

l'actualité chimique

Mensuel - Juin 2005 - N° 287



La chimie célèbre
l'Année mondiale de la physique

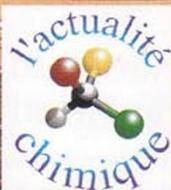


*Le cachet d'aspirine
Success story et témoignages
Comment enseigner la chimie inorganique ?*



Inserm

INSTITUT NATIONAL
de la santé et de la recherche médicale



Édité par la Société Française de Chimie



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Webmestre : Évelyne Girard

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Yann-A. Gauduel, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel, Manifestations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc, Activités de la SFC : Roselyne Messal

Comité scientifique et de lecture :

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Méjean, A. Ouaili, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, P. Rigny, F. Secherresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste scientifique : Laure Joumel

Journaliste scientifique en formation :

Émérance Marcoux

Partenariat : Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du Ministère de la Culture et de la Communication (Délégation générale à la langue française et aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

Courriel : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr

Directeur de la publication : Armand Lattes,

président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

http://magdesign.info

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr

www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 1

© SFC 2005 - Tous droits réservés

Dépôt légal : juin 2005

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er 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 2005 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 90 € - Étranger 95 €

Institutions : France 190 € - Étranger 200 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 18 € (port inclus)



Éditorial

2

Un nouveau rayon de Soleil pour les chimistes, par **Y.-A. Gauduel**

2

A propos de

3

De la Maison de la Chimie au Village de la Chimie. Recherche

d'emploi et distribution des Prix, par **L. Joumel** et **G. Schorsch**

3

Chimie et société, quel dialogue ?, par **le bureau de la commission**

« **Chimie et Société** »

6

Année mondiale de la physique

8

Application des spectroscopies électroniques (NEXAFS et XPS) induites par le rayonnement synchrotron à l'étude d'adsorbats moléculaires sur silicium : expériences et théorie, par **F. Rochet** et **S. Carniato**

8

Xenon NMR as a probe for microporous and mesoporous solids,

polymers, liquid crystals, solutions, flames, proteins, imaging,

par **K. Bartik**, **P. Choquet**, **A. Constantinesco**, **G. Duhamel**,

J. Fraissard (coord.), **J.-N. Hyacinthe**, **J. Jokisaari**, **E. Locci**,

T.J. Lowery, **M. Luhmer**, **T. Meersmann**, **I.L. Moudrakovski**,

G.E. Pavlovskaya, **K.L. Pierce**, **A. Pines**, **J.A. Ripmeester**,

V.-V. Telkki et **W.S. Veeman**

16

Comment ça marche ?

35

Et si vous preniez un cachet d'aspirine ? Le développement de comprimés pharmaceutiques : un exemple de recherche multidisciplinaire, par

J. Cavezzan, **D. Tanguy** et **H. Leblanc**

35

Enseignement et formation

42

Les 20^e JIREC

Les 20^e JIREC au service de la chimie inorganique, par **C. Forano**,

K. Araujo da Silva, **M. El Ghazzi**, **C. Caperaa**, **A. de Roy**, **M. de Roy**,

M. Dubois, **C. Taviot-Guého** et **E. Tomasella**

42

Complexes métalliques et assemblage de systèmes moléculaires

complexes, par **A. Proust**

44

Molécules « technomimétiques » à commande électrique,

par **J.-P. Launay**, **C. Coudret** et **G. Rapenne**

45

L'importance des phénomènes de corrélation et d'échange en chimie

inorganique des éléments de transition, par **M. Pouchard**,

J.-P. Doumerc et **A. Villesuzanne**

48

Du complexe en solution au solide : un thème d'enseignement en chimie

inorganique ?, par **J.-P. Jolivet**

53

En direct de l'UIC

60

Informations générales

61

Livres et médias

62

Manifestations

63

Calendrier

63

Hommage

64

Denise Barthomeuf (1934 - 2004), par **F. Fajula** et **M. Breyse**

64

Index des annonceurs

EDIF	p. 34	Prestwick Chemical	II ^e de couv.
Forum Labo 2006	IV ^e de couv.	SGS Multilab	p. 61
Lyreco	p. 59	TCI Europe N.V.	II ^e de couv.

Couverture : Vue aérienne du synchrotron SOLEIL en construction (Saint-Aubin (91), mars 2005). ©SOLEIL-Clic'air-CK.



Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

Un nouveau rayon de Soleil pour les chimistes

Bon nombre de visiteurs du dernier Forum Horizon Chimie devaient probablement avoir l'âge des collégiens ou lycéens foulant les allées du Village de la Chimie 2005 lorsque les premières lignes de lumière X de la Source européenne de rayonnement synchrotron ont été mises en service. Cela nous reporte à un peu plus de 10 ans. Depuis, de nombreux projets transdisciplinaires ont vu le jour à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). La localisation de ce grand équipement dans la capitale du Dauphiné contribue à rapprocher des équipes qui fourmillent d'idées dans différents pays, à initier de nouvelles voies de recherche, à fédérer bien au-delà des classiques écoles de pensée. Comme pour toute évolution tournée vers l'avenir, les avancées en recherche ne peuvent faire l'économie d'initiatives innovantes et ambitieuses.

Avec la nouvelle source synchrotron SOLEIL de troisième génération, la communauté scientifique se dote d'un puissant outil d'étude et d'investigation. L'ouverture de la première ligne de lumière est prévue en 2006. La haute brillance de cette source dans une large gamme spectrale, de l'infrarouge aux rayons X durs, devrait permettre d'aborder les structures atomiques ou électroniques, l'ordre local ou la réactivité d'échantillons de très petites dimensions. La récente journée orcéenne organisée par le Département des sciences chimiques du CNRS a permis de faire le point sur les grandes potentialités de cette nouvelle installation.

Pour les chimistes, le rêve de mieux sonder la matière afin d'en comprendre toutes ses propriétés est à portée de main.

En résonance à ce qui précède et après une parenthèse induite par l'édition d'un numéro thématique sur les apports des sciences chimiques dans la gestion des déchets radioactifs, *L'Actualité Chimique* poursuit sa ligne éditoriale dédiée à l'Année mondiale de la physique. A l'image des premières contributions, celles que nous publions en juin sont également cosignées par des chimistes et physiciens. Ces deux articles ont pour dénominateur commun l'étude des propriétés électroniques de molécules ou systèmes moléculaires en fonction de leur environnement. La RMN s'avère être une méthode de choix pour appréhender l'influence des interactions au sein de milieux gazeux ou denses. Ses applications dans des domaines divers, dont celui de l'imagerie, illustrent parfaitement l'importance d'une démarche multidisciplinaire pour toute avancée majeure. Couplées à des simulations numériques qui impliquent des méthodes de la chimie quantique, les spectroscopies électroniques induites par le rayonnement synchrotron représentent également de puissants outils pour l'étude d'adsorbats moléculaires. Obtenir de manière conjointe des informations sur l'orientation spatiale de liaisons et le positionnement énergétique d'orbitales moléculaires n'est-il pas un objectif très souvent partagé par de nombreux physico-chimistes ?

De la Maison de la Chimie au Village de la Chimie

Recherche d'emploi et distribution des Prix

Laure Joumel et Gilbert Schorsch

Le hasard du calendrier

Une nouvelle fois, le calendrier a condensé sur quatre jours les repères qui jalonnent d'ordinaire toute carrière professionnelle, des études à la consécration, en passant par l'embauche...

C'est la Maison de la Chimie qui a ouvert le ban les 2 et 3 février en accueillant le désormais traditionnel **Forum Horizon Chimie**⁽¹⁾. Depuis plus d'une dizaine d'années, quatre écoles d'ingénieurs chimistes, deux parisiennes (ESPCI : École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris et ENSCP : École Nationale Supérieure de Chimie de Paris) et deux provinciales (ENSIC de Nancy : École Nationale Supérieure des Industries Chimiques et ECPM de Strasbourg : École européenne Chimie Polymères Matériaux) organisent de concert le contact direct entre futurs ingénieurs et futurs employeurs. Occasion pour les premiers de rencontrer les DRH des sociétés les plus actives sur le marché de l'emploi, et pour les seconds, de faire une sélection rigoureuse parmi les candidats.

Initiative plus récente et plus originale de l'UIC régionale Ile-de-France et du CFA (Centre de Formation d'Apprentis) AFI 24, la 2^e édition du **Village de la Chimie**⁽²⁾, organisée les 4 et 5 février au Parc floral de Vincennes, a une ambition complémentaire. Par le biais de la présentation des métiers de la chimie, le Village tente de susciter des vocations parmi les jeunes, collégiens de classe de 3^e et lycéens, et de montrer les opportunités de carrière que peut offrir l'industrie chimique à ceux qui n'ont pas encore fait leur choix. L'alternance, comme méthode d'apprentissage de la chimie, y est mise à l'honneur. C'est pourquoi le village accueille aussi la remise du Prix Lavoisier de l'Apprentissage, récompensant la meilleure équipe « maître d'apprentissage-enseignant » de la profession.

Entre ces deux manifestations, la Maison de la Chimie organisait le 4 février, une cérémonie de remise de **Prix**. Pierre Potier, président de la Fondation de la Maison de la Chimie, avait usé de son prestige et de son influence pour convaincre la Société Française de Chimie et son homologue anglaise, la Royal Society of Chemistry, ainsi que l'Académie des sciences de remettre ensemble leurs Prix annuels. Une belle occasion pour les lauréats de présenter leurs travaux et pour l'auditoire, de se tenir informé des dernières avancées. Bref, la semaine fut chargée et il a fallu se répartir les tâches !

Recherche d'emploi : une situation contrastée et paradoxale à première vue

Arpentant en spectateurs les salons de la rue Saint-Dominique et les allées du Village de la Chimie, nous avons été frappés par la différence d'ambiance entre les

deux manifestations. Certes, les enjeux ne sont guère comparables.

Files d'attente au Forum Horizon Chimie

Au Forum Horizon Chimie, les futurs ingénieurs viennent vérifier que leur engagement et les efforts consentis au cours des études vont enfin aboutir, que les espoirs qu'entretenaient secrètement les plus motivés, ou les promesses faites officiellement à ceux qui l'étaient moins, vont bien se concrétiser. Reconnaissons que, dans le contexte économique actuel, la confrontation entre offre et demande est inégale. Devant les bureaux des recruteurs, les files d'attente des jeunes, fringants et CV en bannière, sont longues. Elles font penser à celles des immigrants dans le port de New York. Le spectacle n'est-il pas un peu triste ? Les responsables, industriels ou des administrations de recherche ne devraient-ils pas prendre davantage conscience de leur immobilisme ! L'ambiance est forcément tendue. Il y a davantage de candidats que de postes disponibles. Des étudiants et thésards d'origines diverses viennent au Forum pour tenter leur chance et grossir les rangs des demandeurs. Beaucoup devront attendre quelques mois avant de trouver un emploi satisfaisant.

La longueur des queues permet d'ailleurs de mesurer l'intérêt des jeunes pour les diverses filières. Les sociétés pharmaceutiques (GSK, Pfizer, Sanofi-Aventis...), cosmétiques (L'Oréal, Procter & Gamble...) et pétrolières (Total, BP, Exxon-Mobil, Schlumberger...) sont les plus courtisées. Un rayon de soleil, preuve apparent du bon niveau des formations françaises : une société de recrutement anglaise, SRG (Placing People First⁽³⁾), recrutait pour des postes en Grande-Bretagne et prétendait pouvoir donner suite aux demandes de postes qui se présentaient !

Décontraction au Village de la Chimie

Au Village, la situation inverse. L'enjeu est différent. Il se propose de réagir face au manque d'engouement que suscite le cursus chimique. Les promotions des parcours scientifiques à l'université ont perdu 40 % de leurs effectifs sur ces dix dernières années. Cette manifestation cible donc les plus jeunes, les chimistes potentiels de demain : collégiens de classe de 3^e et lycéens. Les 5 100 visiteurs accueillis cette année paraissent moins tendus, car leur avenir n'est pas encore tout à fait scellé. Ils viennent aux nouvelles... Les sociétés leur parlent de leurs métiers, les écoles de leurs formations, par le biais de conférences et d'espaces aménagés. L'ambiance est donc décontractée et plutôt à la fête (voir *photo*). Une situation d'offre est toujours plus stimulante et donc mieux vécue qu'une position de demandeur. Après l'introduction de Gérald Lehmann,



Les 5 100 visiteurs de cette année ont pu circuler comme bon leur a semblé. Au cœur du « Village », ils trouvaient les stands « formation » et tout autour s'articulaient les industriels (photo : L. Joumel).

délégué général de l'UIC Ile-de-France, Jean-Dominique Lafay, représentant Maurice Quenet, le recteur de l'Académie de Paris et Chancelier des universités de Paris, est intervenu. Sans doute pour ne décourager personne, il a rappelé que depuis un an, on percevait une inversion de pente, avec la mise en œuvre du « plan national pour la diffusion de la culture scientifique ». Il a annoncé que l'enseignement des sciences sera remanié dès la rentrée de septembre 2005. Il sera, par exemple, enseigné plus d'histoire des sciences, pour faire rêver les élèves en leur racontant la vie et les découvertes des grands chimistes. Plus éloignés de ces considérations, parfois accompagnés de leurs parents ou de leurs professeurs, ou en groupes, les jeunes viennent butiner et se renseigner (voir encadré « Réactions »).

En résumé, cette différence de situation entre les deux manifestations illustre la nécessité d'être très vigilant et très pointu pour adapter l'offre à la demande, surtout en l'absence de véritable stratégie de recrutement de la part des sociétés et du manque de moyens des organismes publics !

Une cérémonie de distribution des prix trop discrète

Le public de la cérémonie de remise des prix (voir tableau « les Prix ») était à l'opposé de celui des manifestations consacrées à la recherche d'emplois. La distribution des prix organisée par la Maison de la Chimie donnait l'occasion de se faire une idée de ce qui, apparemment, se fait de mieux dans le domaine de la chimie en France et en Grande-Bretagne. Malheureusement, cette manifestation n'a pas connu le succès qu'elle méritait. Le public n'était ni très nombreux ni très jeune. C'est dommage car une telle manifestation apparaît toujours comme un petit caillou capable d'aider les non-spécialistes à trouver leur chemin. De la biologie à la chimie minérale et aux matériaux, en passant par la catalyse, l'occasion était bonne pour se mettre à jour. Il est regrettable que la communauté des industriels, probablement trop absorbée par ses réflexions stratégiques, n'en ait pas profité.

Réactions au Village de la Chimie

Pour certains visiteurs du Village de la Chimie, celui-ci est devenu partie intégrante de leurs cours. C'est le cas pour Anne-Marie Florimond, professeur de physique au CES Albert Camus à La Norville (91) qui y accompagne deux classes de 3^e et une classe de 4^e dans le cadre de leur projet d'orientation. Elle explique : « J'ai demandé à mes élèves de prendre des notes sur tout ce qu'ils auront appris afin qu'en classe, après mise en commun de leurs documents, ils rédigent un résumé sur les métiers de la chimie ». De plus, elle commente : « En 3^e, les élèves sont timides, alors on apprécie ici que les responsables des stands viennent les chercher pour leur parler ». En effet, les sociétés se parent de leurs plus beaux atours pour attirer des jeunes. D'autres visiteurs sont venus par motivation personnelle comme Guillaume, 15 ans, en 3^e au collège Lavoisier (Paris 5^e). Il avoue avoir « traîné » son papa en ce samedi après-midi : « Je voulais savoir quelles sont les matières enseignées exactement en chimie car je m'intéresse beaucoup à cette discipline mais je ne la connais pas réellement ». Le papa, chimiste, apprécie : « Ce « Village », c'est une très bonne initiative. La chimie a malheureusement une mauvaise image, d'où l'importance de la faire découvrir aux plus jeunes ». Marie, en 2^{de} au lycée Charles Le Chauve (Roissy en Brie) avoue : « Je suis fascinée par les parfums donc comme enseignement, la chimie s'impose. Je suivrai la voie la plus adaptée pour travailler dans les parfums. Je suis donc venue demander directement aux industriels quel est le parcours le mieux adapté à mon projet ». Ses parents, non chimistes, apprécient la mise en perspective du lien entre formation et monde industriel et découvrent, eux aussi, la chimie. Pour les exposants, c'est l'occasion de faire le point face aux jeunes. Au stand Sanofi-Aventis, M. Delettre, chercheur au Centre de recherche de Vitry-sur-Seine, nous confie ses joies et son inquiétude : « Je suis chimiste depuis 38 ans et je m'éclate toujours autant. Je suis là pour faire partager ma passion. On rassure les jeunes avec la pyramide des âges mais il ne faut pas s'y tromper, tous les départs en retraite – dont le mien, j'ai 55 ans – ne seront pas remplacés. Je ne mens pas aux jeunes en leur disant qu'il y a du travail. Les jeunes sont curieux : ils nous demandent comment on fait un médicament ou comment on raisonne sur une molécule. Je suis étonné par l'intérêt de certains ». Et sur le stand SARP Industries, société spécialisée dans le traitement, le recyclage et la valorisation des déchets dangereux, on espère recruter les futurs étudiants du campus Veolia⁽⁴⁾.

Les Prix remis à la Maison de la Chimie		
	Prix	Réциpiendaire
Société Française de Chimie		
	<i>Prix le Bel</i>	Jean-Pierre Genêt , responsable du Laboratoire de synthèse sélective organique et produits naturels de l'ENSCP
	<i>Prix Eugène Sue</i>	Jean-Pierre Sauvage , membre de l'Académie des sciences, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de chimie organo-minérale (Université Louis Pasteur, Strasbourg)
Académie des sciences		
	<i>Prix de l'État</i>	Joël Moreau , professeur, Laboratoire de chimie organométallique, École nationale supérieure de chimie (ENSC) à Montpellier
	<i>Prix Philippe A. Guye</i>	Michel Tournoux , cristalochimiste, professeur à l'Université de Nantes
Royal Society of Chemistry		
	<i>Sir Edward Frankland Fellowship</i>	Michael J. Hannon , Université de Warwick
	<i>Centenary Lectureships</i>	Marc J. Ledoux , directeur scientifique du département des Sciences chimiques du CNRS
	<i>Corday-Morgan Medal and Prizes</i>	Guy C. Lloyd-Jones , Université de Bristol

A titre d'exemple, les conférences de J.-P. Sauvage (Laboratoire de chimie organo-minérale de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg) sur les rotoxanes et caténanes comme modèles de machines moléculaires, ou celle de M. Hannon (Université de Warwick) sur les assemblages d'ADN par des organométalliques étaient pourtant très stimulantes et dessinaient les orientations futures dans les biotechnologies et les nanotechnologies. La fête qui devait réunir la communauté chimique entière s'est limitée à une autocélébration.

Encore un effort ?

Au cours des journées consacrées à l'emploi, les jeunes percevaient bien les efforts d'information consentis par les responsables. Mais il est certainement possible d'aller un peu plus loin. Sans doute, pour réellement motiver les jeunes, conviendrait-il de les mettre davantage en contact avec de « vrais acteurs de la chimie » – chercheurs en laboratoire ou ingénieurs de production – et de leur montrer quelques-unes de leurs réalisations, et pas seulement avec des administratifs des DRH ? Peut-être faudrait-il aussi introduire un peu plus de cohérence dans les sessions d'information en direction des futurs ingénieurs et des diplômés d'université. Pourquoi deux manifestations, le Forum Horizon Chimie et le Forum écoles-entreprises Sigma organisé par d'autres écoles d'ingénieurs, existent-elles pour les futurs ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac, mais qu'il n'y a pas de manifestation à l'intention des futurs diplômés de l'Université ?

La cérémonie de remise des Prix mériterait aussi d'être un peu redynamisée. Sans doute les jurys des différents prix ne devraient pas se contenter de rechercher seulement les lauréats dans leur proche entourage, « sous leur seul réverbère ». Peut-être le choix des lauréats devrait davantage tenir compte de leur talent de communicateur. C'est à ce prix qu'une telle cérémonie pourrait devenir la manifestation phare de la communauté des chimistes. C'est à cette condition qu'elle pourra attirer à la fois les responsables de la recherche publique ainsi que les industriels, dont l'absence, cette année, a été trop visible !

- (1) www.forum.espci.fr
- (2) www.villagedelachimie.org
- (3) www.srg.co.uk
- (4) www.ieu.tm.fr



L. Joumel

Laure Joumel est journaliste scientifique et **Gilbert Schorsch** est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique**.

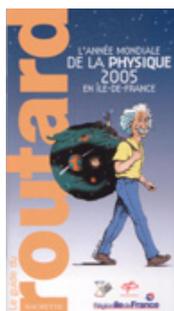


G. Schorsch

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.

Courriels : joumel@sfc.fr ; cgschorsch@aol.com



Le Guide du Routard de l'Année mondiale de la physique en Ile-de-France

A l'occasion de l'Année mondiale de la physique, et grâce au soutien du Conseil Régional d'Ile-de-France, la Société Française de Physique et le Guide du Routard se sont associés pour vous présenter les différentes manifestations organisées en Ile-de-France, ainsi que tous ceux qui quotidiennement, professionnels ou amateurs, participent à la diffusion du savoir scientifique et plus particulièrement de la physique.

Pour prolonger cette année exceptionnelle, vous trouverez également dans ce guide les différentes institutions, associations, musées et sites qui contribuent à faire de la physique une activité vivante et vous invitent de manière permanente à voyager au cœur de la science en Ile-de-France. Alors, suivez le guide !

Cet ouvrage gratuit de 64 pages est en libre service sur toutes les manifestations organisées dans le cadre de l'Année mondiale de la physique en Ile-de-France.

- Pour en savoir plus sur les manifestations : www.physique2005-idf.com

Chimie et société, quel dialogue ?

Dans son numéro de novembre-décembre 2004, *L'Actualité Chimique* proposait à ses lecteurs une réflexion générale intitulée « le chimiste et le profane » [1]. Ce document, à la lumière d'une analyse historique, sociologique, épistémologique et didactique, ainsi que de témoignages et d'expériences de terrain, montrait la difficulté de la communication entre les spécialistes et les non-initiés et explorait des pistes de médiation.

Le 6 décembre 2004, l'Union des Industries Chimiques (UIC) organisait « les États généraux de la chimie » à la Cité des sciences, au cours desquels la profession s'interrogeait sur l'impact social de son activité.

Le 8 décembre 2004 se tenait à la Maison de la Chimie un colloque organisé par la commission « Chimie et Société » de la Fondation de la Maison de la Chimie, intitulé « Chimie et société, quel dialogue ? ».

Le précédent numéro de *L'Actualité Chimique* était consacré à la gestion des produits de l'énergie nucléaire.

Il est intéressant de rapprocher les méthodes de communication de la chimie et celles du domaine nucléaire, et cette rubrique, dans ce numéro, après ces divers évènements, ne doit rien au hasard.

On doit constater que l'industrie nucléaire, sans doute plus homogène que l'industrie chimique (ne devrait-on pas plutôt dire les industries chimiques ?), est maintenant mieux armée que cette dernière pour dialoguer avec une opinion dont l'hostilité repose sur deux types de griefs : les risques d'accidents graves, et il y a des exemples dans toutes les mémoires, mais surtout le caractère insidieux et difficilement contrôlable de l'action des rejets. Si pour l'industrie nucléaire les réponses sont désormais bien structurées, comme on peut s'en rendre compte dans le numéro du mois dernier, la chimie, en raison de sa diversité, n'a pas une réponse cohérente et valable pour l'ensemble de ses activités. Une partie importante du public pense actuellement que la pollution est essentiellement chimique et que les sous-produits, les rejets, les métabolites des divers composés sont responsables de la dégradation de l'environnement et causes de maladies. Rien ne trouve grâce aux yeux de ces détracteurs : médicaments, cosmétiques, produits phytosanitaires, produits ménagers... portent en eux un potentiel d'actions pernicieuses qu'il convient de dénoncer ! Il est clair que les médias font rarement l'effort de présenter les dossiers à charge et à décharge et l'opinion perçoit mal et n'admet pas la marge d'incertitude qui accompagne toute activité industrielle, mais les scientifiques doivent-ils pour autant rejeter sans débat les affirmations souvent excessives et rarement argumentées qui ne procèdent souvent que du sacro saint « principe de précaution » ?

Cette interrogation est à l'origine du colloque « Chimie et société, quel dialogue ? ». Le souhait était de faire émerger une meilleure connaissance de ce qui fonde les interrogations à l'égard de la discipline afin de créer les conditions d'un dialogue qui ne serait plus basé sur un rapport « attaque/défense ».

L'analyse historique des relations entre la chimie et le public nous enseigne, selon le professeur d'histoire et de philosophie des sciences Bernadette Bensaude-Vincent [3],

que le divorce est récent et que l'activité industrielle de la chimie, considérée comme facteur de progrès à partir du XVIII^e siècle, est mise en accusation depuis la prise de conscience, relativement récente, de l'impact de toutes les activités industrielles sur l'environnement. Impact général de l'activité industrielle... bien ! Mais pourquoi la « science chimie » serait-elle plus coupable ? C'est alors qu'apparaît, selon la conférencière, une notion difficilement quantifiable dans l'imaginaire du public : « la transgression de la frontière entre le naturel et l'artificiel » liée à l'activité scientifique de la discipline qui après avoir décrit la matière, s'est forgé les outils pour créer de nouvelles structures. Cela conduit alors au développement d'une « culture du factice » due à l'activité industrielle imposant des produits nouveaux – en particuliers textiles – non par leurs qualités, mais par la puissance du marketing. Il conviendrait sans doute de prolonger la discussion sur ce point car les boules de billard de synthèse furent proposées vers 1870... pour une raison écologique : la sauvegarde des éléphants dont l'ivoire des défenses était la matière première ! Un autre exemple est l'émergence des polymères de synthèse dans les années de guerre qui correspondait à de réels besoins techniques que les produits naturels ne pouvaient satisfaire. Troisième exemple, le développement des gaz fluorés (les CFC) inertes pour la pulvérisation de principes actifs fut une réponse de la chimie et de son industrie à une demande, cette fois sociétale ; puis la chimie eut à s'adapter rapidement lorsque la présence de ces gaz dans la haute atmosphère fut jugée responsable de la décomposition de l'ozone... ce qui a été reconsidéré depuis !

Répondant à des demandes écologiques, techniques, sociétales, la science chimique a fait la preuve qu'elle n'est pas que l'alibi d'une activité mercantile. En fait, on retrouve dans le cas particulier de la chimie, le rejet plus général du développement rapide d'une civilisation technologique difficilement appréhendable dans son ensemble par les citoyens, au point que certains d'entre eux ont été jusqu'à se tourner vers l'élevage de chèvres dans le Larzac après 1968...

Sans doute y a-t-il, dans les sociétés, un temps pour l'émerveillement devant la nouveauté des applications de la science, puis un temps pour le rejet total devant certains effets non prévus et parfois dommageables des découvertes, et enfin, après optimisation et bilan, un temps pour l'assimilation, l'appropriation et l'intégration dans la culture.

Hors du champ de la chimie, des scientifiques, et sans doute parmi eux quelques chimistes, se demandent si la défense « becs et ongles » basée sur le « tout est chimie » pratiquée par notre monde universitaire est la bonne réponse. Cette question a été abordée par le physicien, éditeur et écrivain Nicolas Witkowski, et il est clair que la réponse est non si à une question précise, on répond par des généralités d'une manière symétrique à ce qui est pratiqué par les tenants d'une écologie radicale. Le public, et en particulier le jeune public, ne se satisfait pas d'une explication dogmatique sur les bienfaits de la science dans

la vie quotidienne. Mais faut-il pour autant abandonner une pédagogie vers les médias et les jeunes montrant que la chimie est l'outil pour expliquer l'organisation de la matière et le moyen de créer de nouvelles molécules ? Cette pédagogie est utile vers les jeunes que l'on peut faire rêver en leur montrant le cheminement tortueux de la recherche conduisant à la découverte, mais aussi les difficultés de mise en œuvre des applications. On ne rendra pas à la chimie son image de science brillante et captivante en l'isolant dans les laboratoires universitaires et en considérant que l'activité industrielle est un monde à part. L'exemple évoqué plus haut de la « réactivité » de l'ensemble recherche et industrie chimique devant le problème environnemental des CFC le démontre parfaitement. La physique, que l'on célèbre mondialement avec éclat cette année, présente ses plus belles innovations en s'appropriant avec raison les développements industriels !

Y a-t-il une augmentation de la mortalité humaine par les cancers et la pollution chimique en est-elle responsable ? Ce sont les thèses du professeur Dominique Belpomme défendues avec courage devant une audience dont le moins que l'on puisse dire est qu'elle n'était pas acquise à ses arguments [NDLR : *rappelons que ce cancérologue est à l'origine de l'Appel de Paris*]. Nous sommes avec ce débat au cœur de ce qui met en cause l'image de la chimie en ce début de siècle : de nombreux produits sont répandus dans la nature sous formes de traces, mais certains ont un redoutable pouvoir mutagène. 75 % des cancers seraient dus à cette pollution ! Qu'a-t-il manqué à cette démonstration pour être définitivement convaincante ? Tout d'abord son aspect un peu trop général. Résumons : 25 % des causes sont liées au tabac, restent les habitudes alimentaires et l'environnement. Les habitudes alimentaires sont acquittées au bénéfice du doute (on mange des produits cancérigènes mais on absorbe aussi des substances anti-oxydantes qui luttent contre les premières), donc 75 % des causes sont chimiques ! Un autre point fortement critiqué par l'assistance était le fait que les données épidémiologiques montrant la croissance des taux de cancers n'étaient pas appuyées par des références scientifiques irréfutables.

Cependant, les chimistes ne peuvent nier que de nombreux produits sont présents dans l'air, les sols et l'eau ; n'ont-ils pas forgé eux-mêmes l'outil analytique qui permet de doser des quantités de l'ordre du picogramme ? Formons donc plus de toxicologues et faisons des études épidémiologiques

logiques non contestables qui pourront être utilisées pour un dialogue entre le public et des spécialistes...

Le débat est-il sans issue ? Comment établir un dialogue sans passion entre une communauté scientifique qui est à la limite de ses compétences – en effet, ce qui est reproché le plus aux produits issus de la chimie est du domaine de la biologie et de la médecine – et un public qui à juste droit demande l'information ?

Francine Pellaud, docteur en sciences de l'éducation à Genève, a montré des pistes en évoquant les expériences danoises et suisses destinées à éclairer les décideurs sur des thèmes sociétaux qui peuvent être techniques. Ces expériences sont basées sur des débats soigneusement organisés avec des citoyens qui décident ensuite de consulter des experts avant de rendre leurs conclusions. On voit les difficultés et la rigueur nécessaire pour que de telles consultations soient crédibles, et bien que des expériences aient été faites en France sur les OGM et le dérèglement climatique par exemple, ce qui peut se faire en Suisse ou au Danemark pour des raisons culturelles propres à ces pays n'est peut-être pas simplement transposable en France !

La communauté des chimistes est de plus en plus consciente de son déficit en matière de communication et de la nécessité d'une écoute des questions du monde non spécialiste. On ne doit pas attendre des situations de crise pour poursuivre et amplifier toutes les actions de communication vers les jeunes et le public, et en outre, il est important de rechercher le dialogue avec les organisations écologiques et les pouvoirs publics responsables, sur des thèmes précis, afin que l'on sorte de ces débats généralistes dans lesquels il est plus facile de rester sur des positions dogmatiques.

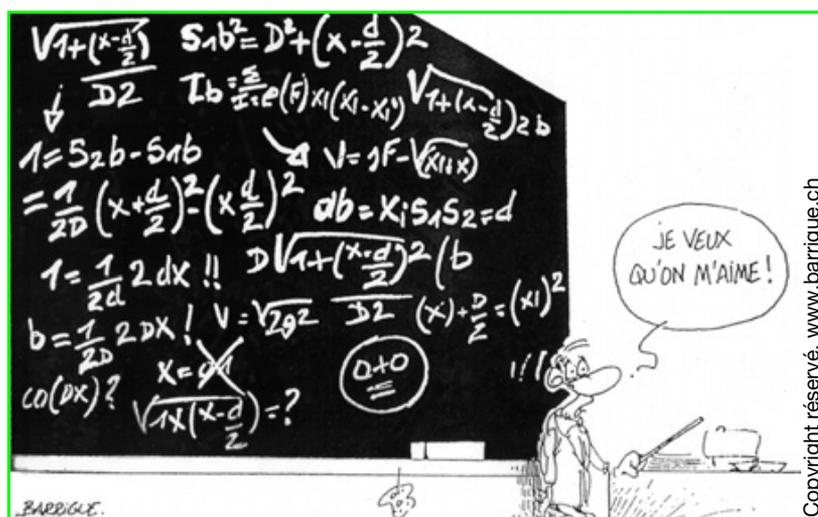


Le bureau de la commission « Chimie et Société », 1^{er} avril 2005

Richard-Emmanuel Eastes, Jacques Hui, Jean-Michel Lefour, Andrée Marquet, Laurence Mordenti et Bernard Sillion
www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

Références

- [1] Le chimiste et le profane, *L'Act. Chim.*, **2004**, 280-281.
- [2] La chimie et la gestion des déchets radioactifs, *L'Act. Chim.*, **2005**, 285-286.
- [3] Bensaude-Vincent B., Chimie et société : des amours tumultueuses, *L'Act. Chim.*, **2004**, 280-281, p. 22.



Copyright réservé, www.barrigue.ch



Application des spectroscopies électroniques (NEXAFS et XPS) induites par le rayonnement synchrotron à l'étude d'adsorbats moléculaires sur silicium

Expériences et théorie

François Rochet et Stéphane Carniato

Résumé La spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil (« near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy » ou NEXAFS) est un puissant outil de caractérisation chimique des molécules adsorbées sur des surfaces, car elle donne à la fois une information sur le positionnement énergétique des molécules dans l'état excité et une information sur l'orientation spatiale des liaisons. Nous montrons, en prenant l'exemple d'une molécule chimisorbée sur le silicium, qu'un calcul de type « fonctionnelle de la densité » d'états de cœur excités, représentant le substrat par un cluster, donne des résultats fiables en ce qui concerne les énergies de transition NEXAFS et les énergies de liaison que l'on peut, par ailleurs, mesurer par spectroscopie de photoélectrons de cœur (X-ray « photoelectron spectroscopy » ou XPS). Cette approche combinée expérience-simulation permet ainsi une attribution rigoureuse des structures spectrales et la validation des géométries d'adsorption. Enfin, nous examinons quelles sont les perspectives ouvertes par la construction d'une ligne consacrée aux spectroscopies NEXAFS/XPS résolues en temps auprès de la nouvelle source synchrotron française SOLEIL.

Mots-clés **Réactivité, surface, rayonnement synchrotron, spectroscopies électroniques, calculs de spectres d'excitation, application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.**

Abstract **An application of synchrotron radiation electron spectroscopies (NEXAFS and XPS) to the study of molecular adsorbates on silicon: experiments and theory**

The Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy is a powerful tool of chemical characterization for molecules adsorbed on surfaces. Indeed, it gives information both on the energetics of the molecular levels in the excited state and on the spatial orientation of the chemical bond. We show, taking the example of a molecule chemisorbed on silicon, that a « density functional theory » calculation of excited states, in which the substrate is represented by a cluster, gives reliable results for what concerns NEXAFS transitions energies and binding energies, which can also be measured experimentally by core-level X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). This approach, combining experiment with simulation, enables therefore a rigorous attribution of spectral lines and a validation of a given adsorption geometry. Finally, we present the opportunities offered by a synchrotron beamline, dedicated to time-resolved NEXAFS/XPS spectroscopies, that will be built at the new French facility SOLEIL.

Keywords **Reactivity, surface, synchrotron radiation, electron spectroscopies, calculation of excitation spectra, application of density functional theory.**

Les interactions molécule-surface sont des phénomènes que l'on rencontre partout dans notre environnement quotidien (quand de la glace s'accroche à un pare-brise un soir d'hiver), et sont même, probablement, à l'origine de la vie [1]. Ce sont aussi des phénomènes qui jouent un rôle clé dans la technologie d'aujourd'hui. Ainsi, dans le procédé « Haber-Bosch », l'hydrogène de l'eau et l'azote de l'atmosphère sont convertis en ammoniac en réagissant à la surface d'un catalyseur à base de fer [2] : l'ammoniac et ses dérivés sont largement utilisés comme engrais ou pour la production d'explosifs, de médicaments, etc. Dans le domaine de la très haute technologie, les interactions molécule-surface jouent aussi un rôle important dans l'élaboration des matériaux semi-conducteurs (oxydation du

silicium, gravure, croissance cristalline de semi-conducteurs par le procédé de « chemical vapor deposition »). Dans le contexte d'un développement de l'électronique moléculaire [3], la fabrication de structures hybrides organiques/silicium, exploitant les mécanismes de transfert de charge entre la molécule et le substrat, semble très prometteuse [4-5].

Cet article a pour but d'informer les lecteurs de *L'Actualité Chimique* sur une technique qui a montré sa capacité à résoudre quelques-uns des problèmes de chimie des surfaces mentionnés ci-dessus. La spectroscopie des structures fines proches du seuil d'absorption X (« near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy ou NEXAFS) s'est développée au début des années 1980 dans le but de déterminer la structure des adsorbats moléculaires, essentiellement des

molécules organiques contenant du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du fluor. J. Stöhr, qui a publié en 1992 l'ouvrage de référence sur la spectroscopie NEXAFS [6], a été l'efficace promoteur de cette technique dans la communauté des surfacistes. Toutefois, le fait que la spectroscopie NEXAFS nécessite l'utilisation de sources X polarisées et accordables

(sources synchrotron, voir encadré 1) peut avoir limité sa popularité auprès des chimistes. La situation est susceptible de changer dans la mesure où SOLEIL, une source française de 3^e génération, fournira ses premiers photons fin 2005.

La spectroscopie NEXAFS de surface (une spectroscopie d'absorption) est aujourd'hui mise en œuvre dans un

Encadré 1

Qu'est-ce que le rayonnement synchrotron ?

Le rayonnement produit dans un synchrotron est un rayonnement électromagnétique polychromatique (de l'infrarouge aux rayons X) émis par des particules chargées (électrons ou positrons) animées d'une vitesse relativiste (pour des énergies allant de quelques centaines de MeV à quelques GeV) sur des trajectoires courbes. Ce rayonnement a été observé pour la première fois aux États-Unis en 1947. Considéré au début comme une nuisance, car il faisait perdre de l'énergie aux particules, il a ensuite été reconnu dans les années 1960 comme une lumière aux propriétés exceptionnelles. Le rayonnement synchrotron a été exploité originellement sur des installations dites de 1^{ère} génération, construites pour la physique des particules. Dans un deuxième temps, on a construit des machines, dites de 2^e génération, vouées spécifiquement à l'utilisation du rayonnement synchrotron, comme SUPERACO du Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique à Orsay (LURE), arrêtée en 2003. Les machines de 3^e génération : Advanced Light Source (Berkeley), European Synchrotron Facility (Grenoble), ELETTRA (Trieste), SOLEIL (Gif-sur-Yvette) – l'installation française qui succède au LURE – se distinguent des sources de 2^e génération par l'implantation d'*éléments d'insertion* qui leur donne une *brillance* supérieure (voir ci-après).

Les particules chargées rayonnent lorsqu'elles sont soumises à une accélération. Le rayonnement d'une particule se déplaçant rapidement tend à être dirigé dans la direction du mouvement. Cet effet de collimation vers l'avant est très accentué pour des électrons (ou des positrons) relativistes, pour lesquels l'essentiel du rayonnement est concentré dans un cône dont l'angle d'ouverture est $1/\gamma$ (de 0,1 à 1 mrad), où γ est l'énergie de la particule en unités de son énergie au repos (typiquement 10^3 - 10^4). L'anneau SUPERACO d'Orsay fonctionnait avec des positrons de 0,8 GeV, maintenus sur une orbite de rayon de courbure 72 m. La nouvelle source française SOLEIL fonctionnera avec des électrons de 2,75 GeV parcourant une orbite de 354 m.

Dans les anneaux de stockage des sources de rayonnement synchrotron, les électrons voyagent le long de trajectoires « circulaires » (pendant plusieurs heures). Le rayonnement « synchrotron » est produit soit par l'accélération transverse due aux forces magnétiques des *aimants de courbure* (qui induisent le mouvement « circulaire » des électrons, *figure A*) ou par des accélérations périodiques (déviant peu d'une trajectoire rectiligne) dans des éléments d'insertions magnétiques spéciaux appelés *onduleurs* (*figure B*).

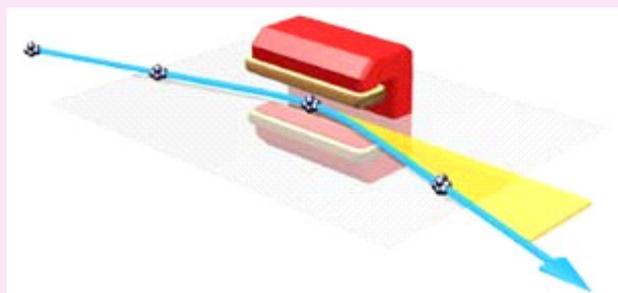


Figure A - L'aimant de courbure défléchit la trajectoire d'un paquet d'électrons. Le plan d'accélération (horizontal) est indiqué en jaune.

Dans les aimants de courbure, le rayonnement est polarisé rectilignement dans le plan d'accélération (le plan horizontal). Une

La relativité d'Einstein transforme la « grande » période spatiale λ_p d'un onduleur en une longueur d'onde « courte » caractéristique des rayons X

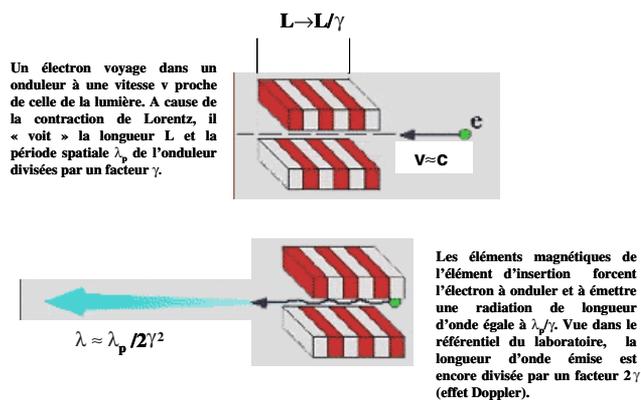


Figure B - Principe d'un onduleur.

polarisation elliptique est observée au-dessus et en dessous du plan d'accélération. Le spectre émis est continu de l'IR aux rayons X : au-delà d'une énergie critique, l'intensité du spectre s'effondre exponentiellement.

Dans les onduleurs, les électrons sont périodiquement défléchis par des champs magnétiques faibles (la période spatiale caractéristique de l'onduleur est λ_p). On force alors la particule à émettre une radiation de longueur d'onde λ_p/γ , en raison de la contraction de Lorentz. Dans le référentiel du laboratoire, cette longueur d'onde est encore divisée par un facteur 2γ , en raison de l'effet Doppler. Par conséquent, la période spatiale de l'onduleur (de l'ordre du cm) doit être divisée par un facteur γ^2 (10^6 - 10^8), ce qui donne des photons dans le domaine spectral « UV du vide » (vacuum UV)-rayons X. La longueur d'onde fondamentale est accompagnée d'harmoniques impaires : le spectre émis est alors un spectre de raies. La longueur d'onde du fondamental peut être choisie en changeant l'intensité du champ magnétique (en écartant ou en rapprochant mécaniquement les pièces polaires d'aimants permanents par exemple) : on parle alors de *spectre monochromatique accordable*. L'essentiel du rayonnement est émis dans un cône d'angle très étroit. Les onduleurs installés dans les centres de 3^e génération sont conçus pour générer de la lumière avec des polarisations diverses (linéaire horizontale, linéaires verticale et circulaire) que l'expérimentateur peut faire varier librement au cours de l'expérience.

Ce qui distingue un élément d'insertion d'un aimant de courbure, c'est sa *brillance* (flux de photon par unité d'angle solide et de surface transverse de la source, exprimée en photons/s/mm²/mrad²/0,1 % de bande passante) qui est environ 10^4 fois supérieure. La brillance d'un élément d'insertion d'un synchrotron de 3^e génération est environ 10^{12} fois plus élevée que celle d'une lampe à rayons X. Quel que soit le type d'élément (aimant de courbure ou onduleur), la lumière émise doit être extraite de l'anneau, « transportée » dans des « lignes de lumières » maintenues sous ultra haut vide, et monochromatisée avant d'être introduite dans la chambre expérimentale.

contexte instrumental qui permet de réaliser d'autres spectroscopies (dites à « électron sortant »), comme la spectroscopie de photoémission X (« X-ray photoelectron spectroscopy » ou XPS), la spectroscopie Auger (induite par les rayons X). Le but recherché, une étude la plus complète possible de la structure électronique du système adsorbat/surface permettant de décrire la liaison chimique, passe par une approche qui s'appuie sur la physique tant au niveau instrumental (sources X, détection des électrons) qu'interprétatif (principes et interprétation des spectroscopies, concepts issus de la physique moléculaire et de la physique du solide pour ce qui est de l'objet d'étude).

Pour mettre en lumière l'utilité de la spectroscopie NEXAFS combinée à la spectroscopie XPS, nous présentons, après une description des principes de base de ces spectroscopies, une étude expérimentale et théorique récemment réalisée sur le système « benzonitrile sur Si(001) » [7] (ce travail fait suite à une série d'études NEXAFS/XPS d'adsorbats organiques déposés sur silicium [8-10]). Ce choix est largement motivé par l'intérêt croissant qui est montré à l'égard de la réactivité des fonctionnalités organiques sur les surfaces de semi-conducteurs, tout particulièrement au niveau théorique [11-13]. Enfin, nous concluons sur les nouvelles perspectives qu'apporte, au plan expérimental, la construction d'une nouvelle ligne de lumière de la machine SOLEIL, consacrée à l'étude de la réactivité de surface.

La spectroscopie NEXAFS appliquée aux surfaces

Principes de base

Contrairement au cas de la XPS – où l'énergie des photons est fixe et où l'intensité électronique est mesurée en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons –, dans la spectroscopie NEXAFS, on change l'énergie des photons $h\nu$ tout en mesurant leur intensité absorbée. L'obligation de réaliser un balayage en énergie de photons fait que cette technique ne peut être mise en œuvre qu'auprès d'installations de rayonnement synchrotron : on utilisera comme source X des aimants de courbure (spectre continu) ou bien des éléments d'insertion comme les onduleurs (spectre discret accordable) (voir encadré 1).

Si l'on se limite au cas des molécules organiques constituées d'éléments de la deuxième période, la spectroscopie NEXAFS est une spectroscopie des seuils K (1s), mise en œuvre dans la gamme des X mous (200-600 eV), où les règles de sélection dipolaires s'appliquent. Le spectre NEXAFS donne une « image » des orbitales moléculaires virtuelles (ou de la densité d'états inoccupés pour les solides) qui possèdent une symétrie de type p (figure 1). Il faut toutefois noter que des états virtuels dans l'état de base (typiquement des orbitales moléculaires de type π^*), situés au-dessus du niveau du vide, vont passer sous le niveau du vide (et devenir des états liés) en raison de l'attraction exercée par le trou cœur. Pour cette raison, la spectroscopie NEXAFS ne peut pas être utilisée directement pour construire un schéma de bande électronique d'états inoccupés, comme on peut l'obtenir au moyen de la photoémission inverse (où un électron est attaché à l'état virtuel sans création de trou de cœur [14]).

Comme la spectroscopie XPS, la spectroscopie NEXAFS est sensible à l'environnement atomique autour d'un atome

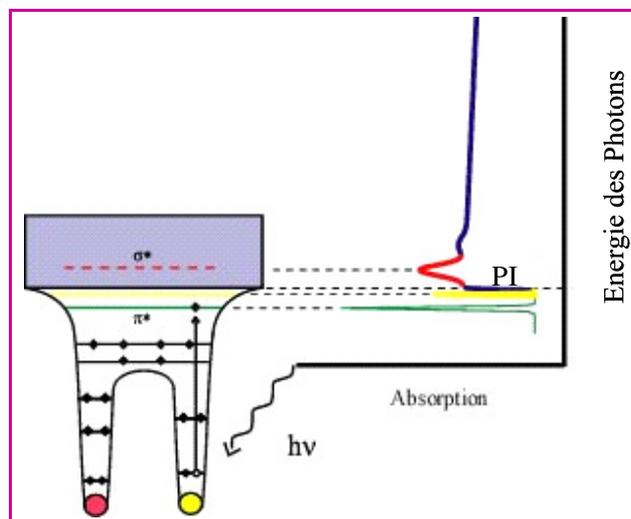


Figure 1 - Schéma des transitions NEXAFS $1s \rightarrow 2p$ pour une molécule diatomique.

Noter que dans l'état excité, les niveaux anti-liants π^* passent sous le potentiel d'ionisation (PI) et deviennent liés.

donné. C'est un effet d'état initial dû à un transfert de charge électronique entre l'atome et ses ligands. En outre, ce que ne permet pas la spectroscopie XPS, la spectroscopie NEXAFS distingue aisément des liaisons simples des liaisons multiples : un bon exemple est donné par le diamant (énergie de transition au seuil K du carbone de 290 eV) et le graphite (énergie de transition de 285 eV) [6].

Le rayonnement synchrotron est non seulement accordable, il est aussi polarisé, rectilignement ou circulairement. La polarisation rectiligne donne à cette spectroscopie la capacité de déterminer l'orientation spatiale des liaisons (figure 2). Si δ est l'angle entre la polarisation du champ électrique et la direction des orbitales de type p , alors l'intensité d'absorption $X I_{NEXAFS}$ est proportionnelle à $\cos^2 \delta$. Cette loi permet de remonter, souvent de façon directe et immédiate, à l'orientation des liaisons et à la géométrie de l'adsorbat. C'est l'un des gros atouts de cette technique.

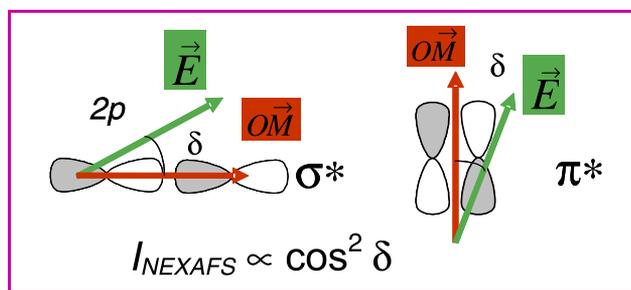


Figure 2 - Variation de I_{NEXAFS} en fonction des positions relatives des directions de polarisation du champ électrique du rayonnement synchrotron (\vec{E}) et des orbitales moléculaires (\vec{OM}). On donne l'exemple de liaisons de type σ et π .

Mesure des spectres d'absorption NEXAFS d'adsorbats

Dans le cas des surfaces, une mesure directe du coefficient d'absorption par transmission n'est pas possible. On utilise en fait des méthodes de rendement électronique.

Les rayons X sont absorbés lors de transitions électroniques entre un niveau de cœur et des états vides situés au-dessus du niveau de Fermi. Les trous ainsi créés sont remplis par processus Auger (*figure 3*), qui domine le déclin de fluorescence pour les atomes de Z petit. L'intensité des électrons Auger primaires est une mesure directe de la section efficace d'absorption X, à condition que les rayons X soient absorbés dans une couche de surface d'épaisseur très supérieure à la profondeur d'échappement des électrons. Lorsque l'adsorbat contient un élément B différent de l'élément A, constituant le substrat, la mesure de l'intensité du spectre Auger de B permet d'obtenir le spectre NEXAFS avec une très grande sensibilité adsorbat/surface.

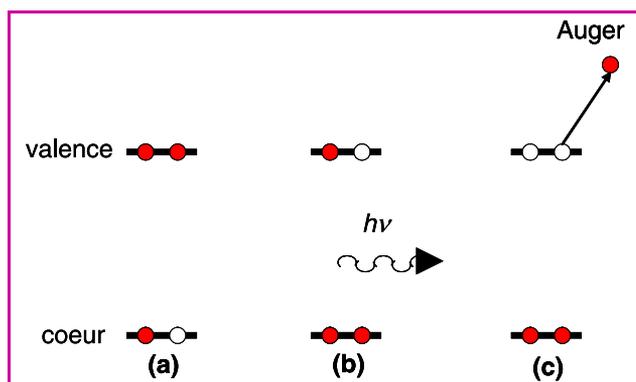


Figure 3 - Schémas de principe (les disques rouges représentent les électrons, les disques blancs les trous) : (a) état ionisé de cœur ; (b) déclin de fluorescence X (un photon $h\nu$ est émis) ; (c) déclin Auger.

La mesure d'un rendement électronique dans une fenêtre d'énergie cinétique donnée requiert l'utilisation d'un analyseur d'électrons. On peut donc aussi mesurer l'énergie de liaison (mesurée par rapport au niveau de Fermi) des pics de photoémission de cœur des atomes de l'adsorbat, une information indispensable à la discussion sur les transitions NEXAFS. En outre, l'accordabilité du rayonnement synchrotron permet aussi d'obtenir les spectres de photoémission de cœur des atomes de surface du substrat informatifs sur la formation d'une liaison substrat-adsorbat (en sélectionnant des photoélectrons d'énergie cinétique ~ 30 eV qui ont un libre parcours moyen inélastique de quelques Å).

Une étude de cas : l'adsorption du benzonitrile à la surface du silicium Si(001)-2×1

La surface Si(001)

Le silicium cristallise dans la structure cubique diamant. Lorsque l'on tronque un tel cristal selon un plan (001), les atomes de la surface ainsi formée présentent deux liaisons avec le plan atomique sous-jacent et deux liaisons insatisfaites (liaisons pendantes) pointant en direction du vide, comme le montre la *figure 4a*. Le système abaisse son énergie totale par dimérisation des atomes de surface, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de liaisons pendantes d'un facteur 2. Des rangées de *dimères asymétriques* – possédant une liaison π faible (de l'ordre de 2-8 kcal.mol⁻¹) et un caractère zwitterionique [11] – se forment selon des directions $\langle 110 \rangle$ (*figure 4b et c*).

Les plaquettes de silicium du commerce sont recouvertes d'un oxyde protecteur de 20 Å d'épaisseur. Pour obtenir la surface propre reconstruite de la *figure 4b*, il convient de travailler dans des conditions d'ultra haut vide (UHV) (correspondant à une pression résiduelle de l'ordre de quelques 10⁻¹⁰ mbar). L'échantillon est porté à 1 250 °C : la couche d'oxyde superficielle est alors évaporée sous forme de SiO. Les échantillons sont orientés nominale (001). Le plan de coupe d'échantillons orientés nominale (001) n'étant pas idéal, un ensemble de terrasses et de bords de marches monoatomiques se forme sur la surface. Un examen de la *figure 4a* montre que pour un cubique diamant, le saut d'une marche correspond à une rotation de 90° des orientations des liaisons. Par conséquent, sur deux terrasses consécutives, les rangées de dimères tournent elles aussi de 90°. Il en résulte que la surface est *bi-domaine* (« 2×1 » et « 1×2 »).

A température ambiante, la surface est très réactive vis-à-vis des gaz résiduels. Il s'agit essentiellement de l'eau, dont le coefficient de collage est de l'ordre de 1 – le coefficient de collage est égal au quotient du nombre de molécules chimisorbées par le nombre de molécules incidentes, ce qui est équivalent à une probabilité d'adsorption d'une molécule sur la surface. C'est pourquoi la surface doit être conservée dans des conditions UHV.

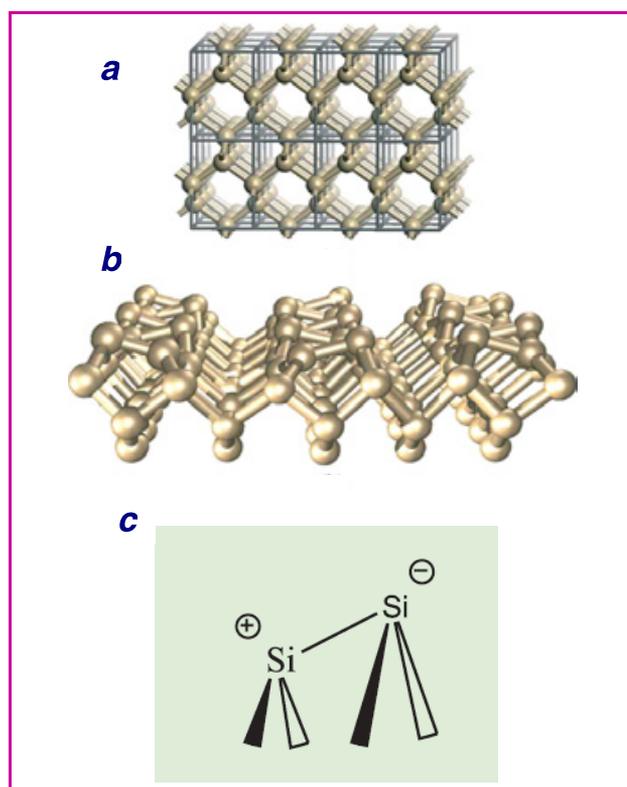


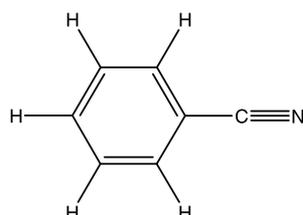
Figure 4 - (a) La structure cubique diamant du silicium. (b) Formation de rangées de dimères.

L'état énergétiquement le plus stable correspond à des dimères asymétriques « gauchis » alternativement le long d'une rangée. L'atome de surface qui s'enfonce se charge positivement (site électrophile) tandis que l'atome qui remonte se charge négativement (site nucléophile). En dessous de 120 K, le gauchissement est statique : la reconstruction la plus stable est la c-4×2 pour laquelle le gauchissement de deux rangées adjacentes est « hors phase ». A température ambiante, le gauchissement des dimères devient dynamique : il est donc moyenné dans les diagrammes de diffraction d'électrons lents (une technique cristallographique de surface) et dans les images de microscopie tunnel (la reconstruction est apparemment de type « 2×1 »).

(c) Le caractère « zwitterionique » du dimère de silicium détermine ses propriétés chimiques en tant que réactif.

Réaction avec le benzonitrile

Le benzonitrile ($C_6H_5-C\equiv N$, schéma ci-dessous) est une molécule organique conjuguée, pour laquelle on souhaite étudier la compétition de ses deux groupes fonctionnels, cyano et phényle, dans les mécanismes d'adsorption.



A 300 K, le coefficient de collage des « molécules à liaison π » est très élevé (de l'ordre de 1) sur la surface de silicium. A une pression de benzonitrile de 10^{-8} mbar, la surface est saturée au bout de 600 s [7].

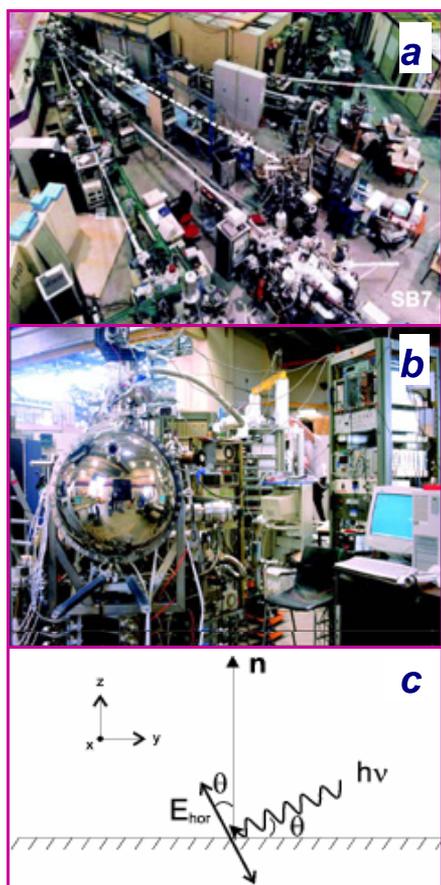


Figure 5 - (a) Ligne SB7 (ligne de tirets blancs) de l'anneau SUPERACO.

La source est un aimant de courbure (taux de polarisation 95 % dans le plan horizontal).

(b) Station expérimentale ABS6/C-Seal équipée d'un analyseur hémisphérique d'électrons SCIENTA de 200 mm de rayon (au premier plan) de haute luminosité/haute résolution.

(c) Géométrie de l'expérience NEXAFS.

E_{hor} est la composante horizontale (principale) du champ électrique (la composante mineure est dirigée selon x), n , la normale à la surface. On change l'angle d'incidence du faisceau θ , qui est aussi l'angle polaire de E_{hor} , en tournant l'échantillon autour de l'axe vertical x .

Mesures de spectroscopie XPS/NEXAFS N 1s

Les spectres XPS et NEXAFS ont été enregistrés sur la station expérimentale ABS6/C-SEAL installée sur la ligne de lumière SB7 (figure 5a et b) de l'anneau de stockage Superaco du Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique. La source étant un aimant de courbure, 95 % de la radiation est polarisée rectilignement dans le plan horizontal : une rotation de l'échantillon selon un axe vertical permet de changer l'angle d'incidence de la lumière θ (figure 5c). La dimension du faisceau sur l'échantillon (de l'ordre du mm^2) est très supérieure à la dimension moyenne des terrasses, par conséquent l'information NEXAFS est moyennée sur deux domaines (en d'autres termes, la symétrie de la surface est d'ordre 4).

Dans la mesure où il n'y a qu'un seul atome d'azote par molécule de benzonitrile, les spectres N 1s sont plus simples à interpréter. Nous présentons respectivement dans les figures 6 et 7 les spectres expérimentaux XPS N 1s et NEXAFS N 1s (mesuré en rendement Auger) d'une surface exposée au benzonitrile (à 300 K) où tous les sites d'adsorption sont occupés (saturation).

Le spectre XPS N 1s peut être reconstruit avec trois gaussiennes centrées respectivement à 399, 399,8 et 401,8 eV d'énergie de liaison, ce qui indique que l'azote se retrouve dans trois environnements chimiques différents. Les spectres NEXAFS correspondants présentent quatre transitions principales (A-D) de type π^* et une transition de type σ^* ($h\nu \sim 407,5$ eV). La transition A est maximale

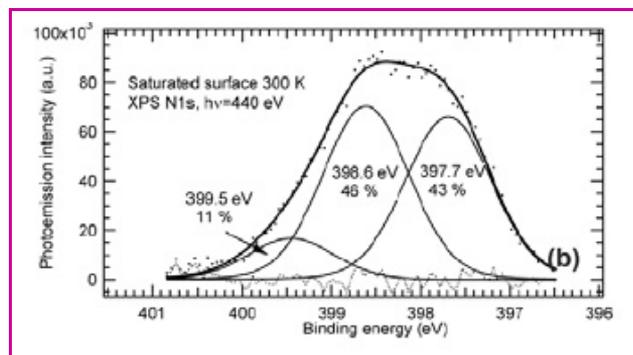


Figure 6 - Spectre de photoémission N 1s mesuré à une énergie de photon de 440 eV.

Les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau de Fermi.

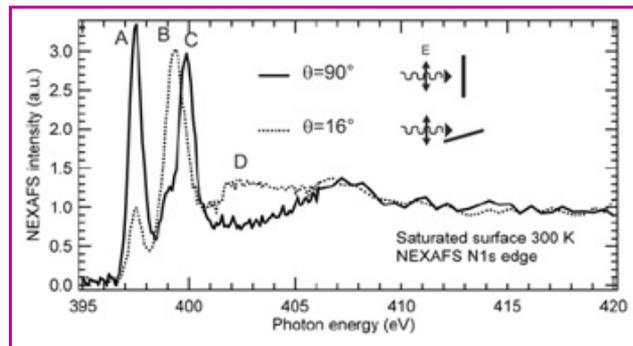


Figure 7 - Spectres NEXAFS N 1s d'une surface exposée au benzonitrile, mesurés à deux angles d'incidence θ .

A $\theta = 90^\circ$, le champ électrique du rayonnement est parallèle à la surface ; à $\theta = 16^\circ$, le champ électrique est quasi perpendiculaire.

(minimale) quand le champ électrique est parallèle (quasi perpendiculaire) à la surface. L'application de la loi en « $\cos^2\delta$ » montre que la liaison π^* est contenue dans le plan de la surface. Elle pourrait donc appartenir à un bloc Si-C=N-Si formé par réaction 1,2-dipolaire du bloc cyano avec un dimère de silicium (modèle « ancrage cyano ») laissant le groupe phényle pointer dans le vide.

Les trois transitions B/D (intensité maximale à $\theta = 16^\circ$) et C (intensité maximale à $\theta = 90^\circ$) correspondent à des liaisons π^* orthogonales entre elles. Les orbitales π^* antilieuses du groupe cyano ne restent éclatées en trois niveaux (comme c'est le cas pour la molécule libre, voir *figure 8*) que si la conjugaison avec des orbitales π^* de l'anneau carboné se maintient. On peut alors imaginer que la molécule est posée à plat sur la surface, interagissant avec le dimère de silicium via le groupe phényle. Différentes géométries « à plat » possibles peuvent être envisagées.

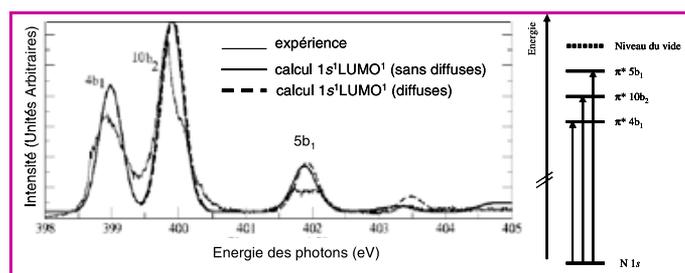


Figure 8 - A gauche : spectre expérimental NEXAFS N 1s [16] et spectres calculés (avec ou sans inclusion d'orbitales diffuses) pour la molécule libre de benzonitrile.

L'écrantage du trou de cœur est simulé par un état $1s^1LUMO^1$. On notera que le système π^* du groupe cyano est éclaté en trois niveaux $4b_1/5b_1$ (orbitales perpendiculaires au plan moléculaire) et $10b_2$ (orbitale contenue dans le plan moléculaire). La résolution expérimentale est suffisante ($\Delta h\nu = 70$ meV) pour faire apparaître dans le spectre expérimental la sous-structure vibrationnelle (non prise en compte par la simulation), observée à la transition vers l'orbitale $10b_2$.

A droite : schéma des transitions NEXAFS vers la LUMO ($4b_1$), LUMO + 1 ($10b_2$), LUMO + 2 ($5b_1$).

Simulation des spectres NEXAFS

La puissance de la méthode NEXAFS réside dans sa capacité (i) à déterminer l'orientation des liaisons entre atomes en donnant une image « spatiale » des orbitales moléculaires inoccupées et (ii) à placer ces mêmes orbitales sur une échelle énergétique dans l'état excité (c'est-à-dire en présence d'un trou de cœur N 1s).

Les calculs d'états excités N 1s ont été réalisés en utilisant une version modifiée du programme GAMESS [15-16] qui met en œuvre la méthode de la fonctionnelle de densité (« density functional theory » ou DFT, voir *encadré 2*). Dans un premier temps, on calcule l'énergie de la transition NEXAFS correspondant au transfert d'un électron 1s vers l'orbitale inoccupée la plus basse en énergie (« lowest unoccupied molecular orbital » ou LUMO) de la molécule. L'énergie de la transition (méthode dite Δ Kohn-Sham) est donnée par la différence entre l'énergie de l'état excité $1s^1LUMO^1$ optimisée et l'énergie de l'état fondamental. De même, le potentiel d'ionisation de cœur a été calculé comme la différence entre l'énergie de l'état ionique ($1s^1$) et celle de l'état fondamental. Le potentiel d'ionisation est la mesure de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur en prenant comme référence d'énergie zéro le niveau du vide (notons que dans le cas des solides, les énergies de liaison mesurées par XPS sont référencées par rapport au niveau de Fermi).

Encadré 2

Quelques mots sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (« density functional theory » ou DFT)

La description quantique d'un système multiélectronique passe par la connaissance de sa fonction d'onde. L'impossibilité de traiter de façon exacte un système à N corps requiert l'utilisation de méthodes approchées. La stratégie consiste à se ramener au traitement d'un système d'électrons indépendants, placés dans le champ du (des) noyau(x) et des électrons voisins, et à utiliser le principe variationnel qui stipule que la meilleure fonction d'onde est celle qui rend minimale l'énergie.

L'une des techniques basée sur le principe variationnel est la théorie de Hartree-Fock (HF), où la fonction d'onde multiélectronique totale est représentée par un monodéterminant de Slater qui prend en compte l'échange électronique. Les équations de Hartree-Fock fournissent des fonctions d'onde monoélectroniques orthogonales (communément appelées « orbitales moléculaires » ou « orbitales canoniques »). Cette approche de type « champ moyen » – on fait l'hypothèse non physique que le mouvement d'un électron s'effectue indépendamment de celui des N-1 autres électrons – néglige toutefois la corrélation électronique d'origine coulombienne (E_{corr}) que l'on peut définir simplement, dans la limite d'une base infinie, comme la différence entre l'énergie exacte (E_{exacte}) du système et l'énergie de Hartree-Fock (E_{HF}) : $E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$. L'énergie du système réel est en effet plus basse que celle du « système HF », car les électrons effectuent des mouvements d'évitement plus complexes que ceux qu'ils exécutent dans le champ « statique » moyen de la théorie HF. Les calculs d'interaction de configuration (ou intervient une somme de déterminants de Slater) représentent une tentative de prendre la corrélation en compte, mais sont difficiles à mettre en œuvre, sauf pour les systèmes les plus simples, le gain en précision s'accompagnant de la perte de fonctions propres monoélectroniques.

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19-20] (pour laquelle W. Kohn un physicien, a reçu le prix Nobel de chimie en 1998), c'est la densité électronique $\rho(r)$ (et non plus la fonction d'onde totale comme dans HF) qui joue le rôle central. Le premier théorème de la DFT énonce que l'énergie totale du système peut être exprimée comme une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction de fonction) de la densité $\rho(r)$. Le second théorème établit que l'état fondamental du système est parfaitement déterminé si la densité électronique est connue. Comme dans l'approche HF, on aboutit à un système d'équations monoélectroniques. Toutefois, la fonctionnelle énergie totale et l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham (dont les fonctions propres sont les orbitales de Kohn-Sham) contiennent explicitement un terme d'échange-corrélation, ce qui ouvre la perspective d'un traitement simple, *a priori*, de la « corrélation électronique ». Dans la mesure où le potentiel exact n'est pas accessible, on recourt à différentes formes de fonctionnelles d'échange-corrélation, chacune étant reconnue pour être adaptée à une catégorie de problèmes donnée.

Pour traiter de l'excitation ou de l'ionisation en couche interne d'atomes ou de molécules, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avère plus précise que l'approche HF, dans la mesure où elle prend en compte simultanément l'échange et la corrélation. Des travaux récents ont en effet montré que l'on pouvait aussi utiliser les équations de Kohn-Sham pour décrire la densité d'un état final excité ou ionisé (approche dite Δ Kohn-Sham) [21]. L'énergie d'une transition NEXAFS (du potentiel d'ionisation) est obtenue en optimisant séparément l'état excité (ionique) et l'état fondamental, et en calculant la différence entre l'énergie du premier et celle du second. Telle est l'approche que nous avons choisie, et que nous avons appliquée à des clusters atomiques simulant l'adsorbat sur la surface. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est la fonctionnelle « hybride » B3LYP. Elle résulte d'une combinaison paramétrée de termes issus de la DFT et de HF (pour l'échange), validée par le calcul d'un très grand nombre de systèmes.

La mise en œuvre de la procédure Δ Kohn-Sham étant fortement consommatrice de temps de calcul, la totalité du spectre (transitions vers la LUMO, LUMO + 1, LUMO + 2 etc.) est calculée par une autre méthode qui cherche à prendre en compte le plus correctement possible l'effet d'écrantage du trou de cœur par l'électron promu dans une orbitale inoccupée. On calcule alors les *différences en énergie* entre la LUMO et les orbitales vides supérieures pour l'état excité $1s^1LUMO^1$ optimisé. On calcule aussi les intensités d'absorption dans l'approximation dipolaire en prenant la fonction d'onde $1s$ (de l'état excité) et la fonction d'onde de Kohn-Sham (voir encadré 2) du niveau considéré. Cette approche est tout d'abord testée sur la molécule libre : la reproduction du spectre expérimental [16], en ce qui concerne la position énergétique et l'intensité des différentes transitions, est très satisfaisante, comme le montre la *figure 8*, ce qui justifie pleinement son application au cas des adsorbats moléculaires. L'interprétation des spectres NEXAFS de la *figure 7* passe par une procédure « d'essai-erreur ». Il existe onze différentes géométries d'adsorption suggérées par les règles de la chimie organique [7]. Le travail de simulation consiste donc, dans une première étape, à calculer des géométries d'adsorbats optimisées (programme GAMESS) sur des agrégats de silicium représentant un dimère (Si_9H_{12}) ou deux dimères adjacents ($Si_{15}H_{16}$) d'une même rangée (ces agrégats représentent quatre plans de silicium, les atomes situés sous la surface étant terminés par des atomes d'hydrogène de façon à maintenir leur hybridation sp^3). Les spectres NEXAFS sont ensuite calculés selon la même procédure que celle utilisée pour la molécule libre. Nous avons examiné l'effet de la taille des agrégats sur les énergies NEXAFS et le potentiel d'ionisation calculé. Lorsque la taille de l'agrégat augmente (en passant de Si_9H_{12} , un agrégat à un dimère, à $Si_{21}H_{20}$, un agrégat à trois dimères), les transitions NEXAFS Δ Kohn-Sham calculées ne changent pas. En revanche, le potentiel d'ionisation calculé diminue légèrement de 0,25 eV [7].

On donne conjointement *figure 9* les spectres NEXAFS et les géométries d'adsorption calculés pour quatre modes d'adsorption parmi les plus probables [7]. Le modèle « ancrage cyano » (*figure 9a*) a une transition NEXAFS (située à 397,55 eV) polarisée dans le plan de la surface, de même que la transition A observée expérimentalement à 397,5 eV. En ce qui concerne les modèles d'accrochage « à plat » sur la surface par l'intermédiaire du phényle, trois possibilités ont été envisagées. Pour le modèle « papillon symétrique » (représenté en insert dans la *figure 9b*), le calcul de la géométrie d'adsorption indique que les deux carbones liés au dimère de silicium adoptent une hybridation sp^3 . La perte de conjugaison entre le groupe cyano et les blocs C=C de l'anneau se manifeste dans le spectre NEXAFS calculé : le fort éclatement énergétique des niveaux π^* du groupe cyano de la molécule libre (*figure 8*) disparaît puisque deux transitions très proches apparaissent à 399,85 et 399,97 eV. Ce mode d'adsorption doit donc être rejeté, car il ne rend pas compte de l'écart en énergie des structures expérimentales. De leur côté, les modes d'adsorption « papillon asymétrique » et « trépied » qui maintiennent un bloc C=C-C=N conjugué (voir *figure 9c* et *d*) donnent lieu à des transitions qui reproduisent qualitativement bien les transitions expérimentales B, C et D de la *figure 7*, indépendamment du fait que l'azote fasse ou non une liaison dative avec un dimère adjacent. C'est le calcul des potentiels d'ionisation N 1s qui va permettre de trancher : en effet, l'énergie de liaison est très sensible à un transfert

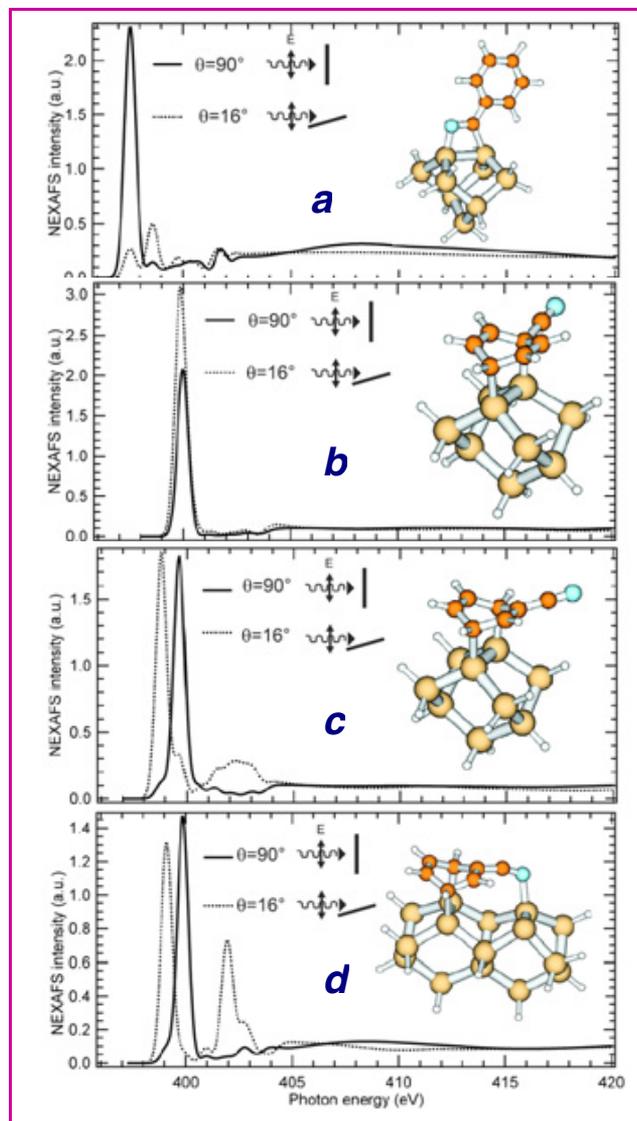


Figure 9 - Spectres N 1s simulés pour deux angles d'incidence θ du rayonnement synchrotron.

(a) Modèle « ancrage cyano » ; (b) « papillon symétrique » ; (c) « papillon asymétrique » ; (d) « trépied ». La symétrie de rotation d'ordre 4 de la surface de silicium bi-domaine est prise en compte. On donne aussi les géométries optimisées sur agrégat.

électronique à partir de l'azote, ce qui est le cas si ce dernier cède son doublet non liant à un site électrophile d'un dimère adjacent. Les déplacements des potentiels d'ionisation calculés par rapport au modèle « ancrage cyano » sont respectivement de + 1,3 eV et + 2,1 eV pour les modèles « papillon asymétrique » et « trépied ». Les déplacements en énergie de liaison mesurés par rapport à la structure de plus basse énergie de liaison sont respectivement de + 0,9 eV et + 1,8 eV (*figure 6*). Cette comparaison simulation-expérience nous permet donc de conclure que les deux modes d'adsorption prédominants sont les modes « cyano » et « papillon asymétrique », le mode « trépied » étant une espèce minoritaire. La molécule se pose donc avec un phényle perpendiculaire ou parallèle à la surface. On pourrait imaginer que le mode « cyano » (phényle perpendiculaire) est favorisé à mesure que l'encombrement sur la surface augmente. Tel n'est pas le cas : les mesures cinétiques (NEXAFS) que nous avons réalisées *in situ* à 10^{-8} mbar [7] montrent que la répartition des espèces ne change pas, jusqu'à ce que la saturation des sites de surface soit atteinte.

Il est clair que sans l'apport « quantitatif » des calculs DFT d'états excités, il aurait été impossible de décrire avec précision la géométrie d'adsorption, particulièrement dans le cas d'un mode d'accrochage par le phényle. Le modèle théorique utilisé ici traite l'ensemble adsorbé moléculaire/substrat comme une « molécule » : il donne entièrement satisfaction pour le calcul des énergies des états liés (dont la nature moléculaire est marquée). L'approche DFT « Δ Kohn-Sham » est aussi satisfaisante pour le calcul des potentiels d'ionisation (énergies de liaison). Toutefois, l'approche monoélectronique sur « cluster » ne rend pas compte d'effets de solide – dus à un « mélange » entre états moléculaires et états silicium – qui se manifestent dans les spectres NEXAFS expérimentaux par une marche d'absorption bien visible (voir *figure 7*, vers $h\nu \sim 400$ eV).

Conclusions et perspectives

La spectroscopie d'absorption X (NEXAFS) en rendement Auger est un puissant outil de caractérisation chimique des molécules adsorbées sur une surface, puisqu'elle donne à la fois une information sur le positionnement énergétique des orbitales moléculaires dans l'état excité et une information sur l'orientation spatiale des liaisons. Cette spectroscopie est *naturellement* associée à la spectroscopie de photoémission de cœur (XPS) qui, comme le montre le cas du système benzonitrile/Si, apporte des informations complémentaires. Le calcul DFT des états de cœur excités (NEXAFS/XPS), qui a montré sa fiabilité dans le cas de la molécule isolée, peut être étendu au cas des adsorbats sur semi-conducteur, en simulant le substrat par un cluster. Seule une telle approche permet une attribution rigoureuse des structures spectrales expérimentales et la validation de telle ou telle géométrie d'adsorption. Des progrès sont attendus dans le calcul des spectres d'excitation de cœur, par une prise en compte des structures vibrationnelles des adsorbats [16] (rendue nécessaire par l'amélioration de la résolution expérimentale) et des phénomènes d'excitation multiélectroniques.

Nous espérons que cette présentation encouragera les lecteurs de *L'Actualité Chimique* travaillant dans le domaine de la réactivité des surfaces à soumettre des propositions d'expériences au comité de programme du synchrotron SOLEIL, ou à ceux d'autres sources européennes. La ligne de lumière TEMPO de SOLEIL [17] (dont la gamme d'énergie est comprise entre 50 et 1 500 eV) sera plus particulièrement consacrée à des études de photoémission et d'absorption X *résolues en temps* (un bon exemple de photoémission dépendante du temps est donné dans la référence [18]). Elle bénéficiera d'une source onduleur à polarisation accordable. Le haut flux (10^{12} photons/s dans une tache de $5 \times 40 \mu\text{m}^2$) permettra de réaliser des cinétiques réactionnelles « temps-réel », respectivement à une échelle temporelle de ~ 20 ms/spectre pour la photoémission et de ~ 5 s/spectre pour l'absorption X. La structure temporelle du synchrotron (impulsions X de 50 ps de largeur) permettra aussi d'effectuer des expériences de spectroscopie « pompe-sonde » d'états moléculaires excités. L'ensemble expérimental C-SEAL (présenté dans la *figure 5b*), conçu spécifiquement pour réaliser des études de réactivité de surface, sera installé à demeure à SOLEIL comme station terminale de la ligne TEMPO.

Remerciements

François Rochet remercie chaleureusement ses collègues Fabrice Bournel, Jean-Jacques Gallet, Karine Le Guen

(équipe « Réactivité des surfaces » du LCPMR), Sylvie Rangan (actuellement à la Rutgers University) et Fausto Sirotti (Laboratoire SOLEIL), grâce à qui l'étude expérimentale sur le système benzonitrile/silicium présentée dans cet article a pu être menée à bien. La construction de la station terminale C-SEAL a été permise grâce un financement conjoint du LURE et du LCPMR (CNRS/Université Paris 6). Il tient particulièrement à remercier C.F. Hague, sans le soutien duquel le projet C-SEAL n'aurait jamais vu le jour.

Stéphane Carniato remercie l'IDRIS/CNRS pour le temps de calcul sur la machine IBM RS/6000SP qui lui a été généreusement alloué.

Références

- [1] Tielens A.G.G.M., Charnley S.B., Circumstellar and interstellar synthesis of organic molecules, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **1997**, *27*, p. 23.
- [2] Taft C.A., Guimaraes C., Pavao A.C., Lester Jr W.A., Adsorption and dissociation of diatomic molecules on transition metal surfaces, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *18*, p. 163.
- [3] Reed M.A., Molecular-scale electronics, **1999**, *Proceedings of the IEEE*, *87*, p. 652.
- [4] Wolkow R.A., Controlled molecular adsorption on Si: laying a foundation for molecular devices, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *50*, p. 413.
- [5] Hersam M.C., Guisinger N.P., Lyding J.W., Silicon-based molecular nanotechnology, *Nanotechnology*, **2000**, *11*, p. 70.
- [6] Stöhr J., *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, **1992**.
- [7] Rangan S., Gallet J.-J., Bournel F., Kubsy S., Le Guen K., Dufour G., Rochet F., Sirotti F., Carniato S., Ilakovac V., Adsorption of benzonitrile on Si(001)-2x1 at 300 K, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, p. 165318.
- [8] Rochet F., Dufour G., Prieto P., Sirotti F., Stedile F.C., Electronic structure of acetylene on Si(111)-7x7: X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*, p. 6738.
- [9] Bournel F., Jolly F., Rochet F., Dufour G., Sirotti F., Torelli P., Core-electron spectroscopy of nonconjugated linear dienes chemisorbed on Si(001)-2x1 with synchrotron radiation, *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, p. 7645.
- [10] Bournel F., Gallet J.-J., Kubsy S., Dufour G., Rochet F., Simeoni M., Sirotti F., Adsorption of acetonitrile and acrylonitrile on Si(001)-2x1 at room temperature studied by synchrotron radiation photoemission and NEXAFS spectroscopies, *Surf. Sci.*, **2002**, *513*, p. 137.
- [11] Filler M.A., Bent S.F., The surface as a molecular reagent: organic chemistry at the semiconductor interface, *Prog. Surf. Sci.*, **2003**, *73*, p. 1.
- [12] Silvestri P.L., Pulci O., Palumbo M., del Sole R., Ancilotto F., First principle study of acetylene adsorption on Si(001): the end bridge structure, *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, p. 235306.
- [13] Cobian M., Ilakovac V., Capron N., Boureau G., Hirschl R., Hafner J., Density functional study of the cycloaddition of acrylonitrile on the Si(001) surface, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, p. 9793.
- [14] Hill I.G., Kahn A., Cornil J., dos Santos D.A., Brédas J.L., Occupied and unoccupied electronic levels in organic π conjugated molecules, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *317*, p. 444.
- [15] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [16] Carniato S., Ilakovac V., Gallet J.-J., Kuk E., Luo Y., Multidimensional transition state theory calculations for nuclear dynamics of excited molecules, *Phys. Rev. A*, **2004**, *70*, p. 32510.
- [17] Sirotti, F., Spectroscopie électronique résolue en temps pour le magnétisme et la réactivité chimique des surfaces, <http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/lignes/TEMPO.htm>
- [18] Rangan S., Kubsy S., Gallet J.-J., Bournel F., Le Guen K., Dufour G., Rochet F., Funke R., Knepe M., Piaszenski G., Köhler U., Sirotti F., Dynamic and kinetic aspects of the adsorption of acrylonitrile on Si(001)-2x1, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, p. 125320.
- [19] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, p. B864.
- [20] Kohn W., Sham L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, p. A1133.
- [21] Triguero L., Plaskhevych O., Pettersson L.G.M., Ågren H., Separate state vs. transition state Kohn-Sham calculations of X-ray photoelectron binding energies and chemical shifts, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.*, **1999**, *104*, p. 195.

Article soumis le 20/12/04, accepté le 01/04/05.



F. Rochet

François Rochet¹ est professeur et Stéphane Carniato² est maître de conférence à l'Université Pierre et Marie Curie*.



S. Carniato

* Laboratoire de chimie physique, matière et rayonnement, Université Pierre et Marie Curie, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
1 Tél. : 01 44 27 66 23. Fax : 01 44 27 62 26.
Courriel : roch@ccr.jussieu.fr
2 Tél. : 01 44 27 66 27. Fax : 01 44 27 62 26.
Courriel : carniato@ccr.jussieu.fr



Xenon NMR as a probe for microporous and mesoporous solids, polymers, liquid crystals, solutions, flames, proteins, imaging

Kristin Bartik, Philippe Choquet, André Constantinesco, Guillaume Duhamel, Jacques Fraissard (coord.), Jean-Noël Hyacinthe, Jukka Jokisaari, Emanuela Locci, Thomas J. Lowery, Michel Luhmer, Thomas Meersmann, Igor L. Moudrakovski, Galina E. Pavlovskaya, Kimberly L. Pierce, Alexander Pines, John A. Ripmeester, Ville-Veikko Telkki, Wibren S. Veeman

Abstract We present in this paper some examples of the applications of the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of xenon used as a probe in the study of different chemical environments: determination of the porosity of micro- and mesoporous solids, evaluation of the concentrations and sizes of amorphous domains in solid polymers, characterization of liquid crystals, study of combustion processes at high temperature, determination of the structure and dynamics of organic systems and proteins in solution, assessment of cerebral blood flow.

Keywords Xenon NMR, porous solids, liquid crystals, polymers, proteins, imaging.

Résumé RMN du xénon adsorbé utilisé comme sonde pour l'étude de solides micro- et mésoporeux, polymères, cristaux liquides, solutions, flammes, protéines et pour l'imagerie
Ce papier donne quelques exemples d'applications de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du xénon utilisé comme sonde à l'étude de divers systèmes chimiques. Citons, de façon non exhaustive : la détermination de la porosité des solides micro- et mésoporeux, l'évaluation de la concentration et des dimensions des domaines amorphes dans les polymères solides, la caractérisation des cristaux liquides, l'étude des processus de combustion à haute température, la détermination de la structure et de la dynamique des systèmes organiques et de protéines en solution, l'estimation du débit sanguin dans le cerveau.

Mots-clés RMN du xénon, solides poreux, cristaux liquides, polymères, protéines, imagerie.

The fundamental idea was to find a chemically inert molecule, particularly sensitive to physical interactions with other species, which could be used as a probe to determine the properties of its environment. This probe needed to be, moreover, detectable by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) since this technique is particularly well adapted to the study of the electronic perturbations of molecules under-going rapid movement.

Xenon is this ideal probe. It is an inert, monoatomic gas, with a very large, spherically symmetrical electron cloud. Any distortion of this latter is felt directly at the level of the nucleus and is consequently expressed as a variation of the xenon NMR parameters. From the NMR point of view, the ^{129}Xe isotope is particularly suitable: it has a spin $1/2$, its natural abundance is 26%, its detection sensitivity is good (ca. 10^{-2} that of the proton), and it presents a large chemical shift range. Despite its lower sensitivity, the ^{131}Xe isotope (spin $3/2$) is, due to its large nuclear moment, essentially used for relaxation and electric field gradient measurements.

Chemical shifts and relaxation times of xenon are solely affected by intermolecular interactions and are exquisitely sensitive to the atom's surrounding. This sensitivity to its environment permits the Xe nucleus to report on a wide

variety of attributes of the physical systems in which it finds itself: gas, liquid, cage in a zeolite, nanochannel in a molecular solid, clathrate, protein in solution, amorphous polymer, etc. It can be used also for imaging and gas diffusion measurements. Several reviews have been published on these applications [1-4]. By using optical polarization techniques [5] the sensitivity of detection can be increased by several orders of magnitude, which widens the field of applications of this technique. The use of a continuous flow approach [6] for the production of hyperpolarized xenon (denoted HP Xe in this text) is particularly beneficial for several applications (porous materials [7], flames [8], microimaging [9], etc.). We present some examples of the applications of the Xe NMR technique to different environments.

^{129}Xe NMR spectroscopy in microporous materials (zeolites)

Zeolites are currently among the most important silico-aluminate compounds used in industry, especially in catalysis [10]. Their general formula is $\text{C}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$. The negative charge on the lattice, equal to the number of Al atoms, is compensated by exchangeable cations C^{n+} . Zeolites

have porous structures consisting of cavities and/or channels of molecular dimensions where the cations and adsorbed molecules are located. The form and the dimensions of the pores are important parameters since they can affect the specificity of these catalysts.

Many defects or properties of zeolite-based catalysts are difficult to detect by classical physicochemical methods, for example: pore dimensions, short range crystallinity and structural defects, the size of very small supported metal particles when they are too small to be detected by electron microscopy, etc.

The essential information is obtained from the analysis of the variation of the chemical shift with the xenon concentration (denoted [Xe] or N atoms/g of solid) and the experiment temperature T. This curve is characteristic of each zeolite (figure 1). It has been shown that the chemical shift, δ , of adsorbed xenon is the sum of several terms corresponding to the various perturbations it suffers [11].

$$\delta(T) = \delta_{\text{ref}} + \delta_S + \delta_{\text{Xe}} + \delta_{\text{SAS}} + \delta_E + \delta_M \quad (1)$$

δ_{ref} is the reference (gaseous xenon at zero pressure). δ_S arises from interactions between xenon and the surface of the zeolite pores, provided that the solid does not contain any electrical charges. $\delta_{\text{Xe}} = \delta_{\text{Xe-Xe}} \cdot \rho_{\text{Xe}}$ corresponds to Xe-Xe interactions; it increases with the local density, ρ_{Xe} , of adsorbed xenon and becomes predominant at high xenon pressure. When the Xe-Xe collisions are isotropically distributed (large spherical cage), the relationship $\delta = f[N]$ is a straight line (figure 1). The slope, $d\delta/dN$, is proportional to the local xenon density and, therefore, inversely proportional to the « void volume ». If the Xe-Xe collisions are anisotropically distributed (narrow channels), the slope of this function increases with N (figure 1).

When there are strong adsorption sites (SAS) in the void space with which xenon interacts much more strongly than with the cage or channel walls, each xenon spends a relatively long time on these SAS, particularly at low xenon concentration. The corresponding chemical shift, δ , will be greater than in the case of a non-charged structure (figure 2). When N increases, δ must decrease if there is fast exchange of the atoms adsorbed on SAS with those adsorbed on the other sites. When N is high enough, the effect of Xe-Xe interactions becomes again the most important and the dependence of δ on N is then similar to that in (figure 1). In

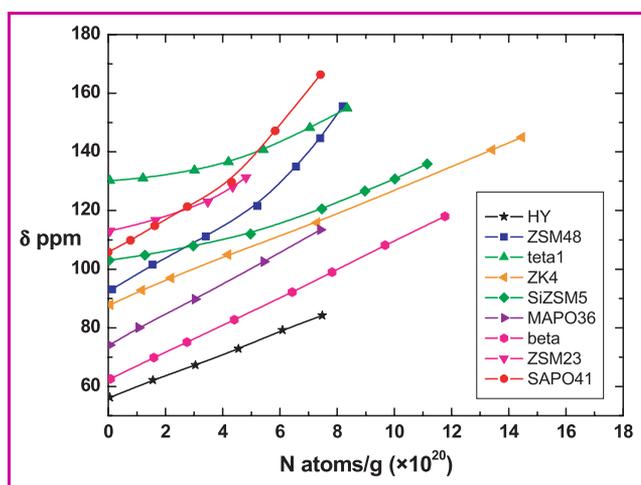


Figure 1 - Dependence of the chemical shift δ on the concentration of adsorbed xenon per gramme of zeolite.

this case the chemical shift extrapolated to zero concentration, $\delta_{N \rightarrow 0}$, depends on the nature, the number, the charge (effect of the electric field, δ_E) and the paramagnetism (δ_M) of these strong adsorption sites. One exception to this variation should be noted: cations with electronic structure d^{10} and small charge (Cu^+ and Ag^+) reduce δ , which can even become negative. This is due to the overlap of the d^{10} orbital of the cations and the d^0 of Xe during the lifetime of the cation-Xe van der Waals complex. This technique proves to be the most simple for detecting Cu^+ . Sometimes strong adsorption sites of different types (for example, various highly charged cations or metal particles) are distributed in solid pores. If the exchange of Xe between these various sites is fast with respect to the NMR chemical shift time-scale, an average signal is observed, while several lines correspond to a situation of slow exchange [11].

The δ_S term, characteristic of Xe-surface interactions, has been related to the dimensions and the shape of the pores, and to the ease of diffusion of the Xe atom in the free space; more precisely to the mean free path, \bar{l} , of a Xe atom inside the pore volume, defined as the average distance travelled by a Xe atom between two successive collisions with the pore walls [12]. To explain the hyperbolic relation obtained between δ_S and \bar{l} for various zeolites (figure 3)

$$1/\delta_S = (1/\delta_a) (1 + \bar{l}/a) \quad (2)$$

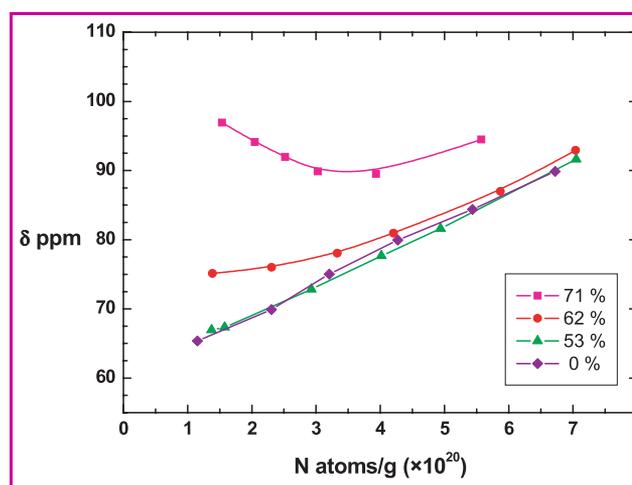


Figure 2 - Chemical shift variation versus xenon concentration for HY zeolite (straight line) and for MgY zeolite for various Mg^{2+} content.

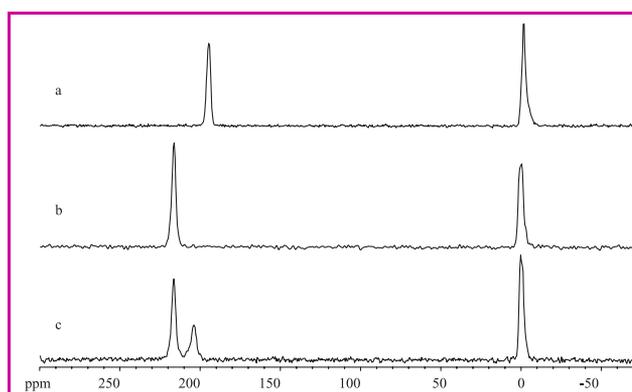


Figure 3 - Variation of δ_S against the mean free path \bar{l} calculated for several zeolites.

a simple model of fast site exchange has been used ($\bar{a} = 0.2054 \text{ \AA}$, δ_a depends on the surface curvature, hence on \bar{l}). Other physisorption models have been proposed [14-15].

At 300 K, which is the usual recording temperature, δ_s is the average value of the shift of one isolated xenon in rapid exchange between a position A on the pore surface [defined by δ_a which depends on Xe-surface interactions [16] and a position in the volume V of the pore (defined by δ_v with $\langle \delta_v \rangle = f(\delta_a, \bar{l})$].

$$\delta_s = (n_a \delta_a + n_v \delta_v) / (n_a + n_v) \quad (3)$$

n_a and n_v are the probabilities of there being a Xe atom at the surface (A) or in the volume (V). The effect of a decrease in the experiment temperature increases with \bar{l} and provides another way of determining the pore size.

In the 1980s, this technique allowed the determination of the free spaces in zeolites without knowing their structure [17]. Today it is much more often used:

- to demonstrate the presence of different pores in the same zeolite, and in some cases the intergrowth of structures difficult to quantify by X-ray diffraction;
- to reveal structural defects produced, for example, by dealumination of zeolites, and to determine their characteristics [11b];
- to locate cations in the pore structure and to follow their migration in the same crystallite or between different crystallites, and/or valence change (for example, Cu^{2+} , Cu^+ and Cu^0) as a function of different factors. To demonstrate also the blockage of certain types of pore by cations, and the resulting effect on the rate of exchange between the different zones [18];
- to study the flexibility of structure as a function of temperature [19];
- to locate any « encumbering » species; for example: adsorbed molecules, extra-framework species, coke formed during a catalytic cracking reaction, etc. [4];
- to determine the size of metal particles supported on zeolites (especially when they are too small to be seen by electron microscopy), their location in the crystallite and the distribution of the molecules chemisorbed or not on these particles (as opposed to the mean coverage) [4];
- in some cases to detect the formation of bimetallic particles [4];
- to follow the diffusion of hydrocarbons in a zeolite and to determine their inter- and intracrystallite diffusion coefficients [4].

We mention also the interest of ^{131}Xe NMR of the 131 isotope for the quantification of the electric field in zeolite pores [20].

^{129}Xe NMR spectroscopy in mesoporous materials

The porosity of numerous materials of industrial and scientific importance, particularly catalysts and sorbents, extends well into the mesopore region, with pore diameters of $\sim 20\text{-}500 \text{ \AA}$. Often such materials are also either amorphous or poorly crystalline, which limits the applications of diffraction-based methods. After many successful applications of Xe NMR to crystalline microporous materials (pore diameters $\leq 20 \text{ \AA}$) in the 1980s and early 1990s, naturally there has been a growing interest in the application of this technique to such porous materials, especially with the use of HPXe [7, 21-23].

Before a discussion of the known applications, it would be useful to consider some specifics of Xe NMR

spectroscopy to mesoporous systems. Very large and easily accessible pores, plus fast diffusion of xenon, cause exchange to have pronounced effects on the observed spectra. In the case of weak interactions with the surface, which is often so for xenon in mesoporous materials, the adsorption is described by Henry's law. In such a situation the observed chemical shift of xenon can be expressed as [24-25]:

$$\delta = \frac{\delta_g}{1 + (V_g / KSRT)} \quad (4)$$

where S is the specific surface area, V_g is the free volume inside the adsorbent, K is the Henry's law constant, δ_s stands for the chemical shift of surface-adsorbed Xe atoms, R is the universal gas constant, and T is the temperature. The equation shows that the observed shift is expected to be independent of the xenon pressure. This is commonly observed in experiments, at least at low pressures when Xe-Xe interactions are insignificant and the adsorption indeed follows Henry's law. Equation (4) shows that the chemical shift δ also depends strongly on S/V_g , the surface-to-volume ratio of the pores occupied by Xe atoms involved in fast exchange. It is therefore expected that the spectra of materials with a distribution of S/V_g will reflect this feature either by the appearance of more than one line, or by the presence of a broad line. The presence of small particles (less than about $10 \mu\text{m}$) in the material studied will also result in broad lines [25-26]. Specifically, the effects of xenon exchange and bulk properties of porous materials on the spectra have been demonstrated and discussed in terms of xenon diffusion path length using 40 \AA Vycor controlled-pore glass of different particle sizes [26]. According to equation (4), the mean pore size D related to the V_g/S as $D = \eta V_g/S$ (η is a parameter dependent on the pore shape), can be found from the NMR experiment provided that K is known from adsorption experiments. The correlation of the observed chemical shift with D (figure 4) as obtained by conventional adsorption methods has uncovered a general correlation between δ and D of the form $\delta = \delta_g / (1 + D/b)$ [25-27] that is similar to those found for zeolites [12].

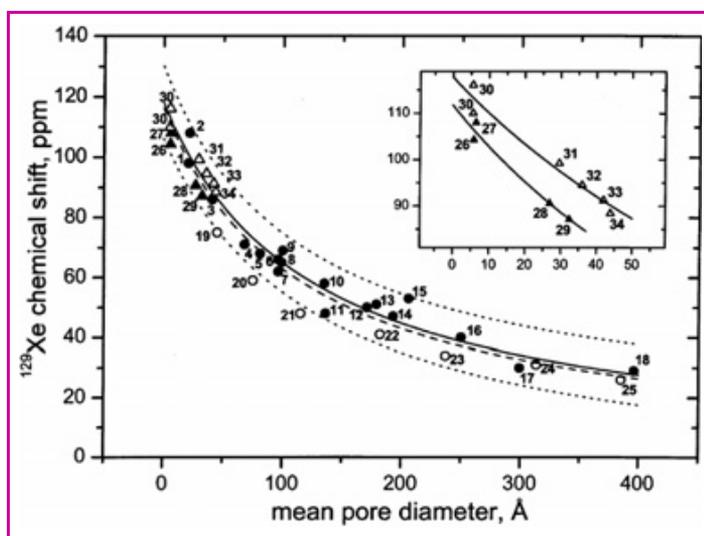


Figure 4 - ^{129}Xe chemical shifts vs mean pore diameters for porous silica-based materials: ● silica gels; ○ Vycor/CPG; ▲ and △ porous organo-silicates of two different origins.

The solid curve is the nonlinear least-squares fit for samples 1-18, with prediction bands given at a confidence level of 95% shown as the dotted curves. The dashed curve is the fit for all samples. Inset: fits for two subsets of porous organo-silicates.

For 34 silica-based materials with pores in the range of 0.5-40 nm, the parameters of the equation obtained from the fit are $\delta_s = 116 \pm 3$ ppm and $b = 117 \pm 8$ Å [27]. With some caution, the correlation can be used for the characterization of silica samples with unknown pore structure. One needs to note that even within this general correlation, subsets of materials of similar origin display yet finer correlations that indicate an acute sensitivity of the method to details of the pore structure.

Temperature-dependent chemical shift data can be used to extract the physical parameters related to the adsorption properties of materials. In the fast exchange approximation with weak adsorption, as described by Henry's law, the temperature dependence of the observed xenon chemical shift δ for arbitrary pores can be expressed as [25]:

$$\delta = \delta_g \left(1 + \frac{V_g}{V_0 SRT^{1/2}} e^{\frac{\Delta H_{ads}}{RT}} \right)^{-1} \quad (5)$$

The heat of adsorption ΔH_{ads} can be found by fitting the experimental temperature dependence of the chemical shift and, for Xe physically adsorbed on silica-based surfaces, can range from just a few kJ/mol to about 20 kJ/mol [25]. If the pre-exponent of the Henry's constant is known from independent adsorption measurements, then the V_g/S ratio can be found as well. Application of equation (5) necessitates working at very low xenon concentrations to reduce the effects of Xe-Xe interactions and to prevent Xe condensation in the pores at low temperature.

A very interesting class of mesoporous materials with regularly spaced and uniformly sized pores [28] was introduced in the early 1990s. The silica-based forms of such materials as MCM-41, MCM-48, SBA-15 etc. received perhaps the most attention in ^{129}Xe NMR studies [29-37]. These materials can be prepared with pores in a very broad range of sizes and are a good testing ground for the chemical shift-pore size correlations. The first studies demonstrated [29-30], however, that the observed shifts could fall well outside the range predicted by the general correlations obtained for silicates [25-27]. In most cases, the chemical shift of adsorbed xenon is practically independent of the xenon pressure, and the observed values are almost always *below* those estimated from the empirical correlations. Since the materials are prepared as very fine powders with the particle size rarely exceeding 10 μm , the exchange between adsorbed and gas phases is expected to contribute heavily to the observed shifts. Indeed, compression of the samples [30] produced significant downfield shifts similar to those in compressed aerosils [24] or in Vycor porous glass with different particle sizes [26].

In a recent study [32], the NMR of continuously circulating hyperpolarized Xe has been used to characterize purely siliceous and ordered Al-containing mesoporous MCM-41 and SBA-15. The effect of compression on the mesopore structure has also been studied. The NMR spectra obtained can be interpreted in terms of exchange between adsorbed xenon in the pores and gaseous Xe atoms in the interparticle spaces. The greatly increased sensitivity arising from hyperpolarized Xe has also been used to detect the spectra of xenon adsorbed on very small quantities of mesoporous silica thin films [36].

Additional information about internal surface of the pores can be obtained from the data on co-adsorption of Xe with some other small molecules [29-31, 35]. The co-adsorption

studies can be particularly useful for screening intra-wall micropores, surface defects and inhomogeneities in porosity. In certain cases, using guest molecules of different sizes, it is possible to distinguish and estimate the sizes of micropores inside the mesoporous walls [35].

The assessment of the distribution and accessibility of moieties attached to the walls of mesoporous silicates is another area of ^{129}Xe NMR applications. The effects of hydrocarbon chains attached to the silica walls has been the subject of an extensive hyperpolarized ^{129}Xe NMR study [7]. The variable temperature measurements revealed a non-uniform porosity and irregular pore structure, and allowed one to follow the changes in the adsorption properties of xenon due to modification of the mesopore voids [7]. In another study [37], the presence of Pt in the ordered mesoporous silicates results in a notable chemical shift of adsorbed xenon. It was concluded that the Pt clusters are situated inside the pores of the mesoporous molecular sieve rather on the external surface.

There are a number of Xe NMR reports dealing with rather less traditional mesoporous materials. The application of Xe NMR spectroscopy to the characterization of soil meso- and microporosity has been demonstrated in [38]. Based on the analysis of the spectra, a model for the possible mutual location of organic matter and iron compounds in natural soils was suggested. Another study used hyperpolarized Xe to characterize the hierarchically ordered positive and negative replicas of wood cellular structures prepared using surfactant templating methods [39]. Xe NMR data confirm a highly ordered and uniform structure with interconnected porosity in the positive silica wood replicas prepared under acidic conditions. In contrast, non-uniform porosity with irregular pore structures is inferred from similar data for negative silica wood replicas prepared under basic conditions [39].

Aerogels of different natures represent an important class of open-pore mesoporous materials with extremely low framework density, reaching values as low as 0.05 g/cm³ and possessing great potential for various industrial applications. A recent ^{129}Xe NMR study of aerogels [40], performed as a combination of spectroscopic and spatially resolved NMR spectroscopy, has proved to be a powerful approach for characterizing the average pore structure and steady-state spatial distribution of xenon atoms in different physicochemical environments. The method offers unique information and insights into the microscopic morphology of aerogels, the dynamical behavior of adsorbates, and provides spatially resolved information on the nature of the defect regions found in these materials [40]. The extremely low density of aerogels, however, required very long accumulations (often in excess of 20 hours). The problem of long experimental data acquisition times was addressed in another study by employing the Xe-131 isotope and a very high density of xenon [41].

A more practical approach to obtain the Xe NMR spectra of aerogels is to employ the high sensitivity of HP Xe. Application of NMR microimaging using continuous flow HP Xe resulted in a visual picture of the dynamics of gases inside the particles of aerogels [9]. The produced « polarization-weighted » images of gas transport in aerogel fragments are correlated to the diffusion coefficient of xenon obtained from NMR pulsed-field gradient experiments. In another diffusion-related study [21], the ingress of HP Xe in Vycor porous glass was followed by 1D NMR imaging and by observing the intensity of the NMR signal. The resulting

diffusion coefficients compared well with the results obtained from the pulsed field gradient measurements with thermally polarized Xe.

In a more recent report [23], HP Xe NMR has been used to probe the geometry and interconnectivity of pores in resorcinol-formaldehyde aerogels of different preparations and to correlate them with the [resorcinol]/[catalyst] (R/C) ratios used in the preparation.

It has been demonstrated that variable temperature HP ^{129}Xe -NMR can be used for accurate measurement of the volume-to-surface-area (V_g/S) ratios in these organic mesoporous materials. 2D NMR measurements revealed a hierarchical exchange process between the gas phase xenon, xenon adsorbed in mesoporous regions and Xe in microporous regions of the aerogels. In the aerogels studied, the exchange of Xe gas follows the sequence (from fastest exchange to slowest): mesopore with free gas, gas in meso- and micropores, free gas with micropores and, finally, among micropore sites (*figure 5a-d*). The homogeneity of the distribution of mesopores in the aerogels was checked

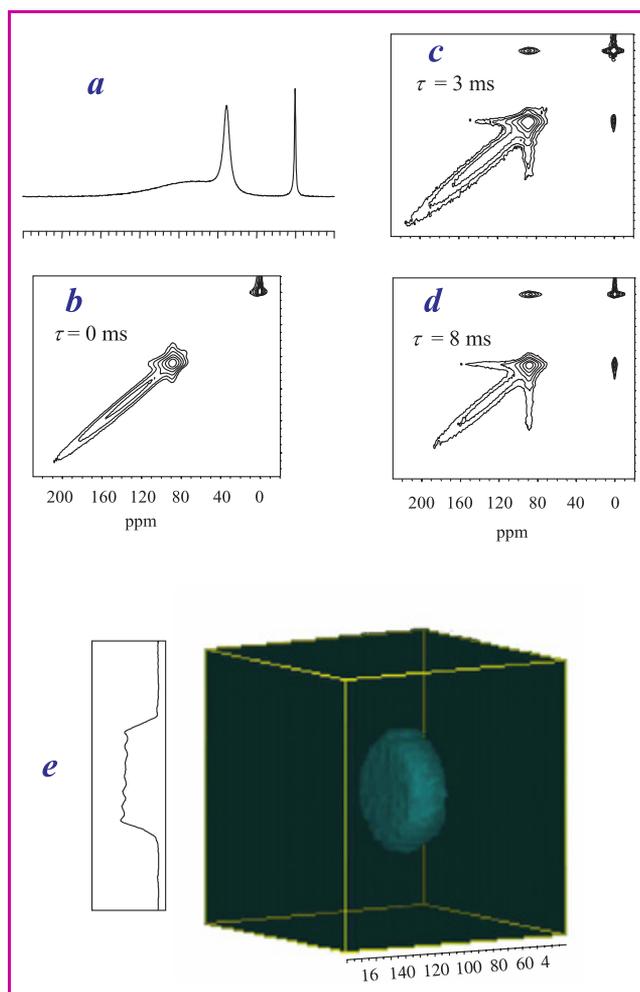


Figure 5 - (a) CF HP ^{129}Xe NMR spectra for aerogels prepared with an R/C ratio of 300. Signals of free gas at 0 ppm, gas in meso- (ca 100 ppm) and micropores; (b-d) CF HP 2D EXSY ^{129}Xe NMR spectra for aerogels ($R/C = 300$) recorded as indicated. All spectra were obtained at 293 K with a HP Xe flow rate of 45 standard cubic centimeters per minute (sccm); (e) CF ^{129}Xe chemical shift image of Xe in cylindrical block of aerogel ($R/C = 300$). Intensity profile shown on the left is taken through the center of the image.

directly using CF ^{129}Xe Chemical Shift Imaging (*figure 5e*). The evenness of the image profile clearly indicated the uniformity of the distribution of the mesoporous space throughout the bulk of the aerogel.

Xe NMR cryoporometry

NMR cryoporometry is a method in which ^1H NMR of an organic substance confined in porous materials is used for the determination of the pore size distribution [42]. The substance in a small pore has a lower melting point than the bulk substance. According to the Gibbs-Thompson equation [43], the melting point depression ΔT is inversely proportional to the pore radius R_p :

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{k_p}{R_p} \quad (6)$$

Here T_0 is the bulk melting temperature, T is the melting point in a pore of radius R_p , and k_p is a constant, characteristic of each probe liquid. In NMR cryoporometry, the melting point temperature distribution is detected through the intensity variation of the ^1H resonance of the unfrozen component of the confined substance, and the pore size distribution is calculated by using equation (6).

Xenon porometry is a novel method for the determination of pore dimensions. It has been developed on the basis of NMR cryoporometry. In this method, a porous material is immersed in an organic substance, and the freezing and melting behaviors of the substance are explored by means of the ^{129}Xe NMR spectroscopy of xenon dissolved in the sample [44]. An example of the spectra measured at different temperatures is shown in *figure 6*. The signals have been labeled in the figure.

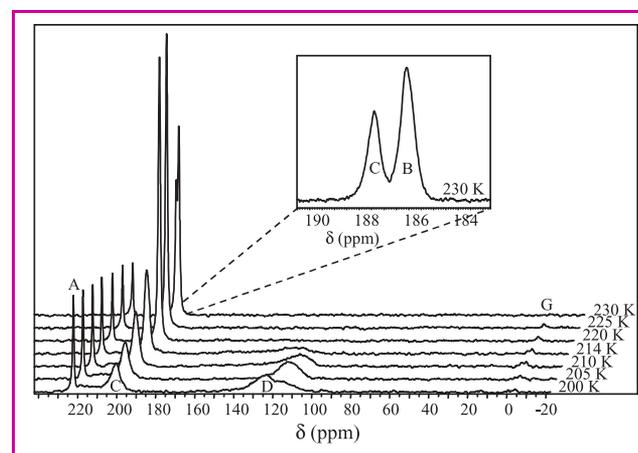


Figure 6 - ^{129}Xe NMR spectra of the sample containing silica gel 100, acetonitrile and xenon at different temperatures.

The measurement temperatures are shown beside the spectra. The chemical shift range of the signals B and C at 230 K has been expanded in the inset of the figure.

The origins of the components are the following: *signal A* arises from the inner xenon thermometer, which is a capillary tube in the middle of a 10 mm sample tube containing ethyl bromide and xenon gas [45]. *Signals B and C* originate from xenon dissolved in the liquid substance. *Signal B* arises from bulk substance located in the spaces between particles of porous material and on the top of porous material, and

vanishes below the freezing temperature of the substance (227 K in the case of acetonitrile), as the transition from liquid to solid is accompanied by an abrupt reduction of gas solubility. *Signal C* originates from liquid inside the pores, and gradually vanishes at lower temperatures, as the confined substance freezes. If the density of the substance increases substantially (as occurs in the case of acetonitrile), *signal D* appears at lower temperatures. This signal arises from xenon in very small gas bubbles appearing inside the pores. The bubbles build up during the freezing of confined substance, as the substance contracts. The signal vanishes, as the confined substance melts. As *bulk* substance freezes, bubbles also build up in between the particles of porous materials due to the density change, and *signal G* originates from xenon in this environment. Since the bubbles are much bigger than those inside the pores, the chemical shift of *signal G* is close to that of bulk gas.

The method provides three novel possibilities for determining pore sizes:

1) As, on one hand, the melting point of the bulk substance can be deduced from the emergence of *signal B* and from the disappearance of *signal G*, and, on the other hand, the disappearance of *signal D* and the changes of the intensity of *signal C* reveal the lowered melting point of the confined substance, the melting point depression can be determined by measuring the NMR spectra at variable temperature, and the average pore size of the material can be calculated by the Gibbs-Thompson equation in the same way as in the usual NMR cryoporometry.

2) The chemical shift difference of *signals C and B* is dependent on pore size. By determining the correlation for a certain substance at a certain temperature using known mesoporous materials, the pore size of an unknown sample material can be measured. This is very easy to do, because the signals can be recorded by a single scan measurement at any temperature above the bulk melting point. On the other hand, the correlation is quite inaccurate because the line-width of the signals is large compared to the distance between them. The correlation is best suited for pore size determination of smaller pore sizes in the mesoporous range.

3) As the size of the gas bubbles formed inside the pores during the freezing of the confined substance depends on the size of the pores, the chemical shift of xenon atoms inside the bubbles also depends on the pore size. These studies prove that the large majority of bubbles are isolated (*i.e.* they are not connected with each other) giving resonance signals characteristic of each pore size. As *signal D* is made up of these components, the shape of the signal represents the pore size distribution. The correlation between the chemical shift of *signal D* and the pore size can be determined using known reference samples. After that, the pore size distribution of an unknown material can be determined by measuring its NMR spectrum [44].

Liquid crystals as studied by Xe NMR spectroscopy

Liquid crystals (LC) can be classified into two main categories: thermotropic (TLC) and lyotropic (LLC) liquid crystals. The TLCs are usually formed by rod- or disk-like molecules and display liquid-crystalline phases (mesophases) within a certain temperature range. At higher temperatures, a transition to the isotropic phase takes place and at lower tempera-

ture to the solid state. The mesophases of TLCs can further be divided, for example, into nematic, smectic A and smectic C phases according to the orientational order of molecules. In the nematic phases, there is long-range orientational order but no positional order. The molecules, however, tend to orientate in a common direction which defines the direction of the LC director, \mathbf{n} . In smectic A and C phases, the LC molecules possess also positional order leading to a layer structure. The director \mathbf{n} is parallel to the layer normal in smectic A phases. On the contrary, in smectic C phases, the director is tilted with respect to the layer normal. The structures of these phases are illustrated in *figure 7*. Lyotropic phases are formed by mixing various compounds, one of them usually being water. TLCs are very important compounds in display technology. Therefore, the knowledge of their physical properties is extremely important. A very significant property is the response time which shows how quickly the LC reacts to external disturbances, such as electric and magnetic fields. A class of LCs which has particular potential in display technology is chiral LCs which possess ferroelectric phases. In recent investigations of three-dimensional protein structures by NMR so-called dilute liquid crystalline solutions are applied. These consist of, for example, water and micelles at variable concentrations [46]. A detailed description of liquid crystals can be found in [47].

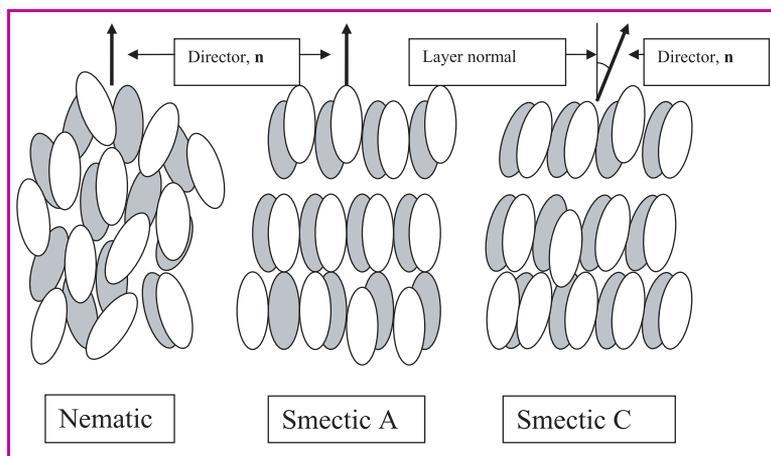


Figure 7 - Schematic illustration of a nematic, smectic A and smectic C phase. Director \mathbf{n} indicates the average orientation of molecules. In the smectic A phase, \mathbf{n} is parallel with the layer normal whereas in the smectic C phase it is tilted with respect to the layer normal. The tilt angle is dependent upon temperature.

The first ^{129}Xe NMR experiments of xenon in TLCs were published in 1987 [48]. Since those days, the Xe NMR of xenon in LCs has developed to a level that allows the determination of many properties, as will be discussed below.

When a liquid-crystalline sample is placed in a magnetic field \mathbf{B} , the LC director \mathbf{n} orients either parallel with or perpendicular to \mathbf{B} , depending upon the sign of the anisotropy of macroscopic diamagnetic volume susceptibility of LC, $\Delta\chi_d$; if $\Delta\chi_d > 0$, then $\mathbf{n} \parallel \mathbf{B}$, and if $\Delta\chi_d < 0$, then $\mathbf{n} \perp \mathbf{B}$. This is clearly seen in *figure 8* which shows the ^{129}Xe shielding as a function of temperature in different TLCs. Another feature that is obvious from *figure 7* is the fact that ^{129}Xe NMR experiments of xenon in TLCs reveal phase transition temperatures.

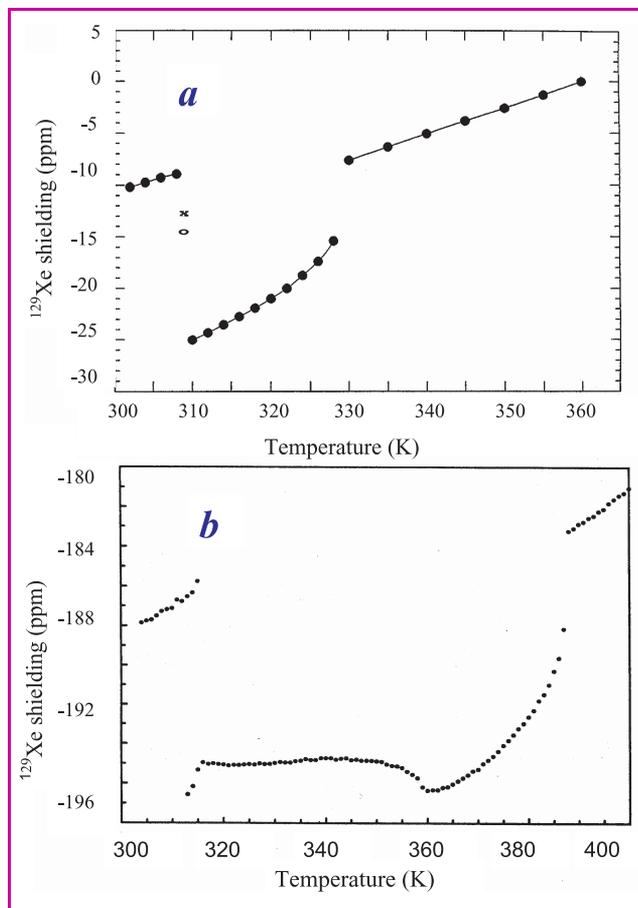


Figure 8 - ^{129}Xe shielding as a function of temperature.

(a) The LC solvent is a mixture of two LCs (ZLI1167 and EBBA) with opposite sign of diamagnetic anisotropy. At the highest temperatures the LC appears in isotropic phase. Lowering of temperature leads to transition to nematic phase where $\mathbf{n} \parallel \mathbf{B}$, and finally to smectic phase where $\mathbf{n} \perp \mathbf{B}$. The shielding value at the highest temperature is set as a reference. (b) Again at the highest temperatures the LC (NCB84) is isotropic. When lowering temperature, nematic, smectic A, smectic C and other smectic phases appear. Shielding is referenced to that of bulk gas (ca. 6 atm, 300 K).

Additional information about TLCs can be obtained by applying a theoretical model according to which the ^{129}Xe shielding can be represented in the form [49]:

$$\sigma(T) - \sigma_0 = \rho(T) \{ \sigma'_d [1 - \varepsilon(T - T_0)] (1 + 2c\gamma_1^2(T)) + \frac{2}{3} P_2(\cos\theta) \Delta\sigma'_d [1 - \Delta\varepsilon(T - T_0)] [S(T) + 2c\sigma_1(T)\gamma_1(T)] \} \quad (7)$$

where $\rho(T)$ is the LC density at temperature T , and the temperature dependence of the shielding constant and shielding anisotropy are assumed to be linear and are described by the coefficients ε and $\Delta\varepsilon$, respectively [50]. In equation (7), σ_0 is the shielding constant of the reference, T_0 the reference temperature, σ'_d and $\Delta\sigma'_d$ are the temperature-independent isotropic shielding constant and anisotropy of the shielding tensor (in ppm/g $^{-1}$ cm 3), respectively. The anisotropic part in the shielding arises from the deviation of the xenon electron cloud from spherical symmetry because of the anisotropic surroundings. The coefficient c measures the deviation of the xenon distribution from uniform distribution, and $S(T)$, $\sigma_1(T)$ and $\gamma_1(T)$ are orientational order parameters: $S(T)$ is the normal second-rank orientational order parameter, $\sigma_1(T)$ the mixed translational-orientational

order parameter, and $\gamma_1(T)$ the translational order parameter. $P_2(\cos\theta)$ is the second-order Legendre polynomial with θ being the angle between the liquid crystal director and the external magnetic field.

Least-squares fit of function (7) to experimental data allows in favorable cases (when the temperature ranges of mesophases are wide enough) the determination of the temperature dependence of all three orientational order parameters. In the smectic C phases, the derivation of the temperature dependence of the tilt angle (angle between the layer normal and director \mathbf{n}) also becomes feasible.

Another quantity, besides the ^{129}Xe shielding, that gives valuable information about phase transitions and phase structure is the self-diffusion coefficient of ^{129}Xe . The ^{129}Xe self-diffusion tensor in smectic liquid-crystalline environments appears to be remarkably anisotropic, and consequently gives information about changes in the smectic layer structure that occur between different smectic phases.

To conclude, ^{129}Xe NMR experiments on xenon dissolved in liquid crystals may be utilized in the determination of: (a) the sign of the anisotropy of diamagnetic susceptibility tensor; (b) phase transition temperatures; (c) phase structures; (d) orientational order parameters. Experiments with ^{131}Xe give additional information for the determination of the above-mentioned properties but also on the electric field gradients created by LC molecules. A review of the NMR of noble gases, including xenon, in liquid crystals can be found in [51].

^{129}Xe NMR applied to polymers

Before describing some ^{129}Xe NMR experiments on bulk polymer materials, it is worthwhile to show with a few selected examples some general aspects of ^{129}Xe NMR of polymers. The first question to address is where sorbed Xe atoms are located in a polymer material, or rather where they are not located. With a diameter of 0.44 nm, the Xe atom is clearly larger than the interchain distance for most crystalline polymers. In general this means that, when Xe atoms are found in crystalline domains, they must be in defect areas.

A clear example for the absence of Xe in crystalline polymers is shown in figure 9 for highly stretched polyethylene (PE) fibers. From X-ray experiments it is known that the crystallinity of the semicrystalline PE fibers increases with stretching. In figure 9, the NMR signal of absorbed ^{129}Xe decreases with stretching, which shows that the Xe is practically absorbed only in the amorphous domains and/or in the interface between crystalline and amorphous domains of PE. The absence of Xe in crystalline polymers also is due to the fact that the polymer chains therein are usually rigid. The energy to deform the chains so that a Xe atom can be incorporated between them is too high.

The mobility of the chains plays an important role for the line-width of the Xe resonance in amorphous polymers. Figure 10 shows the line-width of the ^{129}Xe resonance in polymethylmethacrylate (PMMA) as a function of temperature. It falls drastically when the glass transition temperature T_g is approached. The mobility of the polymer chains in amorphous domains affects the ^{129}Xe line-width while it makes it possible for the Xe atom to move rapidly from one location to another, thereby averaging out local differences in Xe chemical shift and dipolar interactions with proton spins.

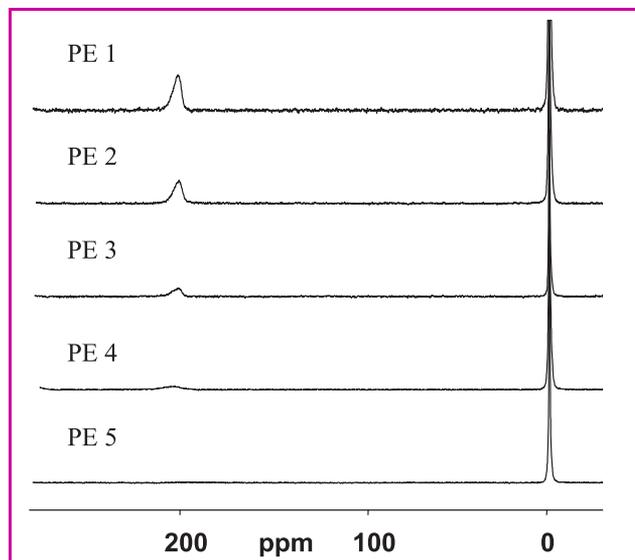


Figure 9 - The ^{129}Xe NMR spectrum of PE fibers as a function of stretching.

The young modulus of the fibers increased from 38 GPa for PE1 to 131 GPa for PE5 [46].

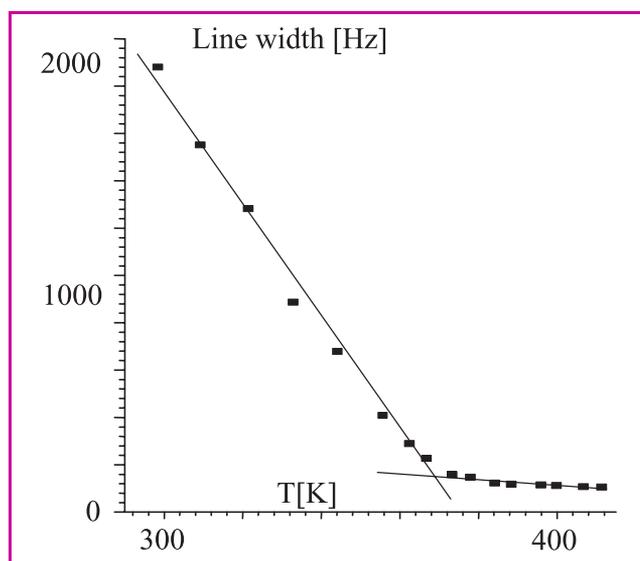


Figure 10 - The ^{129}Xe NMR line width as a function of temperature for poly(methylmethacrylate) (PMMA). The glass transition temperature of PMMA is about 375 K. The line width dependence clearly shows that the PMMA chains already start to become mobile far below T_g [42].

The chain mobility also influences the rate of Xe absorption in an amorphous polymer: it takes several weeks for PMMA at room temperature to absorb enough Xe for an NMR signal to be detected, in contrast to materials above their T_g .

From figure 10, it can be concluded that room temperature ^{129}Xe NMR spectroscopy is especially well suited for the investigation of amorphous domains in polymer materials of which the glass-transition temperature T_g is well below room temperature, as in elastomers.

^{129}Xe NMR of elastomers

Many elastomers are used as components in commercial materials, as blends, copolymers or composites. The chemical shift of ^{129}Xe dissolved in a given polymer is unique. Consequently, binary polymer blends with large domain sizes exhibit two ^{129}Xe NMR lines (in addition to the always present free Xe gas peak at 0 ppm). As an example, figure 11 shows the ^{129}Xe resonances of xenon in the amorphous domains of high density polyethylene (PE), of isotactic polypropylene (iPP) and of a blend of iPP and a PE-PP copolymer [52].

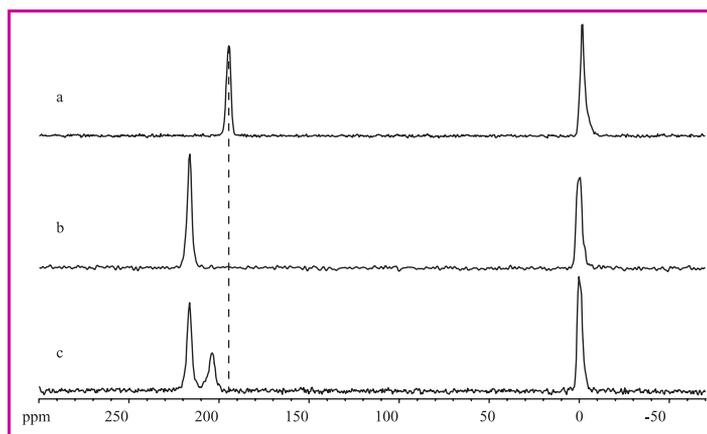


Figure 11 - The ^{129}Xe NMR spectra of (a) high-density PE, (b) iPP and (c) of a blend consisting of 80% iPP and 20% of a PE-PP copolymer.

The line positions show that the Xe absorbed in the iPP domains of the blend is identical to Xe in iPP itself, but that the Xe in the PE-PP copolymer domains has a chemical shift in between those of Xe in PE and in iPP. For Xe the PE-PP copolymer domains are homogeneous. The chemical shift of Xe in the PE-PP copolymer depends on the PE/PP composition [52].

In a model of Miller *et al.* [53] the Xe chemical shift is proportional to the difference in interaction energy between units of neighboring polymer chains with and without an enclosed xenon atom. That the chemical shift for Xe in PP is higher than in PE shows that it costs more energy to incorporate a Xe atom between PP chains than between PE units. This is in agreement with the fact that the T_g of amorphous PP (ca. 273 K) is higher than that of amorphous PE (ca. 230 K).

An important aspect of the study of ^{129}Xe NMR on polymers is the mobility of the Xe atoms. The effect of the Xe mobility on the line-width was seen in figure 10. On a longer time-scale mobility is also important. For instance, the existence of two resonances in the spectrum of the blend in figure 11c implies that the motion of the Xe atoms is not so fast that during the NMR characteristic time τ (in the spectra of figure 11 of the order of the length of the free induction decay, ms range), the Xe atoms can move between the two different domains. By changing the characteristic time of the experiment, together with knowledge about the self-diffusion coefficient D of Xe in the material, the domain sizes can be estimated from the Einstein relation: $\langle r^2 \rangle = 6D\tau$.

Two-dimensional exchange NMR experiment [54] have been performed where the characteristic time (« mixing

time ») has been lengthened to 5 s. The presence of cross-peaks indicates an exchange of Xe between the two domains within 5 s.

Self-diffusion of Xe atoms in elastomers

Pulsed field gradient echo (PFG) NMR experiments allow the direct measurement of the Xe self-diffusion coefficient in various materials. Here we limit ourselves to systems with elastomer components. For a very similar system as shown in *figure 10*, a blend of PP and the ternary copolymer ethylene-propylene-norbornene (EPDM), the Xe diffusion coefficients in the PP matrix and in the EPDM domains were determined and compared to the diffusion coefficients in the pure materials (*table 1*) [55]. In the blend the diffusion coefficients in the PP matrix and in the EPDM domains are quite similar and lie between the values for the pure components, while during the characteristic time of the diffusion experiment (here 1.2 s) the Xe atoms exchange many times between the matrix and the EPDM domains. With the data of *table 1* the average EPDM domain size for the PP/EPDM blend can then be estimated. The average size of the EPDM domains in the PP/EPDM blend is therefore clearly larger than 0.6 μm and smaller than 20 μm . By shortening the diffusion time in the PFG experiment, the range of the average EPDM domain size could be further decreased, thereby making the method applicable for the determination of average domain sizes. The average domain size range determined here agrees with scanning electron microscope (SEM) measurements from which sizes of 1-3 μm can be estimated.

Xe diffusion coefficient in m^2/s in iPP, EPDM and the iPP/EPDM blend		
	Xe in iPP	Xe in EPDM
iPP	3.8×10^{-12}	
EPDM		78×10^{-12}
iPP/EPDM blend	8.6×10^{-12}	12×10^{-12}

NMR of xenon gas dissolved in pure liquids and isotropic solutions

Both ^{129}Xe and ^{131}Xe NMR studies have been reported for monatomic xenon gas dissolved in pure liquids and solutions [1]. ^{131}Xe NMR studies mainly concern relaxation time measurements [56]. The magnitude of the nuclear quadrupole moment of the ^{131}Xe nucleus ($I = 3/2$) is large enough for its relaxation to be dominated by the quadrupolar mechanism without leading to excessive signal broadening. ^{131}Xe is a spin-spy suitable for the investigation of the electrostatic properties of organic solvents and other hydrophobic environments. Indeed, experimental data and computer simulations have shown that the fluctuating electric field gradients responsible for the ^{131}Xe relaxation are primarily due to the permanent electric moments of surrounding molecules. Interestingly, the ^{131}Xe relaxation rate for xenon dissolved in dipolar and various non-dipolar solvents have been found to be similar [56]. These studies highlighted the central role of permanent electric moments of higher order than the dipole

in solvent effects and lead to a revision of the notion of molecular polarity.

In pure liquids, ^{129}Xe relaxation times are hundreds of seconds long and narrow signals, line-width typically less than a few hertz are therefore observed. The very long experimental times, the presence of traces of paramagnetic impurities as well as diffusion and convection in the liquid, usually make ^{129}Xe NMR relaxation studies rather difficult to carry out, at least using thermally polarized xenon. It has been shown that in diamagnetic systems the dominant relaxation mechanism is the intermolecular nuclear magnetic dipole-dipole mechanism [57]. Polarization transfer experiments using thermally polarized ^{129}Xe and, particularly, hyperpolarized ^{129}Xe (SPINOE experiments), have definitely confirmed the importance of this mechanism [58-59]. For xenon trapped in dissolved diamagnetic cage molecules, ^{129}Xe relaxation times of the order of ten seconds have been measured and significant broadening of the signals can be assigned unambiguously to dynamic exchange processes [58, 60]. In these types of systems, the exchange between trapped xenon and xenon in the solvent is likely to be fast on the relaxation NMR time scale. In paramagnetic systems, ^{129}Xe relaxation times are considerably shortened as a consequence dipole-dipole magnetic interactions with the paramagnetic centers [61-62]. This will be discussed below for xenon dissolved in aqueous solutions of metmyoglobin.

Chemical shifts are by far the most frequently exploited parameter in xenon NMR. The chemical shift of dissolved monatomic xenon ranges over more than 250 ppm; such a huge solvent effect clearly demonstrates the sensitivity of this parameter to the xenon atom surroundings. Solvent effects on the xenon chemical shift have been shown to be directly related to the xenon-solvent dispersive interaction energy [63] and have been interpreted in terms of additive group contributions. The xenon chemical shift is highly temperature dependent. It may also significantly depend on the xenon concentration in solution as a consequence of xenon-xenon interactions. Such an effect is well known in the gas and adsorbed phases and can be exploited to determine the amount of xenon in solution.

Probing cavities by ^{129}Xe NMR

The fact that the volume of a xenon atom is comparable with the volume of internal cavities present in various organic host systems and proteins, and that it is chemically inert, makes this hydrophobic atom very suitable for the structural and dynamic study of many systems.

Studies undertaken on the complexation of xenon by organic host systems in solution, ranging from α -cyclodextrin to self-assembled host molecules [58, 60, 64-67] have shown that it is possible, using thermally polarized or HP xenon, to obtain quantitative data on these systems and on their ability to complex xenon. When xenon is in slow exchange on the xenon chemical shift time-scale, the chemical shift of xenon within the host cavity can be directly observed, and if the exchange is not infinitely slow information on the exchange dynamics can be easily obtained from line-width analysis. For xenon in fast exchange, a single resonance line is observed and the chemical shift is the weighted average of the xenon chemical shift in the various environments. The experimental data are then interpreted on the basis of a three-site model for xenon in solution, in which the xenon and the host molecule can form a 1:1 host-guest pair characterized by an equilibrium constant K , and for

which the non-complexed fraction of xenon is distributed between xenon in the close environment of the host and xenon in the bulk phase.

For example, it has been shown that the relatively apolar internal cavity of α -cyclodextrin (α -CD, *figure 12a*) can complex xenon [60, 67]. The equilibrium constant was determined for the xenon- α -CD system in water ($\sim 20 \text{ M}^{-1}$ at 298 K) and in DMSO ($\sim 2 \text{ M}^{-1}$ at 298 K). The larger constant measured in water is a clear indication that hydrophobicity plays a major role in complex formation. The chemical shift of xenon included in the α -CD cavity was found to be independent of the solvent and in excellent agreement with the value measured in the solid state [68]. The xenon- α -CD system is the first for which selective enhancements of ^1H NMR signals were observed using laser-polarized xenon [59].

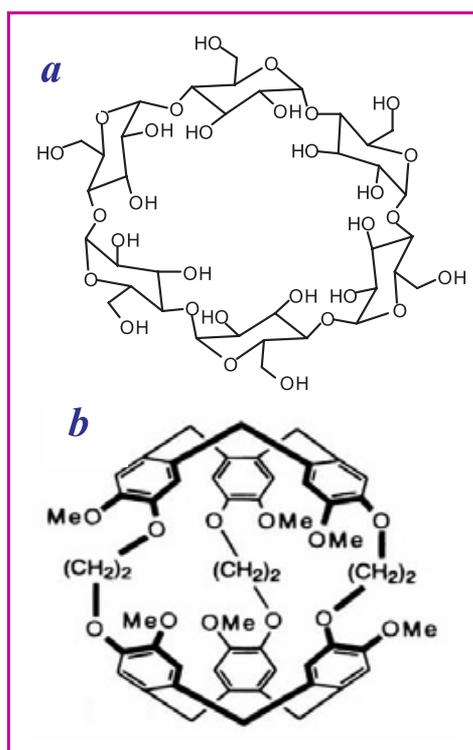


Figure 12 - Structures of (a) α -cyclodextrin and (b) cryptophane-A.

A system which has proven to be of great interest is the chiral cryptophane A host (CA, *figure 12b*). The xenon-CA complex is the most stable xenon-host complex reported to date ($K > 3000 \text{ M}^{-1}$ at 278 K) [64]. The fact that the xenon atom fits the cavity without restraining the dynamics of the cage contributes to this high stability. The complexation kinetics is slow on the ^{129}Xe chemical shift time-scale. Interestingly, unexpected xenon concentration dependences of the line-widths were observed and the correlated escape and inclusion of xenon was identified as the prevailing exchange mechanism. The xenon-CA system has been the object of much investigation especially using hyperpolarized xenon [58, 69] and is being developed as a NMR-based xenon biosensor (see below).

Mislow and Siegel defined many years ago as « *chirotopic any point or segment of the molecular model, whether occupied by an atomic nucleus or not, that resides within a chiral environment* ». With xenon NMR it has been

shown experimentally that the CA cavity is chirotopic and that monatomic xenon is chiralized when it is in this chiral environment [70]. The ^{129}Xe NMR spectra at 278 K in a racemic solution of CA containing xenon and increasing amounts of a chiral chemical shift reagent are reported in *figure 13*. The chemical shift of the included xenon is identical for the two enantiomers of CA dissolved in the absence of the chemical shift reagent. In its presence two ^{129}Xe resonance lines are observed. It can therefore be argued that the xenon atom in the CA cavity is chirotopic, and that it becomes diastereotopic as soon as the chiral host CA is put in the presence of a chiral partner. These results are the first example of the chiralization of a spherical and neutral atom.

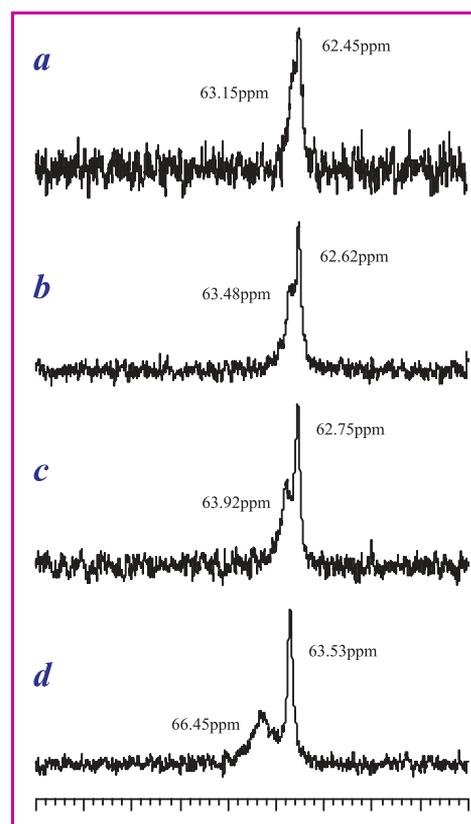


Figure 13 - ^{129}Xe NMR spectrum of xenon dissolved in a racemic solution of the two enantiomers of cryptophane-A (CA) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 278 K in the presence of increasing amounts of a chiral europium chemical shift reagent (CSR): (a) $[\text{CSR}]/[\text{CA}] = 0.08$; (b) $[\text{CSR}]/[\text{CA}] = 0.16$; (c) $[\text{CSR}]/[\text{CA}] = 0.24$; (d) $[\text{CSR}]/[\text{CA}] = 0.52$.

^{129}Xe NMR has also proved to be a powerful method for investigating hydrophobic cavities in proteins and protein surfaces [71-74]. X-Ray studies have shown that xenon binds reversibly to specific hydrophobic cavities in proteins [75]. Metmyoglobin (MMb) was the first protein to be shown by X-ray crystallography to bind xenon reversibly in its proximal cavity next to the heme group, and also the first one to be studied by xenon NMR [72]. This system, for which xenon is in fast exchange between all possible environments, has been further characterized by several groups using both thermally and HP xenon. The analysis of xenon chemical shifts in the presence of proteins which do not have specific xenon binding sites, suggest that non-specific interactions exist between xenon and the protein exteriors and the data can be analyzed in term of parameters which characterize the protein surfaces [73-74].

As mentioned previously, relatively few studies have been published on the measurement of ^{129}Xe longitudinal relaxation times. The ^{129}Xe longitudinal relaxation rate in MMb solution is, however, dominated by the paramagnetic contribution due to the interaction between the xenon atom in the proximal cavity and the high-spin Fe^{3+} of the heme group. Consequently ^{129}Xe longitudinal relaxation times are shortened and their measurement is feasible. The ^{129}Xe longitudinal relaxation rates of the complexed and the uncomplexed xenon have been determined, and non-specific interactions with the protein surface have been further characterized [59]. The relaxation study of xenon atoms trapped in protein cavities close to a paramagnetic ion could therefore be an efficient method to determine the xenon-ion distance and consequently the position of the cavity with respect to the paramagnetic center.

Molecular palpation by ^{129}Xe NMR

Most recently, ^{129}Xe NMR has been used to study systems in solution that do not complex xenon in a specific site but are involved in a configurational or a conformational equilibrium. ^{129}Xe NMR has, for example, been used to monitor the mutarotation of D-glucose in aqueous solutions [76]. The two anomers of D-glucose are diastereoisomers that only differ by the configuration at one of their six stereogenic centers. Once the α or β anomer of D-glucose is dissolved in a solvent, epimerization occurs and the concentration of both anomers changes until equilibrium is reached. The process was monitored by measuring, as a function of time, the ^{129}Xe chemical shift in solutions containing initially one or other of the pure anomers (figure 14). The results show that the xenon methodology can indeed be used to study the equilibrium between two molecules that are structurally nearly identical. The thermodynamic and kinetic constant characteristics of the system were determined and an H/D isotopic effect was also observed.

The ^{129}Xe NMR methodology has been also used to study the conformational equilibrium of cyclohexanol [77].

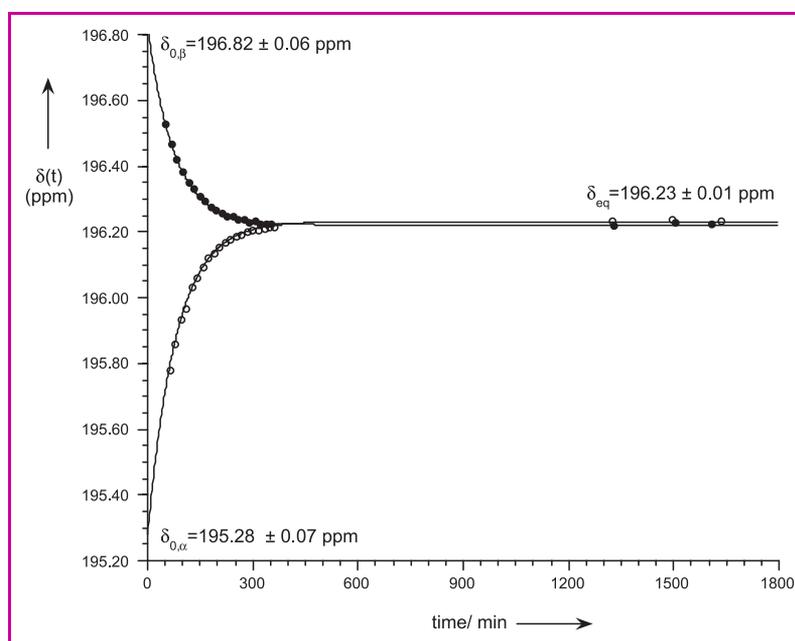


Figure 14 - ^{129}Xe chemical shift variation in 1M α -D-glucose (o) and β -D-glucose (●) solutions in D_2O as a function of time.

For mono-substituted cyclohexanes, the activation energy for the chair-chair equilibrium is such that at room temperature it is impossible to isolate the conformers and determine their specific properties. The classical NMR methodologies used to study the conformational equilibrium of mono-substituted cyclohexane molecules at room temperature focuses on a carbon or proton atom belonging to the molecule under investigation. The xenon atom was used as an external spy to monitor the equilibrium. The results show that xenon is indeed sensitive to the interconversion equilibrium between the axial and the equatorial isomers of cyclohexanol. The conformational equilibrium constant has been estimated and its value is in excellent agreement with the values obtained by ^1H and ^{13}C NMR.

These results show that it is possible, using ^{129}Xe NMR spectroscopy, to investigate a chemical equilibrium *via* intermolecular interactions without perturbing it. The xenon methodology can be defined as a « palpation methodology ».

In situ HP ^{129}Xe NMR of combustion

Because of the difficulties for conventional NMR with the conditions present in high-temperature gas phases, the first *in situ* NMR of combustion utilizes (HP) ^{129}Xe as a probe [8]. The chemical inertness of xenon and its temperature-dependent chemical shift within porous media provide additional advantages for HP ^{129}Xe NMR as a probe for combustion and other high temperature reactions. Furthermore, radio-frequency can readily penetrate many optically non-transparent systems that are difficult to access by measurements in the UV, visible or infrared regimes. *In situ* NMR measurements are therefore of particular interest for combustion processes that occur within opaque media. Examples are the reaction zones of smoldering processes or catalytic combustion within reactors. Previously, ultrasonic tomographic imaging has been employed for studies of smoldering processes in opaque media [78]. This technique is limited to the solid phase and can be used to study the propagation of a smoldering front. However, gas transport, flow velocities, diffusion phenomena and gas-phase reactions are only accessible to HP ^{129}Xe NMR and MRI.

The reported *in situ* NMR of combustion [8] served largely as a proof of concept work. It was demonstrated that despite the presence of paramagnetic oxygen and radicals, the xenon relaxation times are sufficiently long for gas exchange studies. The observed scale of the gas dynamics was sufficiently slow to provide hope for chemical-shift-selective spatial imaging in future work. HP ^{129}Xe was mixed with methane, and air as an oxidant was added shortly before the combustion zone within the superconducting magnet.

A photograph of the actual combustion zone is depicted in figure 15a. The gas mixture was flowed through an area with molecular sieve pellets (NaX) and ignited above the pellets. Figure 15b [78] shows one of the resulting ^{129}Xe NMR spectra taken during combustion (solid red line) in comparison with the spectrum of the same initial mixture without combustion at ambient temperature (dashed blue line). In addition to the pure gas (-0.26 ppm), a peak at -3 ppm is only observed during combustion in the presence of the zeolite. It was demonstrated by 2D-EXSY data (figure 16) that this 350 Hz-broad signal at -3 ppm originates from a region just above the bulk of the zeolite. This effect will need

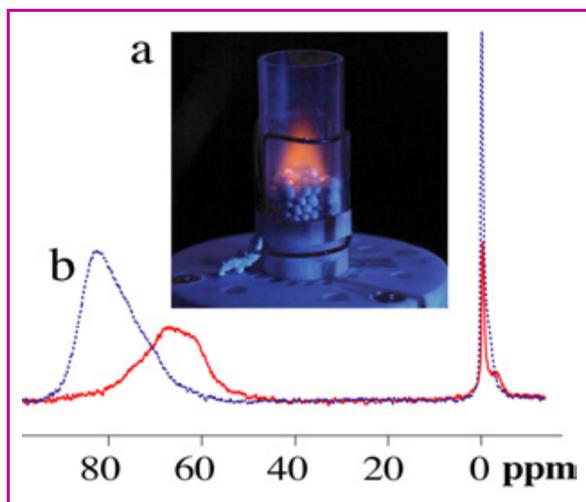


Figure 15 - Photography of the detection region of the NMR probe with radio frequency coil.

A methane-air mixture was ignited above zeolite pellets. The mixture also contained xenon for NMR detection. ^{129}Xe NMR spectra with 30% xenon (from high-density xenon optical pumping) in 70% methane is depicted. The spectrum in the absence of combustion is shown in a blue dashed line and the spectrum during combustion in a red solid line.

further investigation since neither experimental nor theoretical xenon chemical shift data are presently available for temperatures above 1000 K.

The NMR peak originating from xenon within the zeolites was strongly affected by temperature. The xenon inside the nanoporous zeolite pellets led to a signal at approximately 82 ppm at room temperature, but shifted to about 65 ppm after ignition. The shift was due to the reduced xenon loading of the porous material caused by a temperature increase within the material in the pre-combustion region through thermal conductivity and IR radiation.

2D HP ^{129}Xe NMR exchange spectroscopy (EXSY) was applied to study xenon transfer between the nanoporous material and the combustion zone. The peaks in EXSY experiments are a function of two correlated chemical shift values. The horizontal axis in figure 16 relates to the chemical shift of the xenon at the beginning of the experiment ($t = 0$), while the vertical axis describes the chemical shift after a time period $t = \tau$ has passed. The signals will appear on the diagonal when the chemical shift values on the horizontal and vertical axes are identical. No cross-peaks appear in figure 16a proving that no exchange between the various regions occurred during short exchange times $\tau \leq 5$ ms. The corresponding 1-D spectrum is displayed above the EXSY for clarity. The appearance of cross-peaks in the 2D spectra at longer τ times is caused by gas transport between the different regions. The location and intensity of the cross-peaks indicate the exchange direction and the amount of material that is transported during

the delay time. Since combustion is a non-equilibrium process and gas transport is directional, the cross-peaks in the EXSY spectra for larger exchange times τ are seen to be asymmetric in figure 16.

At $\tau = 20$ ms, a single cross-peak appeared because of the exchange between xenon located in the nanoporous material and the -3 ppm gas phase. The EXSY proved that transfer of xenon from the zeolite did not take place to the -0.26 ppm region at $\tau = 20$ ms. However, figure 16b shows also a (barely resolved) cross-peak that demonstrated exchange from the -3 ppm to the -0.26 ppm region. Due to the gas flow direction, it was concluded that the -3 ppm zone was located between the porous material and the bulk of the flame region further above. For longer τ times (figure 16c-d), an exchange cross-peak directly between the material phase and the gas phase at -0.26 ppm appears. The diagonal peaks of the combustion region disappear because the gas is transported out of the detection region after long delay times and no more signal can be detected after $t = \tau$ for the gas phase. It seems that Xe NMR is the only way today to study the exchanges of gas in such heterogeneous system.

Improvement of Xe NMR technique

The ability to hyperpolarize xenon nuclear spins through spin exchange optical pumping [5] opens new experimental possibilities to study surfaces or targets at very low

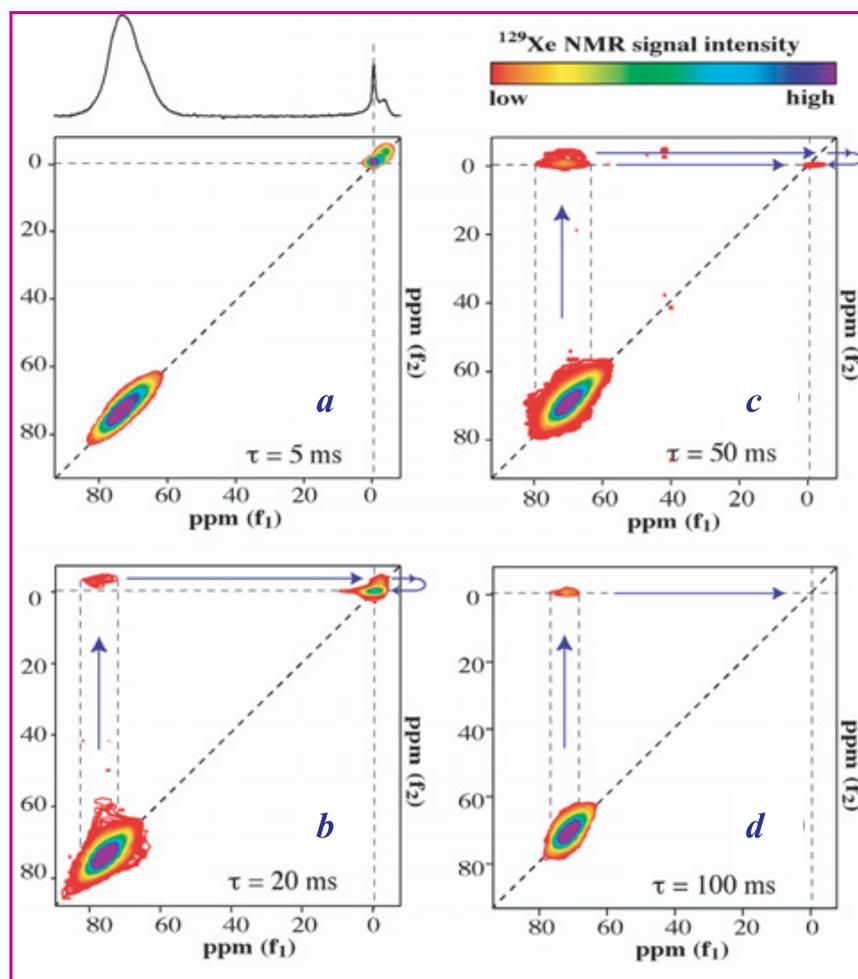


Figure 16 - ^{129}Xe 2D EXSY NMR spectra recorded during combustion for various exchange times.

concentration, image void spaces, or study gas flow. However, even this enhanced sensitivity may not be sufficient if the sample has a very low porosity or if the target molecule is only available at low concentration. Furthermore, the specificity of xenon is low if the sample is a complex mixture of different potential targets. We present two techniques that can help to overcome these problems. To enhance the selectivity of xenon NMR, the xenon atom can be functionalized with a protein cavity or a cryptophane cage that matches the size of xenon. Molecules with known selectivity for a specific biomolecular target can be modified by introducing a xenon-binding cavity or by attaching a cryptophane cage. Cage-associated xenon has a unique chemical shift separate from the solution chemical shift, unlike xenon bound to a protein cavity. Therefore the sensitivity for specific analytes is enhanced considerably by using a cryptophane cage. Another approach to improve sensitivity is remote detection, which is based on the fact that encoding and detection of information in NMR often have different requirements. Spatially separating encoding and detection enables us to separately optimize both steps.

Remote detection

Remote detection is a methodology allowing for the separate optimization of encoding and detection steps in an NMR experiment [79]. In conventional NMR both of these take place in one coil inside a homogenous magnetic field. A series of radio-frequency (rf) pulses are delivered to the sample to encode the nuclei with structural information, such as their local environment or connectivity. In the case of imaging, spatial information may be encoded by using magnetic field gradients in addition to the rf pulses. In the remote detection mode, the encoded information is stored as magnetization of ^{129}Xe , which can be detected later under optimized conditions. The signal is thus read out point-by-point rather than in a single shot. Performing NMR in this way adds a dimension to the experiment but provides a flexibility not permitted by conventional NMR, namely, the ability to tailor the encoding environment to the requirements of the sample in shape, size, and field strength without compromising the quality of the signal. The detector is optimized independently, which not only allows encoding and detection at different field strengths, but it also facilitates the use of different kinds of detectors.

The remote detection modality requires the use of a sensor to survey the environment of interest and to report the encoded information. In principle, this can be achieved with any NMR-active nucleus provided it has a longitudinal relaxation time, T_1 , which is longer than the travel time of the sensor medium from the encoding to the detection site. Xenon is chosen as « signal-carrier » because of its long T_1 , its sensitivity to the chemical environment, its chemical inertness, and the high polarization attainable through spin-exchange optical pumping. Xenon is therefore a good transport medium capable of gathering chemically rich information about its environment and retaining this information for a sufficiently long time to allow transport out of the sample to the detector.

With remote detection there are a variety of different detection methods available (figure 17). Examples of sensitive detectors are optimized Faraday coils, magneto-meters like Superconducting Quantum Interference Devices (SQUID) [80], or atomic magnetometers [81] and spin-exchange optical detection [82]. In proof-of-principle experiments,

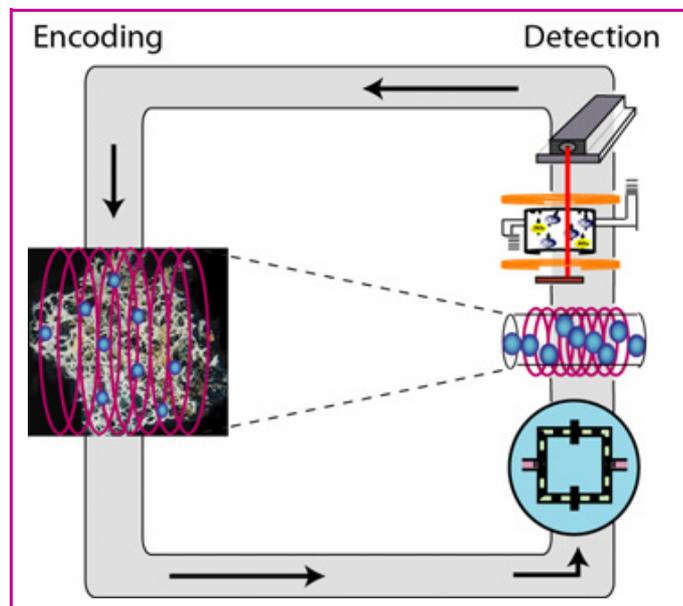


Figure 17 - Remote detection schematic.

Laser polarized ^{129}Xe is prepared by spin exchange optical pumping to achieve polarizations on the order of 1-10%. The gas is transferred from the polarization cell and allowed to infuse the sample matrix where it is encoded by a large coil with a poor number of spins per volume ratio. The sensor is then removed from the sample and detected under optimized conditions. The encoded information can be read out using a more sensitive rf-coil or by alternative detection methods such as SQUIDs or optical detection.

some of us used small, sensitive Faraday coils for detection. In detecting the chemical shift of xenon in an aerogel, a signal-to-noise improvement of 10 was achieved by remote reconstruction. This was primarily attributed to the increase in the number of nuclei per volume that was achieved when the coil did not need to accommodate the aerogel sample [79].

In addition to chemical shifts, imaging information of void space can be reconstructed remotely [83]. A 13 mm phantom inscribed with the letters, CAL was imaged at 7 T. The images (figure 18) highlight the signal enhancement possible using remote detection. The fully reconstructed image is the sum of ten batches of gas which reach the detector at different times due to their distance from the detector and represents an enhancement of approximately 1.7 times that of the directly detected image.

A promising application of remote detection is using it to amplify the signal of xenon in biomolecular solutions. The following section will briefly highlight the use of ^{129}Xe for biomolecular assays; interested readers are referred to a more thorough review of this topic presented elsewhere [84].

Xenon biosensor

The ^{129}Xe NMR has several unique advantage as a biomolecular probe. These include the ability to probe opaque environments, the potential for multiplexing, and the absence of xenon from biomolecules provides zero background signal. When in an aqueous protein solution, xenon is in fast exchange between all available sites, and the observed xenon chemical shift is an average of the chemical shift at each site weighted by its binding affinity [74, 85]. These sites include bulk solvent, protein surfaces and protein cavities. Some protein cavities bind xenon with moderate affinity ($\sim 100 \text{ M}^{-1}$) and therefore significantly contribute to the observed xenon chemical shift [86]. Protein conformational changes that alter

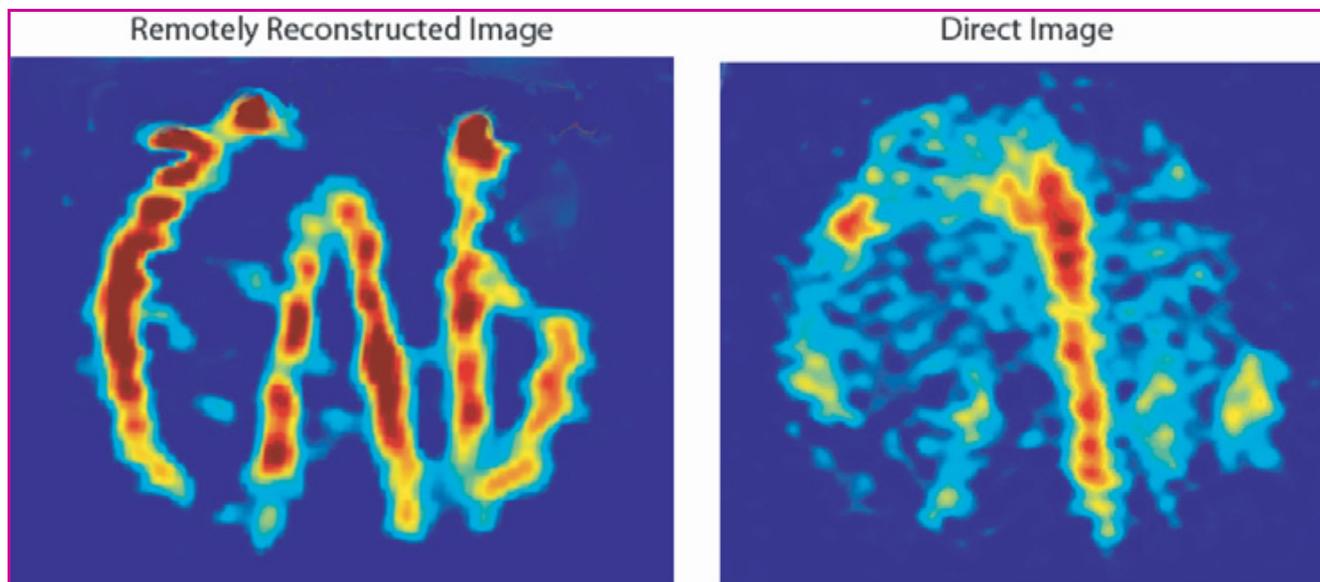


Figure 18 - ^{129}Xe remotely detected void space image.

A 13 mm phantom inscribed with the letters CAL was imaged. The remotely reconstructed image is the result of several batches of gas reaching the detector at varying times based on flow path. The image has an enhancement of 1.7 times that of the directly detected image.

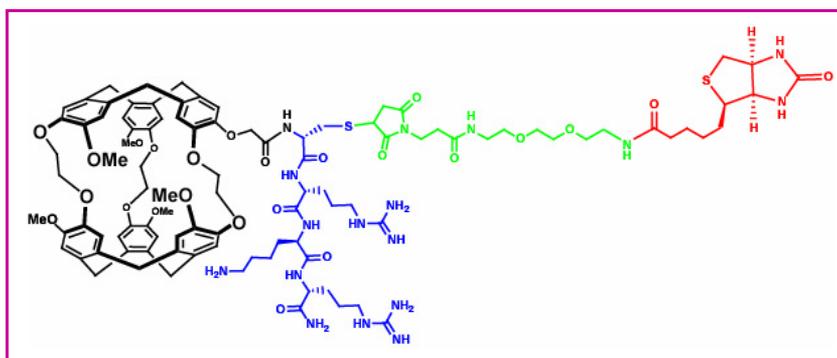


Figure 19 - The original xenon biosensor consists of a xenon-binding cryptophane-A supramolecular cage (black), a solubilizing peptide (blue), a linker (green), and a biotin ligand (red).

a protein cavity's xenon shift or binding affinity can be detected by monitoring the xenon solution chemical shift. The maltose binding protein (MBP) was the first example of a protein whose conformational state could be monitored with ^{129}Xe NMR [85-86]. Since then, ^{129}Xe NMR has been used to detect more subtle protein conformational changes in the *E. coli* chemotaxis Y protein [84]. This method has been greatly extended by demonstrating the ability to engineer a conformation-sensitive xenon-binding cavity into a protein that does not naturally possess one, the ribose-binding protein [87].

Greater sensitivity and experimental flexibility are possible by separating the xenon analyte peak from the xenon solution peak. To accomplish this, a « functionalized » xenon biosensor has been developed [88]. The xenon biosensor consists of a xenon-binding supramolecular cryptophane-A cage (figure 12) ($K_a > 1000 \text{ M}^{-1}$) tethered to a water-solubilizing peptide and biotin ligand (figure 19). Unlike for protein cavities, xenon is in the limit of slow exchange between the cryptophane-A cage and bulk solution, resulting in a single resonance for the encapsulated xenon that is well resolved from the xenon solution peak (figure 20). This allows changes in the biosensor-bound xenon to be directly observed, lead-

ing to improved sensitivity of analyte-associated xenon. The unique exchange properties of the xenon biosensor enable even greater sensitivity enhancement by two new techniques called exchange signal averaging and indirect assay; interested readers are referred to the original text for a complete description [88]. When avidin binds to the biotinylated biosensor, the chemical shift of the encapsulated xenon moves downfield and broadens (figure 20), reporting the presence of avidin. Likely causes of the shift and broadening of xenon biosensor upon binding include structural deformation of the

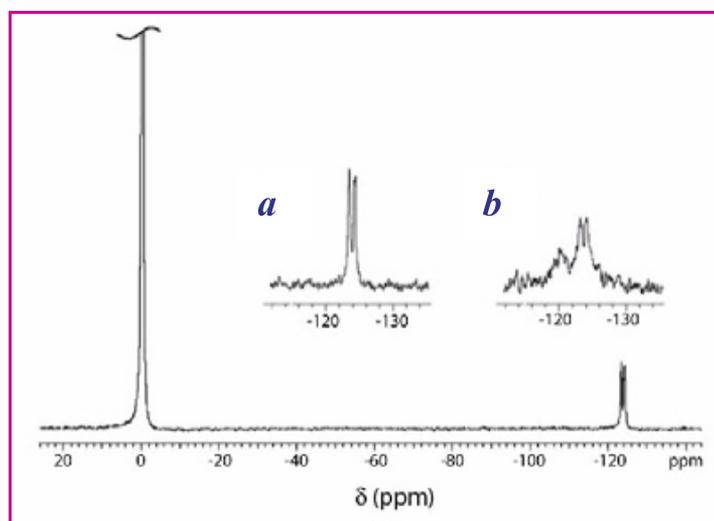


Figure 20 - ^{129}Xe NMR spectra monitoring the presence of avidin.

The main figure shows the spectrum of xenon biosensor in the absence of avidin. The peak at -124 ppm corresponds to encapsulated xenon referenced to the chemical shift of xenon in water. The inset shows the xenon biosensor resonance before (a) and after (b) the addition of one half equivalent of avidin. In the presence of avidin a new, broad resonance appears ~2 ppm downfield [90].

cage, changes in the cage's vibrational and rotational movements, and increased biosensor correlation time [88]. The extraordinary sensitivity of encapsulated xenon to small changes is also exhibited when the molecular structure of the cryptophane cage or attached chemical moiety is altered. For example, lengthening the bridges between the caps by one methylene group changes the chemical shift of cryptophane-encapsulated xenon by ~30 ppm, and altering the number of attached chiral centers changes both the chemical shift and number of xenon biosensor resonances [88]. The strong dependence of encapsulated xenon on biosensor structure indicates that the chemical shift of xenon biosensors can be tuned to create many unique xenon biosensors with different chemical shifts. Each unique xenon biosensor could then be functionalized to target a different analyte, allowing for parallel detection of several analytes simultaneously [88].

Hyperpolarized ^{129}Xe : a potential biological tracer for *in vivo* NMR spectroscopy and imaging

HP ^{129}Xe NMR characteristics relevant to *in vivo* use

Due to the non-renewable HP magnetization, the ^{129}Xe NMR signal always decreases. The system tends to recover its thermal equilibrium through different processes following the longitudinal relaxation rate T_1 . For example, T_1 decreases in the presence of paramagnetic molecules (e.g. O_2 *in vivo*) or when xenon flows across magnetic field gradients. In particular, it decreases markedly in blood and tissues in a few seconds. Due to this shortening of T_1 after administration *in vivo*, the use of HP gas is more problematic in living beings. Two routes of administration are suitable: injection, after dissolving in an appropriate liquid carrier agent, or inhalation. In this respect, brain tissue perfusion and lung ventilation [89] are the principal targets that were studied essentially in animals in the former case.

Brain perfusion and corresponding *in vivo* imaging

Blood supplies biological tissues with nutrients, oxygen... necessary for their normal working. It is also part of many regulatory processes and removes wastes as well as carbon dioxide. Blood flow is usually expressed as a flow per unit of mass of the tissue of interest (mL/min/100 g of tissue). The cerebral blood flow (CBF) is of particular importance as brain has low storage capability but rapid and large requirements due to its metabolic activity. Moreover, the CBF is altered relative to normal values in many pathological conditions: head injury, epilepsy, stroke, neurodegenerative diseases... [on a global (gCBF) or regional (rCBF) scale]. These variations

are either sources or consequences of brain tissue damage. Although of importance, quantifying CBF (necessarily *in vivo*) is quite difficult, and especially imaging CBF which reflects regional variations (rCBF) is still a challenging task. A wide range of methods, using nearly all physical properties involved in medical imaging, has already been proposed. No one is, at this time, completely satisfactory due to drawbacks ranging from theoretical to practical considerations. However, among all these methods, those using xenon remain the best, stating that the rate of uptake and clearance of an inert diffusible gas by a tissue is proportional to blood flow (figure 21). In particular, scintigraphic measurement based on ^{133}Xe , a gamma emitter, is still nowadays regarded as a gold standard despite its limited resolution and low availability. Stable xenon-enhanced X-ray computer tomography (Xenon-CT) is another method clinically used. With the advent of HP ^{129}Xe , allowing NMR detection of xenon in living beings, it has been proposed to use ^{129}Xe to measure CBF using MRI techniques. We report here an example.

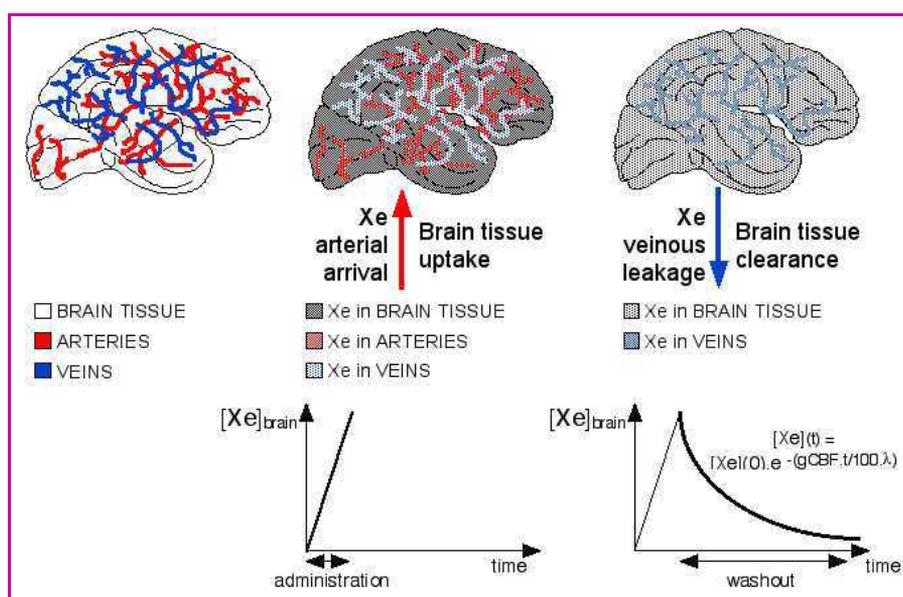


Figure 21 - Principle of CBF measurement.

$[\text{Xe}]_{\text{brain}}$ is the concentration of Xe in brain tissue, gCBF the global cerebral blood flow, t the time and λ the partition coefficient of Xe between blood and tissue.

Cerebral blood flow imaging and measurements in rat brain using HP Xe

After its preparation according to [90], the HP Xe is mixed with a lipid emulsion leading to a so-called magnetic tracer. For administration, the injection route, at first glance more invasive, combines two advantages: an appropriate carrier agent allows high dissolution of xenon while preserving its HP state; an intracarotid injection gets you as close as possible to the target organ.

For example, a 0.3-mm-i.d. indwelling catheter is inserted under general anaesthesia into the internal carotid artery after ligation of the external and common carotid arteries of Sprague-Dawley rats weighing 250-350 g. About 1-1.5 mL of the magnetic tracer, at room temperature, are manually injected at a rate of approximately 2-3 mL per minute.

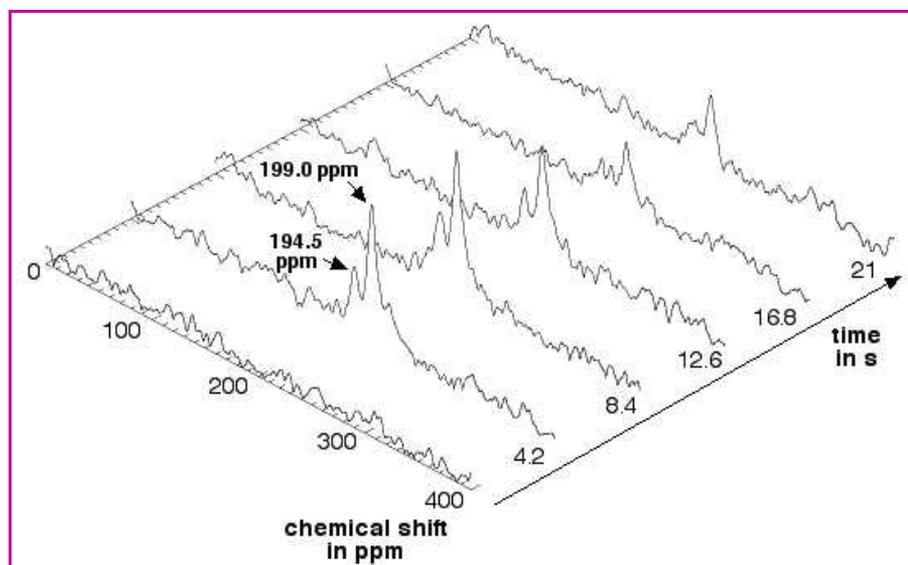


Figure 22 - Typical time-courses of the spectra of ^{129}Xe in the brain of a living rat. Only 5 of 200 phase spectra are shown (time between 2 spectra 4.2 s).

Figure 22 shows a typical spectrum obtained in the brain *in vivo* 4.2 s after magnetic tracer administration: two peaks are observed at about 200 ppm from the gas peak. The peak at 199.0 ppm is assigned to the xenon in brain tissue and that at 194.5 ppm to ^{129}Xe in lipid, in the blood vessels. Temporal evolution of the peaks can be followed as long as a signal is detectable. Raw data (area of the 199 ppm peak) are corrected for T_1 relaxation (taking a mean T_1 value from literature data) and RF pulse (taking the flip angle value) effects. The fit of the corrected data allows for global CBF calculation (mean value $160 \pm 30 \text{ mL } 100 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, in the range of the standard value accepted for rats). Furthermore, a projection-reconstruction imaging sequence leads to images of the distribution of ^{129}Xe inside the brain (figure 23). Signal hyperintensity is observed in the hemisphere corresponding to the side of injection, due to the injection conditions.

Alteration of CO_2 arterial partial pressure (PaCO_2) in five mechanically ventilated rats shows a variation of the CBF

measured in concordance with physiology: a lower value of PaCO_2 than standard causes a reduction in CBF and vice versa (figure 24).

An ideal method for CBF measurement should have several properties: giving quantitative results, with high spatial resolution, allowing continuous measurements, without modifying normal brain function, with minimal risk to patient, cost-effectiveness and clinical applicability. HP ^{129}Xe is far from satisfying all the desiderata, like any other technique currently in use. gCBF can be assessed validating the choice of the intracarotid route. Images obtained are of high spatial resolution, thanks to MRI capabilities. Generation of rCBF maps is not straightforward due to T_1 and flip angle effects, but the PaCO_2 reactive test testifies to correlation between values measured and CBF.

General conclusion

Since the first publications on Xe NMR of adsorbed xenon used a probe, this technique has shown its interest in many applications.

It is at present the only technique which is really effective for the characterization of microporous solids (e.g. zeolites) and their defects. The porosity of mesoporous solids is relatively well defined by means of nitrogen adsorption-desorption techniques. Xe NMR is however an excellent complement, in particular to demonstrate the roughness of the pore surface or, more recently, to study systems with a zeolite monolayer on the surface. It is also useful for defining the distribution of supported metals or phases adsorbed on porous solids.

This wide field of applications has been considerably extended by the advent of xenon hyperpolarization which increases the sensitivity of NMR detection by 3 or 4 orders of magnitude. This technique should be used increasingly

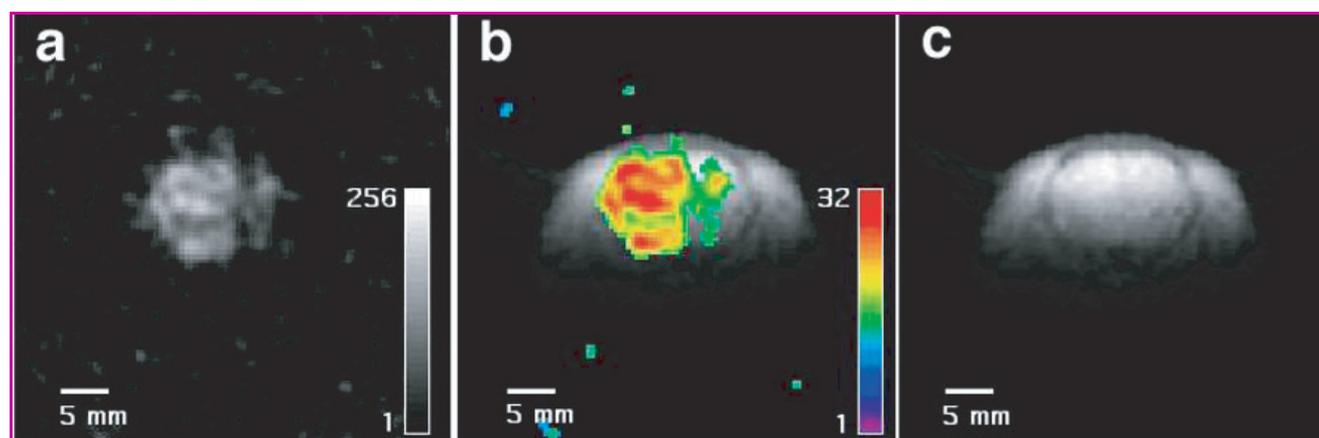


Figure 23 - ^{129}Xe (a) and corresponding ^1H (c) transverse images of rat brain. Injection was performed through the right internal carotid artery. In (b), the ^{129}Xe image was encoded to 32 false colors (with SNR threshold set to 3:1) and overlaid on the corresponding ^1H image.

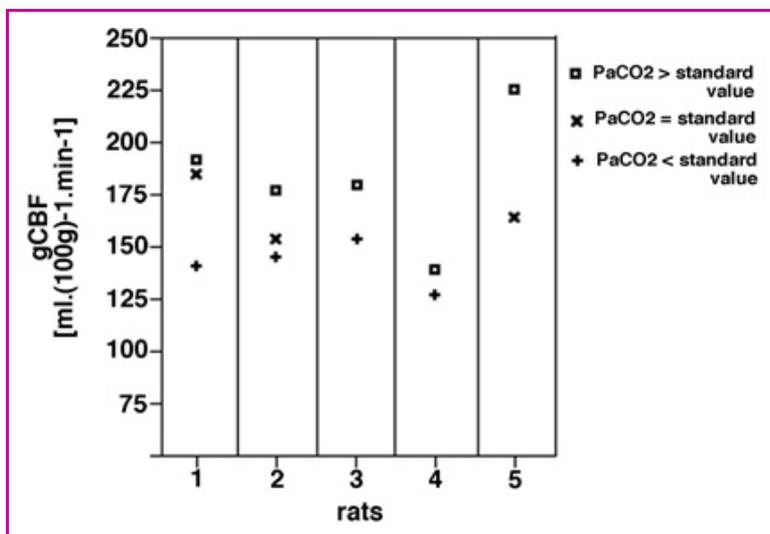


Figure 24 - Value of gCBF in five animals with different PaCO₂ values.

for the study of:

- carbon nanotubes (whose industrial importance is growing);
- solid polymers, particularly to characterize the amorphous zones and to check the homogeneity of composites;
- liquid crystals (for example: phase structures and phase transition, order parameters, etc.);
- liquid media, to define the interactions between various species, for example between proteins and their media.

Finally, although there are not yet many applications, one can be optimistic about the use of Xe NMR in the study of gas exchanges in flames.

The spectroscopic properties of ¹²⁹Xe represent a rich source of information *in vivo*: the wide chemical shift range and the precise relationship between a peak and the microscopic location of ¹²⁹Xe provide a potential tool for studying interaction at a molecular level. HP ¹²⁹Xe has not yet revealed all its potentialities in studying living tissues and requires further investigation.

References

- [1] Reisse J., Monoatomic Xenon: its great interest in chemistry as a probe of intermolecular interactions, and its (easy) study by NMR, *New J. Chem.*, **1986**, 10(12), p. 665.
- [2] Rafferty D., Chmelka B.F., Xenon NMR spectroscopy, *NMR Basic Principles and Progress*, B. Blümich (ed), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**, 30, p. 111.
- [3] Ratcliffe C.I., Xenon NMR, *Annu. Rep. NMR Spectr.*, **1998**, 36, p. 124.
- [4] Bonardet J.L., Fraissard J., Gedeon A., Springuel-Huet M.A., Nuclear magnetic resonance of physisorbed Xe-129 used as a probe to investigate porous solids, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1999**, 41(2), p. 115.
- [5] a) Grover B.C., Noble-gas NMR detection through noble-gas-Rubidium hyperfine contact interaction, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, 40, p. 391; b) Happer W., Miron E., Schaefer S., Schreiber D., van Wingaarden W.A., Zeng X., Polarization of the nuclear spins of noble-gas atoms by spin exchange with optically pumped alkali-metal atoms, *Phys. Rev. A*, **1984**, 29, p. 3092.
- [6] Driehuys B., Cates G.D., Miron E., Sauer K., Walter D.K., Happer W., High-volume production of laser-polarized Xe-129, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, p. 1668.
- [7] Moudrakovski I.L., Terskikh V.V., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Wang L.Q., Shin Y., Exarhos G.J., A ¹²⁹Xe NMR study of functionalized ordered mesoporous silica, *Journ. of Phys. Chem. B*, **2002**, 106(23), p. 5938.
- [8] Anala S., Pavlovskaya G.E., Pichumani P., Dieken T.J., Olsen M.D., Meersmann T., In situ NMR spectroscopy of combustion, *JACS*, **2003**, 125(43), p. 13298.

[9] Kaiser L.G., Meersmann T., Logan J.W., Pines A., Visualization of gas flow and diffusion in porous media, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2000**, 97(6), p. 2414.

[10] Rabo J., Zeolite chemistry and catalysis, *ACS Monograph*, **1976**, 171.

[11] a) Fraissard J., Ito T., ¹²⁹Xe-NMR study of adsorbed xenon: a new method for studying zeolites and metal-zeolites, *Zeolites*, **1988**, p. 350 and references therein; b) Springuel-Huet M.A., Bonardet J.L., Fraissard J., ¹²⁹Xe-NMR of physisorbed xenon used as a probe for the study of microporous solids, *Appl. Magn. Reson.*, **1995**, 8, p. 427.

[12] Demarquay J., Fraissard J., ¹²⁹Xe NMR of xenon adsorbed on zeolites: relationship between the chemical shift and the void space, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 136, p. 314.

[13] Springuel-Huet M.A., Demarquay J., Ito T., Fraissard J., ¹²⁹Xe-NMR of xenon adsorbed on zeolites: determination of the void space from the chemical shift, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, 37, p. 183.

[14] Derouane E.G., André J.M., Lucas A.A., A simple van der Waals model for molecule-curved surface interactions in molecular-sized microporous solids, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 137, p. 336.

[15] Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I., Application of xenon-129 NMR to the study of microporous solids, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, p. 7652.

[16] Chen Q., Springuel-Huet M.A., Fraissard J., ¹²⁹Xe-NMR of adsorbed xenon for the determination of void spaces: influence of temperature, extraframework species, amorphous phase, etc., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 65, p. 219.

[17] Benslama R., Fraissard J., Albizane A., Fajula F., Figueras F., An example of the technique of studying adsorbed xenon by ¹²⁹Xe-NMR: approximate determination of the internal void space of zeolite beta, *Zeolites*, **1988**, 8, p. 196.

[18] Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I., Ripmeester J., Application of ¹²⁹Xe 2D-EXSY NMR to intra- and interparticle exchange in zeolites, *Appl. Magn. Reson.*, **1995**, 8, p. 385.

[19] Smith M.L., Corbin D.R., Dybowski C., Effects of temperature on xenon-129 NMR spectroscopy of xenon in zeolite rho, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, p. 9045.

[20] Millot Y., Man P., M.A. Springuel-Huet, Fraissard J., Quantification of electric field gradients in the supercage of Y zeolite by comparing the chemical shifts of ¹³¹Xe (I = 13/2) and ¹²⁹Xe (I = 1/2), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, p. 2341.

[21] Moudrakovski I.L., Sanchez A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Applications of hyperpolarized xenon to diffusion in vycor porous glass, *J. of Phys. Chem. B*, **2000**, 104(31), p. 7306.

[22] Moudrakovski I.L., Lang S., Ratcliffe C.I., Simard B., Santyr G., Ripmeester J.A., Chemical shift imaging with continuously flowing hyperpolarized xenon for the characterization of materials, *J. of Magnetic Resonance*, **2000**, 144(2), p. 372.

[23] Moudrakovski I.L., Wang L.Q., Baumann T., Satcher J.H., Exarhos G.J., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Probing the geometry and interconnectivity of pores in organic aerogels using hyperpolarized Xe-129 NMR spectroscopy, *JACS*, **2004**, 126(16), p. 5052.

[24] Conner W.C., Weist E.L., Ito T., Fraissard J., Characterization of the porous structure of agglomerated microspheres by xenon-129 NMR spectroscopy, *J. of Phys. Chem.*, **1989**, 93, p. 4138.

[25] Terskikh V.V., Moudrakovski I.L., Mastikhin V.M., ¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance studies of the porous structure of silica gels, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89(23), p. 4239.

[26] Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I., ¹²⁹Xe NMR spectroscopy in microporous solids: the effect of bulk properties, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 283, p. 1103.

[27] Terskikh V.V., Moudrakovski I.L., Breeze S.R., Lang S., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Sayari A., A general correlation for the Xe-129 NMR chemical shift-pore size relationship in porous silica-based materials, *Langmuir*, **2002**, 18(15), p. 5653.

[28] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **1992**, 359, p. 710.

[29] Springuel-Huet M.A., Fraissard J., Schmidt R., Stocker M., Conner W.C., Characterization of the porosity of M41S silicates by adsorption and Xe NMR, *Special Publications of the Royal Society of Chemistry*, **1997**, 213, p. 452.

[30] Springuel-Huet M.A., Sun K., Fraissard J., On the roughness of the internal surface of MCM-41 materials studied by Xe-129 NMR, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 33(1-3), p. 89.

[31] Springuel-Huet M.A., Bonardet J.L., Gedeon A., Yue Y., Romannikov V.N., Fraissard J., Mechanical properties of mesoporous silicas and alumina-silicas MCM-41 and SBA-15 studied by N₂ adsorption and ¹²⁹Xe NMR, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 44 Special Iss. SI 77.

[32] Nossouf A., Haddad E., Guenneau F., Gedeon A., Continuous flow hyperpolarized ¹²⁹Xe-MAS NMR studies of microporous materials, *Phys. Chem. Chemical Phys.*, **2003**, 5(20), p. 4479.

[33] Guo W.P., Huang L.M., Deng P., Xue Z.Y., Li Q.Z., Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical

- mixture, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 44 Special Iss. SI 427.
- [34] Davidson A., Berthault P., Desvieux H., Silicas of unimodal and bimodal porosities probed by ^{129}Xe NMR spectroscopy, *J. of Phys. Chem. B*, **2003**, 107(51), p. 14388.
- [35] Chen F., Zhang M.J., Han Y., Xiao F.S., Yue Y., Ye C.H., Deng F., Characterization of microporosity in ordered mesoporous material MAS-7 by ^{129}Xe NMR spectroscopy, *J. of Phys. Chem. B*, **2004**, 108(12), p. 3728.
- [36] Nossov A., Haddad E., Guenneau F., Mignon C., Gedeon A., Grosso D., Babonneau F., Bonhomme C., Sanchez C., The first direct probing of porosity on supported mesoporous silica thin films through hyperpolarised ^{129}Xe NMR, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 2476.
- [37] Ryoo R., Ko C.H., Kim J.M., Howe R., Preparation of nanosize Pt clusters using ion exchange of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ inside mesoporous channel of MCM-41, *Catalysis Letters*, **1996**, 37(1-2), p. 29.
- [38] Filimonova S.V., Knicker H., Hausler W., Kogel K.I., ^{129}Xe NMR spectroscopy of adsorbed xenon as an approach for the characterisation of soil meso- and microporosity, *Geoderma*, **2004**, 122(1), p. 25.
- [39] Wang L.Q., Shin Y., Samuels W.D., Exarhos G.J., Moudrakovski I.L., Tersikh V.V., Ripmeester J.A., Magnetic resonance studies of hierarchically ordered replicas of wood cellular structures prepared by surfactant-mediated mineralization, *J. of Phys. Chem. B*, **2003**, 107(50), p. 13793.
- [40] Gregory D.M., Gerald R.E., Botto R.E., Pore-structure determinations of silica aerogels by ^{129}Xe NMR spectroscopy and imaging, *J. of Magnetic Resonance*, **1998**, 131(2), p. 327.
- [41] Pavlovskaya G., Blue A.K., Gibbs S.J., Haake M., Cros F., Malier L., Meersmann T., Xenon-131 surface sensitive imaging of aerogels in liquid xenon near the critical point, *J. of Magnetic Resonance*, **1999**, 137(1), p. 258.
- [42] Strange J.H., Rahman M., Characterization of porous solids by NMR, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 3589.
- [43] Jackson C.L., McKenna G.B., The melting behavior of organic materials confined in porous solids, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, p. 9002.
- [44] Telkki V.-V., Lounila J., Jokisaari J., Behavior of acetonitrile confined to mesoporous silica gels as studied by ^{129}Xe NMR: a novel method for determining the pore sizes, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 757.
- [45] Saunavaara J., Jokisaari J., Xenon thermometer, to be published.
- [46] Tjandra N., Bax A., Direct measurement of distances and angles in biomolecules by NMR in a dilute liquid crystalline medium, *Science*, **1997**, 278, p. 1111.
- [47] *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [48] Bayle J.P., Courtieu J., Jullien J., Étude RMN du xénon 129 dissous dans un mélange de cristaux liquides nématiques de faible anisotropie de susceptibilité magnétique, *J. Chim. Phys.*, **1987**, 85, p. 147.
- [49] Cifelli M., Saunavaara J., Jokisaari J., Veracini C.A., ^{129}Xe nuclear shielding and diffusion in the A and C* phases of a chiral smectogen, *J. Phys. Chem.*, **2004**, A108, p. 3973.
- [50] Ylihautala M., Lounila J., Jokisaari J., Nuclear magnetic shielding of noble gases in an anisotropic environment: ^{21}Ne and ^{129}Xe in a liquid crystal, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, p. 6381.
- [51] Jokisaari J., NMR of noble gases dissolved in liquids crystals, *NMR of ordered liquids*, E.E. Burnell, C.A. de Lange (eds), Kluwer, Dordrecht, **2003**, p. 109.
- [52] Mansfeld M., Flohr A., Veeman W.S., Application of ^{129}Xe NMR to polymer blends, *Appl. Magn. Reson.*, **1995**, 8, p. 573.
- [53] Miller J.B., Walton J.H., Roland C.M., The NMR chemical shift of Xenon-129 dissolved in polymers, *Macromolecules*, **1993**, 26, p. 5602.
- [54] Mansfeld M., Veeman W.S., ^{129}Xe NMR exchange spectroscopy for probing the microstructure of porous materials, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 213, p. 153.
- [55] Junker F., Veeman W.S., Xenon self-diffusion in organic polymers by pulsed field gradient NMR, *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 1485.
- [56] Luhmer M., Reisse J., Quadrupole NMR relaxation of the noble gases dissolved in simple liquids and solutions. A critical review of experimental data in the light of computer simulation results, *Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr.*, **1998**, 33, p. 57.
- [57] Luhmer M., Moschos A., Reisse J., Intermolecular dipole-dipole spin relaxation of xenon-129 dissolved in benzene. A molecular-dynamics simulation study, *J. Magn. Res. Series A*, **1995**, 113, p. 164.
- [58] Luhmer M., Goodson B.M., Song Y.-Q., Laws D.D., Kaiser L., Cyrier M.C., Pines A., Study of xenon binding in cryptophane-A using laser-induced NMR polarization enhancement, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 3502.
- [59] Song Y.Q., Goodson B.M., Taylor R.E., Laws D.D., Navon G., Pines A., Selective enhancement of NMR signals for alpha-cyclodextrin with laser-polarized xenon, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1997**, 36, p. 2368.
- [60] Dubois L., Parrès S., Huber J.G., Berthault P., Desvieux H., Dynamics of xenon inside hydrophobic cavities as probed by NMR relaxation of dissolved laser-polarized xenon., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 767.
- [61] Locci E., Casu M., Saba G., Lai A., Reisse J., Bartik K., The potential of ^{129}Xe NMR relaxation measurements for the study of heme proteins, *ChemPhysChem*, **2002**, 3(9), p.812.
- [62] Stith A., Hitchens T.K., Hinton D.P., Berr S.S., Driehuys B., Brookeman J.R., Bryant R.G., Consequences of ^{129}Xe - ^1H cross relaxation in aqueous solutions, *J. Magn. Res.*, **1999**, 139, p. 225.
- [63] Luhmer M., Dejaegere A., Reisse J., Interpretation of the solvent effect on the Screening constant of Xe-129, *Magn. Res. Chem.*, **1989**, 27, p. 950.
- [64] Bartik K., Luhmer M., Dutasta J.P., Collet A., Reisse J., ^{129}Xe and ^1H NMR study of the reversible trapping of xenon by cryptophane-A in organic solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 784.
- [65] Branda N., Grotzfeld R.M., Valdes C., Rebek J., Control of self-assembly and reversible encapsulation of xenon in a self-assembling dimer by acid-base chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 85.
- [66] Robbins T.A., Knobler C.B., Bellew D.R., Cram D.J., Host-guest complexation. A highly adaptive and strongly binding hemicarcerand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116(1), p. 111.
- [67] Bartik K., Luhmer M., Heyes S.J., Ottinger R., Reisse J., Probing molecular cavities in α -cyclodextrin solutions by xenon NMR, *J. Magn. Res. Series*, **1995**, 109, p. 164.
- [68] Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I., Tse J.S., The nuclear magnetic resonance of ^{129}Xe trapped in clathrates and some other solids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1988**, 84(11), p. 3731.
- [69] Brotin T., Devic T., Lesage A., Emsley L., Collet A., Synthesis of deuterium-labeled cryptophane-A and investigation of Xe@cryptophane complexation dynamics by 1D-EXSY NMR experiments, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7(7), p. 1561.
- [70] Bartik K., Luhmer M., Collet A., Reisse J., Molecular polarization and molecular chiralization: the first example of a chiralized xenon atom, *Chirality*, **2001**, 13, p. 2.
- [71] Landon C., Berthault P., Vovelle F., Desvieux H., Magnetization transfer from laser-polarized xenon to protons located in the hydrophobic cavity of the wheat non specific lipid transfer protein, *Prot. Sci.*, **2001**, 10, p. 762.
- [72] Tilton R.F.J., Kuntz I.D.J., Nuclear magnetic resonance studies of xenon-129 with myoglobin and hemoglobin, *Biochemistry*, **1982**, 21, p. 6850.
- [73] Rubin S.M., Spence M.M., Goodson B.M., Wemmer D.E., Pines A., Evidence of nonspecific surface interactions between laser-polarized xenon and myoglobin in solution, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2000**, 97, p. 9472.
- [74] Locci E., Dehouck Y., Casu M., Saba G., Lai A., Luhmer M., Reisse J., Bartik K., Probing proteins in solution by ^{129}Xe NMR spectroscopy, *J. Magn. Res.*, **2001**, 150, p. 167.
- [75] Schoenborn B. P., Watson H. C., Kendrew J. C., Binding of Xenon to Sperm Whale Myoglobin, *Nature*, **1965**, 207, p. 28.
- [76] Locci E., Reisse J., Bartik K., The Potential of the Xenon "Spin-Spy" Methodology for the Study of Configurational Equilibria in Solution, *BiomolPhysChem*, **2003**, 4(3), p. 305.
- [77] Locci E., Bartik K., Segebarth N., Luhmer M., Reisse J., Stereochemical Studies by Molecular Palpation, *J. Phys. Org. Chem.*, **2004**, 17, p. 787.
- [78] Tse S.D., Anthenien R.A., Fernandez-Pello A.C.K.M., An application of ultrasonic tomographic imaging to study smoldering combustion, *Combustion and Flame*, **1999**, 116, p. 120.
- [79] Moule A.J., Spence M.M., Han S.-I., Seeley J.A., Pierce K.L., Saxena S., Pines A., Amplification of xenon NMR and MRI by remote detection, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100(16), p. 9122.
- [80] Greenberg Y.S., Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance, *Rev. Mod. Phys.*, **1998**, 70(1), p. 175.
- [81] Yashchuk V.V., Granwehr J., Kimball D.F., Rochester S.M., Trabesinger A.H., Urban T.J., Budker D., Pines A., Atomic magnetometry for detection of nuclear magnetization, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, p. 160801.
- [82] Raftery D., Long H.W., Shykind D., Grandinetti P.J., Pines A., Multi-pulse NMR of optically-pumped xenon in a low magnetic field, *Phys. Rev.*, **1994**, A(50), p. 567.
- [83] Seeley J.A., Han S.-I., Pines A., Remotely detected high-field MRI of porous samples, *J. Magn. Res.*, **2004**, 167, p. 282.
- [84] Lowery T.J., Rubin S.M., Ruiz E.J., Spence M.M., Winssinger N., Schultz P.G., Pines A., Wemmer D.E., Application of laser-polarized ^{129}Xe to biomolecular assays, *Magn. Res. Imag.*, **2003**, 21, p. 1235.
- [85] Rubin S.M., Spence M.M., Goodson B.M., Wemmer D.E., Pines A., Evidence of nonspecific surface interaction between laser-polarized xenon and myoglobin in solution, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2000**, 97, p. 9472.
- [86] Rubin S.M., Lee S.-Y., Ruiz E.J., Pines A., Wemmer D.E., Detection and characterization of xenon-binding sites in proteins by ^{129}Xe NMR spectroscopy, *J. Mol. Biol.*, **2002**, 322, p. 425.
- [87] Lowery T.J., Rubin S. M., Ruiz E.J., Pines A., Wemmer D., Design of a conformation-sensitive xenon-binding cavity in the ribose-binding protein, *Angewandte Chemistry*, **2004**, 43(46), p. 6320.
- [88] Spence M.M., Ruiz E.J., Rubin S.M., Lowery T.J., Winssinger N., Schultz P.G., Wemmer D.E., Pines A., Development of a functionalized xenon biosensor, *JACS*, **2004**, 126, p. 15287.
- [89] Oros A.M., Shah N.J., Hyperpolarized xenon in NMR and MRI., *Phys. Med. Biol.*, **2004**, 49, p. R105.
- [90] Duhamel G., Choquet P., Grillon E., Lamalle L., Leviel J.L., Ziegler A., Constantinesco A., Xenon-129 MR imaging and spectroscopy of rat brain using arterial delivery of HP xenon in a lipid emulsion, *Magn. Reson. Med.*, **2001**, 46, p. 208.

Article soumis le 03/12/2004, accepté le 12/04/2005.



From left to right and from top to bottom:

Jacques Fraissard, professor « Émérite » at the University P. and M. Curie, Paris (France)¹, has coordinated this paper, **Kristin Bartik**, professor at the Université Libre de Bruxelles (Belgium)², **Philippe Choquet**, « maître de conférences » at the University Hospital of Strasbourg (France)³, **André Constantinesco**, professor at the University Hospital of Strasbourg (France)³, **Guillaume Duhamel**, researcher at the « Centre de Résonance Magnétique Biologique et Médicale » of Marseille (France)⁴, **Jean-Noël Hyacinthe**, PhD student at the Université Joseph Fourier (France)⁵, **Jukka Jokisaari**, professor at the University of Oulu (Finland)⁶, **Emanuela Locci**, doctor at the Università di Cagliari (Italy)⁷, **Thomas J. Lowery**, professor at the University of California, Berkeley (USA)⁸, **Michel Luhmer**, professor at the Université Libre de Bruxelles (Belgium)⁹, **Thomas Meersmann**, professor at the Colorado State University, Fort Collins (USA)¹⁰, **Igor L. Moudrakovski**, senior research council officer at the Steaci Institute for Molecular Sciences, Ottawa (Canada)¹¹, **Galina E. Pavlovskaya**, postdoc at the Colorado State University (USA)¹⁰, **Kimberly L. Pierce**, PhD student at the University of California, Berkeley (USA)¹², **Alexander Pines**, professor at the University of California, Berkeley (USA)¹², **John A. Ripmeester**, principal officer at NRC, Steaci Institute for Molecular Sciences, Ottawa (Canada)¹¹, **Ville-Veikko Telkki**, master of sciences at the University of Oulu (Finland)⁶, **Wibren S. Veeman**, professor at the Duisben-Essen Universität in Germany¹³.

¹ University Pierre and Marie Curie, Laboratoire PMMH, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris (France).
E-mail: jfr@ccr.jussieu.fr

² Molecular and Biomolecular Engineering, CP 165/64, Université Libre de Bruxelles (Belgium).

³ Service de Biophysique et Médecine Nucléaire, CHU Hautepierre, Strasbourg, (France).

⁴ INSERM, Neuroimagerie Fonctionnelle et Métabolique, Université Joseph Fourier, CHU-Pavillon B, Grenoble (France).

⁵ Centre de Résonance Magnétique Nucléaire et Médicale CNRS-UMR 6612, Marseille (France).

⁶ NMR Research Group, Department of Physical Sciences, FIN-90014 University of Oulu (Finland).

⁷ Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Cagliari (Italy).

⁸ Physical Biosciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720 (USA).

⁹ Laboratoire de RMN Haute Résolution, CP 160/08, Université Libre de Bruxelles, (Belgium).

¹⁰ Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523 (USA).

¹¹ Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario (Canada).

¹² Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720 (USA).

¹³ Universität Duisburg-Essen (Germany).



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience, la différence

PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Editions D'Ile de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

www.edif.fr

Régisseur exclusif
de la Revue l'ACTUALITE CHIMIQUE

Et si vous preniez un cachet d'aspirine ?

Le développement de comprimés pharmaceutiques : un exemple de recherche multidisciplinaire

Jacques Cavezzan, Didier Tanguy et Henri Leblanc

Résumé Tout le monde connaît l'aspirine sous forme de comprimés. Cette forme présente de nombreux avantages tels que la commodité d'utilisation pour le patient, une dose garantie par comprimé, la stabilité... Mais généralement, le consommateur lambda ignore que les comprimés sont issus de formulations complexes. Leur fabrication résulte d'un compromis entre les propriétés spécifiques de la formulation initiale (propriétés d'écoulement des poudres, propriétés mécaniques), les compatibilités chimiques et physiques entre excipients et principe actif, la stabilité, la robustesse du procédé et le coût. Bien sûr, le compromis tient également compte des performances des comprimés en terme de cohésion, de cinétique de dissolution, d'aspect, de goût... Cet article présente l'optimisation de la cinétique de dissolution de comprimés d'aspirine. Même si l'aspirine est une molécule maintenant ancienne, elle demeure un principe actif majeur. Des études se poursuivent pour de nouvelles prescriptions.

Mots-clés **Aspirine, pastillage, dissolution, performance, formulation.**

Abstract **And if you'll take an aspirin tablet? The development of pharmaceutical tablets : an example of multidisciplinary research**

Everybody knows aspirin tablets. Tablets have many advantages such as easy to take, the right dose per tablet, stable... But it is less known that tablets are complex formulations. Manufacturing tablets requires a compromise between specific properties of the initial formulation (flow properties of powders, mechanical properties), chemical and physical compatibilities between additives and the active, stability, robustness and cost of the process. And of course, the compromise takes into account tablet performance that is to say dissolution kinetics, aspect, taste... This paper describes an optimisation of dissolution kinetics of aspirin tablets.

Even if aspirin is an old molecule, it remains a major active. Investigations are in progress for new prescriptions.

Keywords **Aspirin, tableting, dissolution, performance, formulation.**

Tout le monde a déjà pris un cachet d'aspirine suite à un mal de tête. On le trouve la plupart du temps sous la forme d'un comprimé, sa formulation la plus fréquente. Ce que les consommateurs ignorent, c'est la technicité requise pour l'élaboration d'un tel produit. Elle représente l'aboutissement d'une recherche multidisciplinaire associant des chimistes, des physico-chimistes, des mécaniciens et des pharmaciens.

Pour illustrer la problématique spécifique de cette forme galénique⁽¹⁾, nous avons choisi de nous pencher sur le cas académique de l'aspirine. Nous illustrerons ainsi le défi que pose cette forme. Pour toute standard qu'elle soit, son élaboration n'est ni évidente, ni acquise pour toute molécule. Les bonnes propriétés mécaniques de l'aspirine lors de la compression facilitent la formulation et contribuent à simplifier la composition. De nombreuses recherches se poursuivent actuellement sur cette molécule pourtant centenaire, car tout son potentiel n'a pas encore été établi. Des résultats prometteurs laissent envisager de nouvelles prescriptions possibles !

La molécule d'aspirine et son histoire

Internationalement appelée aspirine, cette molécule a pour nom chimique acide 2-(acétyloxy) benzène carboxylique et pour nom usuel acide acétylsalicylique (figure 1).

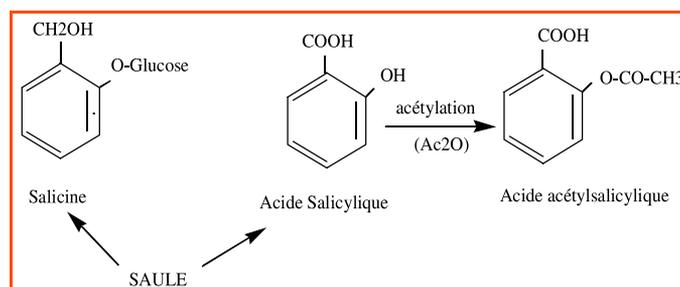


Figure 1 - Substances naturelles issue du saule et mécanisme de synthèse de l'aspirine à partir de son précurseur, l'acide salicylique.

Son histoire semble débuter avec Hippocrate, à qui l'on prête la prescription de décoction de feuilles de saule dont l'écorce, les feuilles, les châtons et la sève étaient utilisés contre la fièvre et les douleurs. Cette plante contient de la salicine (salix = saule), substance active contre diverses manifestations inflammatoires.

Les Italiens Brugnatelli et Fontana isolent ce principe actif en 1826, sous une forme très impure. En 1928, Johann Buchner obtient des cristaux purs de salicine. Le procédé d'extraction est amélioré un an plus tard par le pharmacien français H. Leroux, qui obtient 30 g de salicine à partir de 1,5 kg d'écorce de saule. L'Italien Raffaello Piria, qui travaille à la Sorbonne, transforme la salicine en aldéhyde salicylique et un sucre. Après hydrolyse et oxydation de cet aldéhyde, il obtient un acide qu'il baptise acide salicylique. L'histoire retiendra que c'est Leroux qui fit l'extraction de la salicine et que c'est Piria qui obtint les premiers cristaux d'acide salicylique purs.

Le salicylate de soude, moins irritant que l'acide, est introduit en thérapeutique en 1877 par Germain de See, mais il est mal accepté car très amer.

En 1853, Charles Frederic Gerhardt, chimiste alsacien, est le premier à synthétiser l'acide acétylsalicylique par réaction du salicylate de soude avec du chlorure d'acétyle. Le produit obtenu est très impur. Gerhardt n'a aucune intention de le commercialiser et abandonne ses recherches.

En 1897, le chimiste allemand Felix Hoffman, qui travaille pour la firme Bayer, développe un procédé amélioré pour la synthèse de l'acide acétylsalicylique. Il teste ce produit sur son père qui souffre de douleurs arthritiques. Le produit est nommé aspirine et breveté en 1899.

L'histoire retiendra également que Bayer préférait initialement commercialiser de l'héroïne (Heroin® était également une marque déposée par Bayer). La société estimait que ce produit posait moins de problèmes d'accoutumance que l'aspirine !

Suite au traité de Versailles de 1919, Bayer est forcé d'abandonner ses marques Aspirin® et Heroin®.

La Société Chimique des Usines du Rhône (SCUR), future Rhône-Poulenc puis Rhodia, dépose la marque Rhodine® en 1902⁽²⁾. Quelques produits développés au début du siècle restent bien connus aujourd'hui :

- 1917 : la marque Aspro® est créée par la firme Nicholas & C° (Aspro comme les deux dernières lettres de Nicholas et les trois premières lettres de Product) ;
- 1931 : les premiers comprimés effervescents d'aspirine sont inventés aux États-Unis par les laboratoires Miles, et commercialisés sous le nom d'Alka seltzer® ;
- 1956 : une demande de brevet pour un nouveau sel d'aspirine, l'acétylsalicylate de lysine, et son procédé de fabrication est déposée par la société l'Équilibre biologique, qui deviendra le laboratoire Egic. La forme poudre de ce sel est commercialisée à partir de 1970 sous la marque Aspegic® ;
- 1971 : Sir Cyril Vane découvre le mécanisme du mode d'action de l'aspirine, ce qui lui vaut le Prix Nobel de médecine en 1982.

Initialement, son administration se fait simplement à partir de poudres selon un mélange de 1 g d'Aspirine®, 3 à 4 g de sucre et 15 g d'eau. Les premiers comprimés sont commercialisés par Bayer en 1900 (c'est également le premier médicament sous forme de comprimé). Cette forme galénique s'est développée ensuite (figure 2) et des formes de plus en plus élaborées ont été commercialisées : formes à croquer ou à sucer, gélules, comprimés enrobés, comprimés



Figure 2 - On retrouve aujourd'hui l'aspirine sous de multiples formes...

effervescents, solutions injectables, suppositoires. Bien sûr, on trouve toujours des poudres en sachets, mais les formes initiales qui se présentaient comme des poudres dans du papier plié ont aujourd'hui quasiment disparu.

Commercialisée sous diverses présentations, l'aspirine est également formulée en combinaison avec d'autres principes actifs comme le paracétamol, la caféine, la codéine...

L'origine du mot aspirine résulte d'une condensation de acetyl-spirae-in où :

- *acetyl* identifie un groupement chimique fixé sur la molécule d'acide acétylsalicylique pour donner l'aspirine ;
- *spirae* rappelle le nom de la plante (*Spiraea Ulmaria*, la reine des prés) à partir de laquelle on peut préparer l'acide salicylique ;
- *in* est un suffixe habituel pour le nom d'un principe actif.

Le nom de marque Aspirine® tombe dans le domaine public en France en 1919. Rhodia est le premier producteur mondial de poudre d'acide acétylsalicylique utilisée comme matière première.

Le marché mondial de l'aspirine est aujourd'hui de l'ordre de 30 000 t/an. Cette molécule demeure un principe actif majeur à l'échelle mondiale. Harry Collier, pharmacologue, écrivit en 1983 peu de temps avant de mourir : « *L'avenir de l'aspirine s'annonce encore plus prometteur que son passé.* »

L'aspirine et ses applications

- Selon la dose, l'aspirine est classée :
- à faible dose, c'est un antalgique⁽³⁾ et un antipyrétique⁽⁴⁾ ;
 - à faible dose, c'est également un anti-agrégant plaquettaire ;
 - à dose plus forte, c'est un anti-inflammatoire.

Dans la cellule, l'aspirine cible les membranes et les biomolécules. Utilisée contre la fièvre, la douleur, l'inflammation et la coagulation, la multiplicité de ses actions biologiques ont été éclaircies par diverses recherches, et en particulier à partir des années 1970, par les travaux de Cyril Vane qui a découvert son mécanisme d'action. Il a notamment été établi que l'aspirine agit en bloquant l'action de ces manifestations physiologiques. Les cibles de l'aspirine sont des molécules massives des enzymes, appelées prostaglandines – synthétases ou cyclo-oxygénases, présentes dans les membranes des cellules. Ces enzymes, catalyseurs biologiques, lorsqu'elles ne sont pas bloquées par l'aspirine, activent normalement les réactions de production d'une famille de lipides, les prostaglandines, et de molécules apparentées, appelées thromboxanes et prostacyclines. Ces lipides jouent des rôles

déterminants dans des processus physiologiques parfois indésirables, comme la coagulation, l'inflammation, la douleur et la fièvre.

Les molécules d'aspirine présentes dans le tube digestif pénètrent dans les capillaires de la paroi de l'estomac et de l'intestin et parviennent ainsi très rapidement dans le flux sanguin général. Dispersées alors dans la circulation, elles peuvent aller inactiver les cyclo-oxygénases dans les membranes cellulaires des tissus des différents organes et y bloquer, par voie de conséquence, toute la chaîne de production des prostaglandines, prostacyclines et thromboxanes. L'inactivation des cyclo-oxygénases et des synthèses induites explique la diversité des effets de l'aspirine : elle permet à la fois de soulager la douleur, la fièvre, l'inflammation, de prévenir la formation de caillots responsables d'accidents cardio-vasculaires. Cependant, elle peut avoir des effets indésirables, tels qu'un temps de saignement accru ou l'irritation de la muqueuse stomacale.

Notons que l'action de l'aspirine est complexe et ne se limite pas à ces effets sur la synthèse des prostaglandines.

Du point de vue de la présentation des médicaments, la forme galénique majoritaire de l'aspirine est le comprimé, forme facilitant la posologie pour le patient (*figure 3*) : un comprimé correspond à la dose recommandée et est facile d'utilisation. Cependant, sa fabrication industrielle est complexe et requiert une optimisation de la formulation pour un optimum de propriétés.



Figure 3 - D'une poudre... à un comprimé.

La problématique de la fabrication de comprimés

Toute formulation de comprimé exige la connaissance de propriétés spécifiques des matériaux (chimiques, physiques, mécaniques) et la prise en compte des contraintes liées aux outils utilisés pour les produire, les pastilleuses. Les étapes clés dans l'élaboration de comprimés sont les propriétés d'écoulement des poudres et leur comprimabilité pour obtenir des comprimés ; il est bien sûr indispensable de satisfaire des propriétés de stabilité et de délitement/dissolution des comprimés pour atteindre l'effet thérapeutique recherché. Nous nous proposons d'approfondir ces points dans ce chapitre pour mieux comprendre la difficulté de satisfaire un cahier des charges qui se révèle rapidement complexe.

Procédé de compression

La *figure 4* donne un aperçu d'un procédé industriel pour la fabrication de comprimés et identifie les étapes clés sur une machine rotative.

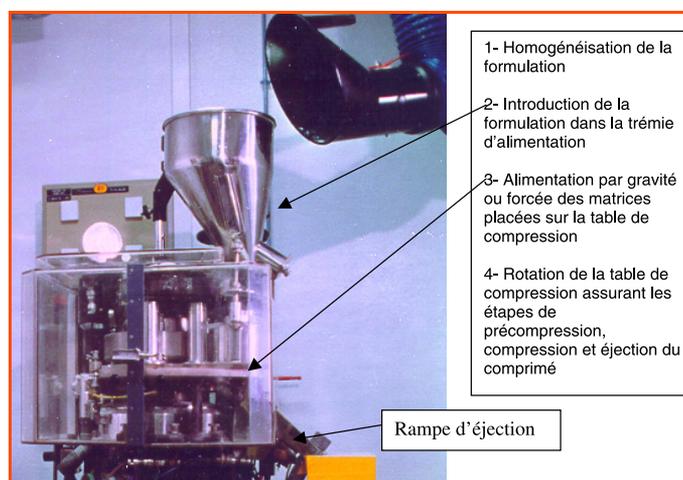


Figure 4 -Procédé de fabrication de comprimés.

Étapes clés

Préparation du mélange de poudre à comprimer

L'**homogénéité** de la formulation mise en œuvre est essentielle : s'agissant, d'une formule de 5 à 10 constituants⁽⁵⁾, il est fondamental d'assurer **une dose constante** de la matière active dans chaque comprimé. Chaque ingrédient ayant une fonction, les propriétés des comprimés sont reproductibles si la composition de chaque comprimé est parfaitement maîtrisée, reproductible. Pour les mêmes raisons, l'homogénéité reste bien sûr indispensable au stade de la poudre avant compression.

Elle est assurée par mélangeage de la poudre (*figure 4*), puis doit être validée avant la mise en œuvre des poudres dans les pastilleuses.

Remplissage des matrices de compression

Les pastilleuses sont alimentées par gravité ou par écoulement forcé. L'écoulement des poudres alimentant la pastilleuse doit donc être régulier, constant, pendant toute la durée de la fabrication d'un lot. **La maîtrise de la coulabilité des poudres** est indispensable ; la formulation doit donc être optimisée pour parvenir à cette propriété. L'ajout d'agents d'aide à l'écoulement peut s'avérer nécessaire. La caractérisation de la coulabilité des poudres, des forces de consolidation présentes au sein de lit de poudres, leur évolution selon des paramètres critiques tels que le temps, la contrainte normale, la température et l'humidité relative sont des données de base nécessaires. Dans la majorité des cas, la fabrication des comprimés est réalisée dans des pièces à température et humidité contrôlées pour ne pas altérer les propriétés des matériaux. En effet, pour améliorer les propriétés d'usage des comprimés, leur délitement et leur dissolution, on utilise très généralement des agents hydrophiles qui sont hygroscopiques de part leur nature, c'est-à-dire qu'ils adsorbent plus ou moins d'humidité selon l'environnement dans lequel ils se trouvent. Or, les propriétés mécaniques des matériaux, leur plasticité, évoluent selon leur humidité. Travailler à température et humidité contrôlées permet de ne pas avoir de fluctuations de propriétés des matériaux liées à ces paramètres. Au-delà des propriétés mécaniques des poudres, il faut prendre en compte les contraintes liées à l'exploitation industrielle : pour assurer une production régulière sans encrassement des matrices de compression, une lubrification du système matrice/poinçons se révèle

indispensable. La lubrification est assurée très généralement par l'ajout d'un corps gras en phase externe du mélange de poudre avant compression. A titre d'exemple, le stéarate de magnésium ou l'acide stéarique sont des lubrifiants très fréquemment utilisés. Cependant, le stéarate de magnésium n'est pas conseillé pour des comprimés d'aspirine, car il peut induire son hydrolyse.

Compression du lit de poudre

Bien sûr, l'application d'une contrainte par les pistons de la pastilleuse doit garantir la formation d'un comprimé. **Les propriétés mécaniques de la formulation** doivent donc être suffisantes. Une donnée importante à prendre en compte est le contexte industriel et les caractéristiques de la pastilleuse utilisée. Selon les machines, la vitesse de compression peut varier fortement, jusqu'à 500 000 comprimés à l'heure. Ces machines sont très élaborées, adaptées pour produire des comprimés de formes différentes et de taille variable. Des machines spécifiques permettent de fabriquer des comprimés multicouches. On caractérise traditionnellement les propriétés mécaniques d'une formulation et son aptitude à être mise sous forme de comprimé en laboratoire. La courbe type « force appliquée sur le lit de poudre vs déplacement du piston » présentée *figure 5* permet de visualiser le phénomène.

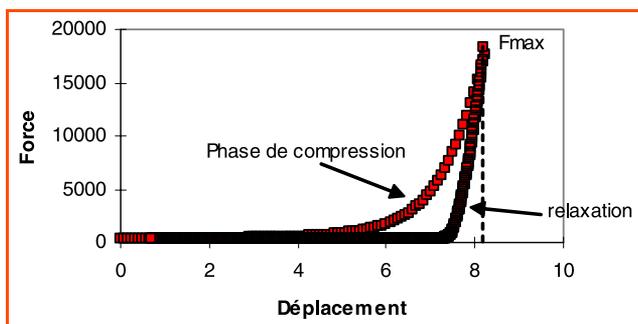


Figure 5 - Courbe traditionnelle force appliquée sur le lit de poudre vs déplacement du piston.

Lors de la phase de compression, le lit de poudre se densifie par une succession de plusieurs phénomènes. Les différentes étapes sont illustrées sur la *figure 6*.

On observe tout d'abord une phase de réarrangement des particules liée à leur compressibilité ; lui succède une phase de brisure et de déformation des particules sous l'effet de la contrainte. Une partie de l'énergie reçue peut être

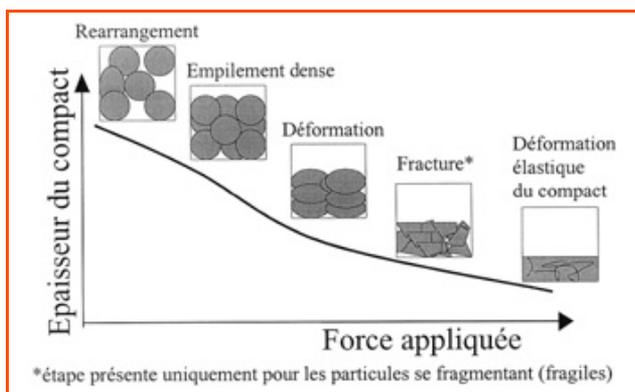


Figure 6 - Différentes étapes de la phase de compression.

consommée par une déformation élastique des particules. Contrairement à la déformation plastique, la déformation élastique devra être la plus faible possible car lorsque la contrainte est relâchée au-delà de F_{max} (voir *figure 5*), le compact se relaxe, ce que l'on visualise sur la courbe « force vs déplacement » de la *figure 5*. La relaxation est un phénomène à minimiser car elle contribue à la fragilisation des contacts au sein du comprimé, générant ainsi des défauts. Le défaut macroscopique fréquemment observé est le « capping » : un laminage du comprimé sur son épaisseur.

Notons également que la compression s'accompagne d'un échauffement plus ou moins important du lit de poudre. S'il devient excessif, il peut contribuer à la dégradation chimique de la formulation. On peut le limiter en ajoutant des agents de lubrification. Il s'agit à nouveau d'un compromis car un excès de lubrifiants peut dégrader la cohésion des comprimés.

Cette étude de base au laboratoire doit être complétée par une étude de sensibilité à la vitesse de compression car les machines de compression de laboratoire ne sont généralement pas capables de travailler dans les conditions industrielles. Il est facile de comprendre que selon la vitesse de compression, le lit de poudre recevant la contrainte des pistons de la pastilleuse va se déformer selon une cinétique qui lui est propre ; plus rapide est la compression, plus bref est le temps de maintien sous contrainte du lit de poudre. Selon la vitesse de transmission des contraintes au sein d'un lit de poudre, les particules auront le temps ou non de se briser, de se déformer, de créer des forces cohésives entre elles.

L'analyse mécanique de la déformation des lits de poudre permet de caractériser leurs propriétés. Nous ne décrivons pas ici les différentes théories, le lecteur intéressé par davantage de détails pourra se reporter à la référence [1]. A titre de compréhension, illustrons le résultat d'une caractérisation mécanique de matériaux par le graphe de la *figure 7* qui présente la cohésion de compacts de principe actif en fonction de leur porosité : selon la force de compression d'un lit de poudre, on peut fabriquer des compacts de porosité variable. La mesure de la résistance mécanique ou résistance à la rupture des compacts permet de quantifier le bénéfice d'augmenter la force de compression.

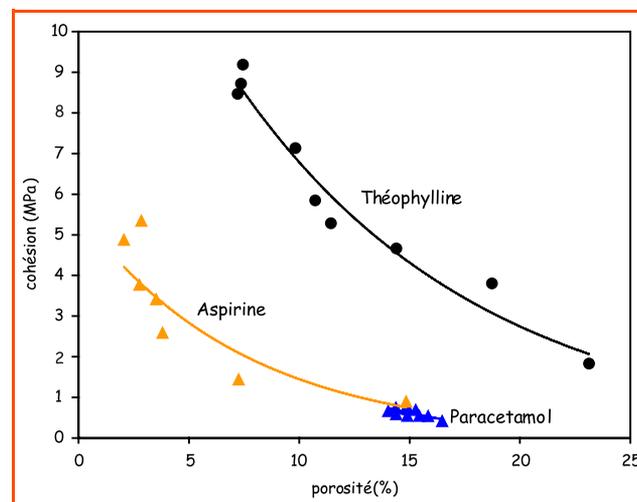


Figure 7 - Cohésion de compacts de principe actif en fonction de leur porosité.

On constate alors la forte variabilité de propriétés mécaniques selon le matériau : le champion de la cohésion est très nettement la théophylline. L'aspirine a de bonnes propriétés mécaniques mais inférieures à cette dernière. Enfin, le paracétamol est l'illustration d'un matériau non comprimable : les différents compacts préparés ont une cohésion insignifiante. On comprend ainsi qu'il est indispensable d'utiliser des excipients spécifiques pour le paracétamol afin d'assurer le liage des particules et de conférer au comprimé une cohésion suffisante. Cela conduit à des formulations plus complexes car il ne suffit pas de mélanger à sec le paracétamol avec un excipient de liage, mais il faut passer par une étape de granulation humide, d'où une très grande diversité des produits commerciaux liée à la nature des excipients de granulation utilisés et aux procédés mis en œuvre.

Enfin, rappelons que l'objectif du pastillage est l'obtention de comprimés de bonne tenue mécanique, sans poussières, de bel aspect, à dose garantie en principe actif et avec des propriétés d'usage maîtrisées et reproductibles. S'agissant de dissolution rapide, il faudra déterminer un optimum entre cohésion mécanique et dissolution, ce qui est l'objet de l'évaluation de performances décrite dans le paragraphe suivant. Selon les conditions de la compression, les propriétés physico-chimiques des comprimés sont plus ou moins affectées [2], d'où des performances liées au procédé utilisé.

Sur le plan industriel, la robustesse du procédé est indispensable pour être en mesure d'assurer une production de qualité constante : il ne s'agit donc pas d'assurer la qualité maximale mais une qualité suffisante dans des conditions bien maîtrisées et pour un coût optimisé.

Les propriétés d'usage des comprimés

Une évaluation standardisée

Les caractérisations des performances des comprimés sont décrites dans les pharmacopées, permettant l'usage de méthodes standardisées et la comparaison de résultats entre laboratoires. Différentes caractérisations sont faites : contrôles des dimensions du comprimé (diamètre, épaisseur), de sa masse, de sa dureté (résistance à l'écrasement), de sa friabilité, de son aspect, du temps de délitement et du temps de dissolution. Des tests complémentaires concernent la couleur, les stabilités chimique et physique. Via les mesures de dissolution, le titre des comprimés en principe actif est contrôlé et la reproductibilité est quantifiée.

Il n'est pas question d'entrer dans le détail de toutes ces méthodes. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux pharmacopées pour leur présentation. Le nombre de tests de performance est important. On comprend qu'il est nécessaire de passer par un plan de développement pharmaceutique pour trouver le meilleur compromis entre performances des comprimés, robustesse du procédé de fabrication et économie de la formulation afin de minimiser le nombre d'essais.

Optimisation de la cinétique de dissolution

La cinétique de dissolution est un critère essentiel pris en compte pour l'évaluation de l'efficacité d'un médicament. Prenons par exemple le cas simple de l'optimisation de la cinétique de dissolution de comprimés d'aspirine dans un binaire aspirine/amidon de maïs. Nous évoquons la

formulation de l'aspirine en quelques mots comme un cas simple car nous avons montré précédemment qu'elle possède de bonnes propriétés mécaniques. En effet, on peut comprimer la poudre d'aspirine seule et obtenir des compacts de bonne cohésion. Il s'agit d'un exemple académique car, sur un plan industriel, cela n'est pas envisageable aussi simplement. Selon la distribution granulométrique de la poudre, un agent d'écoulement peut être requis. On cherche généralement à mettre en œuvre des poudres fines pour assurer une dissolution la plus rapide possible des compacts. Cependant, la coulabilité d'une poudre est d'autant moins bonne que la taille élémentaire des particules est faible. De plus, pour prévenir tout grippage qui aurait des conséquences désastreuses sur l'outil de production, on doit impérativement ajouter un agent lubrifiant.

Restons sur un plan académique et considérons un comprimé d'aspirine formulé simplement avec un excipient de délitement. Bien que les propriétés mécaniques de l'aspirine soient suffisamment bonnes pour fabriquer directement des comprimés, l'ajout d'un agent de délitement se révèle absolument nécessaire. Placé dans de l'eau, un comprimé pur ne peut se dissoudre que par érosion, d'où des temps de dissolution très élevés. Pour assurer la dissolution rapide recherchée, il faut que le comprimé se délite rapidement dans l'eau, c'est-à-dire qu'il se fragmente en nombreux petits morceaux. Ensuite, la dissolution se fait par érosion, proportionnellement à la surface développée par l'ensemble des particules ou fragments de comprimés générés. Pour assurer cette fonction, il est indispensable d'ajouter un agent de délitement à l'aspirine. Cet ajout doit être optimisé : suffisamment pour assurer la fonction, mais sans excès pour en minimiser la teneur (figure 8). Sur le graphe de la figure 8, on repère facilement la courbe de dissolution de comprimés purs : c'est une dissolution lente du fait de l'absence de délitement. La dissolution se fait par érosion du comprimé.

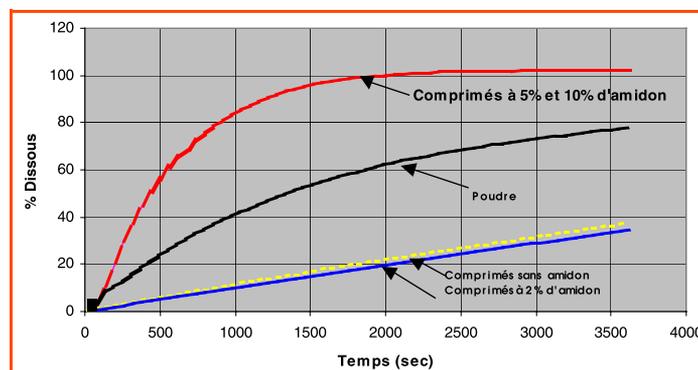


Figure 8 - Courbe de dissolution des comprimés selon leurs compositions.

Un ajout de 2 % poids/poids d'amidon n'améliore pas significativement la cinétique de dissolution. On observe que le comprimé immergé dans l'eau se casse en quelques gros fragments et que la dissolution est peu affectée car la surface développée par ces gros fragments demeure faible.

Pour illustrer l'effet de la taille des particules sur la cinétique de dissolution, la courbe de dissolution des cristaux non comprimés est placée sur le graphe : la dissolution est nettement plus rapide que celle des deux systèmes précédents. Ainsi, si les comprimés étaient

capables de se déliter en objets de taille comparable aux cristaux de la poudre initiale, leur dissolution serait nettement accélérée.

L'ajout de 5 % d'amidon produit une accélération spectaculaire de la cinétique de dissolution. On observe que la dissolution de comprimés à 10 % d'amidon est comparable. L'explication est la suivante : le délitement des comprimés très rapide, de l'ordre de quelques secondes, provoque l'apparition en suspension de nombreux petits fragments. On observe que leur cinétique de dissolution est nettement plus rapide que celle des cristaux initiaux ; cela illustre qu'ils sont de plus faible taille. Cela illustre la fragmentation des cristaux au cours du processus de compression. L'augmentation de la teneur en amidon est sans effet car, lorsque le délitement est assuré, l'amidon n'a plus aucune utilité. L'optimum de la concentration en amidon correspond à la teneur nécessaire pour couvrir la surface des particules d'aspirine, assurant ainsi un réseau hydrophile continu dans le comprimé et permettant l'invasion rapide de l'eau dans le comprimé lors de l'immersion, et la rupture en fragments par pression osmotique. Il se calcule simplement en considérant la surface développée par les cristaux d'aspirine.

Pour accélérer davantage la cinétique de dissolution, il faut réduire la taille initiale des particules d'aspirine et optimiser à nouveau la teneur en amidon en fonction de la nouvelle surface spécifique totale développée par les particules. La force de compression, qui accentue la fracture des cristaux, est un paramètre de second ordre.

Pour illustrer la répartition uniforme des particules d'amidon sur les surfaces des cristaux d'aspirine, quelques clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés. Le premier cliché de la figure 9 présente une vue en coupe d'un comprimé placé sur la tranche. A plus fort grossissement, le cliché 2 permet de distinguer les cristaux d'aspirine initiaux. On voit très nettement le dépôt sur la totalité des surfaces de petites particules d'amidon qui constituent le réseau continu d'amidon décrit précédemment.

Cette optimisation d'une propriété d'usage de comprimé illustre le métier des formulateurs qui améliorent régulièrement la performance des matériaux. Cela ne s'applique bien sûr pas spécifiquement à l'aspirine, mais est une considération générale pour tout principe actif. On conjugue une forte expertise analytique des solides, physico-chimique et technologique.

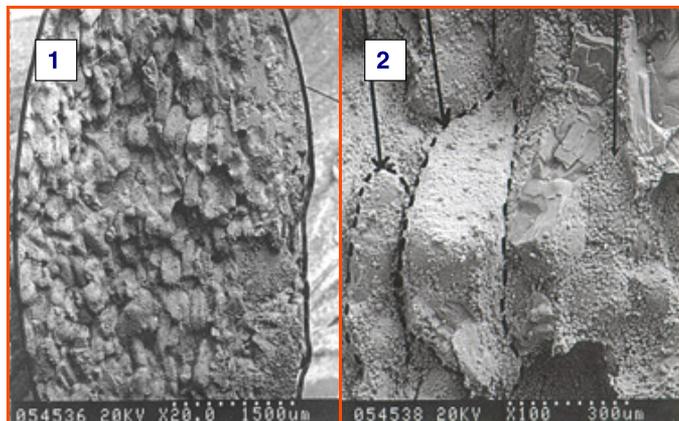


Figure 9 - Clichés de microscopie électronique à balayage de comprimés d'aspirine.

Cliché 1 : vue en coupe d'un comprimé ; cliché 2 : repérage des cristaux d'aspirine.

Optimisation d'une formulation

Au-delà des points déjà évoqués dans les paragraphes précédents, d'autres aspects doivent être pris en compte pour l'optimisation d'une formulation :

- **La dose en principe actif.** L'exemple de comprimés d'aspirine décrit ci-dessus est le cas de comprimés fortement dosés : l'objectif est d'assurer la dose la plus forte possible en principe actif. Dans le cas de molécules à forte activité, on peut rechercher un faible dosage en principe actif. Pour obtenir néanmoins un comprimé de taille suffisante pour être manipulé par les patients, une dilution s'impose alors. C'est une dimension complémentaire à prendre pour l'optimisation de la formulation.

- **Stabilité des comprimés.** Au-delà de la fabrication des comprimés conformes à un cahier des charges, la formulation développée doit conserver ses propriétés dans le temps : aucune dégradation chimique du principe actif et conservation de la performance des comprimés. Des études de stabilité sont indispensables. Une révision de la formulation sera nécessaire en cas de défaut constaté.

- **Comprimés effervescents.** L'effervescence est obtenue par une réaction simple de type acide-base⁽⁶⁾ lors de la solubilisation des excipients dans l'eau. Elle se traduit par un dégagement de gaz carbonique. La formulation doit être réalisée de façon particulière pour garantir la stabilité des phases acide et basique lors de la fabrication du comprimé (toute présence d'eau doit être strictement contrôlée) et une effervescence homogène dans l'ensemble du comprimé, pour obtenir un délitement régulier et rapide.

- **Comprimés à libération contrôlée.** Selon la prescription, ce n'est pas toujours une dissolution immédiate qui est recherchée. On peut souhaiter la déclencher à cinétique contrôlée dans des conditions définies. Le cas classique est une formule gastrorésistante résistant au milieu acide de l'estomac et se libérant à des pH plus élevés dans le tractus intestinal [1]. La cinétique de libération peut être modulée selon la nature du système matriciel du comprimé, la solubilité des excipients, la texture poreuse des comprimés, voire une encapsulation de la matière active. Ainsi, par rapport au cas simple décrit précédemment, le cahier des charges se complexifie rapidement.

Pour chaque application, Rhodia a développé des grades spécifiques de Rhodine® répondant au cahier des charges des différentes applications⁽²⁾.

En conclusion, la formulation de comprimés doit prendre en compte de nombreux paramètres liés soit aux contraintes de fabrication de cette forme galénique, soit aux propriétés visées.

L'Aspirine, molécule toujours d'actualité

Lors de l'exposition « Aspirine, un comprimé de chimie » au Palais de la Découverte en 1996, les perspectives de développement de l'aspirine ont été dressées [3]. Plusieurs pistes thérapeutiques en cours d'évaluation pour identifier de nouvelles indications à l'aspirine ont été présentées. Un accent particulier a été mis sur son action anti-agrégante sur les plaquettes sanguines et sur les cellules de la paroi interne des vaisseaux. La **prévention de thromboses** est aujourd'hui une prescription fréquente de l'aspirine. Plusieurs études cliniques démontrent son bienfait et ont conduit la FDA, Food & Drug Administration, à la proposer comme principe actif de choix pour les attaques cardiaques

en 1996. Les longs vols en avion peuvent provoquer le « **syndrome de la classe économique** », thrombose fréquente qui peut affecter de nombreuses personnes. Une position assise prolongée entraîne dans certains cas une mauvaise circulation du sang car les jambes restent pliées. Ce phénomène lors de trajets en avion peut être aggravé par l'altitude selon la pressurisation des cabines. Pour se convaincre de l'effet de la pression de l'air, il suffit de se remémorer l'effet de l'altitude lors de randonnées en montagne : lorsque la pression baisse, les veines tendent à se dilater et la circulation du sang ralentit et occasionne une gêne. De plus, du fait de la faible humidité de l'air, le corps perd de l'eau et le sang s'épaissit, engendrant un risque de formation de caillots et de thrombose. Les personnes ayant déjà effectué de longs vols ont ressenti ce phénomène de « jambes lourdes ». Lors du rétablissement de la circulation normale du sang quand le voyageur se lève, descend de l'avion, des caillots peuvent demeurer et progresser jusqu'aux poumons, d'où le risque d'embolie pulmonaire.

Pour la **prévention des accidents cardiovasculaires**, on reconnaît maintenant l'aspirine comme un médicament efficace. Après les premières études menées par Elwood et Cochrane [4], des tests cliniques faisant intervenir environ 20 000 docteurs américains ont mis en évidence que la prise d'aspirine permet de réduire les risques de thromboses coronaires de 44 %. Une dose unique de 300 mg est aujourd'hui recommandée aux malades lorsqu'ils sont victimes d'un accident cardiaque, suivie ensuite d'une prise quotidienne de 75 à 100 mg.

Le **diabète** provoque des lésions artérielles qui affectent en particulier la rétine (rétinopathies) et les reins (néphropathies). Parce qu'elle réduit les risques d'accident vasculaire, l'aspirine a donc été testée chez des patients diabétiques. En 1998, le *Lancet* a publié une étude sur le traitement optimal de l'hypertension concluant sur le bénéfice d'un traitement régulier à faible dose d'aspirine pour la prévention de l'infarctus du myocarde.

Des recherches se poursuivent sur les mécanismes d'actions et de nouvelles applications possibles. Un nombre croissant de résultats confirme un effet bénéfique de l'aspirine pour la **prévention du cancer colorectal**. Une étude cite une réduction de 40 % du risque de décès pour les personnes consommant régulièrement de l'aspirine [5]. Elle était une étude antérieure réalisée par l'American Cancer Society qui portait sur une population de 600 000 personnes. Plusieurs études se poursuivent actuellement.

Le traitement de la **maladie d'Alzheimer** est également à l'étude. Des observations conduites sur des patients atteints de rhumatismes et traités avec des anti-inflammatoires non stéroïdiens ou de l'aspirine ont montré un ralentissement de la progression de la maladie chez les personnes

pour lesquelles la maladie est diagnostiquée très tôt. Des études cliniques sont en cours.

Des études pour le traitement d'autres maladies sont également engagées. Citons la prévention des migraines, la réduction des déclenchements de zones (herpès). Enfin, les effets combinés avec d'autres substances font également l'objet de recherches.

Autant dire que l'aspirine reste d'actualité dans le monde médical et pharmaceutique !

Notes et références

- (1) Un comprimé est une forme galénique particulière en formulation pharmaceutique. Par forme galénique, il faut comprendre la présentation physique d'un médicament, c'est-à-dire l'association d'un ou plusieurs principes actifs avec des excipients pour une présentation matricielle tel qu'un comprimé.
 - (2) Pour connaître la liste des produits disponibles, consulter : www.rhodia-pharmasolutions.com
 - (3) Antalgique : qui est propre à calmer la douleur.
 - (4) Antipyrétique : qui réduit la fièvre.
 - (5) Prenons le cas de comprimés d'aspirine : ils sont constitués bien sûr d'aspirine qui est le principe actif et de plusieurs excipients (la formule 300 mg peut comporter un ou plusieurs des excipients suivants : amidon, cellulose microcristalline, silice, talc, acide stéarique) assurant des fonctions de liage, de désintégration, d'écoulement, de lubrification.
 - (6) Prenons l'exemple de comprimés d'aspirine effervescents ; l'effervescence est généralement obtenue grâce à l'acide citrique et au carbonate monosodique.
- [1] Chulia D., Deleuil M., Pourcelot Y., *Powder Technology and Pharmaceutical Processes, Handbook of Powder Technology*, vol. 9, Elsevier, 1994.
 - [2] Serris E., Influence des conditions de compression sur les propriétés physico-chimiques des comprimés issus de poudres organiques, Thèse, 2002, École des Mines de Saint-Étienne.
 - [3] CD-Rom « Aspirine-Un comprimé de chimie »-Palais de la Découverte, Productions la Forêt, Quatenaire, Édition conjointe Rhône-Poulenc-Bayer, Paris, 1996.
 - [4] Elwood P.C., Cochrane A.L. *et al.*, *British Medical Journal*, 1974, vol. 1, p. 436.
 - [5] Giovannuci E. *et al.*, Aspirin and risk of colorectal cancer in women, *New England Journal of Medicine*, 1995, 333, p.609.



J. Cavezzan

Jacques Cavezzan est Customer Technical Assistance for Analgesics et **Didier Tanguy** est Process Engineering Lab Manager chez Rhodia Recherches & Technologie*.

Henri Leblanc est Director Regulatory Affairs chez Rhodia Organique**.



D. Tanguy

* Rhodia Recherches & Technologie, 85 rue des Frères Perret, BP 62, 69192 Saint-Fons Cedex.

Courriel : Didier.TANGUY@EU.RHODIA.COM

** Rhodia Organique, 190 avenue Thiers, 69006 Lyon.

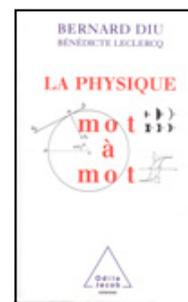
La physique mot à mot

Comment comprendre la physique ? Comment savoir pourquoi il y a des particules et des antiparticules, ou dans quel état se trouve le chat de Schrödinger ? Comment découvrir ce qui se conserve dans la nature ? Comment s'initier aux théories à la pointe de notre connaissance de l'Univers ?

Ce livre, qui paraît en pleine célébration de l'Année mondiale de la physique, veut aider à parler la physique, à apprendre son vocabulaire. Chaque mot, classé par ordre alphabétique, est défini dans son sens immédiat comme dans ses significations plus complexes. Et les renvois d'un mot à l'autre permettent de saisir la physique en bloc.

Après *Les atomes existent-ils vraiment ?* et *Traité de physique à l'usage des profanes*, Bernard Diu, professeur de physique théorique à l'université Paris 7, fait partager, sous une nouvelle forme, sa passion pour la physique, passion qui anime aussi Bénédicte Leclerc, docteur en physique et journaliste scientifique.

- *La physique mot à mot*, Bernard Diu, Bénédicte Leclerc, Éditions Odile Jacob, février 2005, 722 p., 57,90 €.



Les 20^e JIREC au service de la chimie inorganique

Comité scientifique : Claude Forano, Katia Araujo da Silva, Malika El Ghazzi, Christophe Caperaa, André de Roy, Marie de Roy, Marc Dubois, Christine Taviot-Guého et Éric Tomasella

Les 20^e Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie (JIREC) ont été organisées en Auvergne à Murolo, du 11 au 14 mai dernier, par le Laboratoire des matériaux inorganiques de l'Université Blaise Pascal en collaboration avec la division Enseignement-Formation de la SFC, sur le thème de « l'enseignement de la chimie inorganique ». Dans cet article, les organisateurs donnent un résumé des suggestions faites par les congressistes dans le cadre des ateliers. A la suite de cet article se trouvent les textes des conférences données lors de ces Journées.

Traiter de plus de 113 éléments chimiques, générant des dizaines de milliers de composés dans tous les états de la matière, voilà l'ambition « unificatrice » de la chimie inorganique qui a de quoi effrayer plus d'un apprenti scientifique pourtant fortement attiré par la chimie. Comment en effet rapprocher des familles d'éléments et de composés *a priori* si différents dans leurs apparences, leurs propriétés physiques ou leurs réactivités chimiques, comme les composés minéraux, les métaux et alliages, les polymères inorganiques, qui impliquent des associations chimiques énergétiquement si diverses ?

Or, c'est une discipline qui présente un développement industriel et un impact économique forts, potentiellement générateurs d'emplois, en particulier dans le domaine de la chimie de base : production d'acides et de bases, de sels, de produits élaborés, production et conditionnement de gaz. La parachimie, la chimie fine et la pharmacie sont également concernées. Les composés inorganiques sont essentiels pour la formulation et l'amélioration des matériaux modernes (catalyseurs, semi-conducteurs, fibres optiques, céramiques, matériaux supraconducteurs). La chimie inorganique irrigue un grand nombre de secteurs de l'industrie chimique et son impact sur l'environnement devient incontournable.

Malheureusement, la chimie inorganique est souvent appréhendée par nos élèves ou nos étudiants comme une discipline trop vaste, aux contours mal définis, ouvrant sur des métiers pas toujours clairement identifiés.

Pourtant, cette diversité fait d'elle une discipline très attractive, toujours en fort développement, où de nombreux domaines restent encore inexplorés. Son enseignement doit encore, plus aujourd'hui qu'hier, tenir compte de cette diversité tout en la rationalisant et en identifiant clairement les liens et les repères fondamentaux qui la constituent.

Mais la chimie inorganique doit rester avant tout une discipline expérimentale. Nous devons privilégier une approche pédagogique par l'expérience à travers la pratique des procédés de synthèse, des mesures des propriétés physico-chimiques et structurales des composés, et d'études de la réactivité où la relation structure-propriété demeure au cœur de la compréhension des phénomènes.

Les 20^e JIREC ont permis une réflexion approfondie sur l'enseignement de la chimie inorganique afin de mieux prendre en compte les évolutions récentes de cette dernière, tant

sur le plan de la recherche que du développement industriel, de renforcer la transmission des savoirs théoriques et expérimentaux auprès des juniors, et d'améliorer la lisibilité et l'attractivité de ce champ disciplinaire. Cette réflexion s'est nourrie de l'apport de conférences de très haut niveau, proposant chacune dans leur domaine d'intervention une synthèse de différents concepts favorisant cette visibilité si nécessaire pour intéresser plus d'étudiants. Tant sur le plan de la liaison chimique, de la transformation chimique de la molécule au solide, ou des nouvelles générations de matériaux intelligents, les professeurs Anna Proust, Hervé Arribart, Jean-Pierre Jolivet, Jean-Pierre Launay et Michel Pouchard, membre de l'Académie des sciences ont fait la démonstration que les développements exaltants de la recherche pouvaient être mis au service de l'enseignement de la chimie inorganique.

Les congressistes ont fait des propositions dans trois domaines fondateurs de l'enseignement de la chimie inorganique :

- la chimie des éléments à travers la classification périodique ;
- l'élaboration du composé inorganique : de la molécule au solide ;
- chimie et développement industriel : les savoirs fondamentaux et les savoirs appliqués.

La chimie des éléments à travers la classification périodique

Pour ce thème, une meilleure harmonisation des programmes et des méthodes pédagogiques des lycées et des premières années universitaires apparaît nécessaire. Différentes solutions ont été proposées et nous pouvons citer à titre d'exemple, l'établissement d'une plus grande collaboration des enseignants du supérieur avec les professeurs de lycée. Chaque rectorat pourrait constituer une liste d'enseignants référents avec une proposition de thématiques axées sur la chimie inorganique, pouvant être abordées soit dans les travaux pratiques encadrés (TPE), soit dans le temps disponible en classe de seconde (20 %). Nous pouvons citer quelques propositions :

- la classification périodique des éléments déjà abordée dans une présentation générale au lycée (structure en couche) permet d'introduire les concepts quantiques ;

- une approche plus expérimentale de l'enseignement de la chimie ;
- l'introduction graduée des concepts fondamentaux en première année universitaire.

Par ailleurs, au niveau de l'université, l'enseignement de la classification périodique et de la chimie des éléments devrait être abordé différemment. En particulier, la classification doit être considérée comme une « boîte à outils » indispensable pour un futur chimiste. Les logiciels pédagogiques présentent une utilité certaine en support de cours. En outre, l'enseignant doit redonner aux éléments et aux composés dérivés une image concrète. Une dualité est nécessaire entre une vision générale de la chimie des éléments et des activités concrètes bien choisies et décrites complètement pour aborder des notions multiples, industrielles, environnementales et économiques, en prenant en compte le tissu industriel local. La partie expérimentale doit être renforcée pour donner aux étudiants le « **sens chimique** ». Si la présentation descriptive de la chimie des éléments apparaît incontournable, elle doit se nourrir d'une approche raisonnée où la progressivité des propriétés doit être soulignée, par exemple en ce qui concerne la combinaison des éléments ou encore les propriétés fondamentales des composés (caractère acide ou basique, caractère oxydant ou réducteur). L'utilisation, en support de cours, de logiciels pédagogiques proposant des banques de données concernant la physique et la chimie des éléments devrait permettre à l'étudiant de mûrir sa propre réflexion.

L'élaboration du composé inorganique : de la molécule au solide

Cette approche nouvelle de la réactivité des composés inorganiques par l'étude allant de la molécule jusqu'au solide doit aussi s'inscrire dans le prolongement du programme de chimie au lycée. Dans la continuité de l'enseignement fait en terminale scientifique, l'enseignement de ce domaine de la chimie inorganique doit être présenté dans sa globalité et se détacher des sections du Conseil national des universités (CNU). En effet, étant donné l'extrême inventivité de la chimie présente dans de nombreux domaines allant du matériau à la pharmacologie, il est important de faire apparaître les interactions entre les différentes disciplines de la chimie et les autres sciences fondamentales (biologie, science de la Terre) et de montrer aux étudiants l'impact fondamental de notre discipline dans les formations pluridisciplinaires.

Une connaissance correcte des propriétés physiques et chimiques des éléments à travers la classification périodique ainsi que des lois de comportement de la matière (thermodynamique et cinétique) procurera un excellent niveau de départ à l'étudiant pour aborder le thème « de la molécule au solide ». Ici encore, des enseignements se rapportant à la re-mobilisation des connaissances permettront de faire des rappels et de s'assurer de la bonne assimilation de ces notions de base introduites au lycée. Ces notions fondamentales doivent permettre d'introduire rapidement des travaux expérimentaux de synthèse dans l'enseignement à l'université ; ainsi, des expériences portant sur la caractérisation des ions en solution constituent une bonne illustration des propriétés des espèces chimiques et de la créativité de la chimie.

L'« assemblage » d'entités moléculaires pourrait constituer une première approche pour illustrer la synthèse raisonnée de solides inorganiques. Par ailleurs, des problématiques générales comme les règles de sécurité et de protection de l'environnement doivent être l'occasion de

discuter de la réactivité des espèces chimiques. Cet enseignement de la chimie inorganique doit être présenté en relation avec la notion de matériau, étant entendu que les propriétés des matériaux ne peuvent être étudiées qu'au niveau master. Au niveau de la licence, il est important de se contenter de la description géométrique et structurale du solide pour permettre l'assimilation des concepts de base et respecter une certaine progression. L'ouverture vers les matériaux contemporains pourrait cependant se faire dans le cadre d'option dès la première année de licence, mais l'illustration ne doit en aucun cas se substituer à l'explication. Enfin, au niveau de la troisième année de licence, il serait possible d'introduire certains aspects de la synthèse du solide dits de « chimie douce », à partir de la notion de précipitation d'oxydes ou hydroxydes.

Chimie et développement industriel : les savoirs fondamentaux et les savoirs appliqués

L'ensemble des discussions qui se sont déroulées au sein de cet atelier montre clairement que les méthodes pédagogiques utilisées en milieu académique peuvent s'inspirer des pratiques trouvées en milieu industriel, que ce soit pour les méthodes de formation, les exemples pratiques et/ou les préoccupations méthodologiques et réglementaires. L'importance faite dans la discussion au rôle des travaux pratiques dans la formation réaffirme le caractère profondément expérimental de notre discipline et la nécessité d'une meilleure prise en considération de cette activité de formation.

Méthodes d'apprentissage

L'importance du lien « chimie et développement industriel » conduit nécessairement les formateurs à faire la part entre savoirs fondamentaux et savoirs appliqués. Il apparaît nécessaire de s'inspirer des méthodes de formation professionnelle pour diversifier nos approches pédagogiques, notamment :

- en mettant en relation les concepts enseignés avec le quotidien,
- en inscrivant la formation à travers des objectifs à court et long termes sollicitant ainsi la souplesse et la flexibilité intellectuelle des étudiants,
- en valorisant et responsabilisant plus les étudiants,
- en favorisant le travail en petits groupes mieux encadrés,
- en stimulant la participation de chacun en faisant la chasse à la passivité.

Ces pratiques sont à moduler en fonction de la matière enseignée.

Concepts idéalisés face aux réalités complexes : de l'équation au réacteur

Il ressort des discussions que face à un phénomène chimique ou un processus industriel, le propre de la démarche scientifique est d'extraire un concept et d'essayer de simplifier. L'utilisation de versions simplifiées devrait cependant toujours être clairement annoncée (domaine de validité).

Pour mettre le doigt sur la complexité d'un phénomène, l'enseignant dispose d'outils variés : exemples tirés du quotidien (encore !), travaux pratiques, projets, stages en entreprises, interventions d'industriels, visites d'usines (sur ce dernier point, les avis sont partagés quant à l'efficacité).

Le stage en industrie est le lieu privilégié qui permet à l'étudiant d'appréhender la complexité des processus

industriels, notamment à travers des études d'optimisation de paramètres (rendements) ou de limitation de réactions parasites.

Il a été mentionné les mérites en travaux pratiques de « l'erreur surveillée » qui permet, par discussion avec l'étudiant concerné, de lui ouvrir l'esprit à la complexité réelle de la manipulation. Cette pédagogie de l'erreur se retrouve en travaux dirigés où l'étudiant doit tenter de résoudre, éventuellement en se trompant, un exercice qui sera ensuite corrigé (comportement actif).

Sécurité, environnement et responsabilité

L'industrie chimique est assujettie à appliquer un cadre réglementaire contraignant dans ces domaines. Dans les formations, notamment des TP, ces pratiques sont à mettre en œuvre : en termes de modes opératoires, d'usage des équipements de protection individuels et d'élimination des déchets. L'introduction d'un véritable cours d'hygiène et de sécurité dans la formation des chimistes apparaît indispensable. Par exemple, dans le cadre des règles en vigueur en ce qui concerne les rejets chimiques, une approche plus raisonnée et responsabilisante a été prônée face au concept aveugle du « rejet-zéro », ceci dans le but d'éviter toute possibilité d'erreur d'appréciation des risques.

Démarche qualité et bonnes pratiques scientifiques

La pratique expérimentale doit s'inscrire, à l'instar de ce qui est exigé dans les secteurs professionnels d'activité, dans une « démarche qualité » assise sur les notions de « bonnes pratiques de laboratoire ». La tenue d'un cahier de laboratoire en supplément à la remise de comptes-rendus d'expériences devrait valider cette démarche.

Le comité scientifique remercie tous ses partenaires pour leur soutien (voir le site <http://www.univ-bpclermont.fr/JIREC04/>).

Claude Forano* et **André de Roy** sont professeurs à l'Université Blaise Pascal, **Katia Araujo da Silva**, **Malika El Ghozzi**, **Christophe Caperaa**, **Marc Dubois**, **Christine Taviot-Guého** et **Éric Tomasella** y sont maîtres de conférences. **Marie de Roy** est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand.

* Laboratoire des matériaux inorganiques, UMR CNRS 6002, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 73 35. Fax : 04 73 40 71 08.
Courriel : Claude.Forano@univ-bpclermont.fr

Complexes métalliques et assemblage de systèmes moléculaires complexes

Anna Proust

L'objectif de cette intervention⁽¹⁾ est double : il s'agit d'une part de nous interroger sur la façon d'introduire la notion de complexe de coordination, et d'autre part de montrer comment ces complexes peuvent être utilisés comme outils ou briques élémentaires pour des assemblages moléculaires complexes et/ou fonctionnels, illustrant notamment la démarche de la molécule au matériau.

La définition d'un complexe métallique est intimement liée à la description de l'interaction métal-ligand et à l'étude de sa structure électronique, laquelle déterminera ses propriétés et applications ultérieures. La présentation des complexes métalliques inclut une discussion sur leur stabilité thermodynamique et l'introduction de certains effets comme les effets chélate et macrocyclique. Si l'étude de leur réactivité privilégie souvent la réactivité du centre métallique, l'activation du ligand par coordination au métal mérite cependant d'être mentionnée, à partir d'exemples simples illustrant l'exaltation de l'acidité des ligands ou l'activation de petites molécules.

L'effet template d'un cation métallique ou d'un complexe de coordination déjà préformé constitue l'un des grands outils de synthèse de la chimie supramoléculaire. Divers exemples seront ainsi commentés sur la base des préférences stéréochimiques des métaux et de considérations de forme, taille et symétrie.

La dernière partie traitera de matériaux à base moléculaire : le choix de la brique initiale, de sa structure

électronique, de sa symétrie, l'utilisation de ligands multifonctionnels, la mise en œuvre d'interactions intermoléculaires variées sont autant de paramètres à la disposition du chimiste de coordination. Divers exemples tirés de la littérature illustreront ainsi l'obtention de matériaux poreux, magnétiques ou conducteurs. Au-delà de la rationalisation des procédés de synthèse inorganique et de l'analyse structurale, la discussion doit se prolonger par une mise en perspective des atouts de tels matériaux et de leurs propriétés comparées à celles des matériaux inorganiques « classiques ». C'est en particulier dans le domaine des nanomatériaux que l'approche moléculaire, ou « bottom-up », trouve tout son sens.

(1) Ce texte est le résumé descriptif de la conférence prononcée par Anna Proust aux JIREC.



Anna Proust

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, UMR 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 30 34. Fax : 01 44 27 38 41.
Courriel : proust@ccr.jussieu.fr

Molécules « technomimétiques » à commande électrique

Jean-Pierre Launay, Christophe Coudret et Gwénaél Rapenne

Résumé Les molécules « technomimétiques » sont destinées à reproduire les fonctions de certains objets techniques courants. Dans le cas du commutateur moléculaire, nous avons démontré la possibilité de contrôler un transfert d'électron intramoléculaire par photoisomérisation. Nos recherches actuelles visent à contrôler électriquement l'isomérisation, soit par électrochimie, soit en enfouissant le photochrome dans une couche auto-assemblée, et en testant la conduction électrique par la pointe d'un microscope à effet tunnel. Pour le projet de moteur moléculaire rotatif, nous avons préparé une molécule en « tabouret de piano », avec un « stator » destiné à être greffé sur une surface d'oxyde et un « rotor » portant des groupes redox, de telle sorte que l'adressage par des nano-électrodes provoque la rotation. On évoque enfin la possibilité de contrôler l'état de charge d'une molécule par la pointe d'un microscope à effet tunnel.

Mots-clés **Commutateur moléculaire, photochromes, moteur moléculaire rotatif, microscope à effet tunnel.**

Summary « Technomimetic » molecules with electrical control

Technomimetic molecules are destined to mimic the function of common technical devices. In the case of the molecular switch, we have demonstrated the possibility to control an intramolecular electron transfer by photoisomerisation. Our present research is focussed on the electrical control of the isomerisation, either by electrochemistry, or by embedding the photochromic compound in a self-assembled monolayer and testing the electrical conduction with a STM tip. For the rotary molecular motor project, we have prepared a molecule based on the piano-stool structure, with a « stator » destined to be grafted on an oxide surface and a « rotor » bearing redox groups, so that addressing the molecule with nano-electrodes would trigger rotation. The electrical control of the charge state of a molecule by a STM tip is finally evoked.

Keywords **Molecular switch, photochromic compounds, rotary molecular motor, scanning tunneling microscope.**

La quête constante de miniaturisation des machines et dispositifs a conduit à imaginer de plus en plus de molécules « technomimétiques », c'est-à-dire capables en principe de reproduire certaines fonctions techniques de la vie quotidienne. Nous envisagerons ici deux types de molécules, le « commutateur moléculaire » et le « moteur rotatif moléculaire », ces molécules étant les analogues des dispositifs bien connus. Dans les deux cas, la commande se veut « électrique », c'est-à-dire que la fonction désirée sera assurée par un processus d'échange d'électrons.

Le commutateur moléculaire

Pour le commutateur moléculaire, nous adoptons une définition très simple, basée sur l'équivalent macroscopique qui permet de couper ou rétablir un courant par une modification géométrique du circuit [1]. Le commutateur moléculaire sera donc une molécule munie d'une partie mobile pouvant être activée à la demande. Elle pourra exister sous deux états, ON (passant) ou OFF (non passant), avec si possible bistabilité, c'est-à-dire que chaque état est conservé en l'absence de perturbation. L'un des meilleurs exemples de partie mobile contrôlable est fourni par les motifs du type diaryléthène, qui peuvent être le siège d'une cyclisation ou réouverture pilotée par l'absorption de photons. Nous avons ainsi inséré cette partie mobile photoactivable dans un complexe de coordination binucléaire, de telle sorte que la

« communication électronique » entre les deux sites métalliques puisse être sondée par l'apparition ou non d'une bande intervalence lorsque le système est porté dans l'état de valence mixte [2] (voir *figure 1*). On peut ainsi constater la présence de la bande intervalence dans le photoisomère « fermé » (ON) et son absence dans le photoisomère « ouvert » (OFF).

Une commande optique est cependant peu compatible avec les objectifs ultimes de la miniaturisation puisqu'il s'agit *in fine* de pouvoir travailler sur une seule molécule. En outre, les réactions photochimiques sont fortement perturbées lorsque la molécule se trouve à proximité d'un conducteur

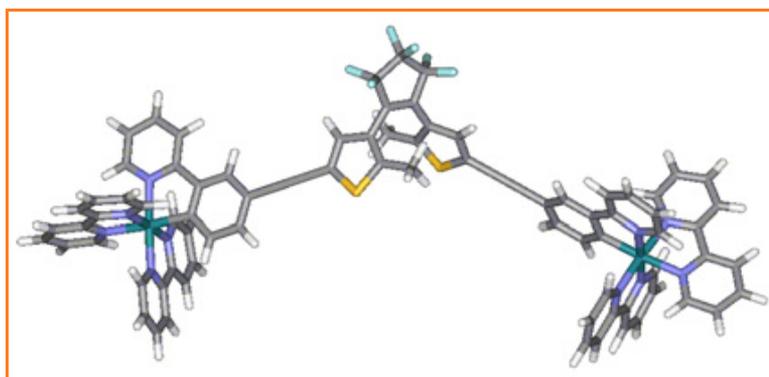


Figure 1 - Commutateur moléculaire : deux sites redox reliés par un élément photoactivable (voir [2] pour plus de détails).

métallique. L'idéal serait donc d'utiliser une commande électrique, comme c'est d'ailleurs le cas dans les transistors de la microélectronique. Or il se trouve que le motif de base dithiénylène est assez facilement oxydable par électrochimie, et que ceci entraîne soit une cyclisation, soit une réouverture [3].

Nous avons synthétisé une série de composés basés sur le motif bis-thiényl perfluoro cyclopentène ou perhydro cyclopentène, avec différents groupements donneurs ou accepteurs placés sur les positions α , α' des thiophènes. Les premiers résultats montrent que toutes ces molécules sont oxydables et que les photoisomères « fermés » s'oxydent toujours plus facilement que les « ouverts » avec une nette influence des substituants. Les radicaux cations ainsi obtenus évoluent rapidement dans le sens soit de la cyclisation, soit de la réouverture, selon la nature des substituants, de sorte qu'une isomérisation peut être effectuée par une séquence oxydation-réduction. Dans tous les cas de réouverture, le radical cation obtenu est une espèce plus oxydante que son parent, et la réaction se poursuit donc de manière catalytique. La rationalisation de ces comportements est en cours, à partir de calculs DFT (utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité) [4].

Ce comportement électrochimique des photochromes est à rapprocher des résultats obtenus en collaboration avec l'équipe de P. Dumas sur le comportement individuel d'un de ces commutateurs moléculaires [5]. Nous avons inclus ce type de molécules dans des couches auto-assemblées (« self-assembled monolayer », SAM) constituées d'alkanethiols linéaires et assez longs adsorbés sur une surface d'or. La molécule active ainsi enfouie est quasiment perpendiculaire à la surface métallique (figure 2). Il est ainsi possible d'étudier le comportement électrique de cette molécule-défaut par microscopie à effet tunnel (« scanning tunneling microscopy », STM). Nous avons observé que dans des mesures effectuées à l'air et à température ambiante, le contraste, qui mesure en fait la différence de conductance entre la couche auto-assemblée et le défaut, fluctue avec le temps entre deux valeurs remarquablement constantes. Il est tentant d'imaginer que le commutateur bascule aléatoirement entre les deux états possibles ON et OFF, et il est maintenant intéressant de faire le lien avec les résultats électrochimiques pour essayer de contrôler le phénomène.

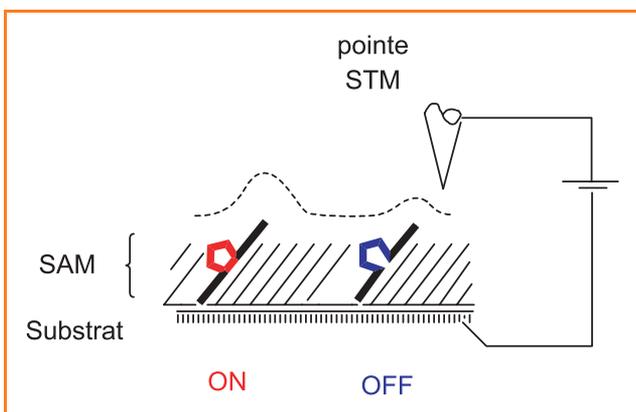


Figure 2 - Commutateur moléculaire à deux états (ON et OFF) enfoui dans une couche auto-assemblée (SAM) et testé par la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM).

Le moteur moléculaire rotatif

La notion de moteur moléculaire recouvre une grande variété de molécules, aussi nous nous limiterons ici au cas particulier des moteurs rotatifs. Par « moteur moléculaire rotatif », nous entendons un système qui peut être le siège d'une rotation unidirectionnelle et entretenue, capable donc en principe de fournir du travail. Notre projet de moteur moléculaire est basé sur une structure en deux parties aussi rigides que possible, l'une constituant le « stator » et l'autre le « rotor ». Le stator est destiné à être fixé sur une surface solide, tandis que le rotor serait mis en mouvement par un champ électrique [6-7]. Notre choix s'est alors porté vers un complexe métallique avec une structure en tabouret de piano, car on sait que les deux parties peuvent tourner très facilement l'une par rapport à l'autre. La partie inférieure est un tris-indazolyborate (un dérivé de la famille des « scorpionates »), tandis que la partie supérieure est un cyclopentadiényl porteur de cinq bras terminés par des sites redox, pour l'instant des groupements ferrocènes (figure 3).

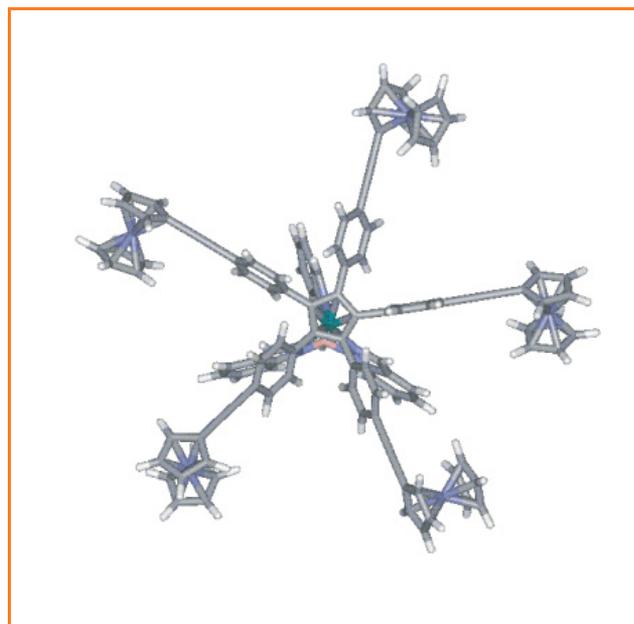


Figure 3 - Molécule en tabouret de piano, en vue de dessus [8].

Le principe de fonctionnement implique de pouvoir adresser la molécule par deux « nanoélectrodes » servant de réservoirs d'électrons (figure 4). En présence d'une polarisation, l'électrode positive est le siège d'une oxydation. Le site cationique ainsi généré est repoussé par l'électrode positive, et la disposition asymétrique entraîne une rotation dans un sens déterminé. Finalement, les sites oxydés passent devant l'électrode négative, où leur charge est neutralisée (figure 4). Le moteur tourne en consommant l'énergie provenant du transport des électrons d'une zone de bas potentiel électrique à une zone de haut potentiel. Ce principe est inspiré du fonctionnement de l'unité F_0 de l'ATP-synthase, où la mise en rotation résulte du transport de protons de part et d'autre d'une membrane.

Nous avons synthétisé plusieurs molécules qui illustrent les différentes contraintes à respecter [8]. Tout d'abord, le système doit être le plus rigide possible, c'est-à-dire ne pas présenter de degrés de rotation inutiles qui entraîneraient

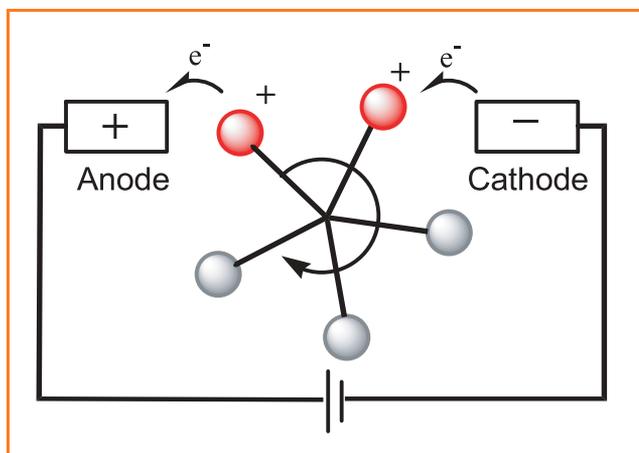


Figure 4 - Principe de fonctionnement du moteur moléculaire.

une trop grande variété de conformations. Ensuite, il faut que la rotation soit aisée autour de l'axe vertical, mais sans qu'il y ait de tendance à la dissociation, ce qui serait catastrophique ! Sur une molécule précurseur de celle représentée *figure 3*, nous avons pu montrer, à la fois expérimentalement et théoriquement, que la rotation est très facile, malgré un certain encombrement stérique, et nous n'avons pas observé de tendance à la dissociation.

Nous avons par ailleurs greffé des groupements qui permettront la fixation du stator sur une surface isolante d'oxyde. Enfin, il faut se préoccuper de l'influence néfaste qu'aurait un transfert électronique intramoléculaire entre les différents groupes redox, puisque cela jouerait le rôle de « court-circuit » en permettant le transport d'électrons d'une électrode à l'autre, sans mouvement réel du rotor. Nous entreprenons donc actuellement la synthèse de variantes de la molécule de la *figure 3*, dans lesquelles les bras intègrent des parties « isolantes ».

La commande électrique des molécules [9]

L'utilisation effective de molécules à commande électrique implique de dépasser le stade des études en solution. Une première évolution consiste à inclure les molécules dans une couche auto-assemblée (SAM) formée sur une électrode. Ceci permet des études électrochimiques (voir par exemple [10]), ou bien l'étude par microscopie à effet tunnel (STM) comme évoqué précédemment. Le stade ultime de la commande électrique doit être en effet un dispositif « à sec », sans solvant, dans lequel la molécule active est contactée à deux électrodes de manière très contrôlée. Le microscope à effet tunnel peut être considéré comme un montage permettant des démonstrations de principe, pour accéder réellement au comportement de la molécule isolée (cf [11] pour un exemple). Depuis plusieurs années, des expériences dans de telles conditions ont montré que l'application d'impulsions de

tension pouvait conduire à des modifications de l'état de molécules.

Très récemment, un phénomène de type oxydoréduction a même été établi : un atome d'or étant déposé sur une couche ultrafine de NaCl, elle-même déposée sur une surface de cuivre, la perturbation par une impulsion de tension apportée par la pointe du STM polarisée négativement conduit à une réduction en Au^- (*figure 5*) [12]. L'atome d'or étant pratiquement isolé des électrodes, d'un côté par la couche de NaCl, de l'autre par le vide, son état de charge peut en effet varier de façon discontinue. On est tenté de raisonner par analogie avec les réactions électrochimiques aux interfaces, mais la comparaison est rendue difficile par la proximité extrême des électrodes. Alors qu'en électrochimie, on peut séparer le rôle de chaque électrode (l'anode oxyde tandis que la cathode réduit), ici ce n'est plus possible et on doit considérer le système dans son ensemble. La structure électronique de l'atome d'or en interaction avec les électrodes est telle que pour la jonction complète soumise à une polarisation (voir *figure 5*), c'est la situation avec Au^- (et non Au^+) qui est la plus stable.

La généralisation de ce type d'expériences au cas des molécules est en cours [13] et promet d'ouvrir un domaine nouveau et passionnant.

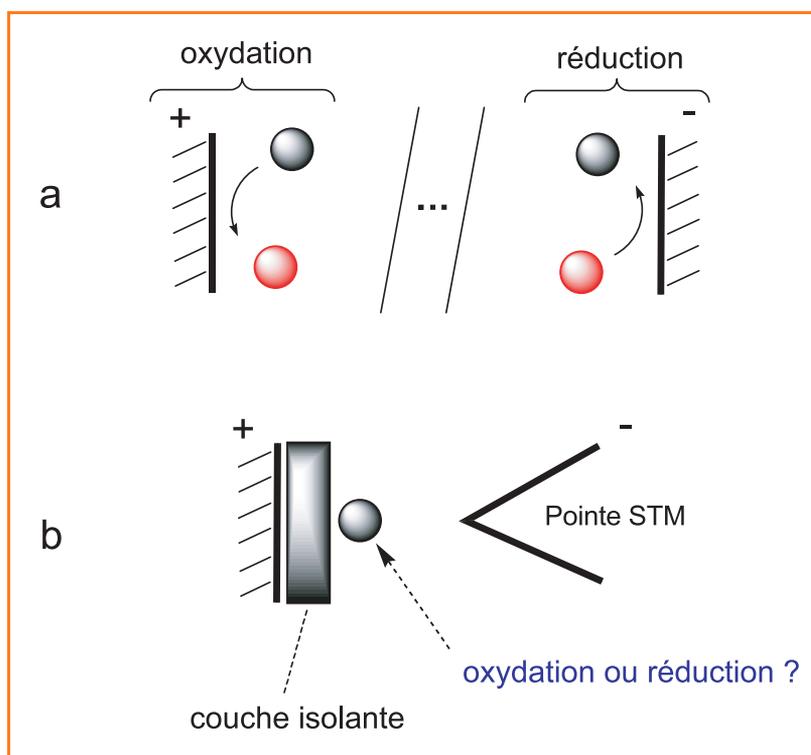


Figure 5 - Principes de commande électrique.

(a) Électrochimie ; (b) montage STM avec une molécule sur une couche de NaCl isolante, d'après [12].

Références

- [1] Launay J.-P., Coudret C., Joachim C., Molecular switches, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York, 2004, p. 2145.
- [2] Frayssé S., Coudret C., Launay J.-P., Synthesis and properties of dinuclear complexes with a photochromic bridge: An intervalence electron transfer switching « on » and « off », *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, p. 1581.

- [3] Peters A., Branda N.R., Electrochromism in photochromic dithienylcyclopentenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 3404 ; Peters A., Branda N.R., Electrochemically induced ring-closing of photochromic dithienylcyclopentenes, *Chem. Commun.*, **2003**, p. 954.
- [4] Guirado G., Coudret C., Launay J.-P., Hliwa M., Electrochemical oxidation mechanism of photochromic switches: electrodimersation, ring closure, or ring opening?, soumis.
- [5] Coudret C., Guirado G., Hortholary C., Launay J.-P., Battaglini N., Klein H., Dumas P., Electrical behaviour of photochromic compounds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, sous presse.
- [6] Carella A., Jaud J., Rapenne G., Launay J.-P., Technomimetic molecules: synthesis of ruthenium (II) 1,2,3,4,5-penta(p-bromophenyl) cyclopentadienyl hydrotris (indazolyl) borate, an organometallic molecular turnstile, *Chem. Commun.*, **2003**, p. 2434.
- [7] Carella A., Rapenne G., Launay J.-P., Le mouvement de rotation à l'échelle moléculaire : synthèse de moteurs moléculaires, *BUP Phys. Chim.*, **2003**, *858*, p. 23.
- [8] Carella A., Rapenne G., Launay J.-P., Design and synthesis of the active part of a potential molecular motor, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, p. 288.
- [9] Notons que la commande *mécanique* d'un commutateur moléculaire a été démontrée, en contrôlant la conformation des cycles d'une tétraphénylporphyrine par action de la pointe d'un microscope à effet tunnel : Moresco F., Meyer G., Rieder K.H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., Conformational changes of single molecules induced by STM manipulation: a route to molecular switching, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, p. 672.
- [10] Hortholary C., Minc F., Coudret C., Bonvoisin J., Launay J.-P., A new redox site as an alternative to ferrocene to study electron transfer in self-assembled monolayers, *Chem. Commun.*, **2002**, p. 1932.
- [11] Moresco F., Gross L., Alemani M., Rieder K.H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., Probing the different stages in contacting a single molecular wire, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, p. 036601.
- [12] Repp J., Meyer G., Olsson F.E., Persson M., Controlling the charge state of individual gold adatoms, *Science*, **2004**, *305*, p. 493.
- [13] Repp J., Meyer G., Stojkovic S., Gourdon A., Joachim C., Molecules on insulating film: STM imaging of individual molecular orbitals, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, p. 026803.



J.-P. Launay

Jean-Pierre Launay¹ est professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et membre senior de l'Institut Universitaire de France. Il dirige le Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales, UPR 8011 du CNRS*.



C. Coudret



G. Rapenne

Christophe Coudret² est chargé de recherches dans ce même laboratoire*.

Gwénaél Rapenne³ est maître de conférences à l'Université Paul Sabatier et effectue ses recherches dans ce même laboratoire*.

* CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4.

¹ Tél. : 05 62 25 78 32. Fax : 05 62 25 79 99.

Courriel : launay@cemes.fr

² Tél. : 05 62 25 78 59. Courriel : coudret@cemes.fr

³ Tél. : 05 62 25 78 41. Courriel : rapenne@cemes.fr

L'importance des phénomènes de corrélation et d'échange en chimie inorganique des éléments de transition

Michel Pouchard, Jean-Pierre Doumerc et Antoine Villesuzanne

Résumé Les phénomènes de corrélation et d'échange d'intensité comparables à ceux du champ cristallin peuvent être pris en compte simplement dans le modèle de Kanamori et Brandow par les trois paramètres U , U' et J_H . Ils permettent de préciser les divers états de spin d'un ion de transition comme Co^{3+} ($3d^6$, $S = 0, 1$ ou 2) en fonction des paramètres d'échange J_H , de champ cristallin Dq et de distorsion de site k .

Mots-clés **Éléments de transition, échange-corrélation, spin fort, spin faible, spin intermédiaire, distorsion structurale.**

Abstract **Correlation and exchange phenomena in inorganic chemistry of transition metal compounds** Correlation and exchange phenomena, the strength of which is comparable to that of the crystal field, can easily be taken into account with the three parameters U , U' and J_H from the Kanamori Brandow model. This approach allows to determine the various spin states of a transition metal cation such as Co^{3+} ($3d^6$, $S = 0, 1$ or 2) depending on the exchange parameter J_H , the crystal field Dq and the site distortion parameter k .

Keywords **Transition metals, correlation-exchange, high spin, low spin, intermediate spin, site distortion.**

L'ambition de tout chimiste est de comprendre comment les propriétés des électrons externes des atomes gouvernent les propriétés chimiques et physiques des composés, pour en tirer des lois et orienter la synthèse de matériaux nouveaux.

Globalement, ces électrons externes – dits de valence – sont soumis à plusieurs types d'interactions : (i) soit locales : attraction du noyau auquel ils sont liés et répulsion coulombienne des autres électrons occupant la même région de l'espace (atome, ion, orbitale), (ii) soit non locales : potentiel

de Madelung, créé par les anions et cations du réseau (considérés comme des charges ponctuelles).

Si le dernier point est parfaitement bien traité par tous les ouvrages de chimie inorganique de niveau licence, soit par le modèle du champ cristallin, soit par celui des orbitales moléculaires, il n'en est pas de même des deux premiers points, limités le plus souvent à une description de type approximation du champ central de Slater et à la notion d'écrantage du noyau par les électrons conduisant au concept du numéro atomique effectif Z_{eff} . Cela n'est cependant pas si mal, puisque l'accroissement de Z_{eff} le long d'une ligne du tableau périodique permet de justifier l'accroissement de la stabilité des électrons de valence et la diminution de la taille des atomes successifs.

On conçoit aisément que la répulsion électronique dépende de la fonction d'espace des électrons considérés – ou de leur orbitale atomique –, c'est-à-dire de leur nombre quantique magnétique m_l . Ceci est à la base d'une approche plus complexe, traitée généralement en maîtrise de chimie physique, où l'ensemble des micro-états possibles (jeu de valeurs de m_l et m_s de chaque électron pour une configuration telle que $3d^n$ par exemple) est éclaté en termes spectroscopiques dont l'énergie s'exprime, selon le traitement choisi, en fonction des paramètres de Condon et Shortley (F_1, F_2 et F_4) ou, ce qui est plus fréquent, de ceux de Racah (A, B et C). Bien entendu, il existe des relations entre les deux jeux de paramètres. La levée de dégénérescence de ces termes de l'ion libre par le champ cristallin conduit, d'une manière souvent présentée comme une boîte noire, aux fameux diagrammes de Tanabe-Sugano, exploités pour interpréter en particulier les propriétés optiques des composés.

Il est cependant peu souvent explicité simplement que cette répulsion inter-électronique dépend aussi très fortement de leur état de spin, $m_s = \pm 1/2$.

Le but de ce bref article est de présenter un modèle très simple, décrivant ces interactions inter-électroniques – encore appelées phénomènes de corrélation et d'échange –, susceptible d'être enseigné au niveau licence, et permettant de nombreux développements ultérieurs en chimie et en physique de l'état solide (transition isolant-métal notamment).

Traitement de la corrélation et de l'échange en mécanique quantique : le trou de Fermi, base de la règle de Hund

Le lecteur se reportera avec intérêt à l'ouvrage d'Yves Quéré, *Physique des matériaux* [1], traitant un système modèle à une dimension de N électrons libres indépendants. Le fait d'associer à chaque fonction d'espace une fonction de spin conduit aux conclusions suivantes :

- Si deux électrons sont dans un même état de spin, la probabilité de les trouver en un même point de l'espace est nulle ; chacun des deux électrons de même spin est donc entouré d'une région – trou de Fermi ou trou d'échange – dans laquelle la présence de l'autre est exclue. Ainsi, deux électrons de même spin s'évitent davantage et minimisent leur propre répulsion e^2/r_{ij} , puisque r_{ij} ne peut être trop faible.
- Si en revanche les deux électrons sont dans des états de spin différents, la probabilité de présence de l'un n'exclut pas totalement la présence de l'autre.

Nous proposons donc de représenter un système d'électrons en interactions par un ensemble de petites

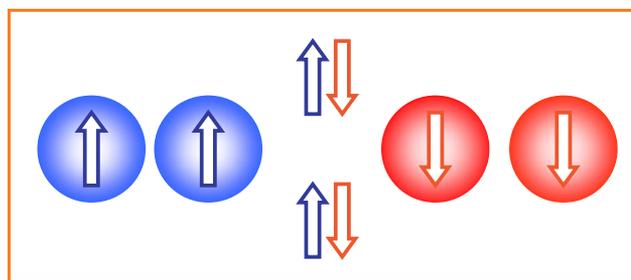


Figure 1 - Représentation naïve du trou de Fermi protégeant chaque électron de ses proches voisins de même spin.

sphères virtuelles protégeant chaque électron de l'approche d'un voisin de même spin, mais sans aucune action sur des voisins de spins différents (figure 1).

On comprend ainsi mieux la règle de Hund qui veut que pour des niveaux dégénérés, on forme d'abord dans l'état fondamental l'ensemble des micro-états de même spin, ce qui conduit à la valeur maximale du spin total de l'atome ($M_S = \sum_i m_{s_i}$).

Évidence expérimentale : comparaison des valeurs de l'énergie d'ionisation et de l'intégrale de Coulomb d'atomes d'une même ligne du tableau périodique

On trouve dans la littérature des tables donnant les valeurs de l'intégrale de Coulomb H_{ij} ($H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$) des orbitales atomiques s, p, d... des atomes du tableau périodique (voir par exemple [2]). S'il s'agit de l'orbitale occupée la plus externe, le théorème de Koopmans nous dit que cette valeur doit être sensiblement identique, au signe près, à la première énergie d'ionisation (EI) de l'atome. Considérons par exemple, à la figure 2, l'évolution des deux grandeurs H_{ij} et - EI(1) pour la série $n = 2$ allant du bore ($2p^1$) au néon ($2p^6$). Comme mentionné plus haut et conséquence de l'accroissement de Z_{eff} , H_{ij} est de plus en plus stable lorsque Z augmente. En ce qui concerne les énergies d'ionisation, elles évoluent de la même manière du bore ($2p^1$) à l'azote ($2p^3$), augmentant avec Z , comme si l'existence de spins parallèles stabilisait un peu plus chacun d'eux. Quand on atteint l'oxygène, l'apparition d'un spin minoritaire de signe opposé aux précédents, noté généralement β par opposition au spin majoritaire α , s'accompagne d'une diminution de plus de 3 eV de l'énergie d'ionisation attendue ; c'est évidemment cet électron, le moins stable, qui est arraché en premier. Il est moins stable car il subit totalement la répulsion coulombienne de ses trois voisins de spin opposé, à la différence de ces derniers qui s'évitent mutuellement. Cet écart s'amointrit avec le fluor, puis disparaît totalement avec le néon puisque les deux populations de spins sont identiques.

On rencontre exactement la même discontinuité pour les troisièmes énergies d'ionisation des ions de transition 3d (les deux premières correspondent à l'arrachement des deux électrons 4s), entre le manganèse 2+ ($3d^5$) où tous les spins sont de même signe (α) – on dit parallèles –, et le fer 2+ ($3d^6$) où l'on commence à peupler les états de spins opposés β . Son amplitude est encore plus grande puisqu'elle dépasse 4 eV. Les propriétés oxydoréductrices de ces deux métaux en sont de fait considérablement modifiées.

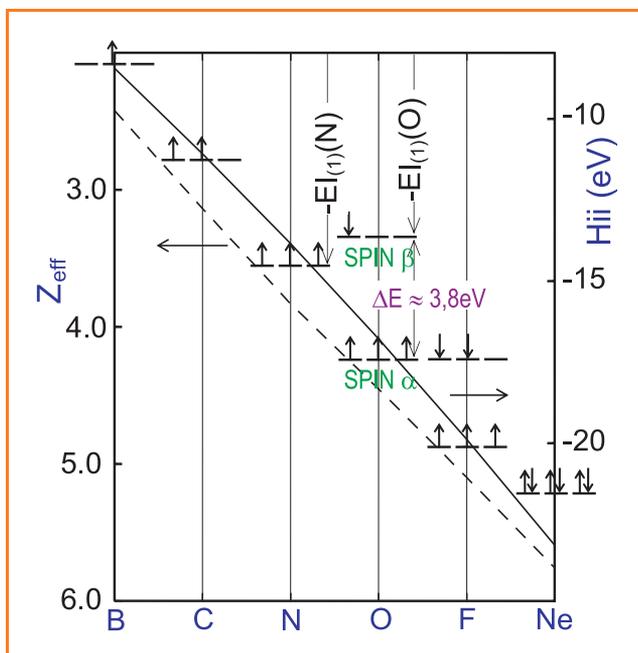


Figure 2 - Évolution avec Z du numéro atomique effectif Z_{eff} , de l'intégrale de Coulomb H_{ii} et de la première énergie d'ionisation $EI(1)$ pour les éléments allant du bore ($2p^1$) au néon ($2p^6$).

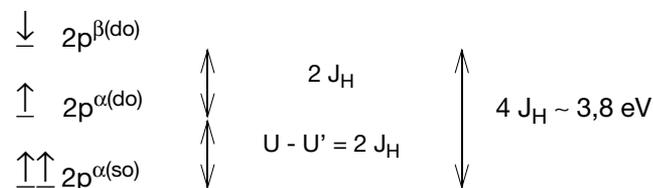
L'énergie des électrons de spin α de l'oxygène est prise par simple extrapolation du cas de l'azote.

L'approche de Kanamori et Brandow (KB), phénomènes de corrélation et d'échange

Kanamori dans les années 60 [3] et plus récemment Brandow [4] proposent de traiter la corrélation et l'échange au moyen de trois nouveaux paramètres U , U' et J_H , correspondant aux énergies $U = \langle \mu\mu | V | \mu\mu \rangle$, $U' = \langle \mu\mu' | V | \mu\mu' \rangle$ et $J_H = \langle \mu\mu' | V | \mu\mu \rangle$, où V est le potentiel coulombien répulsif e^2/r_{ij} , et où μ et μ' représentent des spin-orbitales, produits d'une fonction d'espace Ψ_i par une fonction de spin α ou β . Les électrons étant des fermions, le principe de Pauli impose que la fonction d'onde totale soit antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons.

Pour schématiser, on peut dire que U représente l'énergie de répulsion de deux électrons dans une même orbitale, U' celle de deux électrons dans deux orbitales différentes, et J_H le gain d'énergie dû à l'échange des électrons de même spin (qui minimise leur propre répulsion mutuelle). Comme pour les paramètres de Racah auxquels ils sont reliés ($U = A + 4B + 3C$, $U' = A - B + C$ et $J_H = 5/2 B + C$), leur grandeur doit varier avec la délocalisation électronique entre cations et anions, c'est-à-dire avec la covalence, exprimée par exemple par l'intégrale de résonance $\beta_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$, i et j étant des orbitales respectivement du cation et de l'anion, encore appelée intégrale de transfert t_{ij} par nos collègues physiciens. Les trois relations précédentes montrent que les paramètres U , U' et J_H ne sont pas indépendants et que $J_H = (U - U')/2$.

Cette stabilisation due à l'échange est relativement forte ; on peut l'évaluer aisément sur la base des données précédentes relatives à l'atome d'oxygène (figure 2) à l'aide du schéma ci-dessous (avec so et do : simplement et doublement occupé) :



soit $J_H \sim 0,9 \text{ eV}$.

Applications de l'approche KB à quelques problèmes de chimie inorganique

Approche ionique, cas des équilibres de spin : exemple du Co^{3+} ($3d^6$) (voir par exemple [5] et [6])

Avec six électrons d pour cinq orbitales atomiques – on se place ici délibérément dans le modèle de champ fort –, trois états fondamentaux sont possibles avec $S = 0$ (spin faible), $S = 1$ (spin intermédiaire) et $S = 2$ (spin fort). En symétrie de champ cristallin octaédrique, ils correspondent aux termes $^1A_{1g}$, $^3T_{1g}$ et $^5T_{2g}$. Le diagramme de Tanabe-Sugano nous indique que l'on doit observer une transition spin fort/spin faible pour $Dq/B \sim 2$ (Dq étant le paramètre de champ cristallin).

Démontrer l'existence d'une telle transition est d'une grande simplicité grâce à la théorie KB. Il suffit d'exprimer pour chaque configuration l'énergie de corrélation et d'échange pour chaque électron, de sommer sur tous les électrons de cette configuration – en divisant par 2 afin d'éviter de compter deux fois les interactions inter-électroniques –, d'y ajouter l'énergie de stabilisation due au champ cristallin (en unités Dq) et de comparer deux à deux les énergies de ces trois configurations. La figure 3 nous montre cette représentation ; les trois relations décrivant les trois équilibres de spin sont : $3J_H = 10 Dq$ pour $S = 0 \leftrightarrow S = 1$, $5J_H = 10 Dq$ pour $S = 1 \leftrightarrow S = 2$ et $4J_H = 10 Dq$ pour $S = 0 \leftrightarrow S = 2$.

Cette figure et ces relations amènent plusieurs remarques :

- Pour $S = 0$, les états t_{2g}^{α} et t_{2g}^{β} sont dégénérés puisque l'on a autant de spins α que de spins β . Ceci n'est pas toujours clairement représenté, même dans les meilleurs ouvrages de chimie inorganique générale !
- L'ampleur de l'effet de corrélation et d'échange est souvent aussi importante que celle du champ cristallin pour lever la dégénérescence des spin-orbitales atomiques d.
- Si pour passer de $S = 0$ à $S = 1$ il faut que J_H soit supérieur à $3,33 Dq$, alors J_H est obligatoirement supérieur à $2 Dq$, ce qui implique le passage automatique à $S = 2$. En d'autres termes, $S = 1$ n'est jamais stable, du moins en symétrie O_h . Nous retrouvons ainsi le résultat de Tanabe-Sugano où le terme $^3T_{1g}$ n'est jamais l'état fondamental.
- La transition $S = 0 \leftrightarrow S = 2$ s'effectue pour $J_H > 2,5 Dq$.

La figure 4 résume ce passage. En abscisse, la force croissante du champ cristallin éclate classiquement les orbitales d en t_{2g} et e_g séparées par $10 Dq$. En ordonnée, l'effet de corrélation et d'échange sépare les états de spin majoritaire α et minoritaire β tenant compte d'une simple ou d'une double occupation de l'orbitale. Pour $Dq \geq 0,4 J_H$, l'énergie de la configuration t_{2g}^6 devient inférieure à celle de $t_{2g}^4 e_g^2$. Le transfert de deux électrons de spin α en spin β déstabilise $t_{2g}^{\alpha(\text{do})}$ de $2 J_H$ et stabilise en revanche t_{2g}^{β} de $-2 J_H$.

La configuration $t_{2g}^5 e_g^1$ ($S = 1$) correspond à celle d'un ion appelé classiquement Jahn-Teller (JT), susceptible d'être stabilisé par une distorsion structurale, levant la dégénérescence des deux orbitales e_g . Comment une telle distorsion (par exemple un passage de la symétrie O_h (six distances identiques) à C_{4v} (allongement progressif de l'une des six distances) va-t-elle influencer la stabilité de l'état fondamental de spin intermédiaire $S = 1$?

Là encore, la réponse de l'approche KB est d'une grande simplicité si l'on exprime l'énergie de stabilisation des orbitales atomiques d par deux paramètres, Dq l'intensité du champ cristallin, et un paramètre de distorsion k ($0 \leq k \leq 1$), tel que $k = 0$ représente l'octaèdre non distordu et $k = 1$ la pyramide à base carrée, le ligand situé dans la direction $-z$ ayant été rejeté à l'infini. On peut par exemple prendre les énergies données par Krisnamurthy et Schapp [7] pour $k = 1$ (pyramide à base carrée) et exprimer linéairement (en unité Dq) en fonction de k l'énergie de chaque orbitale d découlant de la distorsion progressive de l'octaèdre : $-4 - 0,57k$ pour d_{xz}, d_{yz} , $-4 + 3,14k$ pour d_{xy} , $6 - 5,14k$ pour d_{z^2} et $6 + 3,14k$ pour $d_{x^2-y^2}$.

En substituant ces valeurs à celles du calcul précédent ($-4 Dq$ et $+6 Dq$), on obtient le diagramme de la figure 5 qui montre clairement qu'une telle distorsion stabilise d'abord l'état de spin fort, et qu'au-delà d'une valeur critique de k_c proche de 0,4, l'état de spin intermédiaire peut devenir l'état fondamental du système d^6 . Ce domaine où $S = 1$ est stable est encore beaucoup plus large lorsque deux ligands opposés s'éloignent du cation central (symétrie D_{4h}) pour aller jusqu'à la coordinence 4 plan carré.

C'est sur la base de tels raisonnements simples que nous avons pu stabiliser cet état de spin peu courant ($S = 1$) du cobalt +III [6].

Importance du traitement des effets de corrélation et d'échange pour la description des propriétés électroniques de solides inorganiques non moléculaires

La méthode dite des liaisons-fortes – ou celle de Hückel étendue –, appliquée aux solides ionocovalents contenant des éléments de transition, décrit la formation de bandes d'énergie (d en particulier) en ne tenant pas compte explicitement des phénomènes de corrélation et d'échange. Par exemple, si on l'applique à une perovskite bien connue comme $LaFeO_3$ – oxyde double formé à partir de La_2O_3 et de l'hématite Fe_2O_3 –, on trouve le schéma de la figure 6a. Comment placer les cinq électrons de la configuration $3d^5$ de l'ion Fe^{3+} ? Nous avons six places par groupement formulaire, ou par maille, dans la bande t_{2g} (comme nous l'avons vu tout à l'heure dans le cas de Co^{3+} , $S = 0$). Si l'on affecte deux électrons à chaque orbitale cristalline, c'est-à-dire si l'on ne tient aucun compte des effets de corrélation et d'échange, la bande t_{2g} est alors occupée aux 5/6 et la structure électronique obtenue correspond alors à un métal de type p (conducteur par trous) faiblement paramagnétique.

En fait, il n'en est rien : $LaFeO_3$ est un isolant, fortement antiferromagnétique. Un petit calcul simple comme précédemment,

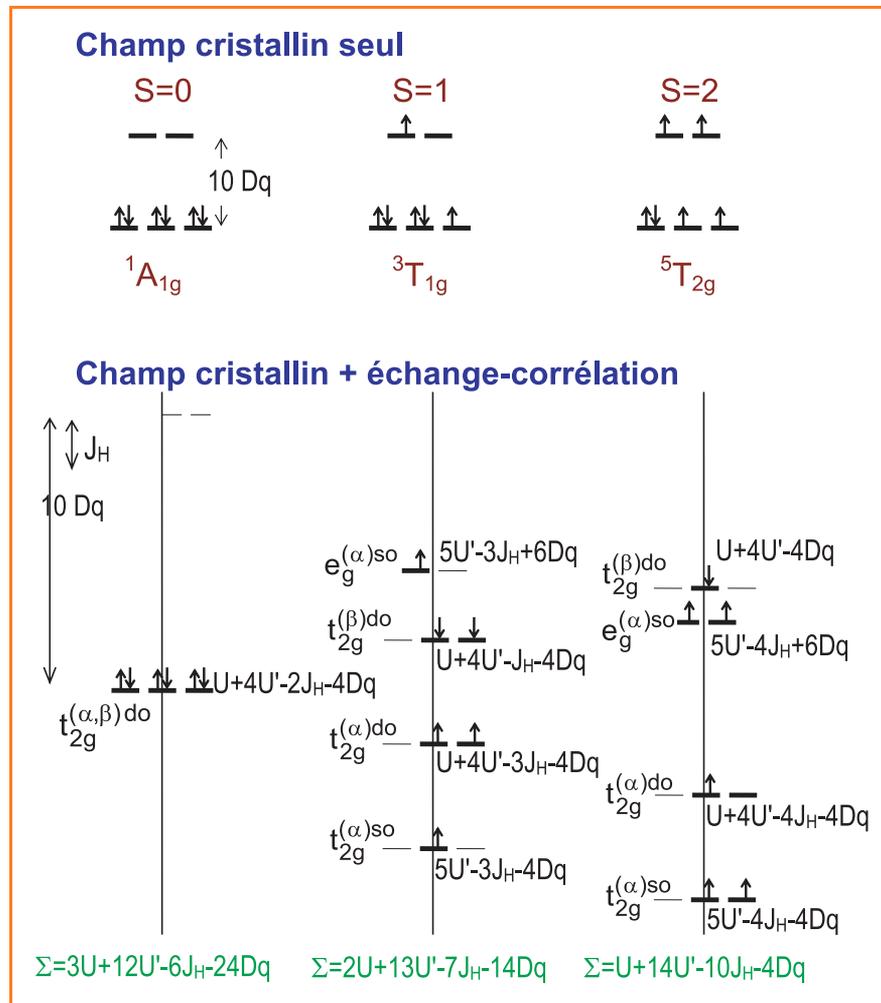


Figure 3 - Influence du champ cristallin seul (en haut) puis couplé aux effets de corrélation et d'échange (en bas) sur l'énergie des orbitales atomiques et sur l'énergie totale d'un ion d^6 tel que Co^{3+} .

appliqué cette fois à la configuration $3d^5$, montre facilement, compte tenu des valeurs usuelles de J_H et de Dq , que c'est la configuration de spin fort $S = 5/2$ qui est de loin la plus stable. En d'autres termes, on gagne davantage d'énergie à minimiser la répulsion coulombienne entre les cinq électrons en les dispersant dans les cinq orbitales $3d$ avec des spins parallèles, qu'en les concentrant dans l'espace (dans les trois orbitales t_{2g}) où ils vont se repousser fortement ! Même si ces orbitales sont stabilisées par le champ cristallin. Dans ces conditions, le niveau de Fermi tombe au-delà de e_g , les états t_{2g} et e_g (ou orbitales cristallines) étant chacun occupés par un électron seulement.

Vers la délocalisation électronique, le paramètre U_H de Hubbard

La description de la liaison métallique par nos collègues physiciens néglige aussi ces phénomènes de corrélation et d'échange, puisqu'à chaque état sont associées deux valeurs possibles de spin.

Par ailleurs, la description ionique des chimistes telle qu'elle vient d'être présentée ne traite que l'état fondamental du système à n électrons. Mais une délocalisation électronique suppose que l'on fasse appel à un état excité, dans lequel les électrons sont susceptibles de se mouvoir sans énergie d'activation.

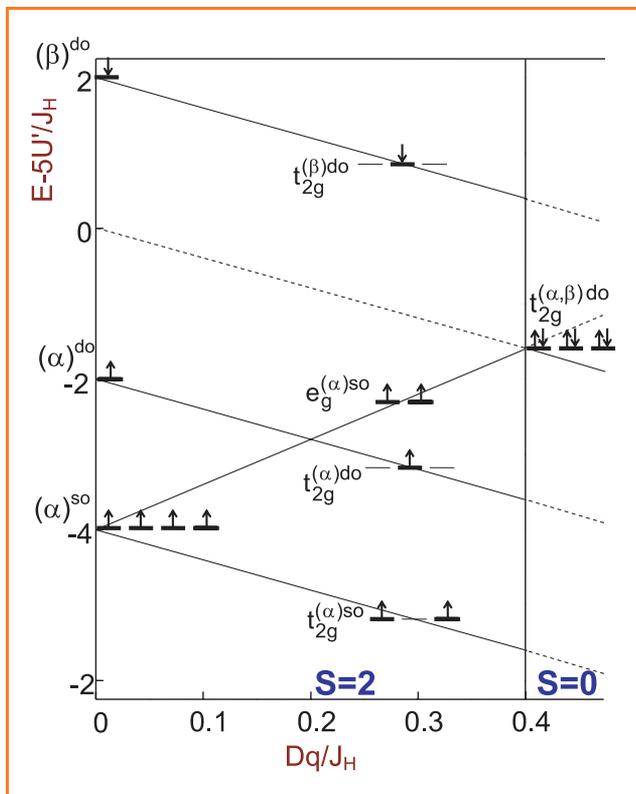


Figure 4 - Transition spin fort \leftrightarrow spin faible pour un ion d^6 en fonction du champ cristallin Dq . Évolution de l'énergie des orbitales atomiques associées à l'état de spin.

Cet aspect a été traité par Hubbard dans les années 60 [8]. Considérons une chaîne d'atomes A à 1 orbitale et 1 électron par atome. A l'état fondamental, chaque électron – si l'intégrale de transfert β_{ij} n'est pas trop importante – va se trouver au voisinage d'un noyau. Si l'on veut rendre le système conducteur, on doit transférer un électron d'un atome (i) à son voisin (j), c'est-à-dire créer l'état excité $A_i^+ A_j^-$. Cet électron peut ainsi se propager dans tout le système (figure 7). Pour $\beta_{ij} \approx 0$, le coût en énergie est $U_H = EI(1) + AE(1)$, avec $EI(1)$ la première énergie d'ionisation et $AE(1)$ la première affinité électronique (en général négative) relatives aux atomes isolés.

Lorsque β_{ij} augmente, les bandes s'élargissent et on obtient la transition isolant-métal de Hubbard pour $(\beta_{ij})_{crit}$ où les deux bandes commencent à se chevaucher. Il n'y a plus de gap entre état fondamental et état excité. Notons qu'il s'agit ici de bandes d'énergie relatives aux états du système, non plus de bandes *monoélectroniques* comme dans la méthode des liaisons fortes.

Lorsqu'on a affaire à un système plus complexe, comme des ions d^n , la création de l'état excité fait intervenir des énergies d'ionisation successives de A : $3d^n + 3d^n \rightarrow 3d^{n-1} + 3d^{n+1}$. U_H correspond alors à une véritable dismutation de l'ion de transition, au sens chimique du terme, faisant intervenir la différence entre les $(p+1)^{ième}$ et $p^{ième}$ énergies d'ionisation si l'ion de configuration $3d^n$ est un ion A^{p+} .

Si nous reprenons le cas précédent de $LaFeO_3$, l'état excité $2 Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + Fe^{2+}$ devra correspondre à la mobilité d'un électron associé à un ion Fe^{2+} ($3d^6$) et à un trou h^+ associé à un ion Fe^{4+} . Situer l'énergie de cet électron supplémentaire $3d^6$ impose de connaître l'état de spin et l'orbitale (donc la bande) concernés. Dans le cas présent, l'énergie de

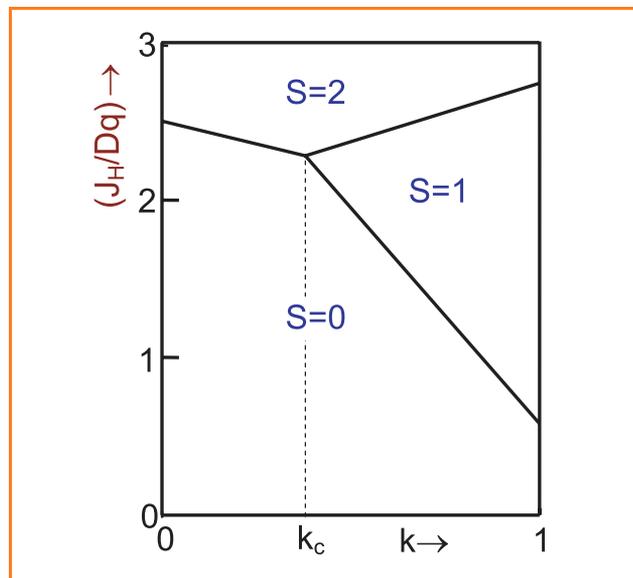


Figure 5 - Diagramme de phases pour les états de spin d'un ion d^6 en fonction de la distorsion k de l'octaèdre (symétrie C_{4v}) et de l'intensité relative de l'énergie d'échange et du champ cristallin (J_H/Dq).

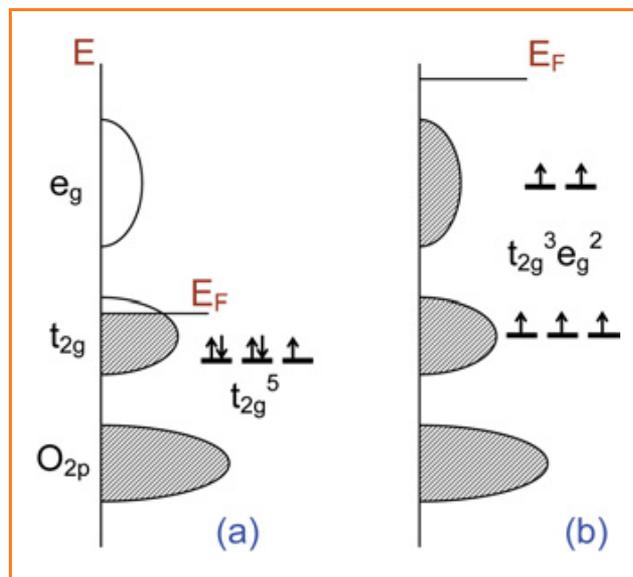


Figure 6 - Schéma de bande simplifié pour la perovskite $LaFeO_3$: (a) sans prise en compte et (b) avec prise en compte des effets de corrélation et d'échange, ce qui stabilise l'état de spin fort de Fe^{3+} ($3d^5$).

la spin-orbitale t_{2g}^β du sixième électron peut facilement être située dans le modèle KB à une énergie $6 J_H$ au-dessus des électrons t_{2g}^α ($U - U' = 2 J_H$ pour la perte d'énergie due à l'orbitale doublement occupée, et $4 J_H$ pour la perte d'échange par rapport à t_{2g}^α de la configuration $t_{2g}^{\alpha(3)} e_g^{\alpha(2)} t_{2g}^{\beta(1)}$). Cette valeur très élevée, de l'ordre de 5 eV, situe la deuxième bande de Hubbard – celle de l'état excité – bien au-delà des effets de champ cristallin ($10 Dq$) et d'élargissement des bandes e_g . Un gap important va donc subsister entre l'état fondamental et l'état excité et le solide doit alors logiquement être isolant.

Cette approche KB, associée à celle de Hubbard, rend ainsi parfaitement compte de la réalité physique d'oxydes de

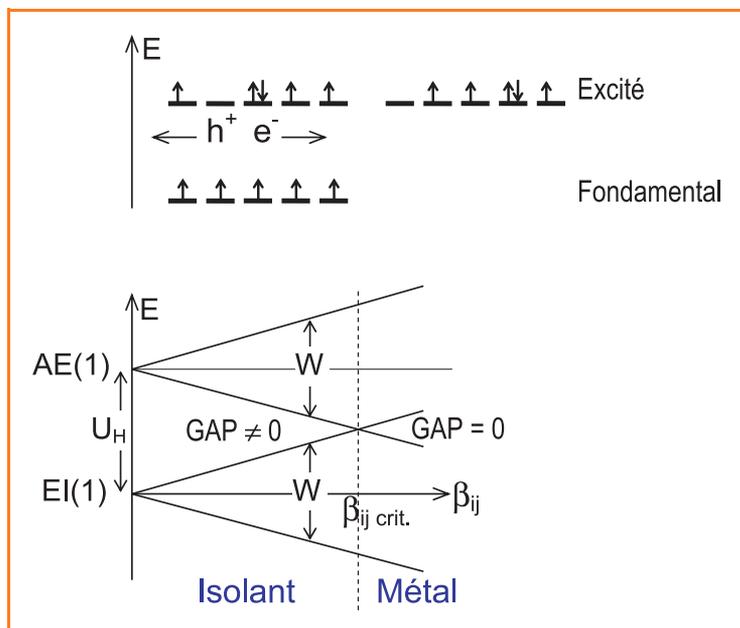


Figure 7 - Modèle simplifié de Hubbard : formation d'un état excité délocalisé sur l'ensemble du réseau (en haut). Passage de l'état isolant ($W < U_H$) à l'état métallique ($W > U_H$) pour $\beta_{ij} > \beta_{ij \text{ crit.}}$ (en bas). La largeur W des bandes de Hubbard est proportionnelle à β_{ij} .

métaux de transition comme LaFeO_3 . Sur cette même base, on peut aussi démontrer pourquoi la perovskite LaNiO_3 contenant du Ni^{3+} ($3d^7$) ($S = 1/2$) est bien un métal.

Conclusions

Les phénomènes de corrélation et d'échange pour les systèmes d'électrons d mettent en jeu des énergies du même ordre de grandeur, voire supérieures à celles du champ cristallin. Si ce dernier est correctement enseigné en chimie inorganique sur la base de notions simples, voire intuitives, il n'en va pas de même pour les répulsions inter-électroniques qui jouent pourtant un rôle essentiel pour

caractériser aussi bien les états fondamentaux que les états atomiques excités induisant la délocalisation électronique.

L'approche de Kanamori-Brandow, si elle ne permet pas de traiter tous les aspects physiques et notamment les propriétés optiques où le couplage spin-orbite peut jouer un rôle notable, représente cependant une voie simple et particulièrement intuitive de description semi-quantitative de ces interactions d'échange et de corrélation.

Références

- [1] Quéré Y., *Physique des matériaux*, Ellipses, 1988, p. 544.
- [2] Pyykkö P., Lohr L.L. Jr, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, p. 1950.
- [3] Kanamori J., *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, 10, p. 87.
- [4] Brandow J., *Adv. Phys.*, 1977, 26, p. 651.
- [5] Pouchard M., Doumerc J.-P., Villesuzanne A., *C.R. Chimie*, 2003, 6, p. 135.
- [6] Pouchard M., Villesuzanne A., Doumerc J.-P., *J. Solid State Chem.*, 2001, 162, p. 282.
- [7] Huheey J.E., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row Publishers, London, 1978, p. 387.
- [8] Hubbard J., *Proc. R. Soc. Lond.*, 1963, A276, p. 238.



M. Pouchard

Michel Pouchard¹ est membre de l'Académie des sciences et professeur émérite à l'ICMCB, Université de Bordeaux I*.

Jean-Pierre Doumerc y est directeur de recherche CNRS et Antoine J.-P. Doumerc Villesuzanne, chargé de recherche CNRS.



A. Villesuzanne

* ICMCB, 87 avenue du Dr Alfred Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

¹ Tél. : 05 40 00 83 74. Fax : 05 40 00 83 73. Courriel : pouchard@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

Du complexe en solution au solide : un thème d'enseignement en chimie inorganique ?

Jean-Pierre Jolivet

Résumé	L'étude des processus de condensation des complexes métalliques en solution permet de comprendre les caractéristiques structurales, morphologiques et dimensionnelles du solide obtenu sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Cette approche permet de présenter une vision claire du phénomène de précipitation.
Mots-clés	Précipitation, condensation, mécanismes chimiques, oxydes.
Abstract	From soluble complexes to solid: a theme of inorganic chemistry teaching? Precipitation of oxides from solution and the structural, morphological and size characteristics of solids can be easily interpreted by the study of condensation of soluble metal complexes.
Keywords	Precipitation, condensation, chemical mechanisms, oxides.

À la question posée lors des 20^e JIREC : « Que doit-on enseigner en chimie inorganique ? », on peut apporter un élément de réponse incontournable : le matériau et son élaboration. En effet, beaucoup d'efforts sont aujourd'hui portés à travers le monde à la conception et à l'élaboration de nouveaux matériaux pour des applications très variées ; le développement fulgurant des « nanomatériaux » en est un exemple typique. Le progrès technologique est aujourd'hui très directement lié au développement de nouveaux matériaux et, par exemple, l'élaboration des systèmes métalliques multicouches d'épaisseur nanométrique a permis à l'équipe d'Albert Fert, Médaille d'or du CNRS 2003, de découvrir la magnétorésistance géante et c'est sur ce principe que sont maintenant fabriquées toutes les têtes de lecture des disques durs d'ordinateurs [1] ! La chimie inorganique tient évidemment une place de choix dans le domaine des matériaux. Elle concerne aussi bien des matériaux de structure (métaux, oxydes, nitrures, carbures...) utilisés en général pour leurs propriétés mécaniques, que des matériaux de fonction parmi lesquels les oxydes métalliques sont largement utilisés pour leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques. Les oxydes métalliques sont aussi très intéressants pour réaliser des architectures poreuses et réactives utilisées en catalyse ou dans divers types de capteurs chimiques.

L'élaboration de solides adaptés à diverses fonctions impose le contrôle et l'ajustement de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier la composition, la structure cristalline, la morphologie, la taille des particules ou des domaines organisés, la texture et la porosité. Ces paramètres confèrent à la substance ses propriétés physiques. Certains gouvernent aussi le rapport surface/volume, c'est-à-dire la surface spécifique qui est de première importance si le solide est utilisé comme support actif et/ou réactif en catalyse par exemple, ou s'il s'agit de nanoparticules dont on veut contrôler la dispersion dans un liquide ou dans un solide pour réaliser un matériau composite.

Il s'avère que les propriétés chimiques et physiques les plus intéressantes sont souvent offertes par des solides métastables et leur élaboration doit par conséquent mettre en jeu des techniques de chimie douce afin de préserver les caractéristiques structurales, texturales, morphologiques ou encore dimensionnelles. Parmi ces techniques, la voie sol-gel est sans doute l'une des plus prometteuses pour l'élaboration de matériaux oxydes car elle met en œuvre des principes simples, peu coûteux et facilement adaptables aux exigences industrielles [2-3]. Cette voie consiste à former des particules, cristallines ou non, à partir de complexes métalliques en solution aqueuse ou non aqueuse. Le problème est d'acquies la maîtrise de l'ensemble des réactions chimiques impliquées dans le processus de synthèse, ainsi que de la dispersion des particules dans le milieu sous forme de sol ou de gel permettant ultérieurement la mise en forme du matériau.

Beaucoup de connaissances sont enseignées dans l'ensemble du cursus universitaire sur la chimie des complexes métalliques en solution (structure électronique, réactivité et mécanismes de substitution de ligands, d'échange d'électrons...), ainsi que sur la chimie du solide (structure, relation structure-propriétés) ; mais en général, peu d'informations sont données sur la formation du solide à partir de complexes en solution et sur le phénomène de précipitation. Pourtant, comprendre la chimie impliquée dans l'ensemble du processus s'avère important, non seulement dans le secteur industriel et technologique des matériaux, en particulier dans l'élaboration de systèmes nanostructurés, mais aussi dans

beaucoup d'autres domaines tels la catalyse, la géochimie, l'environnement ou encore la biologie. Par exemple, les oxydes de fer sont utilisés pour de nombreuses applications technologiques (pigments colorés, matériaux magnétiques, catalyseurs...), mais le fer est aussi un élément important dans l'environnement à cause de son implication dans la chimie des sols et des eaux naturelles sous forme de complexes moléculaires ou de nanoparticules. La dissolution des oxydes ferriques et leur recristallisation dans les conditions naturelles (incluant les phénomènes acide-base et redox, la médiation microbienne et la photochimie) sont d'une importance majeure dans le cycle du fer [4a]. Les oxydes de fer sont aussi présents dans les organismes vivants (plantes, bactéries, mollusques, oiseaux et humains). Les différents processus de biominéralisation impliquent des espèces ferriques et ferreuses pour la régulation de la concentration du fer dans l'organisme (ferritine), ou pour produire différents oxydes tels que la goethite, la lépidocrocite et tout particulièrement la magnétite qui constitue entre autre le système de guidage des bactéries magnétotactiques et des pigeons voyageurs [4b].

Nous voulons montrer dans cet article que l'utilisation de concepts chimiques de base (thermodynamiques, structuraux, cinétiques) permet d'appréhender assez facilement un ensemble de phénomènes complexes intervenant dans la filiation structurale entre les espèces en solution et le solide.

Les complexes métalliques en solution : des acides de Brönsted et des agents nucléophiles

Dans l'eau, les cations métalliques forment de véritables complexes de coordination et, quel que soit le modèle (orbitaire ou électrostatique) utilisé pour décrire l'interaction, il est facile de comprendre que la polarisation des molécules d'eau par le centre métallique affaiblit la liaison OH et par conséquent entraîne sa dissociation. Il en résulte la présence de ligands hydroxo dans la sphère de coordination du cation. Le taux d'hydroxylation h des complexes $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ dépend essentiellement de la charge formelle, z , du cation, de sa taille et de son électronégativité. Puisqu'il s'agit d'un échange de protons, le taux d'hydroxylation est aussi directement lié à l'acidité du milieu. Ces effets sont particulièrement bien mis en évidence sur les diagrammes de spéciation des cations métalliques en solution (*figure 1*). Avec des éléments de charge formelle très élevée ($z > 4$), le pouvoir polarisant du cation est tel que la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination est impossible et ces éléments forment des complexes anioniques oxohydroxo.

La déprotonation du complexe métallique a deux conséquences. D'une part, sa charge globale est abaissée ; d'autre part, les ligands hydroxo, bases de Lewis et nucléophiles peuvent augmenter leur coordinence en se liant à un autre cation métallique après substitution à une molécule d'eau, selon un mécanisme dissociatif en raison de la labilité des molécules d'eau de coordination. La formation de tels ponts oxygénés (olation) entraîne la condensation des complexes métalliques en solution. Dans le cas de complexes aquohydroxo, le ligand OH entrant ne subit pas d'autre modification qu'un changement de coordinence car le groupe partant (la molécule d'eau) existe en tant que tel (voir *schéma 1*).

La réaction est d'autant plus favorisée que la charge globale des complexes ($z-h$) est faible et que leur fonctionnalité (nombre de ligands OH) est plus élevée. Toutefois, cette réaction entre des complexes chargés aboutit à la formation

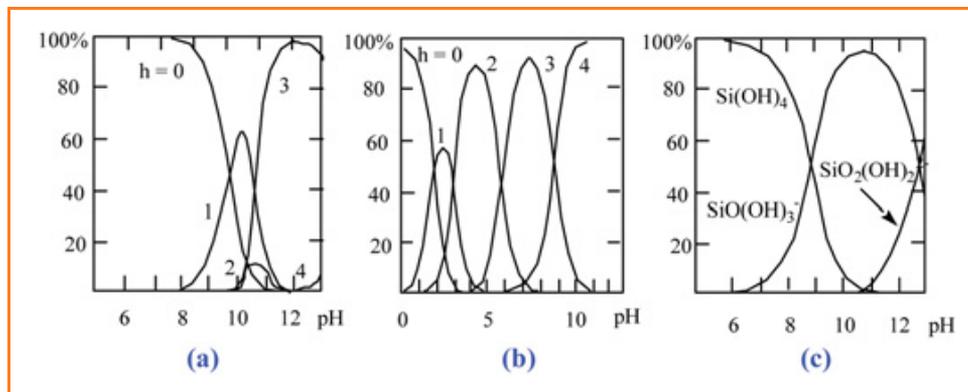


Figure 1 - Diagramme de spéciation des ions Fe²⁺ (a), Fe³⁺ (b) et Si⁴⁺ (c) (d'après [9]).

Avec des complexes oxohydroxo, il n'existe pas de groupe partant. Celui-ci doit être généré au cours d'un mécanisme associatif plus complexe que celui de l'olation menant à la formation de ponts oxo. Un mécanisme possible d'oxolation est donné dans le schéma 2. On obtient dans ce cas des polyanions dont la condensation est elle aussi limitée mais ici, c'est le pouvoir électrophile du cation qui s'abaisse avec l'augmentation de la charge négative du polyanion, ce qui rend l'attaque nucléophile des complexes hydroxylés inefficace.

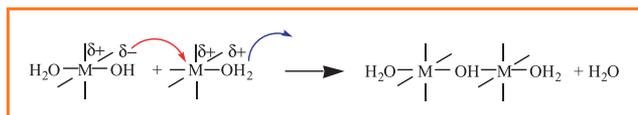


Schéma 1 - Mécanisme de déprotonation d'un complexe métallique aquohydroxo.

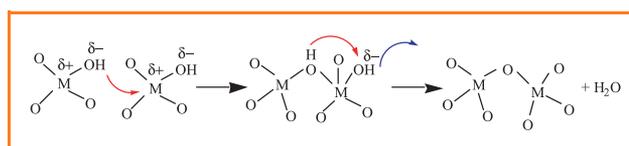


Schéma 2 - Un mécanisme d'oxolation possible.

d'entités polynucléaires qui sont toujours de taille moléculaire, c'est-à-dire que le nombre de centres métalliques (degré de condensation) ne dépasse pas, au mieux, la vingtaine. L'arrêt de la condensation à un stade plus ou moins avancé intervient parce que la densité de charge sur l'objet en croissance ne peut pas augmenter indéfiniment et parce que les ligands hydroxo perdent leur activité nucléophile au cours de l'augmentation de la charge globale de l'unité en croissance. On constate d'ailleurs que le degré de condensation est corrélé au taux d'hydroxylation du cation (figure 2). Le développement des techniques RMN et d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES) a permis beaucoup d'études structurales et la littérature est aujourd'hui assez bien documentée sur le sujet.

On peut donc conclure que seuls les complexes de charge nulle ($h = z$) sont capables de se condenser de manière non limitée pour aboutir au solide. Les complexes métalliques purement aquo ou purement oxo restent monomères en solution, du fait de l'absence de groupe entrant ou de groupe partant respectivement, dans un mécanisme de substitution. L'initiation du processus de condensation est donc l'étape d'hydroxylation. La propagation du phénomène est assurée par une réaction de substitution nucléophile (olation, oxolation) et la terminaison du processus intervient si les complexes impliqués sont chargés. Avec des complexes non chargés, la réaction de condensation ne provoque pas d'accumulation de charge et elle mène au solide. Il faut remarquer que les polycations et les polyanions sont en général des entités réactives dont la structure est très sensible au changement d'acidité, c'est-à-dire au changement du taux d'hydroxylation du cation. On observe aussi que les caractéristiques structurales et morphologiques sont en général très dépendantes du chemin réactionnel suivi dans la précipitation [3].

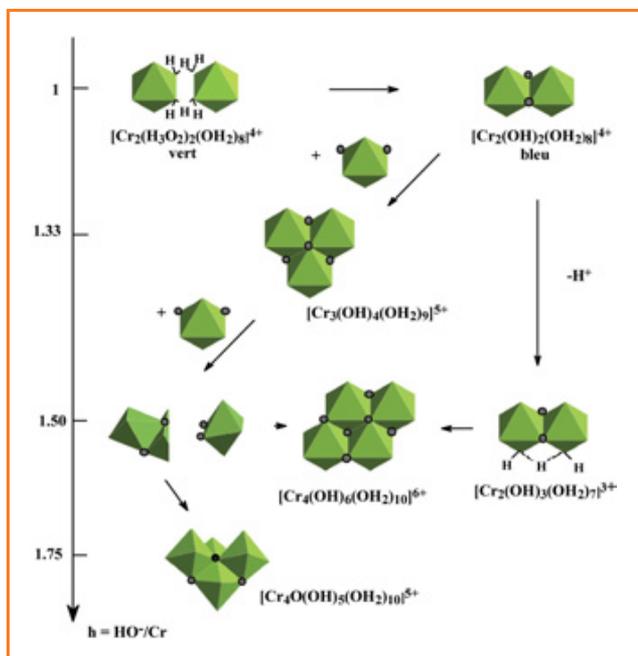


Figure 2 - Polycations du Cr(III).

La formation du solide. Quelques aspects structuraux

La fonctionnalité du complexe précurseur permet souvent de justifier simplement le type structural du solide formé par précipitation. Ainsi, beaucoup de cations divalents (Mg, Fe, Co, Ni...) forment des hydroxydes stables M(OH)₂ dont la structure est du type brucite (Mg(OH)₂). Le premier stade de condensation des précurseurs de charge nulle [M(OH)₂(OH₂)₄]⁰ est la formation d'un dimère (figure 3) dans lesquels les ligands hydroxo pontants faiblement polarisés peuvent augmenter facilement leur coordinence en formant des tétramères plans. L'élimination des molécules d'eau et la formation de ponts μ₃-OH sont alors effectuées par l'association de tels tétramères au sein d'une structure plane formant le feuillet brucitique neutre. L'empilement de ces feuillets assure leur rigidité et la stabilité du solide.

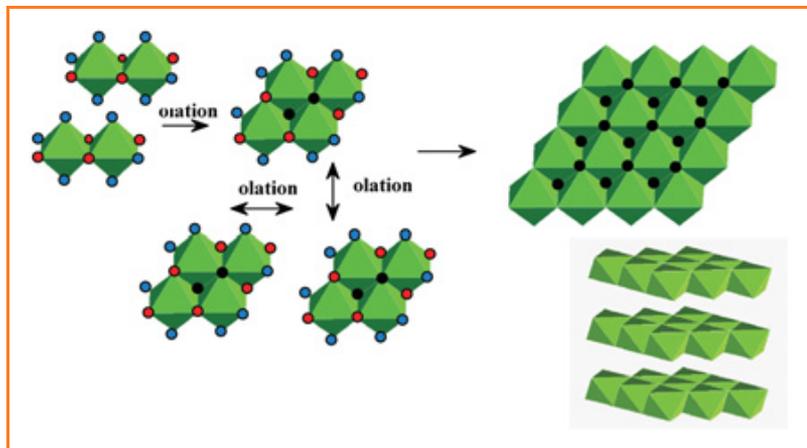


Figure 3 - Mécanisme possible de la condensation de complexes $[M(OH)_2(OH_2)_4]^0$ formant les plans $M(OH)_2$ caractéristiques de la structure brucite ; empilement des plans dans la brucite.

Avec le cuivre (II), l'effet Jahn-Teller entraîne la déformation des complexes $[Cu(OH)_2(OH_2)_4]^0$, ce qui ne permet plus l'édification du feuillet brucitique car la formation des tétramères plans doit être contrariée par l'élongation de l'octaèdre. La réaction d'olation doit donc former des chaînes par partage d'arêtes dans le plan équatorial des complexes et l'élimination des molécules d'eau les plus éloignées des ions cuivre peut s'effectuer par interaction entre les chaînons décalés pour former l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ bleu de structure boehmite (figure 4). Celui-ci, instable à cause de la présence de ponts μ_4-OH (coordinaence 5 de l'oxygène), se transforme spontanément en oxyde CuO , la ténorite, dans lequel le cuivre adopte une coordinaence 6 très déformée (4+2). Il est intéressant d'observer que ce type structural est très voisin de celui adopté par les oxydes PdO et PtO , formés à partir des complexes $[M(OH)_2(OH_2)_2]^0$ plan-carré, caractéristiques de cations de configuration électronique d^8 dans un champ cristallin fort (éléments 4 et 5d).

L'aluminium forme des hydroxydes stables $Al(OH)_3$ dont la structure est aussi constituée de feuillets plans. La formation de feuillets peut être comprise en considérant les premiers stades de condensation par olation des complexes neutres trifonctionnels $[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0$. En effet, la formation de ponts μ_2-OH dans des dimères et l'association, toujours par olation de ces dimères, mène directement aux plans d'octaèdres associés en hexagones caractéristiques des hydroxydes $Al(OH)_3$, bayerite et gibbsite, formés dans différentes conditions d'acidité (figure 5). En revanche, dans des conditions

d'acidité semblables, les ions ferriques ne forment pas un hydroxyde. $Fe(OH)_3$ n'existe pas et c'est la goethite, l'oxyhydroxyde $\alpha-FeOOH$, qui est obtenu.

La formation du solide. Quelques aspects cinétiques

La structure de la goethite $\alpha-FeOOH$ est formée de doubles chaînes d'octaèdres associés par des arêtes, les chaînes étant réunies par partage de sommets formant des ponts oxo (figure 6).

Les premiers stades de condensation des complexes de charge nulle $[Fe(OH)_3(OH_2)_3]^0$ passent évidemment par la formation des dimères analogues à ceux évoqués dans le cas de l'aluminium, mais la condensation des dimères doit probablement former des entités plus compactes et conduire au tétramère plan $[Fe_4(OH)_{12}(OH_2)_4]^0$ dont la condensation ultérieure met en jeu un mécanisme d'olation ou d'oxolation (figure 6). Puisque la réaction d'olation est cinétiquement favorisée, on comprend que la croissance de chaînons soit favorisée et que la condensation ultérieure par oxolation entraîne la connexion des chaînons par partage de sommets. Il existe donc une direction de croissance privilégiée qui conduit à la formation de particules aciculaires.

Le chrome (III) forme par thermolyse prolongée de solutions de nitrate ou de chlorure un oxyhydroxyde $CrOOH$ dont la structure en couches est du type $CdCl_2$ (empilement des anions de type cubique à faces centrées) (figure 6) [3]. On peut aisément admettre que les premiers stades de condensation des complexes du fer (III) et du chrome (III) sont identiques, mais l'inertie chimique très marquée du chrome vis-à-vis des réactions de substitution due à la forte stabilisation de la configuration électronique d^3 en symétrie octaédrique, rend

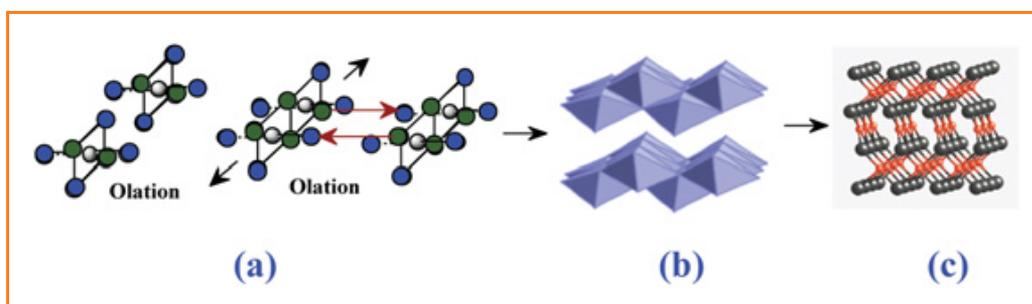


Figure 4 - Mécanisme possible de formation de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ à partir des complexes $[Cu(OH)_2(OH_2)_4]^0$ (a). Structure de type boehmite (b) et de la ténorite CuO (c).

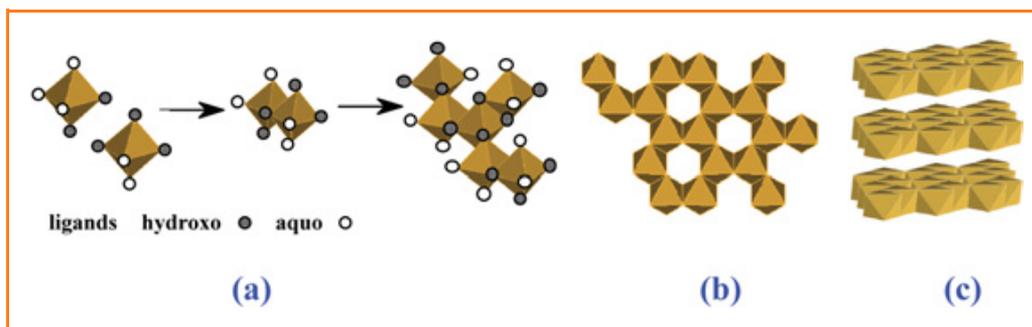


Figure 5 - Mécanisme possible de formation de l'hydroxyde $Al(OH)_3$ à partir des complexes $[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0$ (a). Structure des plans $Al(OH)_3$ (b) et de la bayerite (c).

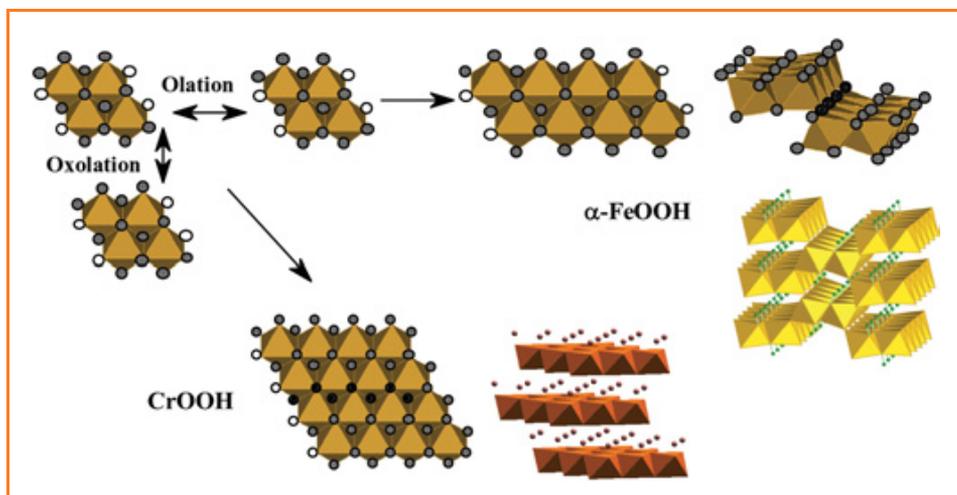


Figure 6 - Chemin réactionnel possible pour la formation de la goéthite $\alpha\text{-FeOOH}$ et de l'oxyhydroxyde de chrome CrOOH à partir du tétramère $[\text{M}_4(\text{OH})_{12}(\text{OH}_2)_4]^0$ ($\text{M} = \text{Fe}$ ou Cr).

cinétiquement compétitives les réactions d'olation et d'oxolation. La condensation d'entités tétramères peut alors s'effectuer selon les deux directions et former les plans caractéristiques de l'empilement CdCl_2 . Il est à noter qu'il existe une variété ferrique très semblable, la feroxyhyte $\delta\text{-FeOOH}$, où l'empilement des anions est du type CdI_2 (empilement de type hexagonal compact), mais cette phase n'est jamais formée par condensation d'ions ferriques [4a]. Elle résulte de l'oxydation très rapide de l'hydroxyde ferreux par H_2O_2 vers pH 7-8. L'oxydation doit se produire *in situ* et cette phase semble être ainsi la mémoire de l'hydroxyde ferreux quand la réaction est effectuée très rapidement, même si elle présente de nombreux défauts (désordre d'empilement des anions, cations en sites tétraédriques...). L'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, plus lente à l'air, conduit à la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ qui renferme des plans ondulés de type boehmite (figure 4). Dans ces conditions, la transformation est moins brutale et les feuillets de la structure initiale ont la possibilité de se réorganiser et de se fragmenter en lamelles.

La précipitation du titane (IV) sous forme TiO_2 permet de montrer facilement que lorsqu'un solide présente différentes variétés allotropiques, c'est toujours la phase la moins stable thermodynamiquement qui se forme en premier lieu. On peut montrer cela au moyen d'un argument statistique. Le premier stade de condensation par ololation du précurseur de charge nulle $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$ est la formation du dimère $[\text{Ti}_2(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_2]^0$ dans lequel les deux octaèdres partagent une arête (double pont hydroxo). La croissance de cet embryon par ololation avec des monomères peut conduire à des germes de géométries distinctes qui pourront être des chaînons rectilignes ou coudés (figure 7).

La croissance ultérieure de ces embryons par oxolation est alors susceptible d'amorcer la cristallisation du rutile ou de l'anatase respectivement. Compte tenu des positions relatives possibles des deux molécules d'eau dans le dimère, la probabilité pour que la croissance de l'embryon s'effectue selon le partage d'arêtes dans un même plan pour former des chaînons rectilignes (deux possibilités) est très inférieure à celle d'un partage d'arêtes non coplanaires conduisant à des chaînons coudés (douze possibilités). On observe en effet que l'alcalinisation d'une solution de TiCl_4 entraîne la cristallisation de l'anatase. Toutefois, le vieillissement de la suspension entraîne la formation du rutile qui est la phase

thermodynamiquement stable. La transformation, favorisée en milieu acide et à température élevée, s'effectue selon un mécanisme de dissolution-cristallisation (mûrissement d'Ostwald) favorisé en milieu acide et à température élevée. L'argument statistique est probant ici parce que les différences structurales sont faciles à discerner. Cela n'est pas un cas général, et le véritable argument est que l'énergie d'activation de nucléation du solide dépend de la tension interfaciale oxyde-solution, ce terme étant d'autant plus faible que la phase est moins stable thermodynamiquement [3].

Quelques aspects du contrôle structural et morphologique du solide

Des anions peuvent être utilisés pour ajuster certaines caractéristiques du solide. Par exemple, la thermolyse de solutions de TiCl_4 en milieu acide chlorhydrique très concentré permet de favoriser la cristallisation du rutile ou de la brookite, un polymorphe de l'oxyde de titane moins connu que le rutile ou l'anatase et obtenu pour la première fois à notre connaissance sous forme de nanoparticules d'environ 15 nm car cette phase était jusqu'ici formée dans les conditions hydrothermales (figure 8) [5].

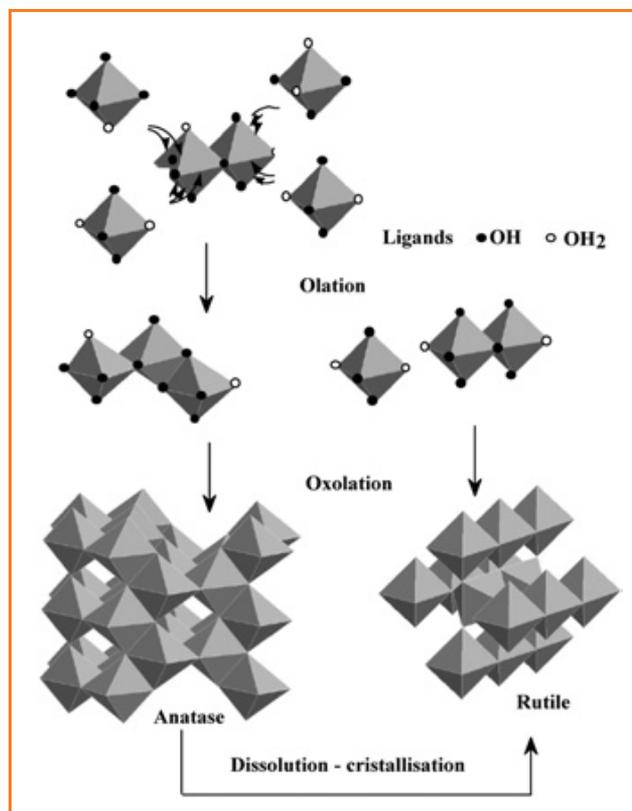


Figure 7 - Schéma de la formation de l'anatase et du rutile à partir des complexes $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$.

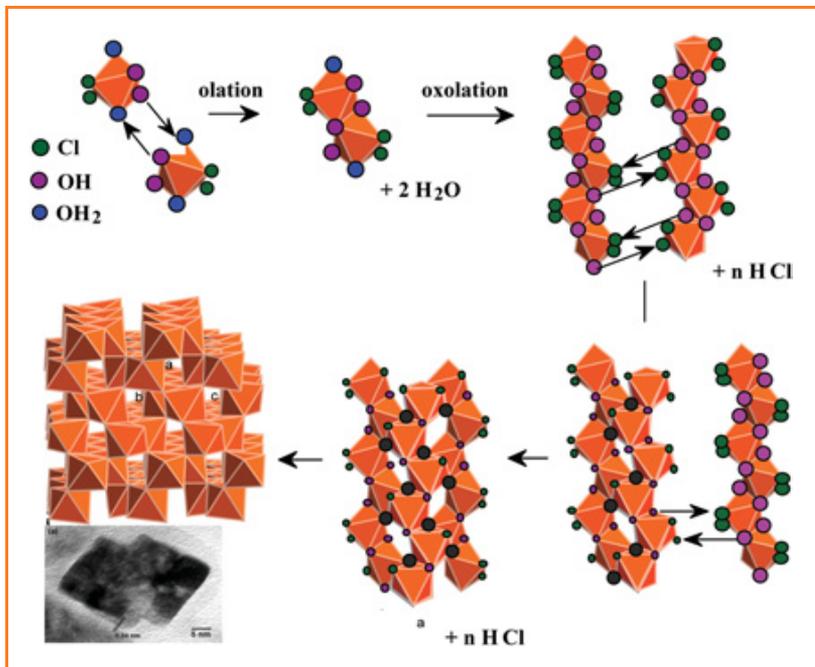


Figure 8 - Chemin réactionnel possible de formation de la brookite à partir des complexes $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$ et image en microscopie électronique en transmission des plaquettes de brookite (d'après [5]).

Le rôle spécifique des anions se manifeste dans des complexes à sphère interne qui orientent les processus de condensation. Ainsi, le complexe $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$, dont le domaine de formation (rapport Cl/Ti dans le milieu) coïncide avec la zone de prédominance de la brookite, semble bien en être le précurseur. On peut en effet considérer un mécanisme dans lequel les ions chlorure orientent les étapes initiales de condensation et sont éliminés à un stade plus avancé pour aboutir à la variété brookite de TiO_2 (figure 8). En dehors du domaine de prédominance de ce complexe chlorohydroxoquo, on obtient le rutile qui est la phase thermodynamiquement stable. On remarque que les particules de brookite sont indéfiniment stables en suspension en présence des ions chlorure. En revanche, en l'absence d'ions chlorure dans la suspension, les particules de brookite se transforment en rutile par un mécanisme de dissolution-re cristallisation, ce qui met en avant d'une autre manière le rôle des ions chlorure.

Un cas intéressant et spectaculaire est celui de la formation d'hydroxydes doubles lamellaires. Il s'agit de composés de formule générale $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2\text{X}_{x/m}, n\text{H}_2\text{O}$ (m est la charge de l'anion X), dont la structure de type hydroxycalcite est dérivée de celle de la brucite en renfermant des cations divalents et trivalents (figure 9a) [6]. Les feuillet hydroxylés possèdent donc une charge positive qui se trouve compensée par

celle des anions répartis dans l'espace interfoliaire. La synthèse du solide est aisément réalisée par coprécipitation des cations et elle peut être suivie par la courbe de titrage protométrique (figure 9b). Avec la plupart des cations trivalents (Fe, Al...), la courbe de titrage montre que la précipitation de l'élément trivalent, sous forme d'un solide amorphe, est suivie par celle de l'élément divalent [7]. C'est pendant cette deuxième période que la structuration du solide a lieu selon un mécanisme reconstructif permettant d'associer les deux types de cations dans les plans de type brucite. En effet, dans ces conditions, les ions divalents sont hydroxylés à un pH nettement inférieur à celui où ils précipitent lorsqu'ils sont seuls, signe qu'un phénomène d'adsorption spécifique intervient. Il est vraisemblable que le phénomène d'adsorption permet l'extraction des ions trivalents (fer ou aluminium) du solide initial non structuré et réactif pour former, avec les ions divalents, la structure de type hydroxycalcite qui est celle des hydroxydes doubles lamellaires. Avec des ions ferriques et ferreux ($\text{Fe}^{\text{II}}/(\text{Fe}^{\text{II}}+\text{Fe}^{\text{III}}) = 2$), on obtient une structure analogue qui est celle des « rouilles vertes ».

Avec le mélange Cr(III)-Zn(II), la courbe de titrage est totalement différente. Elle ne présente qu'un seul point équivalent, comme si la précipitation des cations Cr(III) et Zn(II) était simultanée (figure 9a) [7-8]. En fait, il n'en est rien et c'est l'inertie chimique du chrome (III) vis-à-vis des réactions de substitution qui permet d'expliquer un tel comportement. Les ions Cr(III), facilement hydroxylables, forment des complexes fortement nucléophiles mais qui, au lieu de s'autocondenser, vont plus facilement se lier aux complexes du zinc très labiles et, de fait, provoquer leur hydroxylation au même pH que celui du chrome. Tout se passe donc comme si l'acidité du zinc était exaltée par la condensation avec le chrome qui s'entoure préférentiellement de cations zinc (figure 9c). Il n'y a donc pas de différenciation dans l'hydroxylation des deux types de cations, et l'on peut en outre attendre une répartition très homogène des deux éléments dans les feuillet cationiques comme le montre la spectroscopie d'absorption des rayons X.

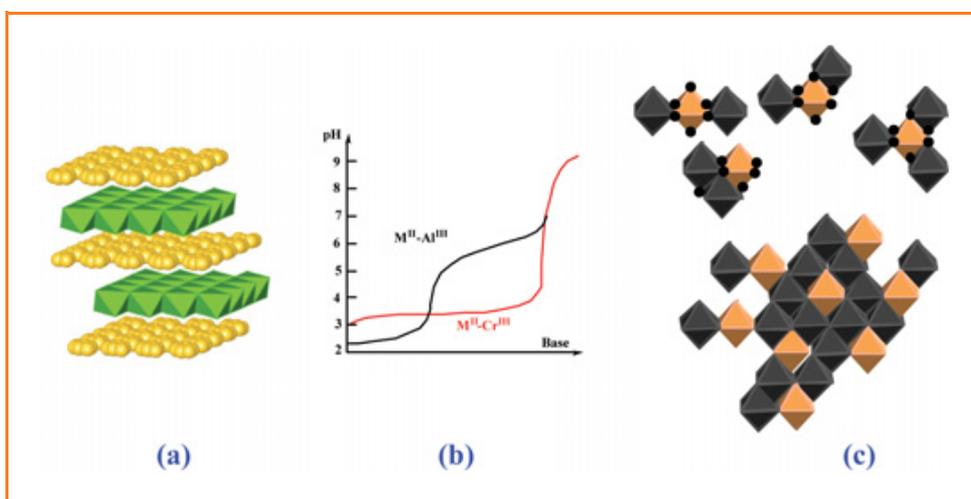


Figure 9 - (a) Structure des hydroxydes doubles lamellaires $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2\text{X}_{x/m}, n\text{H}_2\text{O}$ de type hydroxycalcite. (b) Courbes de titrage de mélanges $2\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}}$ avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Al}$ et Cr. (c) Complexes mixtes du type $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_7]^{3+}$ et $[\text{Zn}_3\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{12}]^{3+}$ et leur assemblage formant un plan de l'hydroxyde double $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}$ (d'après [9]).

Conclusion

Les exemples présentés dans cet article montrent que l'on peut interpréter sur des bases logiques et simples des phénomènes qui semblent parfois obscurs ou mystérieux, et dans la plupart des cas, des arguments structuraux, thermodynamiques et cinétiques « de base » pour un étudiant de second cycle suffisent. Cette démarche est un moyen de présenter aux étudiants un aspect de la construction du solide, et elle amène des éléments de réflexion pour imaginer des stratégies permettant de modifier la synthèse d'un matériau afin de l'adapter à tel ou tel type de fonction. D'autres aspects qui n'ont pas été évoqués ici concernent en particulier la chimie de surface des matériaux oxydes et la chimie en présence d'agents tensioactifs, qui peuvent être mises à profit pour le contrôle morphologique de nanoparticules par exemple. Nous espérons que cette démarche participe à l'effort commun qui montre la nécessité pour l'étudiant de savoir manipuler simultanément les différents aspects structuraux, thermodynamiques et cinétiques gouvernant la réactivité chimique.

Remerciements

L'auteur remercie chaleureusement tous ceux qui ont contribué à l'élaboration des résultats présentés dans cet article, et en particulier Sophie Cassaignon, Corinne Chanéac, Marc Henry, Jacques Livage, Agnès Pottier et Élisabeth Tronc.

Références

- [1] <http://www2.cnrs.fr/presse/communiquel/270.htm>
- [2] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [3] Jolivet J.-P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences/CNRS Éditions, collection Savoirs Actuels, Paris, 1994.
- [4] a) Cornell R.M., Schwertmann U., *The iron oxides, structure, properties, occurrence and uses*, Wiley VCH, Weinheim, 1996; b) Mann S., Webb J., Williams R.J.P., *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives*, Wiley VCH, Weinheim, 1989.
- [5] Pottier A., Chanéac C., Tronc E., Mazerolles L., Jolivet J.-P., Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous medium, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, p. 1116.
- [6] de Roy A., Forano C., El Malki K., Besse J.-P., *Synthesis of Microporous Materials*, M.L. Occelli, H.E. Robson (eds), VanNorstrand Reinhold, New York, 1992, vol. 2.
- [7] Boclair J.W., Braterman P.S., One-step formation and characterization of Zn(II)-Cr(III) layered double hydroxides, Zn₂Cr(OH)₆X (X = Cl, 1/2 SO₄), *Chem. Mater.*, 1998, 10, p. 2050.
- [8] Roussel H., Briois V., Elkaim E., de Roy A., Besse J.-P., Jolivet J.-P., Study of the formation of the layered double hydroxide [Zn-Cr-Cl], *Chem. Mater.*, 2001, 13, p. 329.
- [9] Baes C.F., Mesmer R.E., *The hydrolysis of cations*, J. Wiley and Sons, New York, 1976.



Jean-Pierre Jolivet

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de chimie de la matière condensée, UMR 7574, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 84 13. Fax : 01 44 27 47 69.
Courriel : jean-pierre.jolivet@upmc.fr

Lyreco

TOUTES VOS FOURNITURES DE BUREAU LIVRÉES EN 24 H*

Un contact commercial privilégié.

Une livraison en 24 heures...

... dans votre bureau.

► N° Indigo 0 825 09 08 07 **
► N° Indigo FAX 0 825 31 21 11

www.lyreco.com/OLO Pour nous, Le N° 1 c'est vous !

* dans plus de 95 % des cas. ** Numéro Indigo : 0,15 euro TTC la minute.

Message de Jean Pelin, directeur général de l'UIC

Alors que les débats sur les effets de la mondialisation et les délocalisations stigmatisent les clivages idéologiques, le concept de politique industrielle revient largement en force tant au niveau français qu'au niveau européen. En effet, les dirigeants semblent désormais redécouvrir l'importance de l'industrie et la nécessité d'agir efficacement et promptement pour éviter que la tertiarisation inévitable des économies développées ne soit synonyme de recul... durable.

Les principaux axes d'une politique industrielle moderne sont bien connus :

- définir des priorités sectorielles et horizontales,
- intégrer des politiques de recherche et d'innovation en amont et des politiques commerciales en aval,
- prendre en compte les dimensions régionales,
- maîtriser les centres de décisions économiques et technologiques,
- constituer des pôles d'excellence technologique et industrielle au niveau mondial.

Gageons que c'est dans cette optique que s'inscriront les pôles de compétitivité (dont huit sont de près ou de loin associés à l'industrie chimique) et les travaux du groupe de réflexion stratégique mis en place par Patrick Devedjian, ministre délégué à l'Industrie pour définir les conditions d'une chimie durable en France à l'horizon 2015. Les conclusions et les recommandations formulées par les participants du groupe de travail ont été présentées le 23 mai 2005 lors d'un colloque à Bercy, présidé par Daniel Garrigue, député-maire de Bergerac.

L'Union des Industries Chimiques ne

peut que se féliciter de cette prise de conscience et s'assurer évidemment que les propositions qui ont été faites seront mises en place par toutes celles et ceux qui en auront la responsabilité (industriels, organisations syndicales, pouvoirs publics, représentants du monde scientifique et du système éducatif...).

Un retour à la croissance tiré par les exportations pour l'industrie chimique

Alain Devic, président de l'UIC, a présenté le 17 mars devant la presse, le bilan 2004 de l'activité de l'industrie chimique en France et les perspectives 2005.

Après trois années de reculs successifs, l'industrie chimique française (hors pharmacie) a connu **un léger rebond en 2004** : la progression en volume est de + 0,6 % par rapport à 2003. Le redressement a été surtout marqué dans le secteur de la parachimie (ou chimie de spécialités) : + 4,5 %.

Les exportations ont connu une belle dynamique de reprise (+ 5,4 % en valeur) en profitant de la forte croissance des marchés asiatique et américain. L'augmentation moindre des importations a permis de dégager un solde record des échanges à 10,9 milliards d'euros. Ces résultats confortent l'industrie chimique dans son rang de premier secteur exportateur de l'industrie manufacturière, apportant ainsi une contribution majeure à la balance commerciale française. « Certains secteurs à haute valeur ajoutée sont notre fer de lance à l'exportation. Pour pérenniser l'industrie chimique en France, il est impératif de

préserver et consolider cette performance » a expliqué Alain Devic.

Confrontés à une reprise plus tardive que prévu, **les chefs d'entreprise ont, à nouveau, décalé leurs investissements**, qui ont baissé pour la quatrième année consécutive. Cette baisse s'accompagne par ailleurs d'une nouvelle dégradation de l'effort d'investissement mesuré par le ratio dépenses sur chiffre d'affaires. Ce dernier atteint 3,5 % en 2004 contre 3,8 % en 2003. Cette tendance est préoccupante et hypothèque l'avenir. L'UIC insiste sur l'urgence de trouver des solutions pour attirer les investissements dans l'industrie chimique et remédier aux handicaps de la France par rapport aux autres pays européens, en particulier en ce qui concerne la taxe professionnelle et l'existence d'une réglementation française très contraignante.

De même, l'industrie chimique est en train de perdre son avantage concurrentiel dans le domaine de l'électricité. Afin de préserver la compétitivité de l'industrie chimique en France, l'UIC a fait des propositions concrètes et espère qu'elles seront reprises dans les travaux du groupe de travail sur les prix de l'électricité pour les électro-intensifs mis en place le 14 mars dernier par Thierry Breton, ministre de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, et Patrick Devedjian, ministre délégué à l'Industrie.

Selon les prévisions établies par les principales entreprises et secteurs de l'industrie chimique en France, **l'année 2005 devrait confirmer un vrai mouvement de reprise avec une croissance globale de l'industrie chimique hors pharmacie de 3,2 %.**

Perspectives sectorielles de l'industrie chimique française (Source : UIC).

Évolution en volume en % par an	Réel 2003	Réel 2004	Prévisions 2005
Chimie minérale	- 4,9	- 1,4	2,4
Chimie organique	- 1,8	1,1	3,6
Parachimie	- 2,7	4,5	2,-
Savons, parfums, produits d'entretien	3,5	- 2,6	4,-
Chimie hors pharmacie	- 1,1	0,6	3,2

Recherche et développement

IMPULSE : un projet européen au service de la chimie durable

La Commission européenne a accordé fin février dernier au CNRS la coordination du projet IMPULSE (« Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements ») qui promet d'inventer l'usine chimique de demain grâce aux microtechnologies. Réunissant vingt partenaires universitaires et industriels de sept pays, il constitue l'un des projets phares du secteur chimie du 6^e Programme cadre de recherche et développement technologique (PCRDT) de l'Union européenne. Son objectif : produire des produits chimiques de pureté contrôlée, à un coût juste, en tenant compte des contraintes de sécurité et d'environnement.

• <http://www2.cnrs.fr/presse/communique/626.htm>

Prix Ilya Prigogine de thermodynamique

Doté d'un montant de 2 000 euros, le prix Ilya Prigogine 2005 concerne des thèses soutenues entre avril 2003 et juillet 2005, ou des travaux équivalents publiés dans la même période, et rédigés en anglais ou en français. Tous les aspects de la thermodynamique sont pris en compte, depuis la thermodynamique expérimentale jusqu'aux aspects les plus théoriques.

Date limite d'envoi du dossier : 1^{er} septembre 2005.

• <http://recherche.insset.u-picardie.fr/ceret/>

Industrie

Le site GSK fait peau neuve

Le laboratoire GlaxoSmithKline vient de lancer la nouvelle version de son site Internet, présentant une nouvelle charte graphique, avec de nouvelles rubriques et une ergonomie clarifiée et facile d'utilisation. Parmi les nouveautés, signalons la rubrique R & D qui décrit les grandes phases amenant à la mise à disposition d'un médicament à partir de la découverte d'une molécule. Elle permet également d'en savoir plus sur la structure R & D de GSK Monde et France.

La rubrique Emplois & Carrières reste présente. Elle vous permet d'envoyer vos candidatures spontanées et de répondre aux offres proposées par le groupe.

Signalons que la branche Santé Grand Public de GSK célèbre cette année les 100 ans de la marque mythique Valda® et les 80 ans de Synthol®.

• <http://www.gsk.fr>

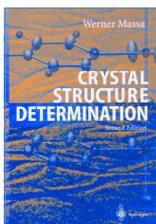
La chimie au quotidien

15^e Rencontres CNRS Jeunes « Sciences & citoyens »

500 jeunes européens de 18 à 25 ans, étudiants ou engagés dans la vie active, et une centaine de chercheurs de toutes disciplines se réuniront au Palais des Congrès du Futuroscope de Poitiers du **21 au 23 octobre** prochain. Les jeunes et les chercheurs engageront des débats autour de dix thèmes touchant aux grands problèmes de notre temps.

• Inscriptions en ligne : <http://www2.cnrs.fr/jeunes>

Livres



Crystal structure determination
(2nd ed)
W. Massa
210 p., 44,95 €
Springer, 2004

Alors que la première édition en allemand de cet ouvrage date de 1994, cette deuxième édition en anglais est largement inspirée de la troisième parue en allemand en 2002. Les chapitres sur les méthodes expérimentales ainsi que sur les affinements de Rietveld, la cristallographie des macromolécules et les bases de données cristallographiques ont été mis à jour et la description des nouvelles méthodes d'enregistrement des données est largement développée. Cet ouvrage contient 14 chapitres. Les six premiers traitent des réseaux cristallins, de la géométrie de la diffraction par les rayons X, du réseau réciproque, du facteur de structure et de la symétrie cristalline. Ces notions, traitées dans des ouvrages plus classiques de cristallographie, sont ici abordées rapidement. En particulier, aucune démonstration n'est donnée pour l'expression des distances inter-réticulaires dans les différents systèmes ainsi que pour les conditions d'extinctions dues aux modes de réseau ou aux éléments de symétrie avec translation. L'ordre de présentation est parfois déconcertant. Par exemple, la liste des 32 groupes ponctuels n'est donnée qu'à la fin du chapitre 6 dans un paragraphe consacré à la symétrie des figures de diffraction.

Le grand intérêt de ce livre réside dans les huit chapitres suivants où sont décrits les méthodes expérimentales, la résolution, les affinements et les pièges et dangers de la résolution de structures ainsi que les bases de données cristallographiques. Des termes souvent obscurs pour le commun des chimistes sont ici expliqués avec clarté, comme la diffusion anormale, les freins (« damping ») utilisés pour les affinements, l'extinction, les désordres statistiques versus les désordres de position ou les macles. Le chapitre sur les erreurs classiques est également très instructif. A la fin de l'ouvrage est donnée une liste des programmes les plus courants, dont

l'utilisation est évoquée dans les différents chapitres sur la résolution des structures, avec les adresses mail ou Internet où l'on peut se les procurer. La lecture de cet ouvrage de qualité est à recommander à tous les étudiants et chercheurs qui souhaitent approfondir leurs connaissances sur la détermination de structures cristallines et savoir ce qui se cache derrière les « boîtes noires » que représentent souvent les programmes de résolution.

Anne Dolbecq



Chimie inorganique expérimentale
Quarante manipulations
V. Artero et O. Bouvry
239 p., 30 €
Herrmann, 2004

Il existe trop peu d'ouvrages concis décrivant clairement, succinctement et de façon pratique les manipulations de chimie inorganique pour les premiers cycles universitaires, le CAPES et l'agrégation. Le petit recueil de Vincent Artero et Olivier Bouvry, tous deux agrégés de chimie, remplit bien cette mission dans le domaine de la chimie inorganique et est donc bienvenu. Les 40 manipulations décrites couvrent assez bien l'ensemble de la chimie inorganique moléculaire et chaque manipulation est rédigée de façon concise et agréable. Elles sont regroupées sous quatre rubriques : structure, réactivité, organométallique (seulement cinq manipulations, références quelque peu obsolètes) et bio-inorganique (y compris la synthèse de macrocycles et leur métallation). Les critères qui ont guidé le choix des auteurs sont la faisabilité en moins de 4 heures dans la plupart des laboratoires d'enseignement et le souci de couvrir à peu près l'ensemble du domaine. Le plan se veut progressif et pédagogique, partant, après la synthèse de l'urée, de l'aspect thermodynamique et structural des composés de coordination pour aller vers la caractérisation spectroscopique (stœchiométrie, stabilité, structure électronique, stéréochimie et isométrie), la réactivité (substitution, réactions des ligands coordonnés, oxydoréduction) et les domaines spécialisés (organométallique, bio-inorganique

et supramoléculaire). Pour chaque manipulation, les auteurs ont introduit les paragraphes suivants : écriture de la réaction, produits nécessaires, intérêt, protocole expérimental, caractérisation, discussion et bibliographie (généralement réduite à 2 ou 3 références, voire occasionnellement 5 ou 6). Il convient de noter que l'excellent travail de préparation des auteurs a été réalisé au Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires de l'Université Pierre et Marie Curie, réputé pour sa qualité et dirigé par le professeur Pierre Gouzerh qui a bien catalysé l'exercice ainsi que sa jeune collègue le professeur Anna Proust. Il s'agit bien sûr de chimie inorganique moléculaire et non de chimie inorganique (minérale) du solide étendu. L'accent a donc été porté sur le domaine de prédilection des auteurs. De même, la chimie inorganique aurait pu intégrer la chimie organométallique, parent pauvre ici avec une faible proportion de manipulations. On se prend à rêver d'ouvrages de même type consacrés entièrement, l'un à la chimie inorganique expérimentale de l'état solide, l'autre à la chimie organométallique expérimentale. Il n'empêche que le présent fascicule constitue une réussite dans son domaine. Son acquisition est à conseiller car l'ouvrage devrait être utile à tout enseignant de la spécialité, aux étudiants et même aux chimistes non spécialistes. La préparation et la rédaction sont de qualité et la concision de ce livre de format réduit constitue un atout majeur.

Didier Astruc

A signaler



- **X-ray spectrometry**
Recent technological advances
K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken (eds)
603 p., 292,50 €
John Wiley & Sons, 2004
- **NMR - From spectra to structures**
An experimental approach
T.N. Mitchell, B. Costisella
137 p., 39,95 €
Springer, 2004

29 juin-2 juillet 2005

ECME 8

8th European conference on molecular electronics

Bologne (Italie)

• <http://www.ism.bo.cnr.it/ecme8/index.html>

3-7 juillet 2005

ESMEC

European school of medicinal chemistry

Urbino (Italie)

• <http://www.uniurb.it/ESMEC>

4-7 juillet 2005

Formula IV

Frontiers in formulation science

Londres (Royaume-Uni)

• <http://www.FormulaIV.info>

7-8 juillet 2005

Colloque Matériaux

Bilan et perspectives

Nantes

• Bruno Bujoli. Tél. : 02 51 12 54 01.

<http://www.sciences.univ-nantes.fr/Iso/index.htm>

20-25 août 2005

NMR in molecular biology

EuroConference on structural genomics: structure, dynamics and interactions of biomolecules

Malmö (Suède)

• <http://www.esf.org/conferences>

21-25 août 2005

7th International symposium on mass spectrometry in the health and life sciences

Molecular and cellular proteomics

San Francisco (États-Unis)

• <http://ms-facility.ucsf.edu/symposium>

28 août-1^{er} septembre 2005

Europacat VII

Catalysis: a key to richer and cleaner society

Sofia (Bulgarie)

• <http://www.europacat.org/>

29 août-2 septembre 2005

TNT 2005

6th International conference Trends in nanotechnology

Oviedo (Espagne)

• <http://www.phantomsnet.net>

4-7 septembre 2005

MAF 9

9th International conference on methods and applications of fluorescence

Lisbonne (Portugal)

• <http://maf9.ist.utl.pt/>

4-7 septembre 2005

13th RSC-SCI medicinal chemistry symposium

Cambridge (Royaume-Uni)

• <http://www.rsc.org/lap/rsccom/dab/ind009.htm>

4-10 septembre 2005

From molecules towards materials

IV Razuvaev Lectures

Nizhny Novgorod (Russie)

• <http://www.iomc.ras.ru/conf2005>

5-9 septembre 2005

Euromat 2005

European congress on advanced materials and processes

Prague (Rép. Tchèque)

• <http://www.euromat2005.fems.org/>

5-9 septembre 2005

RAC 2005

Recent advances in catalysis

Rennes

• <http://advcat.univ-rennes1.fr/>

6-10 septembre 2005

5th International conference on the history of chemistry

« Chemistry, technology and society »

Lisbonne-Estoril (Portugal)

• <http://5ichc-portugal.ululsofona.pt>

10-13 septembre 2005

MMC 11

11th IUPAC international symposium on macromolecules-metal complexes

Pise (Italie)

• <http://www.dcci.unipi.it/~bea/mmc-11>

10-14 septembre 2005

International school of organometallic chemistry

Camerino (Italie)

• <http://web.unicam.it/discichi/isoc2005>

11-14 septembre 2005

ISCD 17

17th International symposium on chiral recognition

Parme (Italie)

• <http://chirality2005.unipr.it>

11-14 septembre 2005

IWCC 6

6th International workshop on catalytic combustion

Ischia (Italie)

• <http://www.iwcc6.unisa.it>

11-15 septembre 2005

DFT 2005

11th International conference on the applications of density functional theory in chemistry and physics

Genève (Suisse)

• <http://DFT2005.unige.ch>

11-16 septembre 2005

19th Colloquium on high resolution spectroscopy

Salamanque (Espagne)

• <http://www.iem.csic.es/hirms/index.htm>

12-16 septembre 2005

Catalysis summer school Fundamentals and practice

Liverpool (Royaume-Uni)

• <http://www.liv.ac.uk/Chemistry/Events/CatFundPrac.html>

20-22 septembre 2005

SFGP 2005

10^e Congrès de la Société Française de Génie des Procédés

Toulouse

• <http://www.sfgp2005.org>

25-28 septembre 2005

Smash 2005

Small molecule NMR conference

Verone (Italie)

• <http://www.smashnmr.org/home.htm>

30 août-4 septembre 2005
Brno 2005

The 2005 younger European chemists' conference

Brno (République Tchèque)

Date limite de soumission : 24 juin 2005

• ericw@setforeurope.org
<http://www.setforeurope.org>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique Manifestations.

Denise Barthomeuf (1934 - 2004)



Denise Barthomeuf nous a quittés en novembre 2004. Entrée en 1958 en tant qu'assistante à la Faculté des sciences de Lyon (laboratoire du professeur Marcel Prettre), elle devient maître assistante en 1964 et entre au CNRS en 1974. Son parcours, quelque peu atypique, inclut l'industrie –

8 ans cumulés – en trois périodes successives : Rhône-Poulenc, Liphia, puis Exxon aux États-Unis, et trois laboratoires différents du CNRS : l'Institut de Recherche sur la Catalyse et le Laboratoire de catalyse organique à Villeurbanne, enfin le Laboratoire de réactivité de surface à Paris.

Ses premières années de recherche sont consacrées à l'étude de catalyseurs de craquage catalytique ; elle signe sa première contribution en 1960, à l'occasion du Congrès international de catalyse de Paris (*Influence of several novel physical-chemical properties on the cracking activity of silica-alumina catalysts*, Actes Intern. Congr. Catalyse, 2^e, Paris (1960), 1961, 1, p. 1313).

Après un séjour de huit mois à l'Université Lomonosov de Moscou, dans le laboratoire du professeur Topchieva, les travaux sur les zéolithes vont constituer le centre de son activité. Denise Barthomeuf sera la première, dès la seconde moitié des années 60, à percevoir l'importance et le rôle de la composition et de l'organisation spatiale des atomes constitutifs de ces matériaux microporeux sur leurs propriétés. Cette intuition va l'amener à développer des méthodes originales de modification des zéolithes, en particulier de désalumination, et à étudier de nouvelles structures très peu connues à l'époque. L'impact de ces travaux dans le domaine des applications sera déterminant, avec par exemple, l'introduction des zéolithes désaluminées dans le craquage catalytique. De plus, et c'est certainement là que la contribution de Denise Barthomeuf est la plus remarquable, par une analyse précise et très rigoureuse, elle a su progressivement conceptualiser les relations existant entre les propriétés des zéolithes, leur acidité et, partant, leur comportement en

catalyse. Ainsi, dans les années 80, elle publie une série d'articles d'exception et présente plusieurs conférences où elle introduit le concept de densité topologique des atomes d'aluminium dans les réseaux et elle développe un modèle prédictif définissant pour chaque structure l'optimum d'acidité et d'activité. Elle enrichit ensuite ce modèle en prenant en compte l'existence de gradients de champ électrostatique à l'intérieur des cavités et explicite ainsi les changements de sélectivité dans les réactions de craquage des hydrocarbures en fonction de la composition et de la taille des pores. Ces concepts sont désormais totalement intégrés par la communauté et sont largement inclus dans l'enseignement que reçoivent nos étudiants.

A côté des zéolithes acides et de leur activité dans la conversion des hydrocarbures, Denise Barthomeuf porte son intérêt sur les zéolithes basiques et les aluminophosphates, de même qu'elle aborde les procédés séparatifs, lors de son séjour chez Exxon. Dans tous ces domaines, son implication est totale et ses contributions – que l'on ne peut résumer en peu de mots – déterminantes.

La Médaille d'argent du CNRS lui est attribuée en 1985.

La passion de Denise Barthomeuf pour la recherche en général, et la science des zéolithes en particulier, était communicative et entraînante, car généreuse. En 1985, elle crée le Groupe Français des Zéolithes dont elle assurera la présidence jusqu'en 1990. A la même époque, elle occupe les fonctions de vice-présidente de l'International Zeolite Association et de présidente du Breck Award Committee, contribuant par son action au renforcement et au rayonnement de la communauté française.

Après sa retraite en 1995, elle se lance dans un autre domaine : celui de l'archéologie. Elle obtient une maîtrise et s'intéresse à la fabrication des premiers alliages. Elle s'implique également dans l'action humanitaire en direction des populations défavorisées du Népal. Elle gardera cependant intacte sa passion pour ces matériaux zéolithiques qu'elle qualifiait de fascinants et publiera régulièrement ses réflexions. Sa dernière publication « *Si,Al ordering and basicity clusters in faujasite* » paraîtra dans *Journal of Physical Chemistry* en décembre 2004.

François Fajula et Michèle Breyse