécution soit d'un contrat de travail comportant une mission inventive qui correspond à ses fonctions effectives, soit d'études et de recherches qui lui sont explicitement confiées, appartiennent à l'employeur. Les conditions dans lesquelles le salarié, auteur d'une telle invention, bénéficie d'une rémunération supplémentaire sont déterminées par les conventions collectives, les accords d'entreprise et les contrats individuels de travail.

2. Toutes les autres inventions appartiennent au salarié. Toutefois, lorsqu'une invention est faite par un salarié, soit dans le cours de l'exécution de ses fonctions (L. n° 94-102 du 5 février 1994, art. 22), soit dans le domaine des activités de l'entreprise, soit par la connaissance ou l'utilisation des techniques ou des moyens spécifiques à l'entreprise, ou de données procurées par elle, l'employeur a le droit, dans des conditions et délais fixés par décret en conseil d'État, de se faire attribuer la propriété ou la jouissance de tout ou partie des droits attachés au brevet protégeant l'invention de son salarié.

Le salarié doit en obtenir un juste prix qui, à défaut d'accord entre les parties, est fixé par la commission de conciliation instituée par article L.615-21 ou par le tribunal de grande instance : ceux-ci prendront en considération tous les éléments qui pourront leur être fournis notamment par l'employeur et le salarié, pour calculer le juste prix tant en fonction des apports initiaux de l'un et de l'autre que de l'utilité industrielle et commerciale de l'invention.

3. Le salarié auteur d'une invention en informe son employeur qui en accuse réception selon des modalités et des délais fixés par voie réglementaire.

Le salarié et l'employeur doivent se communiquer tous renseignements utiles sur l'invention en cause. Ils doivent s'abstenir de toute divulgation de nature à compromettre en tout ou en partie l'exercice des droits conférés par le présent livre.

Tout accord entre le salarié et son employeur ayant pour objet une invention de salarié doit, à peine de nullité, être constaté par écrit.

4. Les modalités d'application du présent article sont fixées par décret en conseil d'État.

5. Les dispositions du présent article sont également applicables aux agents de l'État, des collectivités publiques et de toutes autres personnes morales de droit public, selon les modalités qui sont fixées par décret en conseil d'État ».

Japon apparaît comme le pays le plus fidèle au respect de l'inventeur mais on considère que le droit au brevet et la rémunération doivent être partagés entre les deux parties. Des contrats sont passés par les entreprises sur les inventions futures de leurs salariés. Aux États-Unis, le droit au premier inventeur s'inscrit dans la constitution à l'exception des agents publics pour lesquels les droits sont cédés à l'État si l'invention est faite pendant les heures de travail ou avec du matériel d'État, ou si la recherche est financée par l'argent public. Dans les autres cas, l'État peut obtenir une licence gratuite. Chaque université américaine a ses propres contrats avec ses chercheurs. La rémunération du chercheur est très discutée et l'on accorde beaucoup d'importance au régime contractuel.

2- La valorisation des inventions des chercheurs salariés

Jamais les pays dits riches n'ont consacré autant de budget à la R & D publique et privée (200 milliards en 1999). En France, les dépenses de recherche faites par les entreprises augmentent régulièrement et environ 10 % sont regroupées dans les 30 premières entreprises du territoire. Malgré cela, on observe un plafonnement des demandes de dépôts de brevets (environ 18 à 19 000 par an). Par ailleurs, la fuite des cerveaux existe ou menace partout. Il existe un obstacle culturel à surmonter et il faut décloisonner recherche publique/recherche privée.

Concernant les fonctionnaires, la valorisation de la recherche a été proclamée priorité nationale en 1982. Depuis lors, le processus de valorisation a évolué sur trois points. En 1982, les chercheurs scientifiques sont devenus fonctionnaires. En 1992 a débuté la création d'entreprises innovantes. Enfin, le rôle joué par les chercheurs a évolué du point de vue de l'intéressement et ils ont été autorisés à participer à ce processus de valorisation. Pour les fonctionnaires de certains corps, inventeurs ou créateurs d'un logiciel, un décret de 1996 leur donne droit à une prime d'intéressement. D'autre part, la qualité d'inventeur prédomine sur celle du fonctionnaire. Le montant de l'intéressement n'est pas plafonné. Ces mesures visent à inciter, motiver la création des chercheurs fonctionnaires.

La loi sur l'innovation et la recherche de 1999 permet aux chercheurs de participer à la valorisation de leurs travaux. L'essai autorise la création d'entreprises sous convention avec la fonction publique, pendant un temps déterminé.

Quelles sont les **perspectives d'évolution pour les fonctionnaires** ? A l'heure

actuelle, même si le chercheur a droit à un intéressement, l'organisme public de recherche et lui seul est propriétaire de plein droit des résultats. Cette conception fondamentale n'est pas remise en cause. La loi sur l'innovation et la recherche de 1999 a été créée dans le but de faire profiter l'économie des recherches. Cette loi devrait s'étendre à d'autres catégories et notamment aux agents non titulaires tels que l'ensemble des boursiers, population en marge de la recherche mais qui participe activement aux résultats. En effet, les doctorants, n'ayant aucun intéressement, commencent à déposer leurs brevets dans des pays voisins.

D'autre part, la grande majorité des inventions ont des retombées économiques « mineures » et rapportent en moyenne aux chercheurs entre 200 et 300 F par an. Il faudrait revoir les taux d'intéressement en fonction de ce que rapportent les inventions [*« 25 % du produit hors taxes des produits tirés de la création, de la découverte ou des travaux valorisés, après déduction de la totalité des frais directs supportés par la personne publique bénéficiaire »* (décret n° 96-858 du 2 octobre 1996, article 3)]. Par ailleurs, la prime annuelle s'éteint l'année du décès de l'inventeur et ne constitue donc pas un bien patrimonial, ce qui n'est pas le cas pour les chercheurs industriels.

Ce qui est valorisant en France dans la recherche publique est la publication d'articles scientifiques, bien plus que le dépôt de brevets. Il faudrait reconnaître le dépôt de brevets dans l'évaluation de carrière des chercheurs, et non plus seulement le nombre de publications. Néanmoins, les universités pratiquent des contrats de recherche et des accords de collaboration scientifiques et techniques. Toutes les grandes universités scientifiques et les organismes tels le CNRS disposent de services de valorisation, chargés de collecter les résultats des recherches aux seins des laboratoires et d'assurer les liens avec des industriels.

Par ailleurs, au-delà du débat franco-français, il faudrait également créer un brevet européen en vue d'une harmonisation dans la communauté. En France, de façon évidente et très forte, il n'y a pas assez de brevets déposés. Il faut donc accentuer le mouvement vers le dépôt de brevets, inciter les gens à « découvrir » en mettant en place certaines mesures.

Dans le cadre de la **rémunération supplémentaire des inventeurs salariés des entreprises privées**, il semble important de laisser une certaine liberté à chaque entreprise. Chaque entreprise a son propre mode de recon-

naissance des inventeurs et ce type de reconnaissance semble prendre une part de plus en plus importante dans la vie des sociétés.

L'exemple de L'Air Liquide nous a été exposé. Cette entreprise, dégagant un chiffre d'affaires de 45 milliards, emploie 600 chercheurs dans le monde et attribue environ 900 millions de francs par an au budget « innovation ». L'activité de dépôt de brevets y est en constante évolution : en 1999, plus de 250 brevets ont été déposés, contre une centaine en 1990. Le programme de reconnaissance des chercheurs se fait sur deux plans : aspect financier et aspect non financier. Pour l'aspect financier, l'entreprise applique la loi en accordant une rémunération complémentaire liée à l'utilisation des brevets. Quatre critères sont pris en compte pour cette prime : le cadre général, la difficulté de mise en œuvre, la contribution personnelle du chercheur et la portée financière du brevet (basée sur une estimation sur 10 ans). Ces critères sont insérés dans une formule logarithmique qui détermine la somme versée. La rémunération maximale est égale à un an de salaire moyen de la branche considérée. Cependant, la récompense maximale accordée à ce jour a été de 800 000 F pour une invention classée « extraordinaire ». Quelques 80 inventeurs sont ainsi récompensés chaque année (soit une dépense de l'ordre de 5 à 6 millions de francs). Par ailleurs, l'aspect financier n'est pas tout et les chercheurs sont honorés pour leur contribution au groupe, notamment lors de cérémonies organisées en leur honneur. En conclusion, L'Air Liquide estime que le rôle d'un chercheur est d'inventer mais qu'il est nécessaire d'inciter la création.

Séverine Bléneau

¹ L'IRPI, créé en 1982 par la Chambre de Commerce et d'Industrie de Paris et l'université Panthéon-Assas, se propose d'être un lieu d'échanges et de réflexion pour les spécialistes et professionnels concernés par le droit de propriété intellectuelle. On entend par propriété intellectuelle l'ensemble des droits relatifs entre autres aux œuvres littéraires et scientifiques, aux inventions dans tous les domaines de l'activité humaine et aux découvertes scientifiques. L'IRPI développe quatre activités : information réglementaire ; études et publications, centre de documentation et formation continue.

IRPI, bourse du commerce,
2, rue de Viarmes, 75040 Paris Cedex 01.
Tél. : 01.55.65.33.01. Fax : 01.55.65.33.10.
E-mail : irpi@ccip.fr. <http://www.ccip.fr/irpi>

* Les actes du colloque seront publiés dans le courant du premier semestre 2001.
Éditions Tec & Doc, 14, rue de Provigny,
94236 Cachan Cedex. Tél. : 01.47.40.67.00.
Fax : 01.47.40.67.02. <http://www.Lavoisier.fr>

Journées d'étude Gaston Planté

Accumulateurs électrochimiques-batteries (GP'2000)

Rapport de synthèse

Paris (CNAM), 30-31 octobre 2000

Jean-François Fauvarque* président du groupe *Électrochimie*

Cette manifestation a eu pour but de réunir les scientifiques francophones dont les travaux de recherches concernent les piles et batteries et systèmes d'énergie d'origine électrochimique. Ces systèmes ont toujours suscité un grand intérêt en France, mais également à travers le monde. Le thème piles à combustible ne faisait pas partie du colloque.

Les fabricants importants de batteries en France, Saft, CEAC-Exide et Hawker, étaient présents et le nombre de participants initialement prévu pour ces journées, qui était de 150 à 170 personnes, a été atteint, confirmant l'intérêt en France pour le domaine de l'électrochimie.

Aussi bien aux États-Unis qu'au Japon, l'activité de recherche et d'étude d'accumulateurs performants pour les applications aux véhicules électriques et hybrides est importante, et de nombreux développements sont en cours : accumulateurs lithium-ion, accumulateurs lithium-polymère et accumulateurs nickel-hydrure métallique, notamment pour la réalisation d'accumulateurs de grosse capacité (quelques dizaines à la centaine d'ampères-heures).

Comme nous avons pu le remarquer dans les années passées, la France est très active dans ce domaine, et ceci

depuis de très nombreuses années. Il était important de pouvoir aborder ce thème afin que les grands laboratoires, travaillant sur les matériaux que l'on retrouve dans ces batteries, puissent présenter leurs travaux et nous faire part des avancées les plus récentes, aussi bien pour les travaux de base que pour les travaux de réalisation et de développement.

Principaux thèmes scientifiques débattus

Depuis le dernier colloque Gaston Planté en 1994, les accumulateurs électrochimiques ont connu beaucoup d'améliorations et d'innovations, qu'il s'agisse par exemple des évolutions des centrales d'énergie électrique pour l'automobile, de nouvelles utilisations comme l'alternateur ou les systèmes hybrides en traction automobile, de nouveaux couples ou de nouvelles dispositions utilisés dans les batteries lithium, de la résurgence de systèmes à électrodes liquides pour les applications stationnaires, de nouveaux matériaux pour électrodes, collecteurs, séparateurs, de nouvelles conditions et règles pour le recyclage, etc.

Ce colloque a donc été utile pour réunir les communautés scientifiques, les utilisateurs et les producteurs de batteries pour en parler et faire le point. Les présentations, à la fois orales et par affiches, ont abordé les thèmes suivants :

- Matériaux pour générateurs,
- Fonctionnement des générateurs,
- Systèmes en développement (y compris les supercondensateurs),
- Applications au transport et à l'espace,
- Applications stationnaires,
- Applications portables,
- Problématique du recyclage et nouvelles directives.

Situation générale actuelle

Si les années 70 et 80 ont été l'occasion de nombreuses études couvrant beaucoup de systèmes nouveaux à la recherche des meilleures voies, depuis le début des années 90, les travaux sont nettement plus ciblés. Le lancement par Sony de l'accumulateur lithium-ion en 1990 a en effet conduit beaucoup d'acteurs majeurs dans ce domaine à se focaliser sur les meilleurs accumulateurs étudiés, et notamment à suivre la voie des accumulateurs lithium-ion.

Durant ces deux journées, les présentations de travaux sur les accumulateurs de type nickel-hydrure et lithium-ion ont été prédominantes, mais l'accumulateur au plomb qui reste encore, et de loin, le moins cher et le plus utilisé est encore l'objet de nouvelles applications, tel que le 36/42 volts dans les véhicules thermiques futurs. Cette situation a été reflétée par les présentations effectuées lors de ces deux journées.

* Laboratoire d'Électrochimie, CNAM, 2, rue Conté, 75003 Paris.
E-mail : fauvarqu@cnam.fr

Nous avons pu remarquer que les laboratoires universitaires français qui travaillent dans ce domaine des générateurs électrochimiques se situent à un très bon niveau international par la qualité et l'originalité de leurs travaux (étude des matériaux notamment). Au plan industriel, les sociétés CEAC-Exide et Hawker (ex-Oldham) restent impliquées dans la fabrication des accumulateurs au plomb, et la Saft s'intéresse plus particulièrement au développement des accumulateurs nickel-hydrure et lithium-ion de grande capacité (inférieure cependant à la centaine d'ampère-heure).

En dehors des améliorations qui ont été apportées sur ces nouveaux systèmes : Ni-MH & Li-ion, les résultats les plus originaux concernent maintenant les applications comportant de grosses batteries : VE (véhicules électriques) & VH (véhicules hybrides), et les applications stationnaires comme les bornes utilisées pour la téléphonie portable et les systèmes d'énergie de secours d'urgence (centraux de secours).

A propos de la commercialisation, lors de ces journées, la Saft a annoncé des accumulateurs lithium-ion à un prix de fabrication de 2 000 F/kWh au stade pilote (état actuel des possibilités de fabrication de la compagnie Saft), qui pourrait décroître par effet « volume de production ».

A propos des supercondensateurs, les travaux d'étude et de développement ont progressé depuis le colloque organisé au CNAM, il y a 2 ans, et la Saft a notamment annoncé qu'elle était en mesure de fabriquer dès aujourd'hui des supercondensateurs à l'échelle pilote, en quantité qui peut être de l'ordre du millier par mois. Des supercondensateurs à base de polymère conducteur sont développés dans le

cadre d'un contrat européen Joule par la CEAC, avec l'aide du laboratoire d'électrochimie du CNAM.

Tendances

Les travaux effectués dans le monde concernant les piles et les accumulateurs sont nombreux ; cependant, depuis le début des années 90, nous avons assisté à une orientation des activités de recherche et développement vers les nouveaux générateurs ayant prouvé leurs performances dans des conditions variées : Ni-MH et Li-ion.

Le **système Ni-MH**, remplaçant du système nickel-cadmium, a permis d'effectuer une transition assez simple de technologie (au moins en apparence) ; il consiste en gros, à remplacer l'électrode de cadmium par l'électrode à hydrure métallique. La principale caractéristique de ce générateur est de pouvoir aboutir à des énergies volumiques élevées, soit environ 200 Wh/dm³. Cependant, le nombre de cycles atteint n'est pas encore aussi important que dans le cas du nickel-cadmium, il est actuellement d'environ 600 à 700 cycles pour des profondeurs de décharge qui atteignent 80 %.

Le **système lithium-ion** présente l'avantage propre aux générateurs au lithium qui est d'avoir une tension de cellule élevée, ici de 4 volts (contre 1,2 volt pour le système Ni-MH). Les énergies massiques obtenues avec ces générateurs sont alors élevées, de l'ordre de 120 Wh/kg contre 70 Wh/kg environ pour le système Ni-MH. La cyclabilité de ce nouvel accumulateur est très bonne puisqu'elle peut facilement atteindre 1 000 à 1 500 cycles de charge et décharge à 80 % de profondeur de décharge.

Conclusion

Le nombre de participants initialement prévu de 150 à 170 personnes pour ces journées Gaston Planté 2000 a été atteint. Il confirme l'intérêt de la communauté scientifique française pour le domaine de l'électrochimie.

Ces deux journées ont été l'occasion d'échanges nombreux, et William Borthwick, de la Commission de Bruxelles, est venu présenter les orientations du troisième plan de R & D pour les activités qui seront financées en Europe (2001/2006).

Les grands fabricants de batteries en France : Saft, CEAC-Exide et Hawker, étaient présents. Au plan français, les travaux effectués concernent principalement les matériaux. Certaines PME ont également des activités qui concernent ce domaine : Sorapac, RBC, etc.

Le CNAM - Laboratoire d'électrochimie industrielle - effectue pour sa part des travaux dans le domaine des supercondensateurs, alors que les développements actuels concernant ce thème sont effectués par Saft et CEAC-Exide.

Les laboratoires académiques, CNRS ou associés, continuent d'avoir des résultats significatifs pour améliorer les matériaux d'électrode.

Les années à venir devraient voir le passage à des fabrications industrielles de batteries de capacité entre 10 et 100 Ah pour les nouveaux systèmes : nickel-hydrure métallique et lithium-carbone (ou lithium-ion), et voir le développement de leurs applications : VH, centraux, spatial, militaire.

Journées Victor Grignard

Lyon (ESCPE), 23-24 novembre 2000

Pendant la séance du 14 mai 1900 de l'Académie des sciences, Henri Moissan (futur prix Nobel de chimie en 1906) présentait une note de Victor Grignard, publiée dans les *Comptes rendus*, et intitulée : « Sur quelques nouvelles combinaisons organométalliques du magnésium et leur application dans les synthèses d'alcools et d'hydrocarbures ».

Cette note portait sur les travaux effectués au Laboratoire de chimie générale de l'université de Lyon.

L'Académie des sciences, en association avec la Société Française de Chimie, la Société de Chimie Industrielle et la Fondation de la Maison de la Chimie, a décidé de commémorer cet événement en organisant un colloque en l'honneur de Victor Grignard et des organométalliques, avec le parrainage du département Sciences chimiques du CNRS.

Ce colloque s'est tenu les 23 et 24 novembre 2000 en présence de la famille Grignard à l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon, école qui s'appelait alors École de Chimie Industrielle de Lyon et dont Victor Grignard fut le directeur de 1921 jusqu'à sa mort en 1935.

Le programme de la manifestation fut le suivant :

- J.-C. Charpentier, directeur de l'ESCPE (Lyon) : *Grignard formateur, Grignard patriote, Grignard homme*



E.-J. Corey, Prix Nobel de Chimie 1990 et

soucieux d'une politique nationale de recherche, Grignard directeur de l'École de Chimie Industrielle de Lyon.

- G. Ourisson, président de l'Académie des sciences : *De Grignard à Pégase.*

- G. Bram (université de Paris-Sud) : *Victor Grignard et la naissance de son réactif.*

- H. Häusler (Chem Metall, Langelsheil, Allemagne) : *Industrial aspects of Grignard reagents.*

- J.-F. Normant (université Pierre et Marie Curie, Paris) : *Carbomagnésiations et carbométallations d'alcyènes et d'alcènes.*

- E.J. Corey (Harvard University, États-Unis), prix Nobel de chimie 1990 : *Enantioselective total synthesis of nican-drenones.*

- P. Knochel (Ludwig-Maximilians Universität, Munich, Allemagne) : *Preparation and reactions of functionalized Grignard reagents.*

- D. Seebach (Eidgenössische Technische Hochschule, ETH Zentrum Zürich, Suisse) : *Taddol derivatives, our dream of universal applicable chiral auxiliaries.*

- R.R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, États-Unis) : *Electronically unsaturated sterically crowded tetrahedral catalyst for asymmetric ring-closed metathesis and the living polymerization of ordinary olefins.*

- G.W. Parshall (Chemical Science Central Research and Development Department, DuPont de Nemours & Co, Wilmington, Delaware, États-Unis) : *Applications of organometallic chemistry in industry.*



Intervention du petit-fils de Grignard lors de l'ouverture.

- H.E. Erle (Aventis Pharma AG, Francfort, Allemagne) : *Current trends in the industrial application of organometallic chemistry.*

- W.A. Herrmann (President Technische Universität, Munich, Allemagne) : *Organometallic catalysis : quo vadis ?*

- J.-M. Lehn (Collège de France, Paris), prix Nobel de chimie 1987 : *Auto-organisation de métallo-architectures supramoléculaires.*

La conclusion fut présentée par Jean-Marie Basset, président du comité scientifique international des Journées qui insista sur la présence toujours active, un siècle après, des retombées universitaires et industrielles des travaux scientifiques de Victor Grignard.

Les Journées Victor Grignard furent suivies par 400 industriels, universitaires et étudiants, dont 200 élèves-ingénieurs de l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon et de l'École doctorale de chimie organique fine.

Le succès de l'organisation matérielle en revient principalement à Mmes C. Santini et C. Legrand (CNRS/ESCPE Lyon) et J. Buendia (SCI).

Jean-Claude Charpentier

Directeur de l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon, ancien directeur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.