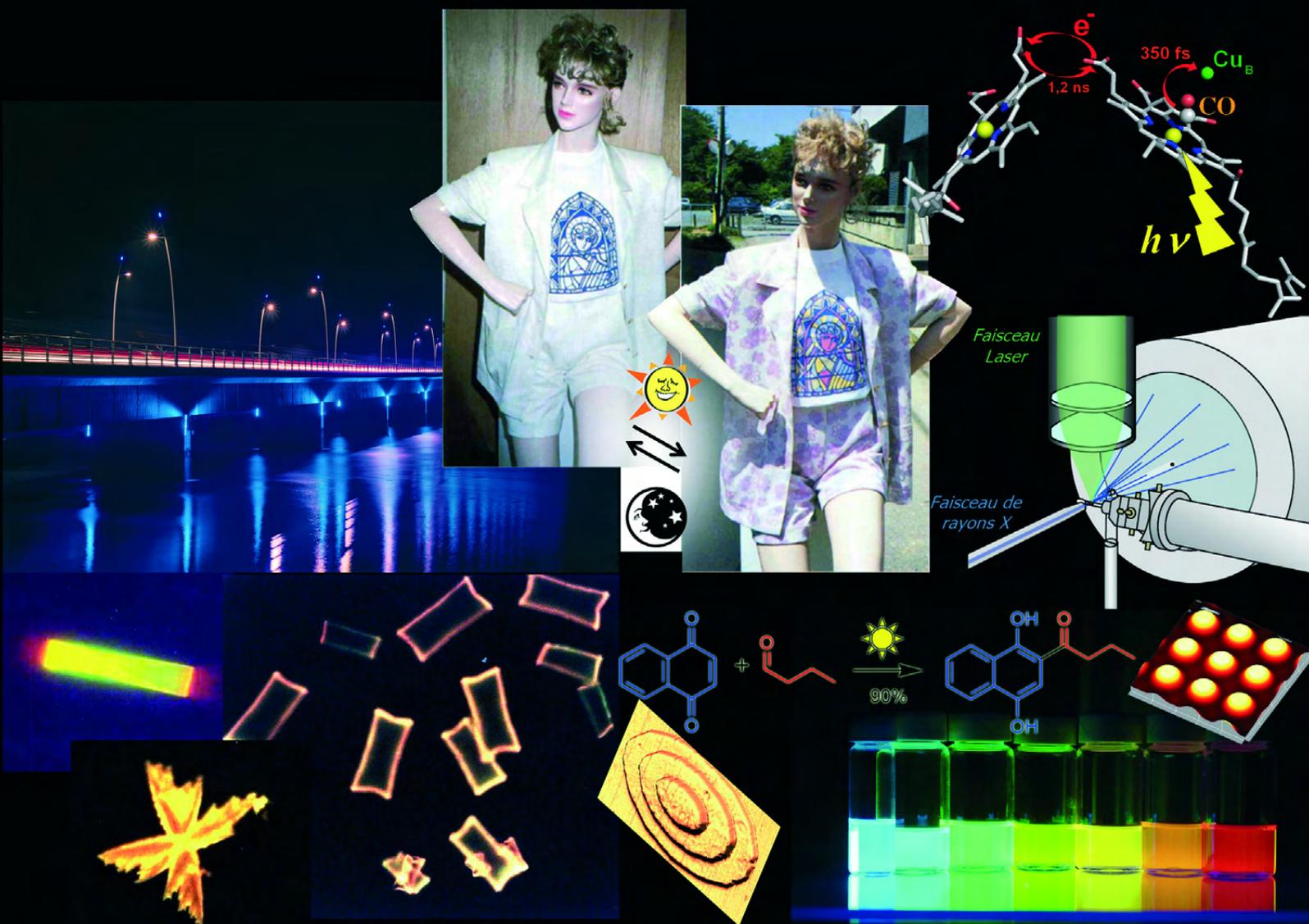


l'actualité chimique

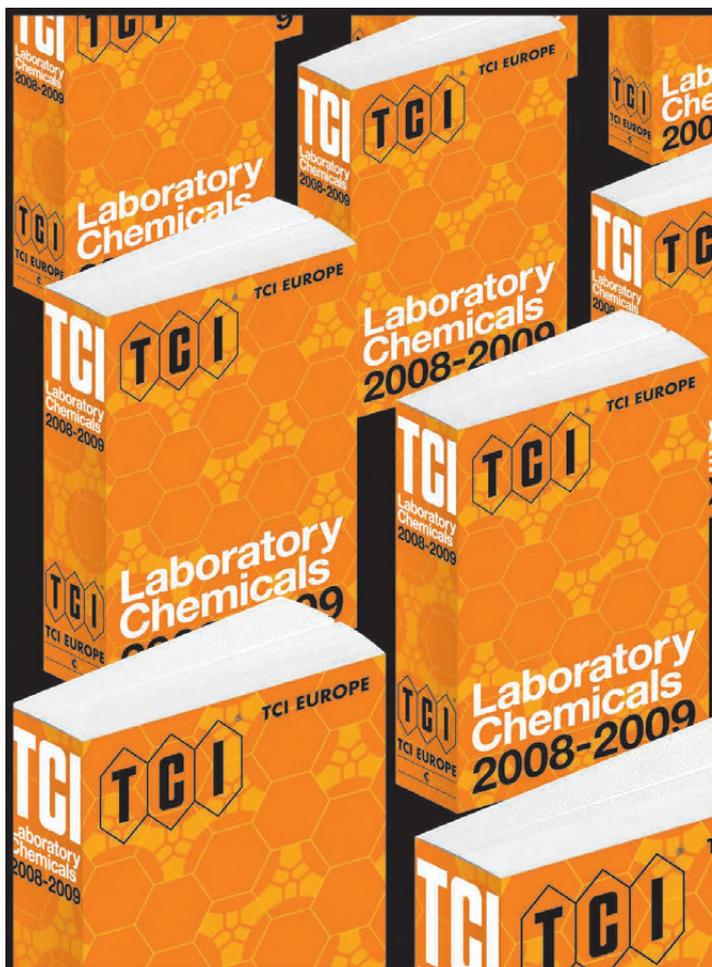
Mensuel - Mars 2008 - N° 317



La photochimie pour transformer la matière



Édité par la Société Française de Chimie



New TCI Catalogue Right here. Right now.

Demandez votre exemplaire gratuit

20.000 Produits Chimiques Organiques
Intermédiaires Organiques
Matériaux Fonctionnels
Produits Electro-Organiques
Produits Biochimiques
Intermédiaires pharmaceutiques
Réactifs Analytiques
Oligosaccharides

TCI Europe N.V.

Freephone: 00800 46 73 86 67 Tel: +32-(0)3-735 07 00 Fax: +32-(0)3-735 07 01
E-mail: sales@tcieurope.eu

TCI Deutschland GmbH

Tel: +49-(0)6196-998678-0 Fax: +49-(0)6196-998678-1
E-mail: sales@tcideutschland.de

Tokyo Chemical Industry UK Ltd.

Tel: +44-(0)1865-784560 Fax: +44-(0)1865-784561
E-mail: sales@tci-uk.co.uk

www.tcieurope.eu



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience, la différence

102, avenue Georges Clemenceau
94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue Actualité Chimique

Web : www.edif.fr

Nouveau Président et nouveau Bureau pour la SFC

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Collection « L'Actualité Chimique - Livres » :

Minh-Thu Dinh

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, A propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Actualités de la SFC et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, H. Chalopin-Méjean, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdagner, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

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 : redaction@lactualitechimique.org

<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

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://www.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, <http://www.edif.fr>

Index des annonceurs : p. 2

© SFC 2008 - Tous droits réservés

Dépôt légal : mars 2008

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait 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 2008 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

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 : 24 € (port inclus)

Le Bureau de la SFC, élu au mois de novembre 2007, a naturellement procédé à un examen général de l'état de la Société : ses actions, ses projets, sa situation financière et, peut-être plus que tout, l'état des adhésions. Alors qu'on peut se féliciter du dynamisme de la SFC et du dévouement de son personnel et de l'ensemble de ses bénévoles, ce dernier point – le nombre des adhérents – apparaît comme très préoccupant. Et ce malgré l'activité de notre collègue Armand Lattes et des membres du Bureau qui ont dépensé au cours des quatre précédentes années une bonne part de leur énergie à animer le milieu de la chimie, académique comme industriel, en intervenant sur des questions scientifiques, mais aussi en assurant la place de notre Société comme interlocuteur des pouvoirs publics et partenaire des sociétés étrangères, notamment européennes.

Mais comme pour presque toutes les sociétés savantes, dans notre pays de culture française et gauloise, la motivation des adhérents potentiels a faibli, bien que le besoin de défendre les professions scientifiques soit plus essentiel que jamais. Malgré tous les efforts, notre Société ne peut se prévaloir que d'avoir « enrayé » la décroissance du nombre de ses membres – une tendance observée dans les adhésions 2007 –, mais hélas pas d'avoir redressé la situation.

Le nouveau Bureau, sous la présidence d'Olivier Homolle, ne peut se satisfaire d'un tel constat : des raisons trop impératives militent pour que les chimistes se mobilisent afin d'assurer à la chimie sa juste place à l'heure des évolutions profondes que nous connaissons dans le monde académique, d'un point de vue économique, et par rapport à l'image de la chimie et des sciences en général.

L'objectif a été fixé d'établir un plan d'actions destiné à adapter la SFC à ces exigences ; il devra être présenté aux membres, par la voie de *L'Actualité Chimique*, dans les tout prochains mois. Un « groupe de réflexion stratégique » est constitué à partir de neuf membres du Conseil d'administration et de deux experts, et une consultation des présidents des divisions et des sections régionales de la SFC est planifiée. Au cours du deuxième trimestre, les premières conclusions de ces réflexions vous seront communiquées et certaines actions seront aussitôt lancées.

Au moment où le système français de l'enseignement supérieur et de la recherche est en profonde refonte, où les impératifs environnementaux imprègnent la société et réclament une expression claire de la part des chimistes, il serait suicidaire pour la profession de ne pas tous faire front commun avec la SFC, qui jouit d'une position respectée et influente au niveau national comme international. Nous considérons comme impératif de faire en sorte que disparaisse ce regrettable déficit des adhésions des membres et que notre Société ait les moyens de ses ambitions. Notre Bureau fait de cette cause son principal objectif.

Le Bureau de la SFC



Le Bureau de la SFC.

De gauche à droite : Bernard Pierrelle (trésorier), Paul Rigny (rédacteur en chef de L'AC), Gérard Férey (vice-président), Olivier Homolle (président), Jean-Claude Brunie (secrétaire général), Michel Che (vice-président) et Jean-Claude Bernier (vice-président).

<http://www.sfc.fr/blogs.php> : un blog pour communiquer

Comme annoncé précédemment, vous pouvez maintenant exposer vos points de vue et ouvrir le débat sur les questions abordées dans les chroniques « Communication de la chimie » de Richard-Emmanuel Eastes.

Brilliant EaZy

Le Brilliant prend des couleurs!!



Quantel élargit sa gamme d'oscillateurs Nd :YAG déclenchés compacts.

- Nouvelle alimentation compacte et portable, 12kg
- 330mJ en 6ns @1064nm
- Câbles souples et déconnectables
- Installation rapide
- Temps de chauffe réduit



Et tous les points forts du Brilliant :

- Haute qualité de faisceau
- Modules générateurs d'harmoniques (changer de longueurs d'onde est un vrai jeu d'enfants)
- Excellente stabilité tir-à-tir
- Fiabilité démontrée par plus de 1500 lasers dans le monde



www.quantel-laser.com

LA FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

et AXELERA

présentent le programme

Junior Consultance

- Votre entreprise est utilisatrice de produits, de concepts ou de méthodes relevant de la chimie, y compris du couplage chimie/environnement
- Vous souhaitez bénéficier de l'expertise et de l'environnement de jeunes scientifiques de 30 - 40 ans d'origine universitaire ou travaillant dans les grands organismes publics de recherche :

Déposez une demande de Consultance Junior

Ce programme est ouvert à toutes les entreprises sur l'ensemble du territoire national, notamment aux petites et moyennes entreprises. Il est financé par la FONDATION INTERNATIONALE DE LA MAISON DE LA CHIMIE et géré en partenariat avec AXELERA, pôle de compétitivité Chimie/Environnement Lyon Rhône-Alpes.

Chaque projet d'entreprise peut mobiliser jusqu'à 30 journées de consultation par an, renouvelable deux fois

La base de rétribution du jeune chercheur consultant sera de 500 euros/jour, cofinancée à part égale par la FONDATION INTERNATIONALE DE LA MAISON DE LA CHIMIE et l'entreprise d'accueil.

Ce programme vous intéresse ?

Pour tout renseignement, veuillez contacter :

Alain Ramet, Fondation de la Maison de la Chimie - Tél. : 09 53 72 85 86
alain.ramet@free.fr

Couplage chimie/environnement :

AXELERA, Laurence Cabanne, 60 avenue Jean Mermoz, 69003 Lyon
laurence.cabanne@axelera.org

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
Alors vite, à votre souris !

Index des annonceurs

Alfa Aesar	3 ^e de couv.
BASF	4 ^e de couv.
EDIF	2 ^e de couv.
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 2
HOLIS	3 ^e de couv.
Quantel-laser	p. 2
Sartomer	p. 24
TCI	2 ^e de couv.

Régie publicitaire : 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 – <http://www.edif.fr>

Éditorial

1

Nouveau Président et nouveau Bureau pour la SFC, par **le Bureau de la SFC**

1

Chroniques

4

*Chimie et industrie chimique*Une division de Chimie industrielle à la SFC : une fausse « bonne idée », par **G. Schorsch**

4

**Interaction photon/matière : de la photochimie aux photosciences**

5-64

2^e partie : La photochimie pour transformer la matière

Coordinateurs : Edmond Amouyal et Thu-Hoa Tran-Thi

Couverture : **La photochimie en lumière avec les processus fondamentaux à l'échelle femtoseconde et les applications à la chimie verte et aux matériaux.** Pont d'Oléron : © Schröder Group ; T-shirt photochrome : contribution de Technicolor Co. Ltd.

Introduction

5

La photochimie en ébullition, par **E. Amouyal** et **T.-H. Tran-Thi**

5

Synthèse par voie photochimique

(coordinateur : H. Bouas-Laurent)

6

Introduction, par **H. Bouas-Laurent**

6

Photochimie en synthèse organique, par **N. Hoffmann, J.-C. Gramain** et **H. Bouas-Laurent**

6

La pyrolyse laser, une méthode souple de production de nanopoudres, par **N. Herlin-Boime, Y. Leconte, D. Porterat, C. Reynaud** et **O. Sublemontier**

14

Polymères et lumière

(coordinateur : J.-P. Fouassier)

16

Introduction, par **J.-P. Fouassier**

16

Les photopolymères : de la chimie verte aux hautes technologies, par **X. Allonas, D. Burget, C. Croutxe-Barghorn, C. Ecoffet, J.-P. Fouassier, P. Jacques, J. Lalevée, D.J. Lougnot, J.-P. Malval, F. Morlet-Savary** et **O. Soppera**

16

Photopolymérisation : développements industriels, par **H. Strub**

22

Photodégradation des matériaux polymères, par **J.-L. Gardette, M. Baba, B. Mailhot, S. Morlat-Thérias** et **A. Rivaton**

25

Matériaux moléculaires et photonique

(coordinateurs : J. Delaire et J.-P. Desvergne)

31

Introduction, par **J. Delaire** et **J.-P. Desvergne**

31

La photocommutation : des verres photochromiques aux machines moléculaires, par **K. Nakatani** et **J.-C. Micheau**

31

L'électroluminescence a fêté ses cent ans en 2007, par **P. Le Barny** et **J.-P. Pocholle**

37

Micro- et nanocristaux luminescents : ce qui change avec la taille, par **S. Fery-Forgues, A. Ibanez** et **B. Dubertret**

42

Photochimie supramoléculaire : quand le calcul et le mouvement passent par la reconnaissance, par **D.M. Bassani** et **J.-P. Collin**

46

La femtochimie en mouvement

(coordinateurs : B. Soep et Y.-A. Gauduel)

51

Introduction, par **B. Soep** et **Y.-A. Gauduel**

51

Processus ultra-rapides dans les hémoprotéines, par **M. Vos**

52

Étude de la dynamique structurale de la myoglobine par cristallographie sub-nanoseconde, par **D. Bourgeois**

55

La spectroscopie d'absorption X résolue en temps, par **C. Bressler** et **M. Chergui**

59

Dynamique électronique femtoseconde de molécules complexes, par **L. Poisson, N. Shafizadeh** et **S. Haacke**

62

Exceptionnellement, vous retrouverez
les rubriques **Livres et médias** et **Agenda**
en téléchargement libre sous format pdf
directement sur notre site (www.lactualitechimique.org)
dans le sommaire du numéro.

Une division de Chimie industrielle à la SFC : une fausse « bonne idée »

Publié à l'occasion de SFC 07, le dossier de Marika Blondel-Mégrelis diagnostiquait parfaitement les deux maladies congénitales qui ont traversé l'histoire de la SFC : les publications et les relations entre les chimistes « en université » et ceux « en industrie ». Est-ce pour réanimer ces dernières que le Président et le Bureau de la SFC ont proposé au Conseil d'administration une ultime intervention : la création d'une division de Chimie industrielle (DCI) ?

Un bureau est formé aussitôt. Un Président est élu. À peine en place, celui-ci démissionne, appelé à la Présidence de la SFC. Un appel à candidature est lancé. Une telle précipitation incite à s'interroger sur les motivations réelles d'une telle « bonne idée ».

Dans ses écrits, plus que par ses faits, la SFC a toujours préconisé le dialogue entre les deux communautés. Est-ce vraiment les rapprocher que d'enfermer les « chimistes en entreprise » dans une « division propre » ? À l'image des « couloirs propres » des autobus parisiens, cette division viserait-elle à éviter les chocs, pourtant indispensables à l'innovation ?

Certes, l'industrie chimique française est malade. Serait-elle contagieuse au point de devoir se soumettre à une mise en quarantaine ? N'est-ce pas faire injure aux quelques chimistes de l'industrie qui collaborent déjà au sein des divisions existantes que de leur demander de « pointer » aussi à la DCI ? Les sociétés savantes sœurs n'ont jamais pratiqué une telle discrimination. À côté de leurs divisions disciplinaires consacrées aux sciences chimiques, les plus actives affichent des divisions par grands secteurs économiques, dans lesquelles leurs membres discutent des applications de la chimie. Voilà une première erreur, *une erreur de fléchage*.

L'industrie chimique française est en déclin. Mais l'économie française aura toujours besoin d'une industrie chimique forte ! Évitions que la séparation entre la

chimie et ses applications, qui a frappé l'industrie chimique « française », se transmette à l'industrie chimique « en France ». Prenons le temps de vérifier l'état de la courroie de transmission. Ce n'est pas la voie retenue. Joint à l'invitation à la première Assemblée générale, le « premier manifeste » livre d'emblée le remède. Pour les docteurs appelés au chevet du malade, l'équation est simple : « chimie industrielle = génie chimique », au sens du « chemical engineering » de nos collègues anglo-saxons. Ou, égalité équivalente : « chimie industrielle = génie des procédés ». Ramener la « chimie en industrie » au seul « génie chimique » est réducteur. Avant de s'attaquer aux procédés, ne faut-il pas d'abord concevoir les produits que l'on doit fabriquer ? Dans les entreprises, la majorité des chimistes ne sont pas des spécialistes du génie chimique. La DCI n'aura d'autre effet que d'ajouter une autre division disciplinaire. Voilà *au mieux une ambiguïté qui doit être levée rapidement*. La question de l'intérêt réel d'une division de Chimie industrielle reste bien posée.

Revenons à l'essentiel. *Comment les divisions pourraient-elles contribuer efficacement au dialogue ?* En France, culturellement, les partisans « de la chimie pure et dure » et ceux « de l'industrie et du marché » ne communiquent pas sur la même fréquence. Et pour cause. Leurs « émissions » – publications pour les uns, produits commerciaux pour les autres – ne sont pas destinées au même public. Même si la chimie est citée en modèle, les contacts sont parfois perçus et décrits en termes guerriers : « chasse aux idées » d'un côté, « chasse aux contrats » de l'autre. Simultanément, leurs rencontres institutionnelles, les conférences classiques – conférences

scientifiques pour les uns, conférences de presse pour les autres – n'attirent plus foule. En l'absence de véritables contradicteurs, elles se transforment souvent en monologues d'autosatisfaction ou séances d'autopromotion. Elles n'assurent ni le brassage ni la stimulation nécessaires. Il faut absolument trouver une « bande passante » commune, c'est-à-dire des thèmes de proximité aux interfaces. Mieux expliquer les retombées pratiques des publications des uns, davantage parler du contenu scientifique des produits des autres : voilà un objectif que les deux partenaires pourraient se fixer pour établir la confiance et le courant.

Une telle orientation appelle aussitôt une autre question : *les divisions de la SFC peuvent-elles réellement contribuer au dialogue ? En ont-elles les moyens ?* Ne nous berçons pas d'illusions. L'animation du débat science/industrie est en train d'échapper aux sociétés savantes. À présent, la « confrontation » se passe ailleurs : dans les pôles de compétitivité en France, dans les programmes du 7^e PCRD en Europe, à titre d'exemples. Elle y bénéficie d'un atout essentiel : des moyens financiers substantiels pour faire bouger les réticents et lubrifier les éventuelles frictions. À ma connaissance, hélas, ces « recherches alimentaires » visent rarement des objectifs à très long terme et des problèmes de fond. Les divisions de la SFC ont-elles alors vocation à se substituer aux carences des entreprises et des organismes de tutelle ? Probablement pas. Sauf si des sociétés de la SFC, déçus par les approches « trop financières » de leurs employeurs actuels, y trouvaient un espace de liberté salutaire.

Gilbert Schorsch, le 15 décembre 2007



Gilbert Schorsch a été directeur R & D de Rhône-Poulenc Spécialités chimiques, et rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*. Il est actuellement évaluateur des programmes NMP (Nanosciences, Matériaux et Production industrielle) des 6^e et 7^e PCRD de la Commission européenne et responsable de la rubrique Industrie de *l'AC*.

Appel à candidatures pour les prix SFC 2008

Grands prix Achille Le Bel et Pierre Süe

Attribués chaque année par le Conseil d'administration, ces prix récompensent des travaux reconnus au niveau international s'inscrivant dans le cadre des activités de la SFC. Ce sont les divisions et sections régionales qui transmettent leurs propositions au secrétariat de la SFC.

Prix binationaux

Cette année, la SFC décernera deux prix :

- Le prix franco-allemand « Georg Wittig-Victor Grignard » avec la Gesellschaft Deutscher Chemiker ;
- Le prix franco-espagnol avec la Real Sociedad Española de Química.

Ces prix récompensent des travaux reconnus, au niveau international, de personnalités qui entretiennent aussi des relations fortes avec des équipes de recherche françaises. La procédure d'attribution est identique à celle des Grands Prix.

Date limite de réception des dossiers : 25 avril 2008

• Pour en savoir plus : <http://www.sfc.fr/Prix/prix1.prix.htm>

La photochimie en ébullition

Edmond Amouyal et Thu-Hoa Tran-Thi, coordinateurs du numéro

Transformer la matière pour élaborer des matériaux conduisant à des applications pratiques a été depuis des temps immémoriaux l'une des préoccupations majeures de l'Homme. Mais ce c'est que relativement récemment que la lumière a été vraiment utilisée pour initier de telles transformations, même si on trouve un exemple de réaction de polymérisation due à l'exposition au soleil de momies égyptiennes recouvertes de bitume. Il faut en effet attendre 1817 avec T.C. von Grothius et 1843 avec J.W. Draper pour que soit énoncée la première loi de photochimie stipulant que c'est la lumière absorbée par la molécule qui provoque les changements chimiques de celle-ci, et enfin le début du XX^e siècle pour le développement de synthèses par voie photochimique, notamment par G. Ciamician (Bologne, Italie). On peut d'ailleurs citer la conférence qu'il a donnée à Paris le 6 juin 1908 devant la Société Chimique de France, « Sur les actions chimiques de la lumière », au cours de laquelle il a énoncé pour la première fois le concept de ce qui est devenu aujourd'hui la chimie verte.

Après un premier numéro thématique intitulé « La photochimie pour mieux vivre » [1], ce second numéro est donc consacré à « La photochimie pour transformer la matière ». Il apporte un éclairage sur les différents aspects des recherches menées en France dans ce domaine, recherches qui montrent les formidables progrès accomplis depuis la parution en 1994 du numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, « Photochimie 94 » [2].

Ces avancées sont regroupées sous quatre thèmes. Avec « La synthèse par voie photochimique », domaine historique et à nouveau en plein bouillonnement, c'est une multitude de réactions photochimiques qui sont utilisées comme étapes-clés pour simplifier et améliorer les synthèses organiques et inorganiques. Avec une connaissance accrue des mécanismes et l'utilisation de la lumière UV ou solaire pour initier les processus réactionnels, la chimie verte est devenue un domaine de recherche en pleine expansion.

Avec « Polymères et lumière », le rôle à la fois bénéfique et néfaste de la lumière est mis en exergue. La compréhension des mécanismes de photodégradation des polymères a permis de fantastiques progrès avec la découverte de voies de blocage ou de ralentissement des processus de vieillissement. Par ailleurs, le besoin d'innover dans des domaines aussi divers que les peintures, la microélectronique ou les éléments optiques, a rendu le domaine des photopolymères très attractif pour le monde industriel.

Dans « Matériaux moléculaires et photonique », le couplage photon/matériau est illustré par de nombreux exemples montrant le rôle de l'organisation moléculaire sur les propriétés requises pour des applications dans des domaines aussi variés que les télécommunications, l'électronique moléculaire, le stockage de l'information ou encore l'imagerie biomédicale.

Enfin, avec « La femtochimie en mouvement », grâce au développement extraordinaire de nouveaux outils cristallographiques, on peut véritablement « filmer » en temps réel la

naissance d'une liaison chimique ou encore la migration de ligands dans une protéine en phase condensée. La femtochimie permet ainsi d'explorer les mécanismes moléculaires, voire biologiques, qui contribuent grandement à modifier la perception de notre univers.

Ce numéro thématique constitue le deuxième et dernier volet de la série intitulée « Interaction photon/matière : de la photochimie aux photosciences ». Avec le dossier « Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace » paru en janvier 2008 [3], il marque l'aboutissement d'une grande aventure scientifique et humaine qui a mobilisé les énergies et les compétences de nombreux spécialistes de photophysique, de photochimie, de photobiologie..., bref des photosciences en France, mais également celles de collègues en Belgique et en Suisse, gravitant autour du Groupe Français de Photochimie (GFP). Ainsi, l'ensemble de ces trois ouvrages montre de façon éclatante que la photochimie est en plein essor, au carrefour de plusieurs disciplines scientifiques : « *A véritable interdisciplinaire Place de la Concorde* » comme l'a décrit, déjà en 1969, J.B. Birks, l'un des éminents photophysiciens du siècle passé.

Nous voulons exprimer ici notre gratitude la plus profonde et nos remerciements les plus chaleureux à tous les coordonnateurs des différents thèmes et à tous les contributeurs, ainsi qu'à la rédaction – ô combien attentive et efficace – de *L'Actualité Chimique*. Ces trois documents représentent un très bon panorama et un excellent indicateur des recherches actuelles dans ce vaste domaine en pleine effervescence en France et dans le monde. Ces recherches montrent la passion qui anime les « photoscientifiques » dans l'explication de leurs travaux, pour les rendre plus clairs et plus accessibles aux non-spécialistes. Ces travaux – nous l'avons vu [1] – nous concernent tous, même dans notre vie quotidienne. Ils sont autant de témoignages non seulement de l'intérêt et de l'utilité de cette recherche fondamentale, mais également de sa richesse et de sa beauté.

- [1] *La photochimie pour mieux vivre*, T.-H. Tran-Thi, E. Amouyal (coord.), *L'Act. Chim.*, **2007**, 308-309.
 [2] Photochimie 94, *L'Act. Chim.*, supp. au n° 7, déc. **1994**.
 [3] Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace, S. Leach, E. Amouyal (coord.), *L'Act. Chim.*, **2008**, 315.



E. Amouyal

Edmond Amouyal

est directeur de recherche au CNRS à l'École polytechnique* et président du Groupe Français de Photochimie (SFC)¹.

Thu-Hoa Tran-Thi

est directrice de recherche au CNRS au Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay**.



T.-H. Tran-Thi

* Laboratoire des solides irradiés, École polytechnique, 91128 Palaiseau.
 Courriel : edmond.amouyal@polytechnique.edu

¹ www.sfc.fr/GrPhotochim/GrPhotochim.htm

** Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.
 Courriel : thu-hoa.tran-thi@cea.fr

Synthèse par voie photochimique

Introduction

Henri Bouas-Laurent, coordinateur

La synthèse est la mise en commun d'éléments (atomes ou groupes d'atomes) pour former un ensemble plus complexe ; elle s'oppose à l'analyse ou à la dégradation. Les articles qui suivent ont en commun la synthèse de substances essentiellement organiques ou inorganiques utilisant un rayonnement photonique. Néanmoins, les domaines, organique et inorganique (au moins dans ce qui va suivre), présentent des différences notables : nature des sources lumineuses, appareillage et mise en œuvre, méthodes d'analyse et caractérisation.

Dans le cas de la chimie organique, il faut noter les caractéristiques suivantes :

- le rayonnement utilisé est issu de lampes « classiques » émettant dans la partie UV-visible du spectre ; elles sont en général polychromatiques et conduisent à des réactions monophotoniques ;
- les composés de départ sont portés dans un état électroniquement excité et les réactions qui s'ensuivent n'ont généralement pas lieu dans un « état chaud » (état fondamental vibrationnellement excité) ;
- les étapes photochimiques sont souvent incluses dans une stratégie de synthèse d'une molécule cible plus ou moins complexe ;

- les produits sont isolés et identifiés par les méthodes analytiques et spectroscopiques plus spécialement utilisées en chimie organique (distillation, cristallisation, chromatographie, infrarouge, RMN, spectrométrie de masse...).

D'autre part, la photochimie inorganique se distingue par les points suivants :

- le rayonnement utilisé est produit par un laser à CO₂ et se situe dans la partie infrarouge du spectre électromagnétique ; les réactions observées mettent souvent en jeu des absorptions multiphotoniques ;
- les précurseurs, gazeux ou liquides, sont amenés dans des états vibrationnellement excités, puis leur dissociation conduit à la formation de matériaux de tailles nanométriques ;
- les produits sont caractérisés par les méthodes usuelles des solides inorganique (rayons X, IR, BET).

Pour plus de clarté, il nous a donc semblé préférable de présenter séparément ces deux aspects de la synthèse, sous les rubriques suivantes : « Photochimie en synthèse organique » et « Synthèse par photolyse laser ».

Photochimie en synthèse organique

Norbert Hoffmann, Jean-Claude Gramain et Henri Bouas-Laurent

Résumé	Une multitude de réactions photochimiques sont utilisées comme étapes-clés pour simplifier la synthèse organique et contribuent au développement de la chimie verte. Les exemples décrits illustrent les progrès accomplis dans la préparation de produits à forte valeur ajoutée et en techniques de mise en œuvre.
Mots-clés	Photoaddition, photooxygénation, photoélectrocyclisation, transfert électronique photoinduit, réacteurs photochimiques.
Abstract	Photochemistry in organic synthesis A multitude of photochemical reactions are used as key-steps in order to simplify organic syntheses and contribute to the development of green chemistry. The selected examples illustrate progress accomplished in the preparation of added value substrates and in photochemical engineering.
Keywords	Photoaddition, photooxygenation, photoelectrocyclization, photoinduced electronic transfer, photochemical reactors.

La chimie organique s'est beaucoup développée au XIX^e siècle. Au début du XX^e siècle, Adolf von Baeyer, sans doute impressionné par les progrès auxquels il avait lui-même brillamment contribué, proclamait : « *Le champ de la chimie est épuisé.* » La suite des événements a prouvé qu'il

n'en était rien, mais plutôt que le savant avait perdu son imagination créatrice. Un regard superficiel pourrait donner l'impression de saturation pour la photochimie organique, mais l'abondance et la qualité des publications récentes montrent le contraire [1].

Le thème des « nouvelles voies photochimiques en synthèse organique » a été traité dans le numéro spécial de *L'Actualité Chimique* paru en 1994 [2]. Depuis quinze ans, la communauté scientifique est en phase d'exploitation de la moisson des réactions découvertes dans les années 1960-90 grâce à une meilleure connaissance des mécanismes et aux progrès techniques dans la purification et la caractérisation des produits. Ceci a conduit, entre autres, à classer les réactions en grands types comme dans l'état fondamental : addition, élimination, isomérisation, oxydoréduction, etc. ; cela permet, comme nous le verrons, de formaliser leur présentation.

Il faut souligner certaines caractéristiques importantes de la photochimie. Ainsi, comme la molécule excitée possède un excès d'énergie, la voie photochimique convient le plus souvent pour préparer des molécules tendues, mono- ou polycycliques. En effet, l'activation réactionnelle se fait sans apport de chaleur car l'irradiation affecte sélectivement une partie de la molécule (le chromophore) qui est porté dans un état électroniquement excité et non dans un état vibrationnellement excité de l'état fondamental. Cette propriété est un atout majeur pour le développement de la chimie verte.

Les réactions photochimiques permettent la formation d'une ou plusieurs liaisons C-C, cycliques ou non, tout en évitant dans de nombreux cas la mise en place de groupes activateurs ou protecteurs et la formation de sous-produits. Elles sont le plus souvent régio- et stéréospécifiques et tolèrent la présence de nombreux groupes fonctionnels. Ces divers avantages se traduisent par une diminution du nombre d'étapes par rapport aux stratégies de l'état fondamental.

Enfin, certaines réactions amorcées photochimiquement possèdent un rendement quantique (nombre de molécules produites pour l'absorption d'un photon) très largement supérieur à 1. Ce sont essentiellement elles qui sont exploitées dans l'industrie. L'aspect industriel, traité en 1994 [2], ne sera pas abordé dans ce qui suit.

Dans la littérature récente, on observe en particulier une tendance marquée à l'amélioration de la stéréosélectivité des photoproduits et l'utilisation croissante des réactions organométalliques, de la photodéprotection des groupements réactionnels et des réactions par transfert monoélectronique.

Après des considérations sur les techniques et les définitions élémentaires, cet article montre par quelques exemples significatifs comment la photochimie peut simplifier et améliorer la synthèse organique. Il est complété par un chapitre sur de récents progrès techniques. Les références à la littérature sont postérieures à 1990-1994 et, pour la majorité, comprises dans la période 2000-2005.

Considérations générales : techniques élémentaires, définitions fondamentales

Les premières réactions photochimiques (non biologiques) de synthèse ont été effectuées par exposition au soleil des échantillons sur le toit des laboratoires ou sur le rebord des fenêtres. Comme l'intensité de la source est variable, on utilise aujourd'hui, dans l'industrie comme au laboratoire, des lampes commerciales de puissance variable émettant dans l'UV (basse pression) ou l'UV-visible (haute et moyenne pression) [2-3]. De nombreux réacteurs

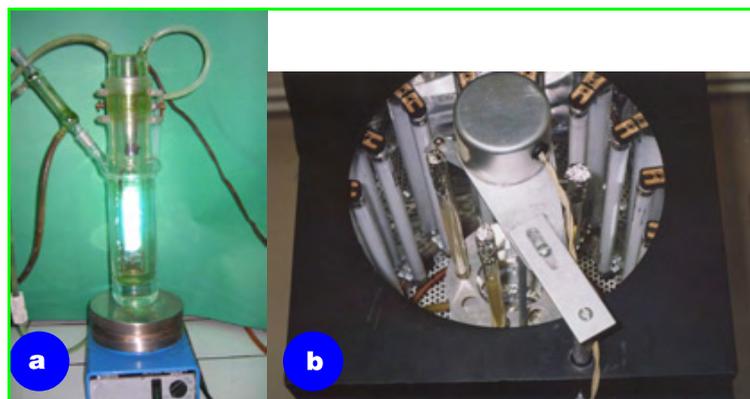


Figure 1 - a) Réacteur à lampe plongeante à vapeur de mercure.

Le manchon à double paroi qui permet le refroidissement (irradiation interne) est en quartz pour lampe à basse pression ($\lambda = 254$ nm) et en Pyrex pour lampe à haute pression ($\lambda > 320$ nm). Réacteur réalisé par M.W. Möller, verrier à Zürich, sur des plans du Pr. K. Schaffner, voir aussi [2-4].

b) Réacteur de type Rayonet.

Southern New England Ultra Violet, Brandford CT, E.-U., www.rayonet.org.

Des lampes à basse pression possédant différentes couches fluorescentes sur les parois sont utilisées. Il existe quatre jeux de lampes dont l'émission est centrée à $\lambda = 254, 300, 350$ et 420 nm. L'échantillon est placé au centre (irradiation externe).

commerciaux mettent en œuvre des lampes plongeantes, munies de filtres en verre ou en quartz, et permettent le passage d'un fluide de refroidissement (dans un serpentin transparent au rayonnement de la lampe), ainsi qu'un dégazage par barbotement de gaz inerte (azote, argon) (figure 1).

Avant de procéder à une réaction photochimique, il est indispensable de connaître le spectre d'absorption électronique des substances à irradier. Cela permet de sélectionner la lampe adéquate et les bandes passantes (grâce à un ou plusieurs filtres) parmi les radiations polychromatiques des sources lumineuses. Comme les lampes produisent souvent de la chaleur, il est utile de refroidir les réacteurs. Enfin, le « dégazage » est destiné à priver le milieu d'oxygène car celui-ci désactive les états excités par un processus physique bimoléculaire, surtout ceux qui possèdent une grande durée de vie, comme l'état triplet. L'oxygène peut aussi réagir avec le substrat pour conduire à des sous-produits indésirables, sauf si on veut réaliser une photooxygénation ; dans ce cas, l'oxygène est un réactif que l'on fait barboter dans le milieu pendant la durée de l'irradiation.

Les conditions techniques sont plus amplement développées dans plusieurs ouvrages consacrés à la synthèse [3]. Il existe aussi des publications spécifiquement destinées à des montages de travaux pratiques pour les étudiants [4].

Les réactions photochimiques peuvent être **directes** (sans addition d'une substance appelée sensibilisateur) ou **sensibilisées** ; dans ce cas, fréquent, le sensibilisateur (Sens.) absorbe les photons et transmet ensuite son énergie au substrat (A) qui subit la réaction (figure 2) [5].

La recherche dans le domaine de la synthèse asymétrique par voie photochimique est stimulée par la nécessité d'obtenir les énantiomères « R » ou « S » purs, en vue des applications biologiques. Mais on n'obtient pas toujours 100 % de l'un des énantiomères. L'efficacité de la synthèse est caractérisée (en plus du rendement chimique) par l'excès énantiomérique (ee), défini par l'expression : $(ee) = [R] - [S] / [R] + [S]$. Ainsi, un mélange de 80 % de « R » et 20 % de « S » correspond à un ee de 60 % (il y a 40 %

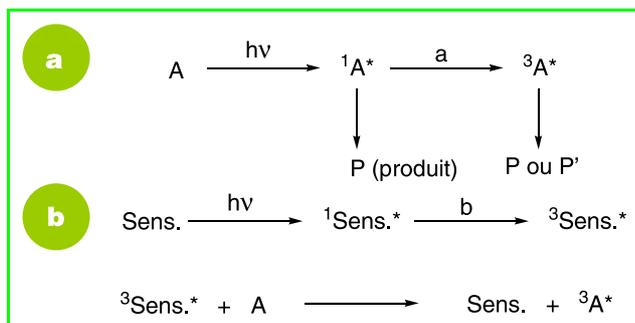


Figure 2 - a) Réaction directe.

L'état singulet $^1A^*$ peut conduire à un produit P (exemple de réaction monomoléculaire) ; l'état triplet $^3A^*$ peut engendrer P ou un autre produit P'. Mais il arrive souvent que le passage (a) du singulet au triplet soit inefficace. On utilise alors un sensibilisateur (figure 2b).

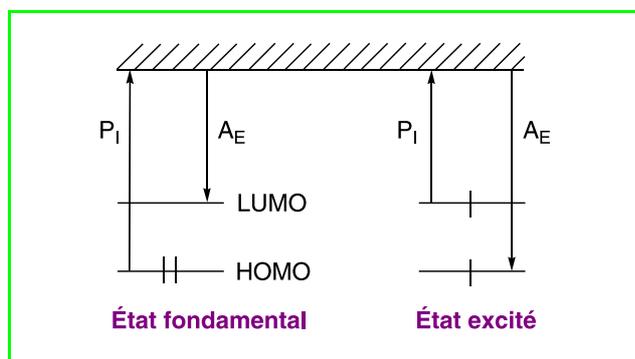
b) Réaction sensibilisée.

Le sensibilisateur (Sens.) est choisi pour le grand rendement quantique ($b \approx 0,9$ à 1) avec lequel son état triplet est peuplé et son inertie chimique par rapport à A. $^3A^*$ donne le produit P ou P'.

Un sensibilisateur peut être nécessaire aussi dans d'autres cas, comme dans les transferts électroniques photoinduits [2]. Voir paragraphe « Transfert d'électron photoinduit : un nouvel exploit des ions radicaux ».

de racémique (\pm). Dans le cas où l'on obtient deux diastéréomères, l'excès diastéréomérique (ed) se définit de façon analogue.

Le succès des transferts monoélectroniques (réaction d'oxydoréduction) [6] par voie photochimique provient du fait qu'un état excité est plus facile à oxyder et à réduire que l'état fondamental, comme illustré de façon très simplifiée sur la figure 3.

Figure 3 - Illustration schématique de la diminution du potentiel d'ionisation (P_I) et de l'augmentation de l'affinité électronique (A_E) lors du passage de l'état fondamental à l'état excité d'un substrat à l'état gazeux.

Avant d'aborder l'étude particulière des types de réactions sélectionnées, signalons certains ouvrages très utiles qui traitent de réactions les plus diverses [1, 7].

Développements récents

Photocycloaddition

Photocycloaddition [2+2] :
contribution décisive à la synthèse de produits à forte valeur ajoutée ou à fort contenu énergétique

- **Molécules complexes à forte valeur ajoutée**

Une des réactions les plus appliquées en synthèse organique est la photocycloaddition [2+2] entre une cétone

ou un ester α,β -insaturé et un alcène, un alcyne ou un allène [8]. La réaction peut être amorcée par absorption de lumière par la cétone α,β -insaturée ; dans le cas des esters α,β -insaturés, la réaction sensibilisée est préférée. La réaction est souvent effectuée dans l'acétone qui joue le rôle de solvant et de sensibilisateur. Ce dernier absorbe la lumière et transfère son énergie sur le composé de départ de la réaction. Comme l'exemple suivant le montre, cela permet la construction de structures complexes en une seule étape, sans utilisation de réactifs coûteux et toxiques, et ainsi de simplifier considérablement la synthèse totale de ces produits naturels.

La photocycloaddition [2+2] sensibilisée de la lactone α,β -insaturée **1** amène directement au produit tétracyclique **2** contenant une entité cyclobutane. Cette réaction est actuellement étudiée en vue d'une application à la synthèse totale de la solanoéclépine A (figure 4) [9], produit naturel qui contrôle l'éclosion des nématodes de germes de pommes de terre. Dans l'agriculture, les produits d'une telle activité biologique peuvent d'être utilisés pour le combat écologique contre les animaux nuisibles.

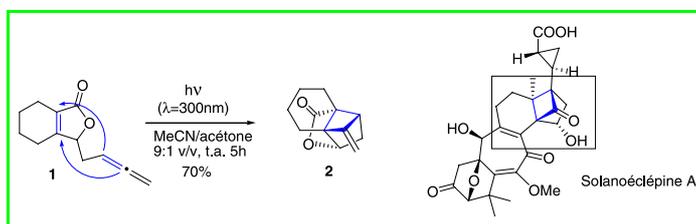


Figure 4 - Synthèse de la solanoéclépine A.

Le contrôle de la stéréosélectivité des réactions photochimiques est particulièrement étudié [10]. Dans la réaction intramoléculaire de **3**, la chiralité peut être induite par le greffage d'un chaînon chiral énantio pur (figure 5) [11]. Une bonne stéréosélectivité est observée bien que l'information chirale soit faiblement exprimée et éloignée du centre réactionnel. L'information chirale du chaînon chiral (marqué en rouge) est donc efficacement transférée sur le cyclobutane. La réaction peut être appliquée à la synthèse asymétrique du sesquiterpène italicène ou de ses stéréoisomères. Ce composé peut être utilisé comme parfum et il possède des activités insecticides.

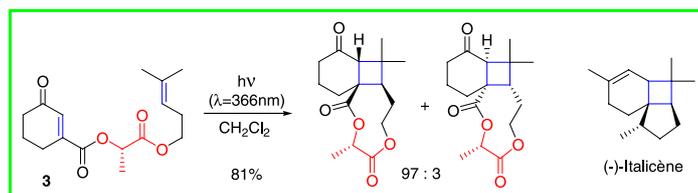


Figure 5.

La photocycloaddition [2+2] peut être effectuée également avec une cétone et un alcène (réaction de Paternò-Büchi). Les produits de cette réaction sont des oxétanes, intermédiaires de synthèse adaptables. Les oxétanes **6a,b** résultent d'une réaction de Paternò-Büchi entre le dihydropyrrol **4** et le benzaldéhyde **5** (figure 6). L'isomère **6a** a été facilement transformé en (+)-preussine [12]. Cet alcaloïde est isolé de *Aspergillus ochraceus* et possède des activités fongicides.

- **Les ladderanes : espaceurs linéaires rigides à fort contenu énergétique**

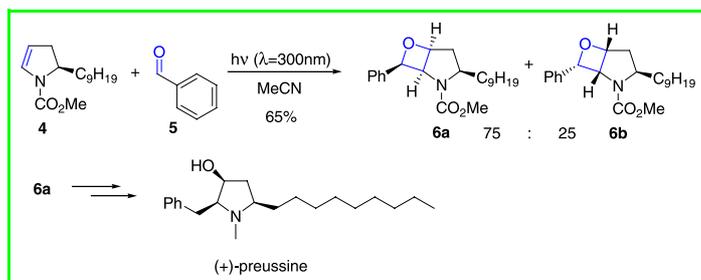


Figure 6.

Les ladderanes [13a] sont des molécules dont la forme rappelle celle d'une échelle (de l'anglais *ladder*), ou plutôt d'un escalier ; un [n] ladderane ($n > 2$) est constitué de n motifs cyclobutane fusionnés à jonction anti-cis, comme représenté dans la *figure 7*. L'intérêt de ces systèmes, inconnus jusqu'à une date récente, provient de leur propriété d'espaces linéaires rigides permettant de faire varier la distance entre deux motifs moléculaires fonctionnels ; incorporés dans des polymères, ils pourraient contribuer à moduler leurs propriétés physiques. En outre, ces liens « riches en énergie », à cause de la tension stérique des cyclobutanes accolés, peuvent également modifier les propriétés thermodynamiques des matériaux.

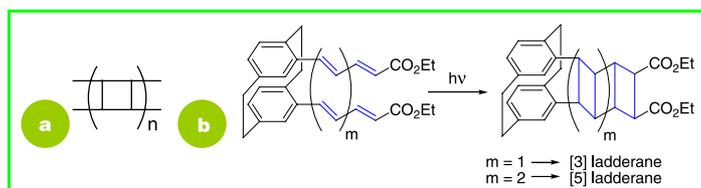


Figure 7.

Les premières synthèses de ladderanes ont été réalisées par Mehta *et coll.* en exploitant l'aptitude à l'oligomérisation d'un diester du cyclobutadiène [13b]. Une stratégie voisine a été utilisée par Warrenner *et coll.* [13c].

Il est bien connu que les états électroniquement excités sont plus aptes à la synthèse de molécules tendues [1-5] que les états fondamentaux ; c'est pourquoi les cyclobutanes sont souvent obtenus par photocycloaddition [2+2]. Il était donc imaginable de faire réagir deux polyènes (tout *trans*) conjugués, maintenus en vis-à-vis par une mâchoire rigide : le [2.2] paracyclophane. La synthèse de ces systèmes polyènes (à partir du [2.2] paracyclophane commercial, avec un rendement d'environ 60 %) a permis d'obtenir, par irradiation en solution, les [3] et [5] ladderanes purs [14] (*figure 7*). Le même concept a été appliqué à l'état solide pour obtenir aussi des [3] et [5] ladderanes à groupes pyridines terminaux [15] ; dans ce cas, le rôle de pince est tenu par le 5-méthoxyrésorcinol qui engage deux liaisons H avec les groupes pyridines, maintenant les deux polyènes à une distance $< 4 \text{ \AA}$, favorable à la photocycloaddition. Celle-ci se produit avec un rendement quantitatif (la purification est facile), *figure 8*.

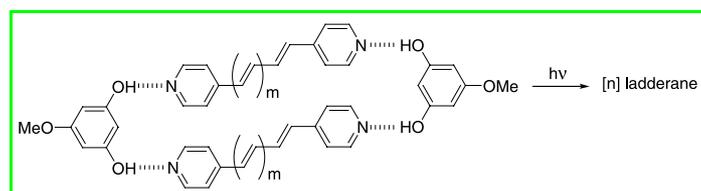


Figure 8.

Il apparaît ainsi que la voie photochimique offre une alternative efficace aux méthodes de préparation à l'état fondamental, même si elles ne conduisent pas aux mêmes produits.

En parallèle, Corey a réalisé la synthèse totale d'un lipide en C_{20} , contenant une séquence ladderanes, découverte récemment dans certaines bactéries anaérobies. Cette synthèse comprend deux étapes clés photochimiques mettant en jeu une élimination d'azote [16].

Photocycloaddition du benzène et de ses dérivés. Synthèse en une étape de molécules polycycliques à activité pharmaceutique (anticancéreux, antiviraux, antiparkinsoniens)

De nombreuses réactions des composés aromatiques à l'état fondamental sont caractérisées par la restitution de l'aromaticité dans les produits finaux. Ainsi, la substitution électrophile est la réactivité la plus caractéristique de ces composés. À l'état excité cependant, ils ont une forte tendance à perdre ces propriétés. Les réactions les plus caractéristiques dans ce cas sont certainement les photocycloadditions des alcènes sur les composés aromatiques électroniquement excités [17]. La photocycloaddition [3+2] a été la plus étudiée et la version intramoléculaire a été fréquemment appliquée en synthèse organique [18]. Le mécanisme de la réaction est résumé dans la *figure 9*, *équation 1*. La partie aromatique de la molécule **7** est excitée par absorption de la lumière. L'addition de l'alcène a lieu sur les positions 2,6 du cycle benzénique (**7**) et l'intermédiaire **I** est formé. Cet intermédiaire biradicalaire singulet possède aussi un caractère zwitterionique. Le produit final **8** est obtenu par la formation d'une troisième liaison. Le composé **9** réagit uniquement par photocycloaddition [3+2] (*figure 9*) [19]. Les adduits **10a,b** ont été isolés avec un bon rendement. Ces structures ressemblent à celles de l'aphidicoline et à la stémodinone. Certains dérivés de ces composés possèdent des activités anticancéreuses ou peuvent être appliqués contre les parasites de la leishmaniose*.

La photocycloaddition [2+2] est moins fréquemment observée avec la même famille de composés. Ceci est dû à la faible stabilité des adduits : en effectuant la réaction en milieu acide, les adduits primaires de la photocycloaddition [2+2] peuvent être transformés en produits finaux stables par des réactions acidocatalysées. Le dérivé du résorcinol **11**

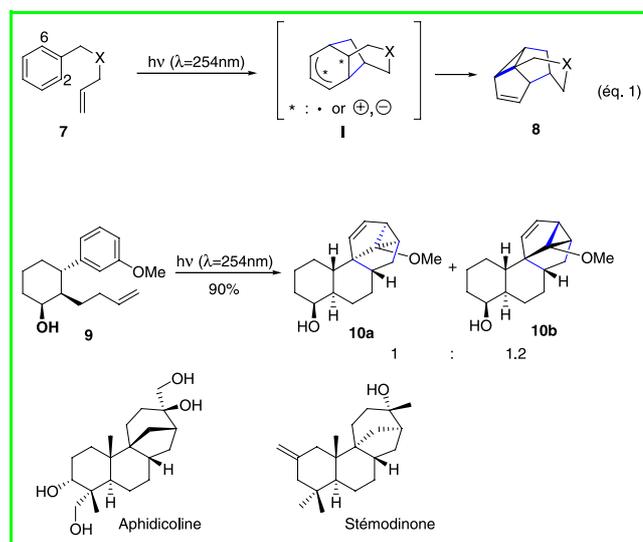


Figure 9.

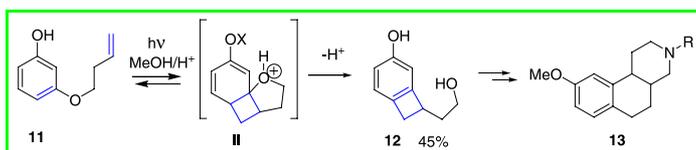


Figure 10.

est transformé principalement en adduit intermédiaire II (figure 10) [20]. Celui-ci se réarrange en benzocyclobutène 12, intermédiaire de synthèse intéressant. Par exemple, 12 a été transformé en tricycle azoté 13 possédant une affinité au niveau des récepteurs de la dopamine. Des maladies telles que certaines formes de la schizophrénie ou la maladie de Parkinson sont attribuées à des perturbations du taux de ce neurotransmetteur.

Comme indiqué précédemment, ces réactions permettent la synthèse en une étape de structures complexes à partir de composés de départ simples. Ainsi, le dérivé de l'aldéhyde salicylique 14 fournit intermédiairement l'hydroxyquinodiméthane III (figure 11) [21]. Celui-ci est piégé par une réaction de Diels-Alder intramoléculaire. Ensuite, le composé 15 est facilement transformé en 5-épi-hamigérane A et 5-épi-4-bromohamigérane B. On remarque que 15 possède déjà la constitution complète du produit cible. La structure de ces produits est liée à celle de produits isolés de l'éponge *Higera taragensis*. Les activités biologiques de ces composés vont d'une cytotoxicité modérée contre les cellules leucémiques P-388 à une forte activité antivirale.

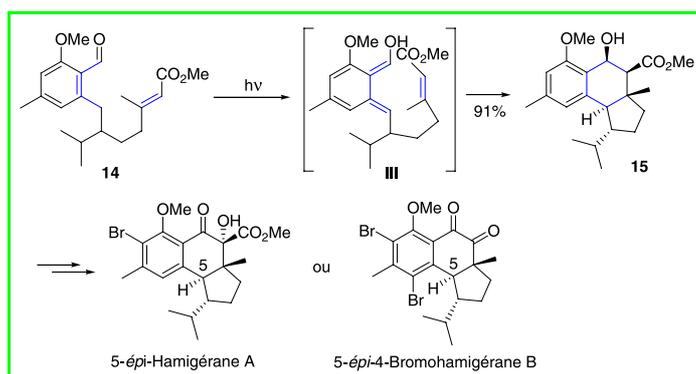


Figure 11.

Photooxygénation : nouveaux types d'antipaludiques analogues de l'artémisidine (médecine chinoise traditionnelle)

Comme dans le cas de nombreuses réactions photochimiques, la photooxygénation permet des transformations pratiquement impossibles avec des réactions à l'état fondamental. Dans l'industrie, ces réactions sont appliquées à la fabrication de parfums et d'arômes par oxydation des terpènes ou des terpénols [22]. L'oxygène singulet (S₁) engendré par sensibilisation est beaucoup plus réactif que l'oxygène à l'état fondamental (T₀) (figure 12, équation 2) [23]. Du fait de la faible différence d'énergie entre les deux espèces T₀ et S₁ (22,5 kcal.mol⁻¹), des colorants peuvent être utilisés comme sensibilisateurs (sens). Les photooxygénations peuvent donc être effectuées avec de la lumière visible, et plus particulièrement avec de la lumière solaire [22, 24]. Avec les alcènes possédant un H allylique, l'oxygène singulet effectue, par exemple, une ène-réaction pour former des hydroperoxydes (équation 3).

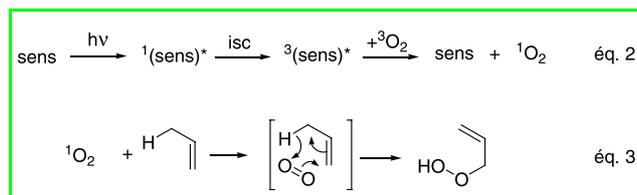


Figure 12.

Récemment, la photooxygénation (et en particulier la ène-réaction) a été appliquée à la synthèse d'analogues de l'artémisinine (figure 13). Ces composés issus de la médecine traditionnelle chinoise [25], ainsi que certains de ses dérivés, se sont révélés actifs contre la malaria [26]. Cette activité est essentiellement liée à la fonction 1,2,4-trioxane. Très rapidement, on a cherché à synthétiser des analogues structuraux. La ène-réaction de l'oxygène singulet suivie d'une acétalisation s'est révélée performante. La photooxygénation de l'alcool allylique 16 fournit des hydroperoxydes sous forme de deux diastéréoisomères 17a,b [27]. Cette réaction est effectuée avec des tétraarylporphyrines supportées sur polystyrène. Ce processus est particulièrement écologique puisque la transformation ne nécessite aucun solvant. Le produit final 18 est obtenu par une acétalisation avec la cyclohexanone. Le produit 19, obtenu de la même façon, possède une bonne activité antipaludique *in vitro* et une faible cytotoxicité.

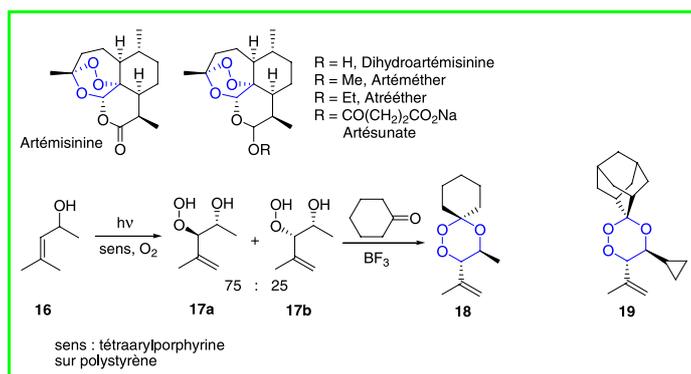


Figure 13.

Photoisomérisations

Électrocyclisation d'alcaloïdes : six électrons font la ronde pour raccourcir la synthèse

Les alcaloïdes constituent une famille de plus de 2 000 molécules d'origine végétale contenant un ou plusieurs atomes d'azote qui leur confèrent des propriétés basiques. Ils présentent en général une activité pharmacologique et continuent à faire l'objet de recherches intenses. La synthèse totale de l'aspidospermidine, développée ci-dessous, illustre le rôle majeur joué par une électrocyclisation à six électrons.

L'aspidospermidine est un important alcaloïde indolique. Sa structure, pentacyclique, présente quatre carbones asymétriques consécutifs, dont deux quaternaires, et constitue un véritable défi synthétique victorieusement relevé en 1963 par G. Stork et J.E. Dolfini en quinze étapes de l'état fondamental.

Une stratégie photochimique (figure 14) consiste à édifier l'ensemble des cycles A, B et C par une réaction de photocyclisation d'une arylénaminocétone 21, elle-même

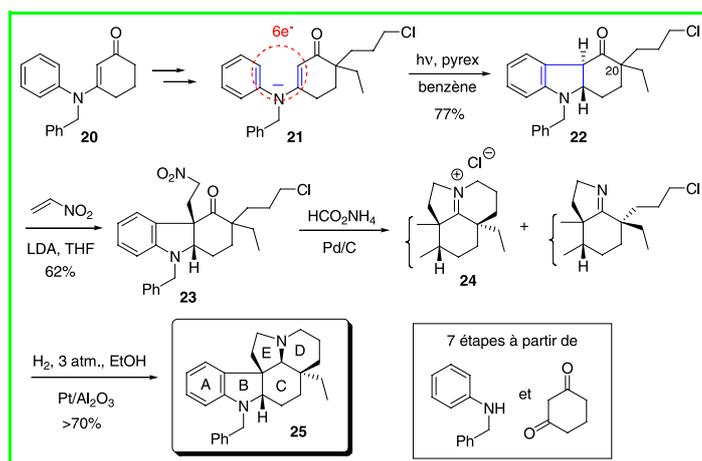


Figure 14 - Photocyclisation à six électrons π . Synthèse de la (\pm)-*N*-benzyl-aspidospermidine.

obtenue à partir de *N*-benzylaniline et cyclohexanedione-1,3. Cette électrocyclisation à six électrons (deux doubles liaisons et un doublet non liant de l'azote), favorisée dans l'état excité, constitue un raccourci élégant. Trois réactions d'alkylation (deux avant la photocyclisation : **20** \rightarrow **21** et une après : **22** \rightarrow **23**) permettent de greffer les chaînes carbonées précurseurs des cycles D et E, ainsi que le groupe éthyle angulaire en C-20. La réduction du groupe NO_2 de **23** conduit à une amine primaire qui se cyclise spontanément pour donner le cycle E. On obtient deux diastéréoisomères en C-20, mais seul celui de « stéréochimie naturelle » peut se cycliser et conduit à **24**. L'hydrogénation catalytique de l'iminium **24** par la face la moins encombrée (dessous) conduit à la *N*-benzyl aspidospermidine **25** de stéréochimie naturelle que l'on obtient ainsi en sept étapes à partir de précurseurs très simples. Cette synthèse est la plus courte décrite à ce jour [28].

La même stratégie peut s'appliquer à la synthèse totale d'alcaloïdes pipéridiniques comme la coniine, le poison de Socrate, en cinq étapes avec un excès énantiomérique de 80 % [29].

Photodéconjugaison : transfert d'hydrogène avec induction chirale

Les réarrangements photochimiques sont très nombreux. La stéréosélectivité ainsi que l'application en synthèse de la photodéconjugaison des ester α,β -insaturés ont été particulièrement étudiées. Dans une telle réaction, l'ester chiral α,β -insaturé **26** a été transformé en produit correspondant β,γ -insaturé **27** avec un bon rendement et une bonne stéréosélectivité (figure 15) [30]. L'induction chirale se déroule lors de la protonation de l'intermédiaire **IV**. L'excès diastéréomérique (e.d.) de 94 % indique un bon transfert de

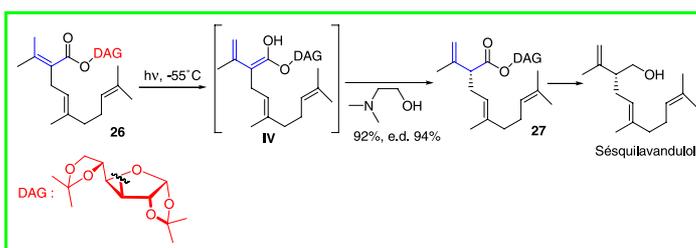


Figure 15.

l'information chirale. La réaction a été appliquée à la synthèse du sésquilandulol. La même stratégie a été choisie pour la synthèse de l'acide (*R*)-arundique [31]. Ce composé possède des propriétés neuroprotectrices et peut jouer un rôle dans le traitement de la maladie d'Alzheimer. L'induction chirale dans ces réactions a été réalisée aussi par voie catalytique avec des aminoalcools chiraux [32].

Transfert d'électron photoinduit : un nouvel exploit des ions-radicaux

Le transfert d'électron (réactions redox) est l'une des réactions fondamentales de la chimie. Une molécule photochimiquement excitée peut être plus facilement réduite ou oxydée. Ainsi, les conditions réactionnelles photochimiques enrichissent considérablement la chimie redox de composés organiques. Ces réactions, découvertes en 1970-80, engendrent des ions-radicaux. Leur mécanisme est bien compris et certaines de ces réactions sont maintenant fréquemment appliquées en synthèse organique [2].

Récemment, cette méthode a été appliquée à l'addition radicalaire d'amines tertiaires sur des alcènes. Dans une telle réaction, le sensibilisateur **28** est excité (figure 16) et peut arracher un électron. Il en résulte une paire d'ions-radicaux **V** et **VI**. Après échange de proton, des radicaux neutres **VII** et **VIII** sont obtenus. Les radicaux α -aminoalkyle **VIII** ont été additionnés sur des alcènes. Ainsi, la *N*-méthylpyrrolidine **30** a été additionnée sur la menthyloxyfuranone **29** avec un rendement supérieur à 90 % (figure 16) [33]. Les adduits **31a,b** ont été transformés en alcaloïdes de type pyrrolizidines : (-)-isorétronécanol et (+)-laburnine. Des cétones aromatiques possédant des groupements électrodonneurs (OMe) telles que **28** ont été utilisées comme sensibilisateurs, ajoutées en quantité catalytique. Aucune dégradation significative n'a été constatée au cours de la réaction. La régénération du sensibilisateur (catalyseur) se fait lors de la terminaison de la chaîne radicalaire. Pour une application en chimie fine, il est à noter que ces méthodes ne nécessitent pas une activation de l'amine tertiaire par un groupement fonctionnel (par exemple un groupe partant) ou par action d'un réactif (par exemple pour effectuer une

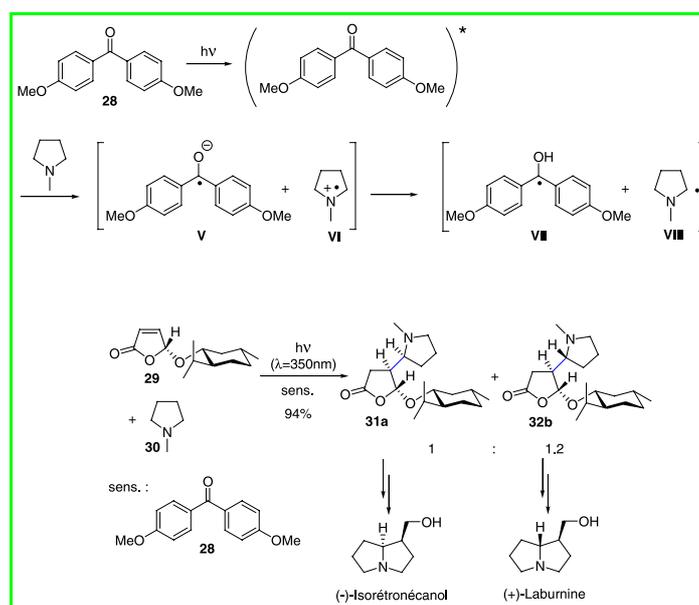


Figure 16.

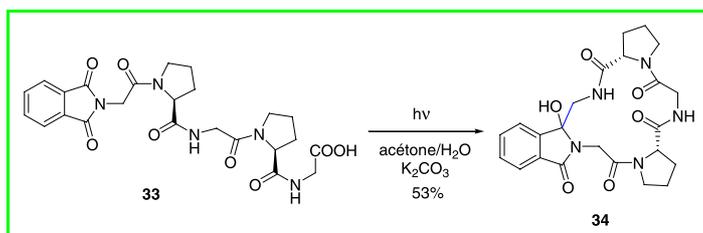


Figure 17.

méallation) afin d'établir une liaison C-C. Ce fait ainsi que d'autres caractéristiques de la réaction liées à la catalyse homogène et hétérogène [34] diminuent considérablement la formation de déchets et contribuent à ranger cette méthode dans le domaine de la chimie verte.

Une version intramoléculaire remarquable de cette réaction a été effectuée par catalyse asymétrique [35].

Le transfert d'électron photoinduit est également utilisé pour effectuer des macrocyclisations. Dans une telle réaction, le dérivé peptidique **33** est décarboxylé et le radical alkyle ainsi généré s'additionne sur l'entité phthaloyle (figure 17) [36]. Le produit obtenu **34** ressemble à des cyclopeptides possédant des activités immunosuppressives.

Récents progrès techniques Contribution significative à la chimie verte

La photochimie solaire ; un retour aux sources : le rayonnement solaire

Dans le contexte de la chimie verte et du développement de procédés chimiques durables, il est particulièrement intéressant d'utiliser la lumière solaire comme source d'énergie renouvelable et gratuite [22]. La figure 18 présente un des nombreux exemples étudiés. L'addition du

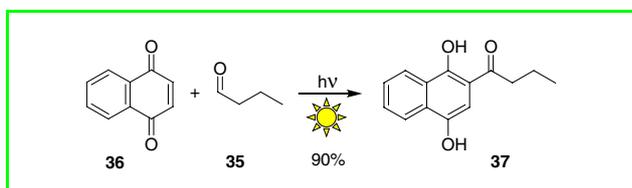


Figure 18.



Figure 19 - Réacteur PROPHIS (DLR (Agence Aérospatiale Allemande), Köln-Portz) [42].

butyraldéhyde **35** sur la naphthoquinone **36** a été effectuée avec de bons rendements [37-38]. Le produit **37** est un intermédiaire de synthèse polyvalent et intéressant, par exemple pour la fabrication de tétracyclines. Même si les composés de départ ne sont pas ceux correspondant à une réaction de Friedel et Crafts, les produits finaux ressemblent à ceux que l'on peut obtenir à partir d'une telle réaction. Après 24 heures d'exposition à la lumière solaire, 500 g de **36** ont été transformés en solution dans 80 L d'un mélange *t*-butanol/acétone (3/1). Ce mélange tient compte des exigences de sécurité requises pour des réactions à grande échelle dans un contexte industriel (inflammabilité, toxicité...). La réaction a été effectuée dans la ligne focale d'un réacteur à circulation (figure 19). La solution réactionnelle circule dans un système de miroirs paraboliques. Une grande variété d'installations solaires susceptibles d'être utilisées pour différentes transformations chimiques se trouvent aussi au centre solaire européen à Almaría (Plataforma Solar de Almaría, Espagne) [39].

Réacteurs microstructurés, un progrès prometteur du génie chimique

La technique de réacteurs microstructurés est un domaine du génie chimique en émergence [40]. Elle est particulièrement utile pour l'étude de réactions rapides ou fortement exothermiques. En chimie industrielle, elle permet, par exemple, d'effectuer plus facilement les réactions de manière isotherme, ce qui réduit la formation de produits

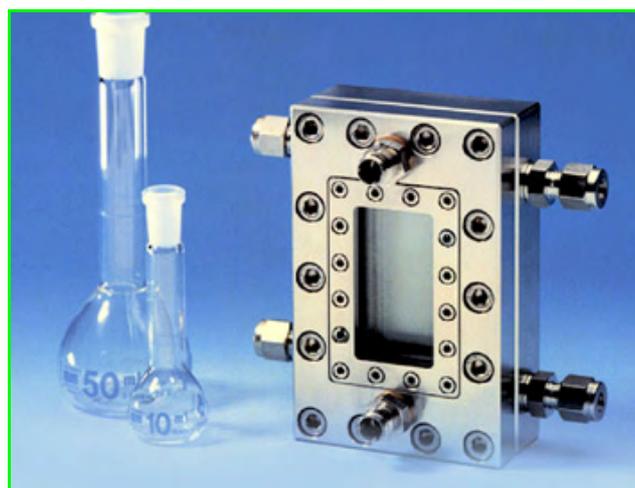


Figure 20.

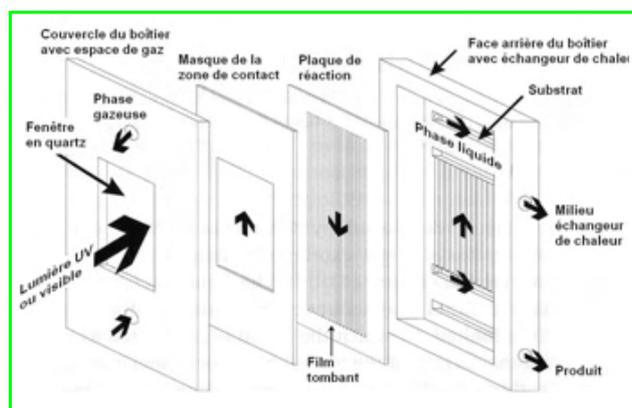


Figure 21.

parasites. L'utilisation de réacteurs microstructurés permettrait également d'améliorer le niveau de sécurité. Parmi le grand nombre de réactions déjà effectuées dans ces réacteurs se trouvent aussi quelques réactions photochimiques. Un assemblage est montré dans les figures 20 [40] et 21 [41]. Ce réacteur est particulièrement approprié pour effectuer des réactions de photo-oxygénation, réactions hétérogènes impliquant une phase liquide et une phase gazeuse.

Note et références

* La leishmaniose est une affection cutanée ou viscérale due à des protozoaires flagellés appartenant au genre *Leishmania*. La maladie est transmise par la piqûre de certaines espèces de phlébotomes, comprenant les mouches du genre *Lutzomyia*. Elle est répandue dans des régions tropicales et le pourtour méditerranéen.

- [1] *CRC Handbook of Organic Photochemistry & Photobiology*, 2nd ed., W.M. Horspool, F. Lenci (eds), CRC Press, Boca Raton, Florida, **2004**.
- [2] Photochimie 94, *L'Act. Chim.*, supplément au numéro de décembre, **1994**.
- [3] a) Ninomiya I., Naito T., *Photochemical Synthesis*, Academic Press, London, **1989**, chap. 10, p. 209 ; b) Braun A., Maurette M.T., Oliveros E., *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, **1991**.
- [4] a) Tokomaru T., Coyle J.D., A collection of experiments for teaching photochemistry, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, **64**, p. 1343 ; b) *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis*, J. Mattay, A. Griesbeck (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [5] Turro N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1991**.
- [6] Kavarnos G.J., *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- [7] *CRC Handbook of Organic Photochemistry & Photobiology*, W.M. Horspool, P.-S. Song (eds), CRC Press, Boca Raton, Florida, **1995**.
- [8] a) Winkler J.D., Bowen C.M., Liotta F., [2+2] Photocycloaddition/fragmentation strategies for the synthesis of natural and unnatural products, *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, p. 2003 ; b) Lee-Ruff E., Mladenova G., Enantiomerically pure cyclobutane derivatives and their use in organic synthesis, *Chem. Rev.*, **2003**, **103**, p. 1449.
- [9] Hue B.T.B., Dijkink J., Kuiper S., Larson K.K., Guziec F.S. Jr., Goubitz K., Fraanje J., van Maarseveen J.H., Hiemstra H., Synthesis of the cyclobutanone core of solanoelepin A via intramolecular allene butenolide photocycloaddition, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, **1**, p. 4364.
- [10] a) Griesbeck A.G., Meierhenrich U.J., Asymmetric photochemistry and photochirogenesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**, p. 3147 ; b) Hoffmann N., Pete J.-P., Diastereodifferentiating photoreactions, *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, V. Ramamurthy, K. Schanze (eds), vol. 3: *Organic Molecular Photochemistry*, I. Inoue, V. Ramamurthy (eds), Marcel Dekker, New York, **2005**, p. 179.
- [11] Faure S., Piva O., Application of chiral tethers to intramolecular [2+2] photocycloadditions: synthetic approach to (-)-italicene and (+)-isoitalicene, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**, p. 255.
- [12] Bach T., Brummerhop H., Harms K., The synthesis of (+)-preussin and related pyrrolidinols by diastereoselective Paterno-Buchi reactions of chiral 2-substituted 2,3-dihydropyrrroles, *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**, p. 3838.
- [13] a) Hopf H., Step by step—from non natural to biological molecular ladders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**, p. 2822 ; b) Mehta G., Viswanath M.B., Sastry G.N., Jemmis E.G., Reddy D.S.K., Kunwar A. C., Toward higher ladderanes: oligomerization of a cyclobutadiene derivative, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**, p. 1488 ; c) Warrener R.N., Abbenante G., A tandem cycloaddition protocol for the controlled synthesis of [n]ladderanes: new rods and spacers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, p. 3645.
- [14] Hopf H., Greiving H., Beck C., Dix I., Jones P.G., Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H., One-pot preparation of [n]ladderanes by [2 π + 2 π] photocycloaddition, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, p. 567.
- [15] Gao X., Friši T., Gillivray L.R., Supramolecular construction of molecular ladders in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**, p. 232.
- [16] Mascitti V., Corey E.J., Total synthesis of (\pm)-pentacycloanammoxic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**, p. 15664.
- [17] Hoffmann N., Photochemical cycloaddition between benzene derivatives and alkenes, *Synthesis*, **2004**, p. 481.
- [18] Cornelisse J., The meta photocycloaddition of arenes to alkenes, *Chem. Rev.*, **1993**, **93**, p. 615.
- [19] Boyd J.W., Greaves N., Kettle J., Russell A.T., Steed J.W., Alkene-arene meta photocycloadditions with a four-carbon-atom tether: Efficient approach toward the polycyclic ring systems of aphidicolin and stemodinone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**, p. 944.
- [20] Verrat C., Hoffmann N., Pete J.-P., An easy access to benzof[isoquinoline derivatives using benzocyclobutenes derived from resorcinol, *Synlett*, **2000**, p. 1166 et réf. citées.
- [21] Nicolaou K.C., Gray D., Tae J., Total synthesis of hamigerans. Part 2. Implementation of the intramolecular Diels-Alder trapping of photochemically generated hydroxy-o-quinodimethanes; strategy and completion of the synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**, p. 3679.
- [22] Esser P., Pohlmann B., Scharf H.-D., Photochemical synthesis of fine chemicals with sunlight, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, p. 2009.
- [23] Clennan E.L., New mechanistic and synthetic aspects of singlet oxygen chemistry, *Tetrahedron*, **2000**, **56**, p. 9151.
- [24] Oelgemöller M., Jung C., Ortner J., Mattay J., Zimmermann E., Green photochemistry: solar photooxygenations with medium concentrated sunlight, *Green Chem.*, **2005**, **7**, p. 35.
- [25] Haynes R.K., Vonwiller S.C., From Qinghao, marvelous herb of Antiquity, to the antimalarial trioxane Qinghaosu. Some remarkable new chemistry, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, **30**, p. 73.
- [26] Robert A., Dechy-Cabaret O., Cazelles J., Meunier B., From mechanistic studies on artemisinin derivatives to new modular antimalarial drugs, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**, p. 167.
- [27] Griesbeck A.G., El-Idreesy T.T., Hönck L.-O., Lex J., Brun R., Novel spiroannulated 1,2,4-trioxanes with high in vitro antimalarial activities, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, **15**, p. 595.
- [28] Benchekroun-Mounir N., Dugat D., Gramain J.-C., Husson H.-P., Stereocontrolled formation of octahydro-1H-pyrrolo[2d]carbazoles by reductive cyclisation: Total synthesis of *N*-benzylaspidospermidine, *J. Org. Chem.*, **1993**, **58**, p. 6457.
- [29] Bois F., Gardette D., Gramain J.-C., New synthesis of (S)-(+)- and (R)-(-)-coniine by reductive photocyclisation of dienamides, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, **41**, p. 8769.
- [30] Faure S., Connolly J.D., Fakunle C.O., Piva O., Structure and synthesis of anhydrobisfarnesol from *Euphorbia lateriflora* and asymmetric synthesis of (R)-sesquialavandulol, *Tetrahedron*, **2000**, **56**, p. 9647.
- [31] Pelotier B., Holmes T., Piva O., Synthesis of anti-Alzheimer (R)-arundic acid, *Tetrahedron Asymm.*, **2005**, **16**, p. 1513.
- [32] Hénin F., Letinois S., Muzart J., Asymmetric photodeconjugation of ammonium ene-carboxylates: temperature effects and evidence for the α -carbon of the dienolic species as a latent trigonal center, *Tetrahedron Asymm.*, **2000**, **11**, p. 2037 et réf. citées.
- [33] Bertrand S., Hoffmann N., Pete J.P., Highly efficient and stereoselective radical addition of tertiary amines to electron-deficient alkenes. Application to the enantioselective synthesis of necine bases, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, p. 2227.
- [34] Marinkovic S., Hoffmann N., Efficient radical addition of tertiary amines to electron-deficient alkenes using semiconductors as photochemical sensitizers, *Chem Commun.*, **2001**, p. 1576.
- [35] Bauer A., Westkämper F., Grimme S., Bach T., Catalytic enantioselective reactions driven by photoinduced electron transfer, *Nature*, **2005**, **436**, p. 1139.
- [36] Griesbeck A.G., Heinrich T., Oelgemöller M., Molis A., Heidtmann A., Synthesis of cyclic peptides by photochemical decarbonylation of N-phthaloyl peptides in aqueous solution, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, **85**, p. 4561.
- [37] Schiel C., Oelgemöller M., Ortner J., Mattay J., Green photochemistry: the solar-chemical "Photo-Friedel-Crafts acylation" of quinones, *Green Chem.*, **2001**, **3**, p. 224.
- [38] Pour une étude sur l'application en synthèse organique et des considérations mécanistiques, voir : Oelgemöller M., Schiel C., Fröhlich R., Mattay J., The "photo-Friedel-Crafts acylation" of 1,4-naphthoquinones, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, p. 2465.
- [39] a) Jung C., Funken K.-H., Ortner J., PROPHIS: parabolic trough-facility for organic photochemical syntheses in sunlight, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, **3**, p. 409 ; b) www.psa.es
- [40] Jähnisch K., Hessel V., Löwe H., Baerns M., Chemistry in microstructured reactors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**, p. 406.
- [41] www.imm-mainz.de



N. Hoffmann

Norbert Hoffmann

est directeur de recherche à l'UMR CNRS Université de Reims Champagne-Ardenne n° 6519 (Réactions sélectives et applications)¹. Il anime l'équipe Photochimie.



J.-C. Gramain

Jean-Claude Gramain

est professeur émérite à l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand².



H. Bouas-Laurent

Henri Bouas-Laurent

est professeur émérite à l'Institut de Sciences Moléculaires (ISM), Université Bordeaux 1³.

¹ UMR n° 6519 « Réactions sélectives et applications », BP 1039, 51687 Reims Cedex 2.

Courriel : norbert.hoffmann@univ-reims.fr

² Courriel : J-Claude.GRAMAIN@univ-bpclermont.fr

³ Courriel : h.bouaslaurent@cegetel.net

La pyrolyse laser

Une méthode souple de production de nanopoudres

Nathalie Herlin-Boime, Yann Leconte, Dominique Porterat, Cécile Reynaud et Olivier Sublemontier

Résumé La pyrolyse laser est une méthode efficace de synthèse de particules (silicium, oxydes pour la catalyse...) de tailles nanométriques. L'appareillage est schématisé et la synthèse illustrée.

Mots-clés Laser CO₂, réaction en flux, particules nanométriques, silicium, oxydes catalytiques.

Abstract **Laser pyrolysis: a versatile method to produce nanopowder**

Laser pyrolysis is an efficient and versatile method to perform the synthesis of nanoparticles (silicon, oxides for catalysis...). The device is schematized and some examples of synthesis are given.

Keywords CO₂ laser, flow reaction, nanometric particles, silicon, catalytic oxides.

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de particules de taille nanométrique. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés, une flamme apparaît dans laquelle des nanoparticules se forment.

Cette méthode permet de synthétiser des quantités significatives de produit (100 g/heure pour SiC à l'échelle laboratoire et plus d'un kg/heure à l'échelle pilote).

Comment ça marche ?

La pyrolyse laser est classée dans les techniques physiques de synthèse de nanoparticules à partir de la phase gazeuse. Elle a été initiée aux États-Unis en 1981 [1] et introduite en France, au CEA, deux ans plus tard [2]. Elle repose sur l'interaction entre un précurseur gazeux ou liquide et l'émission d'un laser CO₂ et nécessite donc une résonance entre le spectre d'émission du laser et le spectre d'absorption d'au moins un des réactifs. Le transfert d'énergie s'effectue par l'excitation des niveaux vibrationnels des molécules qui absorbent l'énergie laser. Le milieu est le plus souvent à une pression proche de la pression atmosphérique, les collisions permettent donc de transmettre rapidement l'énergie des molécules excitées par le laser à l'ensemble du milieu réactionnel qui est ainsi très rapidement thermalisé. Un réacteur typique est schématisé en figure 1. Les précurseurs sont dissociés, une flamme incandescente (figure 1a) apparaît dans laquelle des nanoparticules se forment puis subissent un effet de trempe en sortie de flamme. Les particules sont ensuite collectées sur des barrières filtrantes (figure 1b). La figure 1c présente l'exemple de nanoparticules de silicium.

Les principaux avantages de ce procédé sont :

- réaction en flux : la réaction a lieu dans un espace confiné par un gaz neutre et donc sans interaction avec les parois, la pureté chimique des produits est alors limitée essentiellement par la pureté des réactifs ;
- vitesse de trempe rapide ;
- faible taille (couramment 10 à 50 nm) avec le plus souvent une distribution de taille étroite ;
- bonne homogénéité physique et chimique des produits ;
- grande souplesse d'utilisation qui permet de varier dans une large gamme la composition chimique, la taille, la cristallinité... des produits obtenus.

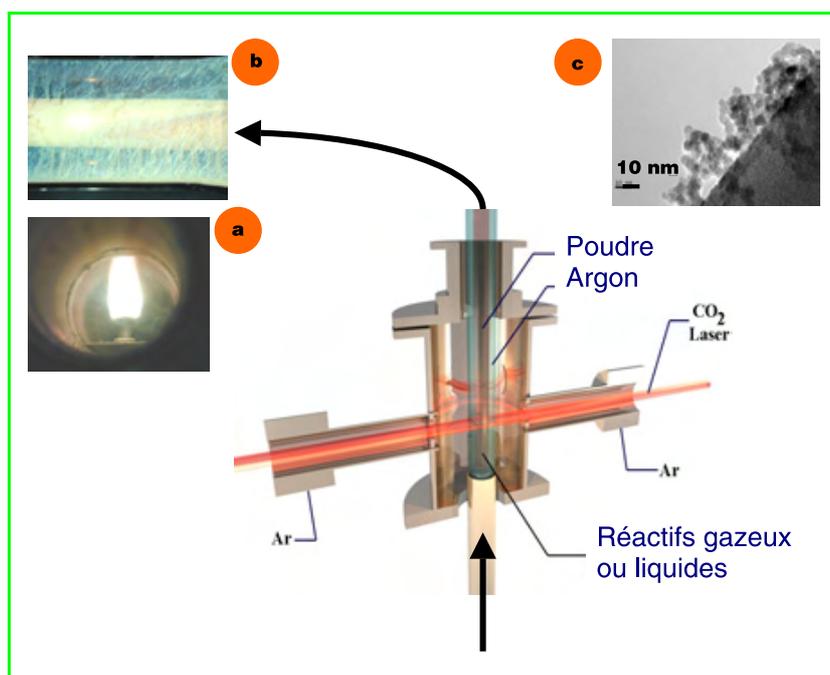


Figure 1 - Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser.

(a) : flamme de réaction ; (b) : nanoparticules en cours d'accumulation sur un filtre ; (c) : images de microscopie à transmission de nanoparticules.

Que fabrique t'on et pourquoi ?

Les principaux paramètres expérimentaux sont la nature des réactifs, la puissance laser et le débit des réactifs. La température de la flamme augmente lorsque la puissance laser augmente et l'on obtient ainsi des produits avec une structure mieux organisée. Le débit des réactifs permet de faire varier le temps de séjour dans le faisceau laser, donc la durée de réaction et la taille des particules produites. En changeant la nature chimique des précurseurs, on contrôle la composition des particules. Historiquement, cette méthode a été beaucoup utilisée pour la synthèse de nanoparticules à base de silicium (Si, SiC, SiCN, SiCNAIY, SiCO, TiSiCO, Si₃N₄...). Plus récemment, plusieurs équipes se sont intéressées à la diversification des produits obtenus (TiC, TiO₂, ZrC, fullerènes, suies carbonées...), ainsi qu'à la synthèse de nanocomposites métal/support (par exemple Fe₂O₃/C, Fe₂O₃/SiO₂, Pt/TiO₂) [3]. Deux exemples illustrant les nouveaux développements vers les plus faibles tailles et les nouvelles compositions chimiques sont présentés ci-dessous.

Exemple 1 : nanoparticules photoluminescentes de silicium

Les efforts pour diminuer la taille des nanoparticules sont motivés par l'apparition d'effets spécifiques à l'échelle nanométrique. Ainsi dans le cas du silicium, les effets de confinement quantique conduisent à l'apparition d'une photoluminescence intense pouvant aller de l'infrarouge au rouge lorsque la taille des nanocristaux devient inférieure à la dizaine de nanomètres. Cette propriété ainsi que la possibilité de synthétiser de tels cristaux par pyrolyse laser sont connus depuis plusieurs années, mais les quantités étaient très faibles et ceci a freiné le développement d'applications. Par un contrôle amélioré des conditions de synthèse, nous avons pu obtenir en quantités pondérables (de l'ordre du gramme) des nanocristaux de silicium de taille inférieure à 10 nm (figure 1c). La figure 2 montre un exemple de diagramme de rayons X obtenu sur des nanocristaux de silicium et la distribution de taille déduite de ce diagramme par une analyse statistique (type Monte Carlo). On voit que la majeure partie des cristaux se situe dans la gamme 10 nm. Sous éclairage ultraviolet, ces nanocristaux émettent dans l'infrarouge ; lorsque la taille est réduite à 5 nm par exemple, l'émission est décalée vers le rouge. Chimiquement, ces nanocristaux ne présentent pas de problème de biocompatibilité et des applications sont en cours d'étude comme traceur ou marqueur dans le domaine du vivant.

Exemple 2 : nanoparticules oxydes pour la catalyse

Les nanoparticules ont un rapport surface sur volume élevé qui les rend particulièrement intéressantes pour des applications en catalyse. Dans le cadre d'études sur la

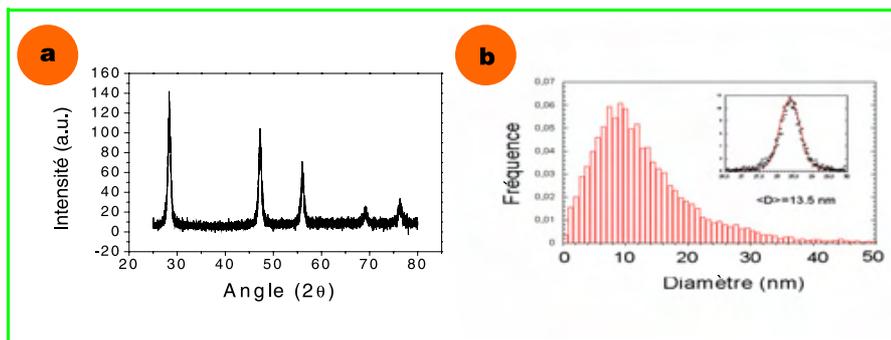


Figure 2 - (a) diagramme de diffraction de rayons X sur des nanocristaux de silicium ; (b) distribution de taille des nanocristaux.

recherche de catalyseurs aux propriétés améliorées pour les applications en traitement de l'air (destruction des composés organiques volatils, COV), l'activité catalytique de nanoparticules TiO₂/Pt synthétisées par pyrolyse laser a été évaluée en utilisant le méthanol comme molécule modèle de polluant.

Les nanoparticules TiO₂/Pt synthétisées par pyrolyse laser en une seule étape sont plus actives pour la destruction du méthanol que des nanoparticules TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser puis imprégnées de Pt par une voie chimique : la moitié du méthanol est dissociée à 45 °C dans le premier cas, et à 65 °C dans le second. Ces deux catalyseurs sont plus efficaces qu'une référence classique de laboratoire.

Références

- [1] Cannon R., Danforth S.C., Flint J.H., Haggerty J.S., Marra R.M., Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions, I- process description and modelling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65, p. 324.
- [2] a) Cauchetier M., Croix O., Luce M., Michon M., Paris S., Tistchenko S., Laser synthesis of ultrafine powders, *Ceramics-International*, **1987**, 13, p. 13 ; b) Cauchetier M., Synthesis of ultrafine powders by laser, *Le Vide-les-Couches-Minces*, vol. 43, n° 243, août-oct. **1988**, p. 501.
- [3] a) Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huisken F., Kohn B., Paillard V., Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, p. 15942 ; b) Lacour F., Guillois O., Portier X., Perez H., Herlin N., Reynaud C., Laser pyrolysis synthesis and characterization of luminescent silicon nanocrystals, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2007**, 38(1-2), p. 67 ; c) Maskrot H., Leconte Y., Herlin-Boime N., Reynaud C., Guelou E., Pinard L., Valange S., Barrault J., Gervais M., Synthesis of nanostructured catalysts by laser pyrolysis, *Catalysis Today*, **2006**, 116, p. 6.



Nathalie Herlin-Boime

est ingénier au CEA-Saclay dans le Service des Photons, Atomes et Molécules* et anime l'équipe Pyrolyse laser au sein du groupe Edifices nanométriques.

Yann Leconte et **Olivier Sublemontier** sont chercheurs et **Dominique Porterat** est technicien, en charge de la sécurité, dans le groupe Edifices Nanométriques*, dont **Cécile Reynaud** est responsable.

* CEA Saclay, DSM/DRECAM/SPAM, 91191 Gif-sur-Yvette.
Courriel : nathalie.herlin@cea.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !

Polymères et lumière

Introduction

Jean-Pierre Fouassier, coordinateur

Polymères et lumière : un vaste domaine ! Depuis des millions d'années, la lumière interagit avec les polymères d'origine naturelle. Les matériaux polymères de synthèse employés de nos jours et indispensables à notre vie quotidienne se trouvent eux aussi la plupart du temps dans un environnement baigné de lumière et sont ainsi soumis à une agression de chaque instant : la lumière a donc un rôle destructeur que le chercheur essaie de comprendre afin de mieux le combattre. Depuis peu, les polymères peuvent aussi être créés par la lumière et conduire à des matériaux possédant des propriétés que le chercheur sait définir *a priori* ; la lumière, grâce à ses diverses caractéristiques, est donc maintenant un remarquable outil pour façonner la matière.

Le vieillissement des polymères sous l'action de la lumière apparaît comme une limitation évidente à leur utilisation qui, elle, est cependant incontournable vu les énormes besoins dans notre monde moderne. Les conséquences de la perte des propriétés fonctionnelles des matériaux polymères sont évidemment importantes au niveau économique ; elles peuvent aussi mettre en jeu la sécurité des biens ou des personnes. Il est donc nécessaire de comprendre l'origine de cette dégradation. Une des clés du problème consiste à élucider les mécanismes de la transformation chimique du polymère, notamment en présence d'oxygène (processus de photooxydation). Il faut ensuite trouver le moyen de lutter contre ces réactions néfastes en étudiant les diverses voies possibles pour les bloquer ou au moins les ralentir (processus de photostabilisation). De fantastiques progrès ont été réalisés depuis une trentaine d'années. Aujourd'hui, grâce à ces travaux, chacun peut utiliser dans la vie de tous les jours des produits à base de matériaux polymères qui ont des durées de vie tout à fait acceptables et sans cesse améliorées.

Les photopolymères (contraction des mots « photon » et « polymère ») sont devenus des matériaux remarquables

dans le développement des nouvelles technologies. Outre le progrès permanent des procédés industriels habituels, le besoin d'innover dans les hautes technologies a rendu ce domaine très attractif et dynamique. Les récents développements ont conduit à la mise en œuvre de matériaux dans des applications aussi diversifiées que les revêtements ou les peintures, mais aussi les circuits électroniques, les processeurs, les éléments optiques ou les dispositifs optoélectroniques... Dans le domaine des revêtements, la polymérisation sous rayonnement lumineux connaît une croissance continue, renforcée ces dernières années par la nouvelle législation européenne portant sur la réduction de l'émission des composés organiques volatils (COV). Le marché mondial était de 80 000 t en 1995 et 177 000 t en 2004⁽¹⁾ ; on l'attend à 460 000 t en 2015. Les applications bois, les arts graphiques et l'industrie automobile représenteront à l'horizon 2008 près de 70 % du total (respectivement 25, 42 et 1 %) ; on estime que la part automobile sera de 6 % en 2015. Par ailleurs, l'utilisation de lumières lasers est aussi la clef de voûte d'importants domaines tels que la structuration micro- ou nanométrique de la matière, la microélectronique, la micromachinerie, les technologies optiques de télécommunication... Aujourd'hui, l'insertion de particules nanométriques confère aux matériaux des propriétés optiques, électriques ou magnétiques tout à fait inhabituelles. Similairement, le développement de la réticulation de sol-gel hybrides permet de développer des revêtements aux propriétés mécaniques exceptionnelles particulièrement adaptées à des utilisations dans la dentisterie, l'optique ophtalmique, la microélectronique ou l'aéronautique par exemple.

Les articles qui suivent font le point sur l'état de l'art dans ces deux domaines et montrent les grandes tendances de développement.

(1) Paulus W., Int. Conf. RadTech Europe, Barcelone, 2005, www.radtech-europe.com.

Les photopolymères : de la chimie verte aux hautes technologies

Xavier Allonas, Dominique Burget, Céline Croutxe-Barghorn, Carole Ecoffet, Jean-Pierre Fouassier, Patrice Jacques, Jacques Lalevée, Daniel-Joseph Lougnot, Jean-Pierre Malval, Fabrice Morlet-Savary et Olivier Soppera

Résumé	La photochimie est largement employée dans le domaine de la chimie des polymères, en particulier les photopolymères, les réactions de photopolymérisation et leurs applications dans plusieurs secteurs industriels importants : l'obtention de matériaux polymères sous lumière, la formation d'images et les nanotechnologies. Les bases des processus impliqués, le rôle des photoamorceurs, des photosensibilisateurs, de la matrice monomère oligomère, de la source de lumière, ainsi que les réactions rencontrées dans différents secteurs tels que les revêtements, les adhésifs, les photomatériaux, les nano-objets, les arts graphiques, l'écriture directe sous laser, la microélectronique, l'optique, la médecine, le stockage d'informations sont détaillés.
Mots-clés	Photopolymère, photopolymérisation, photoamorceur, obtention de matériaux polymères sous lumière, formation d'image sous laser, nanotechnologie.
Abstract	Photopolymers: from green chemistry to high tech applications Photochemistry is largely used in the polymer chemistry area, in particular in photopolymers, photopolymerization reactions and their applications in several important fields: radiation curing (laser), imaging and nanotechnology. The basics of the processes involved, the role of the photoinitiators, the photosensitizers, the monomer/oligomer matrix, the light sources and the reactions encountered in various industrial sectors such as coatings, adhesives, photomaterials, nano-objects, graphic arts, direct laser writing, microelectronics, optics, medicine, information storage are detailed.
Keywords	Photopolymer, photopolymerization, photoinitiator, radiation curing, laser imaging, nanotechnology.

Aujourd'hui, la photochimie connaît un de ses principaux développements industriels dans le domaine des photopolymères [1]. Un photopolymère, au sens strict du terme, est un polymère sensible à la lumière (souvent de type laser) et utilisé dans un secteur d'applications qui est basé sur la formation d'une image (« laser imaging »). Une classe particulière concerne des polymères dont les propriétés de solubilité (lors du développement, une image en relief sera ainsi créée) peuvent être modifiées sous l'action de la lumière (« photoresists » en microélectronique). Par extension, le terme photopolymère est utilisable pour des milieux constitués de monomères, d'oligomères ou de prépolymères qui conduisent à la formation d'un polymère sous irradiation lumineuse. Le champ d'applications industrielles est vaste : on le désigne habituellement par durcissement ou séchage UV (« UV curing », « radiation curing », « photocuring »).

On appellera ici « photomatériaux » des photopolymères qui ont des propriétés de fonction spécifiques et sont utilisables dans des applications de haute technologie. Ce sont des domaines qui croissent de façon très importante chaque année et qui sont manifestement promus à des développements encore plus prometteurs dans les années à venir compte tenu de deux éléments importants. Il s'agit d'une part, pour l'« UV curing », d'un secteur industriel particulièrement florissant compte tenu de son caractère « technologie verte ». Il est bien admis d'autre part que l'utilisation croissante des nanotechnologies va continuer à ouvrir de nouveaux horizons pour la mise au point de photomatériaux à propriétés contrôlées.

Nous allons rappeler brièvement les principes de base qui conduisent à ces réactions, évoquer les contraintes scientifiques qui justifient toute une recherche en amont sur les systèmes (photo)chimiques utilisables, situer les applications industrielles actuelles et approcher les développements en cours vers les nanotechnologies.

Réactions de photopolymérisation : principes

Une réaction de photopolymérisation [1c] est considérée comme une réaction en chaîne semblable à celle que l'on rencontre dans les réactions de polymérisation par voie thermique. La seule différence fondamentale réside dans le

fait que l'amorçage est gouverné par un processus photochimique. On peut aussi observer des réactions de réticulation (formation de pontage entre deux chaînes macromoléculaires). Quand on utilise des monomères ou des oligomères multifonctionnels, la réaction conduit à la création d'un réseau polymère (on emploie souvent le terme « photoréticulation » au lieu de « photopolymérisation ») et non pas d'un polymère linéaire. Ainsi, la matrice de départ – constituée de monomères radicalaires (par exemple des acrylates) ou cationiques (comme des époxy ou des vinyl éthers) – qui est visqueuse est convertie en un film de polymère qui devient sec au touché.

Pour amorcer la réaction de polymérisation, il est nécessaire d'introduire un photoamorceur (PA) susceptible d'absorber la lumière et de conduire à la formation d'espèces actives (radicaux ou cations mais aussi anions, acides, bases) selon des mécanismes généraux bien établis. Ces espèces doivent ensuite réagir avec le monomère pour créer le premier centre actif à partir duquel se fera l'addition de nouveaux motifs monomères. Il faut souvent ajouter un photosensibilisateur (PS) qui, après absorption, transfère son énergie au photoamorceur. Par exemple, dans le cas d'un photoamorceur radicalaire, on rencontre des composés (des cétones aromatiques dans la plupart des cas) capables de conduire directement à la formation de radicaux par coupure et d'autres nécessitant l'addition d'un donneur d'hydrogène (une amine par exemple). Les photosensibilisateurs peuvent être d'autres cétones, des colorants... On peut même être amené à employer des systèmes photosensibles multi-composants. Ce processus de création des radicaux rentre évidemment en compétition avec tous les processus de relaxation habituels des états excités des molécules, auxquels s'ajoutent les processus de désactivation par le monomère et l'oxygène. On comprend ainsi que la réactivité des états excités va avoir une influence importante sur la vitesse d'amorçage (dont dépend la vitesse de polymérisation) : la recherche fondamentale sur les mécanismes mis en jeu occupe une place de choix. Un problème important réside dans l'adaptation des spectres d'absorption de PA et PS au spectre d'émission du système d'irradiation utilisé : lampe industrielle (par exemple de type à vapeur de mercure, à xénon, à mercure-xénon), LED, sources lasers, éventuellement soleil.

Le développement de nouveaux systèmes nécessite aussi une bonne compréhension des processus (photo)chimiques

impliqués : c'est en effet par cette seule voie que l'on peut espérer modifier les systèmes actuels afin d'en exalter les propriétés intéressantes. Le système photosensible génère des espèces réactives au travers des états excités de PA ou PS qui ont des durées de vie pouvant varier de quelques millisecondes à quelques dizaines de picosecondes, voire moins. Afin de les étudier, diverses techniques de spectroscopie résolues dans le temps ont été employées, par exemple la spectroscopie par laser (en absorption) dans des échelles de temps nanoseconde et picoseconde [2] : la carte de visite de ces états (absorption, durée de vie) et les processus mis en jeu deviennent directement accessibles.

Il faut ensuite optimiser la réactivité des espèces produites. La connaissance des paramètres physico-chimiques est alors un point de passage obligé pour le développement de nouvelles structures plus innovantes. Récemment, les principaux paramètres guidant le processus d'addition d'un radical sur un acrylate ont pu être extraits grâce à des études combinant à la fois la détermination expérimentale des constantes de vitesse et la modélisation moléculaire [3]. Cette approche originale permet de séparer et de quantifier le rôle des différents facteurs : répulsion stérique entre le radical et les substituants de la double liaison dans l'état de transition, enthalpie de réaction ΔH_r (l'énergie d'activation E_a étant associée à une augmentation de l'exothermicité de la réaction), effet polaire (en terme orbitalaire, il caractérise l'interaction de l'orbitale occupée du radical avec l'orbitale la plus basse vacante de l'alcène). On peut donc maintenant prévoir l'efficacité d'addition d'une nouvelle structure radicalaire et, dans le même ordre d'idée, aborder l'étude des réactions de polymérisation radicalaire contrôlée (maîtrise des masses moléculaires et de la polydispersité).

Une chimie riche

Toute cette chimie est très variée. Il peut s'agir :

- de réactions classiques de photopolymérisation par voie radicalaire ou cationique ou de photoréticulation par voie acide ou basique de systèmes simples conduisant à un réseau polymère ne comportant qu'une espèce chimique ;
- de réactions qui conduisent à la formation de réseaux interpénétrés de nature chimique différente (« hybrid cure »), de copolymères alternés, de copolymères blocs, de polymères hybrides organiques-inorganiques, de composés de type cristaux liquides, de polymères dendritiques, de polymères à motifs terminaux définis (par un contrôle de la réaction), etc. ;
- de réactions qui font intervenir à la fois la lumière dans une première étape et un effet thermique dans un second temps (« dual cure ») ;
- de réactions de polymérisation à deux photons ;
- de réactions contrôlées spatialement...

Les réactions de photopolymérisation peuvent présenter de très nombreux aspects allant des réactions très classiques pour former un simple film à des réactions beaucoup plus spécifiques, comme par exemple des réactions de polymérisation de molécules assemblées en multicouches ou orientées sur des surfaces, des réactions en phase gaz, en aérosol, en milieu *in vivo* ou dans des dispositifs microfluidiques, des réactions dans des liquides ioniques, à l'état solide, dans des milieux microhétérogènes, des réactions sous champ magnétique... En dehors des propriétés mécaniques et physiques classiques, de fantastiques propriétés nouvelles peuvent ainsi être obtenues dans les matériaux

photopolymérisés : anisotropie, changement d'indice de réfraction, gradient d'indice, photoalignement dans des structures cristal/liquide, biréfringence, chiralité, propriétés électro-optiques...

Photopolymérisation et « UV curing » : un grand secteur industriel

Une formulation photopolymérisable contient un monomère (dont le rôle est d'ajuster la viscosité), un oligomère ou un prépolymère (ces structures confèrent au matériau ses propriétés caractéristiques), un système photosensible (PA, PS), et des additifs de formulation. Un large éventail de structures chimiques peut être utilisé pour ces réactions de photopolymérisation ou de photoréticulation : acrylates, époxy, vinyl et allyl éthers, maléates, oxétanes, maléimides, silicones modifiés, polybutadiènes liquides...

Une base pour une technologie verte

Ces réactions de photopolymérisation présentent un certain nombre d'avantages au niveau industriel qui aident à mieux prendre en compte les problèmes environnementaux : i) réduction considérable de la pollution par les solvants organiques et de l'émission de composés organo-volatils grâce à l'emploi de systèmes sans solvants ou à base aqueuse (dispersion, latex...); ii) utilisation de l'énergie lumineuse (produite par une source électrique) au lieu de l'énergie thermique; iii) gain de place dans les ateliers de production (utilisation de fours UV beaucoup moins volumineux que les tunnels de séchage thermique); iv) abaissement des coûts de production; v) travail à température ambiante.

Efficacité/propriété

La recherche d'une efficacité maximale pour la réaction de photopolymérisation revêt un certain nombre d'aspects [4] : i) obtention d'un rendement quantique de production des espèces actives le plus élevé possible (il dépend très étroitement de la réactivité photochimique du système photosensible et de l'efficacité des interactions espèces actives/monomères); ii) mise au point de matrices à polymériser hautement réactives (création du premier motif actif sur le monomère, propagation de la réaction, terminaison, transfert, réticulation...); iii) connaissance du rôle des additifs présents dans la formulation (par exemple les pigments, les charges, les photostabilisants...) et du milieu environnant (oxygène, trace d'eau...); iv) adaptation du spectre d'absorption du système au spectre d'émission de la source.

Les propriétés que l'on attend d'une formulation photopolymérisable sont les suivantes : i) réaction rapide (il faut alors une excellente absorption du système photosensible, une très grande réactivité photochimique et chimique...); ii) facilité de mise en œuvre (solubilité/compatibilité des différents éléments, viscosité de la formulation...); iii) sécurité des produits employés (pas d'odeur, pas de toxicité...); iv) propriétés finales qui correspondent évidemment au but recherché (pas de jaunissement, pas de composés extractibles, une bonne stabilité dans le temps, des propriétés diverses et variées en fonction de la nature des applications...); v) meilleur prix de revient possible.

Les développements actuels concernent bien évidemment la synthèse de nouveaux systèmes qui

permettent d'obtenir des performances encore meilleures ou des propriétés extrêmement spécifiques [4]. Tout ceci dépend bien entendu des domaines d'application que l'on envisage. Par exemple, dans le domaine des revêtements, on recherche tout un ensemble de propriétés spécifiques et très différentes comme : i) des propriétés physiques et mécaniques (dureté, flexibilité, résistance à l'abrasion et à la rayure, adhésion, résistance à la chaleur...); ii) des propriétés de surface (hydrophilicité, hydrophobicité, propriétés de barrière vis-à-vis des gaz, perméabilité à l'eau...); iii) des propriétés chimiques (résistance aux solvants, à l'eau, aux acides, aux bases...); iv) des propriétés optiques (brillance, transparence, couleur...); v) des propriétés d'usage (faible odeur, faible volatilité, faible irritation, super absorbance, propriété bactéricide, propriété antisalissure...). Cette course vers des produits à propriétés de plus en plus maîtrisées et définies à la demande engendre un développement et un perfectionnement incessants de nouvelles structures qui ne sont limitées que par l'ingéniosité des chercheurs.

Des applications multiples et des problèmes à résoudre

Les applications concernent de très nombreux domaines, très brièvement par exemple : i) le « radiation curing » : obtention de revêtements, vernis, peintures sur une large variété de substrats (bois, plastique, métal, papier, verre...) dans des domaines très différents (produits pour sols, emballage alimentaire, films antiadhérents, gainage des fibres optiques, industrie automobile...), formation d'adhésifs, matériaux composites, séchage des encres et réalisation de plaques d'impression conventionnelles (industries des arts graphiques...), polymérisation en trois dimension (fabrication d'objets par prototypage) ; ii) la microélectronique (photorésists pour circuits imprimés et circuits intégrés, résines pour soudure, réparation de masques ou encapsulation, encres conductrices...) ; iii) le « laser imaging » (écriture directe par laser de microcircuits en électronique ou de plaques d'impression par formation d'images complexes en relief... ; iv) la dentisterie et la médecine (traitements des caries, lentilles ophtalmiques, microencapsulation de médicaments...) ; v) l'optique (stockage d'informations par holographie, fabrication d'éléments optiques...)... Les aspects industriels sont soulignés dans l'article d'Henri Strub (p. 22). Quelques exemples caractéristiques d'études de laboratoires concernent les points suivants :

- **De nouveaux systèmes sensibles.** Le développement de méthodes d'investigation tant au niveau expérimental qu'à celui de l'utilisation des calculs de modélisation moléculaire ouvre d'excellentes perspectives (voir dans [1c]) pour la mise au point de systèmes photosensibles dans le domaine proche UV et visible [5] (récupération des photons visibles généralement perdus, utilisation de lasers, meilleure absorption de la lumière en présence de pigments, possibilité d'utiliser des lumières solaires...).

- **De nouvelles peintures et de nouveaux revêtements.** Des peintures aqueuses basées sur des matrices constituées d'un oligomère et d'un latex fonctionnalisé, réticulables sous lumière visible ou solaire, conduisent à des films dont les propriétés sont supérieures à celles des films de peintures classiques [6a]. Les revêtements obtenus par photoréticulation de poudres peuvent être aisément employés sur des substrats sensibles à la chaleur, par exemple les panneaux de bois MDF (« medium density

fiber ») car la réaction se déroule aux environs de 100 °C en un temps très bref [6b]. Les vernis sur bois présentent un gros marché et sont l'objet de nombreuses études [6c,d].

- **Des vernis à propriétés améliorées grâce aux nanocomposites.** Des matériaux nanocomposites, sous forme de films de plusieurs mm d'épaisseur comportant une charge minérale (telle que des silicates naturels) se retrouvent dans le domaine des revêtements protecteurs, des films barrières, des matériaux antifeu, du gainage de câbles électriques... Ils présentent tous une excellente résistance chimique, une grande stabilité thermique, de meilleures propriétés mécaniques et viscoélastiques [7].

- **Des matrices organiques pour la fabrication d'objets moulés.** On peut photopolymériser une formulation sous une lumière visible pour la création d'objets qui se présentent alors comme des verres organiques [8]. De nombreuses possibilités d'application existent, comme la fabrication de lentilles ophtalmiques.

- **Des structures rigidifiées pour l'industrie spatiale et des matériaux composites.** Les matériaux composites (constitués d'une matrice fibreuse et d'une résine) peuvent aussi être réticulés sous action de la lumière. Les applications concernent portes, panneaux plats, parties de bateaux ou de toitures, planches de surf, tuyaux, bouteilles de plongée, membranes souples composites pour structures à déploiement par gonflage utilisables dans l'espace (radars, panneaux solaires, réflecteurs, pare-soleil, antennes, miroirs ou voiles solaires [9]).

- **Du prototypage rapide ou la fabrication d'objet par stéréolithographie.** La méthode consiste à construire, tranche par tranche, un objet aux formes complexes [10]. Une tranche est formée par photopolymérisation d'une résine liquide sous irradiation à l'aide d'un faisceau laser (piloté par un ordinateur) qui se déplace en surface.

- **De l'écriture laser ou la technologie « computer-to-plate ».** Une plaque d'impression pour les arts graphiques, enduite d'une résine photosensible, est balayée par un faisceau laser dont le déplacement est asservi à l'aide d'un ordinateur : le document à reproduire est ainsi « écrit » sur la plaque (voir dans [1c]).

Photochimie et photomatériaux

Les exemples sélectionnés montrent la richesse des applications possibles dans des secteurs très différents.

Les matériaux hybrides photopolymérisables : une nouvelle chimie

Obtenus par une méthode d'élaboration connue sous le nom de « procédé sol-gel » et reposant sur des réactions de condensation de précurseurs métallo-organiques, les matériaux sol-gel hybrides ont des propriétés inhabituelles et fascinantes. En effet, la présence d'une composante organique dans une matrice minérale a permis d'élargir l'éventail des matériaux accessibles, de modifier les propriétés mécaniques et thermiques du matériau, de moduler son indice de réfraction, ou de contribuer à des propriétés électrochimiques, magnétiques et électriques. Les principaux domaines d'application actuellement identifiés sont : i) matériaux hybrides à propriétés mécaniques modulables ; ii) revêtements et membranes hybrides ; iii) matériaux pour l'optique (lentilles ophtalmiques...) ; iv) composés hybrides présentant des propriétés électroniques, ioniques et magnétiques ; v) matériaux hybrides et biologie ; vi) biomatériaux.

Parmi la grande variété de techniques et de possibilités de synthèse par voie sol-gel, l'obtention de matériaux hybrides à partir de précurseurs hétérofonctionnels de type organo-alcoxysilanes présente divers avantages : i) la stabilité de la liaison Si-C évite les phénomènes de séparation de phase ; ii) l'important développement de la chimie des silicones autorise une grande variété de précurseurs disponibles commercialement ; et iii) la faible toxicité des dérivés silicés permet d'envisager des applications dans le domaine du biomédical. De surcroît, lorsque la composante organique est une fonction polymérisable, il est possible d'envisager l'application de ces matériaux dans le domaine du « radiation curing ».

Il est très vite apparu que le suivi des mécanismes conduisant à la formation du squelette silicique est une étape clé indispensable dans l'optimisation du processus photochimique et dans la compréhension des propriétés finales du matériau. L'incorporation d'alcoxydes de métaux de transition permet d'améliorer les propriétés du matériau final : propriétés mécaniques (résistance à la rayure, dureté) ou optiques (indice de réfraction plus élevé). Ainsi, en contrôlant de façon précise la formation du réseau inorganique puis en rationalisant et en optimisant l'étape photochimique [11], il est possible de développer des photomatériaux aux propriétés intéressantes et prometteuses à la frontière entre les verres et les polymères et destinés à des applications à haute valeur ajoutée.

L'enregistrement holographique dans les photopolymères

Depuis le début des années 70, les systèmes photopolymères ont été identifiés comme des matériaux particulièrement intéressants pour l'enregistrement holographique et plus généralement pour le stockage passif d'informations optiques. Leurs domaines d'applications vont des éléments optiques intégrés aux mémoires optiques à très haute densité, des microcapteurs aux systèmes de communication par fibres, du calcul optique au contrôle non destructif ou aux afficheurs utilisés dans la réalité augmentée ou la réalité virtuelle. Deux types de conditionnement peuvent être envisagés : les matériaux laminés qui enregistrent l'information sous la forme d'une modulation d'indice de réfraction et les matériaux à surface libre qui peuvent aussi bien donner lieu à de la modulation d'indice qu'à de la modulation d'épaisseur.

De façon très schématique, la modulation d'indice de réfraction trouve son origine dans le phénomène de microségrégation qui résulte de différences de réactivité – et éventuellement de diffusivité – entre plusieurs monomères constituant la formulation photosensible. Les plus réactifs s'accumulent dans les régions où l'intensité lumineuse est la plus forte, conduisant ainsi à une composition du copolymère qui reflète, à l'échelle microscopique, la répartition de l'éclairement reçu. Il en résulte une distribution de l'indice de réfraction dans le film polymère qui « image » cette répartition spatiale de l'éclairement. La modulation d'épaisseur résulte quant à elle de phénomènes de diffusion induits par les gradients de potentiel chimique et de phénomènes d'écoulement induits par les gradients d'énergie de surface qui, l'un comme l'autre, sont causés par les gradients d'éclairement contenus dans l'information optique devant être enregistrée. La réaction de photopolymérisation s'interrompt spontanément par occlusion : elle confère la propriété tout à fait remarquable au film polymère d'être

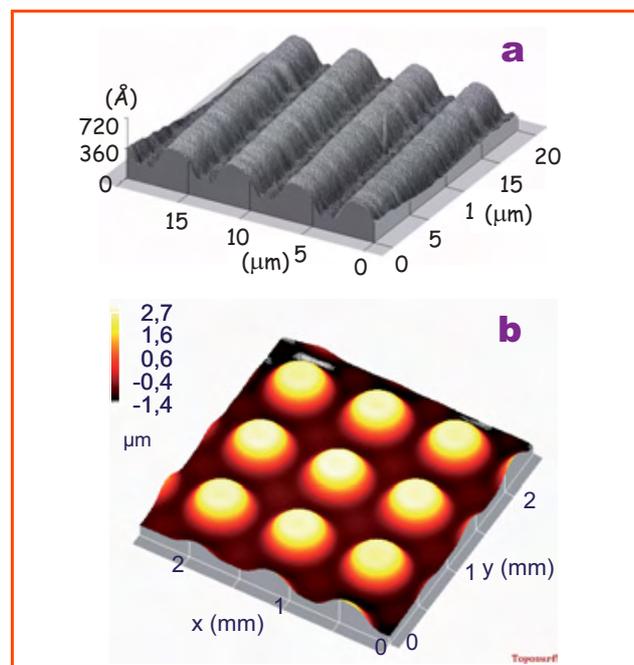


Figure 1 - Réseau optique, 200 traits/mm, relief de 300 Å (a) et microlentilles (b) obtenus par photopolymérisation spatialement contrôlée dans une formulation photosensible.

autodéveloppant, c'est-à-dire de ne nécessiter aucun traitement physique ou chimique pour révéler et stabiliser l'image enregistrée. D'intéressantes innovations ont ainsi pu être introduites [12] : renforcement de la modulation d'indice de réfraction, amélioration de la sensibilité photochimique et de la stabilité à long terme, adaptation aux diodes laser dans le rouge lointain (700-820 nm), mise au point de formulations à très haute résolution (réseaux à plus de 6 000 traits/mm)... L'amélioration des performances passe par la compréhension du mécanisme d'enregistrement.

L'une des questions qui suscite l'intérêt est la compréhension et la modélisation du comportement des systèmes photoréticulables ouverts qui, sous irradiation spatialement contrôlée, donnent lieu à une auto-organisation de leur surface libre sous l'influence conjuguée des phénomènes diffusifs et de convection capillaire [13a]. Ces systèmes également autodéveloppants, qui répondent dans un domaine fréquentiel allant de quelques traits/mm à une centaine de traits/mm, sont particulièrement intéressants pour des applications en microfabrication de réseaux ou galettes de microlentilles (figure 1) [13b,c]. Des modèles permettent d'introduire une part d'approche prédictive dans la mise au point de nouvelles formulations.

Le contrôle spatial d'une réaction de photopolymérisation : un pas vers les nanotechnologies

Dans la course à la miniaturisation, il existe une limite physique exprimée par le critère de Rayleigh : on ne peut pas focaliser la lumière dans un volume de dimension caractéristique inférieure à la moitié de la longueur d'onde. En réduisant le volume d'interaction entre un faisceau actinique et un mélange photopolymérisable, on peut, par contre, repousser les limites actuelles des systèmes de stockage d'information et envisager ainsi la fabrication de micro- et nano-objets.

Dans ce contexte, deux grandes voies sont envisageables. La première met en œuvre des sources d'irradiation de longueur d'onde de plus en plus faible : c'est la voie privilégiée à l'heure actuelle dans l'industrie de la microélectronique. Elle permet de repousser progressivement les dimensions caractéristiques des objets photostructurés sans nécessiter de sauts technologiques. La seconde utilise le champ proche optique (le critère de Rayleigh ne s'appliquant qu'aux ondes propagatives, la limite de résolution des dispositifs utilisant les ondes non propagatives caractéristiques du champ proche est indépendante de la longueur d'onde). Tout un pan de la photolithographie peut alors être repensé : les processus utilisant de la lumière visible deviennent dès lors parfaitement compétitifs en termes de performance et largement plus intéressants en termes de facilité de mise en œuvre et de coût.

- Les ondes évanescentes : une nouvelle voie ? La photopolymérisation par les ondes évanescentes permet de fabriquer de manière contrôlée des films transparents dont l'épaisseur peut varier de quelques nanomètres à un micron. Lors de la réflexion totale d'un faisceau lumineux à une interface, l'énergie pénètre dans une très faible couche du second milieu : c'est ce que l'on appelle l'onde évanescente. Cette fine couche de lumière peut induire des réactions photochimiques (par comparaison, lorsque la pénétration de la lumière dans le matériau est limitée par l'absorption, les films les plus minces obtenus sont de l'ordre de quelques microns). Des structures tridimensionnelles ont été obtenues (*figure 2*) [14]. On peut aussi inscrire un hologramme au sein de la zone d'évanescence : grâce aux photopolymères, on peut enregistrer des réseaux avec une fréquence spatiale élevée (6 380 traits/mm) et dont le rendement de diffraction de 0,4 % est tout à fait honorable. Pour les applications submicroniques, le comportement du matériau intervient également et la non-linéarité de la réponse (due notamment à la diffusion moléculaire d'espèces réactives) peut limiter ou renforcer sa capacité à enregistrer les moindres détails du champ lumineux incident. Le développement d'applications en nanostéréolithographie ne pourra donc s'affranchir de la compréhension et de la maîtrise du couplage réaction/diffusion.

- La photopolymérisation par plasmon pour créer des nano-objets. Dans le domaine du champ proche optique ou SNOM (« scanning near field optical microscopy »), de

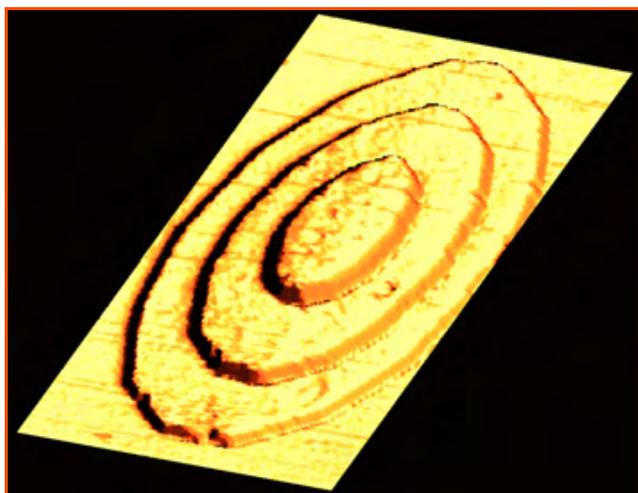


Figure 2 - Objet fabriqué par photopolymérisation utilisant des ondes évanescentes (les couches ont une épaisseur inférieure à 1 μm).

nombreuses études concernent les phénomènes d'exaltation de champ qui apparaissent à proximité des nanostructures formées à partir de certains métaux (or, argent, platine). Ils sont liés à l'existence de plasmons : ce sont des ondes électroniques (liées aux oscillations collectives des électrons de conduction du métal induites par l'onde incidente). Sous certaines conditions d'illumination, on peut observer, à proximité de ces structures, un champ électromagnétique non propagatif nettement plus important que le champ incident : les expériences mettent donc à profit la différence d'intensité entre le champ incident et le champ local. Seules les zones d'exaltation polymérisent, ce qui conduit à une empreinte tridimensionnelle du champ proche. Des plots de polymère de 70 nm de largeur à mi-hauteur ont été obtenus par photopolymérisation sous pointe de microscope en champ proche [15a,b] : on est largement en dessous du critère de Rayleigh.

- L'optique guidée : un nouveau pas. Une nouvelle technique de réalisation de micro-éléments sur fibres optiques, basée sur la photopolymérisation, permet de fabriquer des lentilles de polymères de dimension micronique ou submicronique et de géométrie variable. De tels éléments optiques présentent un grand potentiel pour des applications en connectique optique et surtout en SNOM. Le procédé de fabrication de la sonde est relativement simple puisqu'il consiste, après avoir déposé en extrémité de fibre optique clivée une goutte de formulation photopolymérisable, à injecter la lumière à l'autre extrémité de la fibre optique. Le trou le plus petit par lequel la lumière émerge de la sonde est actuellement de 200 nm. Ce micro-élément joue le rôle d'une microlentille de focale environ 4,5 μm et d'ouverture numérique pouvant varier de 0,3 à 0,9 selon la forme de son extrémité [15c]. Un travail d'analyse de l'influence des différents paramètres expérimentaux intervenant dans la fabrication de la sonde permet aujourd'hui de contrôler les dimensions de la sonde ainsi que la forme de son extrémité.

Photopolymérisation à deux photons : une voie prometteuse

Le développement de l'absorption à deux photons (ADP) constitue à l'heure actuelle un champ prometteur dans différents domaines d'application de pointe, par exemple : la microscopie par émission de fluorescence pour imager des systèmes biologiques, la thérapie photodynamique, la photopolymérisation à deux photons qui ouvre la voie à des résolutions spatiales importantes, la limitation optique pour protéger les capteurs ou les yeux des faisceaux lasers de puissance. Ce nouveau mode d'excitation présente de très nombreux avantages : confinement spatial de la réaction, grande sélectivité de la cible, meilleure résolution spatiale en comparaison de celle obtenue en absorption linéaire, grand pouvoir de pénétration du faisceau exciteur. L'aptitude d'un système moléculaire à absorber deux photons est d'autant plus élevée qu'il présente une forte section efficace d'absorption biphotonique. L'ingénierie moléculaire dans ce domaine est très prolifique [16]. La photopolymérisation par voie multiphotonique n'en est qu'à ses prémices et n'est pas encore économiquement viable du fait des contraintes techniques liées aux sources excitatrices et à la complexité d'élaboration de ces photoamorceurs à haute valeur ajoutée. Pourtant, les avantages sont réels et la course inexorable à la miniaturisation aboutira de toute évidence à l'ouverture prochaine de ces verrous technologiques.

Références

- [1] a) *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, J.-P. Fouassier, J.F. Rabek (eds), Chapman & Hall, London, **1993**; b) Fouassier J.-P., *Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring*, Hanser Gardner, Munich, **1995**; c) *Photochemistry and UV Curing: New Trends*, J.-P. Fouassier (ed), Research Signpost, Trivandrum India, **2006**.
- [2] a) Allonas X., Morlet-Savary F., Lalevée J., Fouassier J.-P., *Photochem. Photobiol.*, **2006**, *82*, p. 88; b) Morlet-Savary F., Ley C., Jacques P., Fouassier J.-P., *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, p. 11026.
- [3] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.-P., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, p. 4326; *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 961; *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 9377; *ibid.*, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, p. 814; *ibid.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2006**; *ibid.*, *Macromolecules*, **2006**, *39*, p. 1872; *ibid.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *415*, p. 287.
- [4] Fouassier J.-P., Allonas X., Lalevée J., *Macromolecular engineering: from precise macromolecular synthesis to macroscopic materials properties and applications*, vol. 1, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, p. 643.
- [5] a) Fouassier J.-P., Allonas X., Burget D., *Progress in Org. Coat.*, **2003**, *43*, p. 16; b) Billaud C., Sarakha M., Bolte M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38(21)*, p. 3997; c) Djoumani F., Israel Y., Frezet L., Rivaton A., Lessard R.A., Bolte M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *44*, p. 1317.
- [6] a) Burget D., Bibaut C., Fouassier J.-P., Varelas C.G., Tzagaropoulos G., Thomatou J., Ryrfors L.O., *J. Polym. Sci.*, **2002**, *40(18)*, p. 3171; b) Burget D., Mallein C., Mauguère-Guyonnet F., Fouassier J.-P., Varelas C.G., Apostolatos S., Manea M., Lundmark S., *Proc. RadTech Asia 05*, **2005**, *A25*, p. 406; c) George B., Godard V., Merlin A., *Trends in Photochemistry & Photobiology*, **2001**, *7*, p. 159; d) Mauguère-Guyonnet F., Burget D., Fouassier J.-P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *103(5)*, p. 3285.
- [7] Decker C., Keller L., Zahouily K., Benfarhi S., *Polymer*, **2005**, *46*, p. 6640.
- [8] Grotzinger C., Burget D., Fouassier J.-P., Richard G., Prinel O., Yean S., Brevet WO 2004070427, 16/09/2004, Essilor.
- [9] Defoort B., Coqueret X., Laccour D., Brevet F 2876983, 28/04/2006, EADS.
- [10] Bertsch A., Zissi S., Jézequel J.-Y., Corbel S., André J.-C., *Microsystèmes Technologies*, **1997**, *3*, p. 42.
- [11] a) Soppera O., Croutxé-Barghorn C., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **2003**, *41*, p. 831; b) Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C., *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**, *352*, p. 334; c) Hu D., Croutxé-Barghorn C., Feuillade M., Carré C., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109(32)*, p. 15214.
- [12] a) Lounnot D.J., *Critical Reviews of Optical Science, Polymers in Optics: Physics, Chemistry and Applications*, **1996**, *CR63*, p. 190; b) Sainov S., Ecoffet C., Lounnot D.J., *J. Optoelec. Adv. Mat.*, **2005**, *7*, p. 131; c) Carré C., Saint Georges P., Laenets C., Renotte Y., *Synthetic Metals*, **2002**, *127*, p. 291.
- [13] a) Lounnot D.J., Jost P., Lavielle L., *Pure Appl. Opt.*, **1997**, *6*, p. 225; b) Croutxé-Barghorn C., Lounnot D.J., *Pure Appl. Opt.*, **1996**, *5*, p. 811; c) Croutxé-Barghorn C., Soppera O., Lounnot D.J., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **2001**, *13*, p. 31.
- [14] a) Ecoffet C., Espanet A., Lounnot D.J., *Adv. Mat.*, **1998**, *10*, p. 411; b) Triger C., Ecoffet C., Lounnot D.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, *36*, p. 2553.
- [15] a) Wurtz G., Bachelot R., H'dhilli F., Royer P., Ecoffet C., Espanet A., Lounnot D.J., *J. Appl. Phys.*, **2000**, *39*, p. 98; b) Wurtz G., Burget D., Carré C., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2004**, *5458*, p. 278; c) Hocine M., Fressengeas N., Kugel G., Bachelot R., Royer P., Carré C., Lounnot D.J., *OSA Trends in Optics and Photonics Photoreactive Effects, Materials and Devices*, **2003**, *87*, p. 275.
- [16] Martineau C., Anémian R., Andraud C., Wang I., Bouriau M., Baldeck P.L., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *362*, p. 291.



X. Allonas



C. Croutxé-Barghorn



J.-P. Fouassier



C. Ecoffet



F. Morlet-Savary



O. Soppera



J. Lalevée



J.-P. Malval

Xavier Allonas est professeur et directeur de l'UMR 7525, Céline Croutxé-Barghorn, Jean-Pierre Fouassier (auteur correspondant) et Patrice Jacques sont professeurs, Carole Ecoffet, Fabrice Morlet-Savary et Olivier Soppera sont chargés de recherches CNRS, Jacques Lalevée et Jean-Pierre Malval sont maîtres de conférences, Daniel-Joseph Lounnot est directeur de recherches CNRS, au Département de Photochimie Générale de Mulhouse*.

Le professeur Dominique Burget est décédé dans l'explosion du 24 mars 2006 qui a détruit le bâtiment recherche de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.

* Département de Photochimie Générale, UMR CNRS 7525, Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
Courriel : jp.fouassier@uha.fr

Photopolymérisation : développements industriels

Henri Strub

La photopolymérisation, vous l'avez déjà vue en œuvre dans au moins une des quatre situations suivantes : i) chez le dentiste, les plombages sont remplacés par des composites qui sont appliqués en couches minces successives avec une étape de réticulation induite par une lampe après chaque dépôt de composite ; ii) dans certains salons de manucure, les ongles sont consolidés et décorés par collage d'un film à l'aide d'un adhésif gel que l'on durcit par exposition des doigts à une

lampe montée dans un boîtier ; iii) lors de la consolidation d'un pare-brise fissuré, on injecte une résine fluide et incolore dans la fissure puis on l'y réticule à l'aide d'une lampe ; iv) lors de la réparation d'un objet cassé, en verre ou en cristal, on utilise une colle monocomposant « spéciale verre » qui polymérise sous la lumière du jour. Au-delà de ces exemples, nous côtoyons tous les jours une quantité d'objets qui ont été peints, vernis, imprimés, collés grâce à la photopolymérisation.

Les deux grands domaines d'utilisation des systèmes polymérisant sous rayonnement UV/visible sont aujourd'hui les arts graphiques (encres pour tous substrats, vernis de « surimpression ») et les revêtements industriels, c'est-à-dire toutes les peintures et vernis appliqués sur tout type d'objet dans un atelier, ce qui permet de contrôler parfaitement la géométrie des lampes et la dose de rayonnement reçue par chaque partie de l'objet ; d'où un durcissement rapide, homogène et reproductible du film liquide déposé, conduisant à un revêtement sans défaut. À ce jour, on utilise annuellement dans le monde 200 000 tonnes de peinture, vernis, encre et adhésif réticulant sous rayonnement (UV, visible ou bombardement électronique), et ce volume croît à un rythme annuel d'environ 9 % alors que la croissance globale de l'ensemble du marché n'est que d'environ 1,7 %. Cela démontre à l'évidence que les technologies basées sur la photopolymérisation sont en train de déplacer des technologies conventionnelles dans ces domaines d'applications. Dans ce qui suit, nous allons passer en revue ces différentes applications. Nous ne reviendrons pas sur les avantages des technologies basées sur la photopolymérisation déjà largement développés dans l'article précédent, à savoir l'absence d'émissions de composés organiques volatils, la productivité élevée et la taille réduite des installations liées à la vitesse de photopolymérisation, et les gains liés aux coûts énergétiques des installations. En revanche, nous montrerons ce que les technologies UV apportent en plus au niveau de la facilité de mise en œuvre et des propriétés applicatives pour chaque application.

Arts graphiques

Le tonnage actuel d'encres et de vernis de surimpression photopolymérisables vendus à travers le monde est voisin de 80 000 t. Les encres UV, ne comportant aucun diluant volatil, n'ont pas tendance à sécher sur les presses à l'arrêt, qui sont donc plus faciles à nettoyer. La photoréticulation des encres UV conduit à des réseaux plus densément réticulés que les encres conventionnelles, d'où une meilleure tenue à l'abrasion, aux solvants et aux graisses.

On trouve des encres photoréticulables dans le domaine de l'offset (reproduction d'œuvres d'art, magazines, catalogues, brochures) et celui de la flexographie (emballages flexibles tels que les films thermoplastiques même métallisés). Dans ce domaine, des presses d'impression en quadrichromie de quelques mètres de long permettent d'imprimer des films en continu avec des vitesses de défilement pouvant atteindre 600 m/min. Les encres sérigraphiques photoréticulables permettent de décorer les textiles, les flaconnages plastiques et d'imprimer des posters, des étiquettes, des décalcomanies, des billets de banque... La photopolymérisation est également la technologie de choix pour les imprimantes à jet d'encre : l'absence de diluant volatil susceptible de s'évaporer dans les têtes permet d'éviter leur obstruction ; la conversion instantanée des gouttes d'encre liquide en un « point » solide dès son impact sur le substrat permet des impressions nettes et bien définies sur plastique, métal, papier. Cette technologie, en expansion rapide, est particulièrement adaptée aux petites séries et aux impressions personnalisées pour des posters, des panneaux publicitaires, du marquage.

Le rôle des vernis de surimpression est de protéger les surfaces imprimées et de contribuer à l'esthétique de la feuille ou de l'emballage qu'ils protègent. Ceux réticulant aux UV permettent, pour un coût raisonnable, d'obtenir un effet

« glacé » très apprécié sur les revues, brochures, catalogues, emballages et suremballages d'aliments, tout en réticulant très rapidement.

Revêtement industriel du bois

Le marché mondial des revêtements industriels pour bois réticulant sous rayonnement UV représente actuellement une cinquantaine de milliers de tonnes. Les deux principales applications sont l'ameublement et le parquet.

Dans l'ameublement, les substrats à revêtir peuvent être constitués de bois massif, de placage ou de panneaux de particules (MDF). Les finitions seront soit transparentes (pour mettre en valeur la texture du substrat), soit pigmentées. On applique des épaisseurs de 10 à 50 μm , au rouleau, au rideau ou au pistolet et on les photoréticule sur des lignes continues à des vitesses de 15 à 40 m/min. Après une couche « bouche pore », la couche de finition, brillante, satinée ou mate, confèrera au revêtement sa résistance mécanique (tenue aux chocs, à l'abrasion, à la rayure) et sa résistance aux agressions chimiques. Cette propriété, particulièrement importante pour les meubles de cuisine ou de salle de bain qui doivent résister sans être marqués à des projections de produits plus ou moins agressifs et colorés, est un atout des revêtements UV qui permettent d'atteindre des réseaux densément réticulés.

Pour les lames de parquet prévernies, des films de revêtement essentiellement transparents, de 70 et 150 μm d'épaisseur selon la qualité du parquet, sont appliqués en cinq à dix couches successives avec une étape de photoréticulation après dépôt de chaque couche. La vitesse de progression des lames dans la ligne de vernissage est généralement comprise entre 12 et 15 m/min.

Sur les profilés en bois (baguettes, moulures, encadrements), on applique en continu des revêtements très fluides au pistolet ou à la filière à dépression. Ces formulations sont extrêmement réactives car sur ces lignes rapides, il faut convertir quasi instantanément un liquide très fluide en un film solide. En revanche, les exigences en termes de propriétés mécaniques sont généralement moindres par rapport à celles de l'ameublement et du parquet.

Revêtement pour matières plastiques et métaux

Parmi tous les marchés des revêtements UV, c'est celui dont la croissance est actuellement la plus forte : 11 à 12 % par an avec un volume estimé à une soixantaine de milliers de tonnes en 2006.

En Europe de l'Ouest, la technologie UV représente environ 7 % en volume de l'ensemble des revêtements pour matières plastiques. Pourquoi les revêtir ? La motivation première est avant tout d'ordre esthétique : finition brillante ou mate, masquage des défauts de moulage. Mais les revêtements UV intègrent aussi d'autres fonctions destinées à pallier les faiblesses intrinsèques de certaines matières plastiques : ils améliorent la résistance à la rayure et à l'abrasion des revêtements de sols en PVC, des optiques de phare, des verres de lunette, des écrans de téléphone portable en polycarbonate, de boîtiers de divers objets en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polystyrène (PS) et poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS), parmi lesquels les téléphones portables. Ils protègent également les CD et les DVD ainsi qu'une grande quantité d'accessoires

intérieurs et extérieurs en plastique pour l'automobile. On peut aussi intégrer des fonctions barrières à l'oxygène et à l'humidité, ainsi que des filtres UV qui vont protéger les substrats plastiques de la dégradation lorsque l'objet revêtu est exposé aux intempéries et au soleil. Le point le plus critique dans la formulation d'un revêtement UV pour substrat plastique est l'adhérence. Afin d'y remédier, on peut faire appel à trois approches : la fonctionnalisation du substrat par un prétraitement, la création d'un réseau interpénétré à l'interface entre le substrat et le revêtement, ou l'utilisation d'un revêtement en deux couches.

Le revêtement UV des métaux est probablement le domaine dans lequel existe la plus grande marge de progression. Ici, comme pour les revêtements pour matières plastiques, l'adhésion sur le substrat est le facteur clef. Pour l'optimiser, deux approches ont été développées : la photopolymérisation cationique et le recours à des promoteurs d'adhésion. On peut ainsi formuler des revêtements UV destinés à décorer divers objets métalliques dont des accessoires automobiles, mais aussi des emballages tels que des canettes de boisson, des bombes aérosol, des opercules de produits laitiers... Il existe deux applications prospectives très importantes : les revêtements des tôles prélaquées dit « coil coating » (la ligne UV, très compacte par rapport à une ligne conventionnelle, serait ajoutée directement en sortie du laminoir ou de la ligne de galvanisation) et le « top coat » pour revêtement automobile (il s'agit de la couche de vernis ultime qui apporte l'aspect brillant, protège les autres couches de peinture de la carrosserie et doit résister aux agressions lumineuses, mécaniques et chimiques). Notons que des revêtements UV pour la réparation automobile sont aussi apparus sur le marché.

Gainage des fibres optiques

Le revêtement ou « gainage » des fibres optiques est une application très particulière. La fibre de quartz, obtenue en étirant à chaud un barreau de quartz, est très fragile et pourrait aisément se briser lors de son enroulement sur la bobine. C'est pourquoi il convient de la protéger, aussitôt filée, par un gainage constitué de deux couches de photopolymère ; une première couche flexible pour l'adhérence, une seconde couche, plus dure, conférant une bonne ténacité à la fibre. Ces deux couches sont appliquées par des filières sur la fibre dès sa formation. Chaque couche est immédiatement photopolymérisée à des vitesses de l'ordre de 1 000 à 1 500 m/min, ce qui constitue une performance !

Adhésifs et revêtements antiadhérents

On retrouve aussi la photopolymérisation dans trois applications du domaine des adhésifs : adhésifs autocollants (PSA pour « pressure sensitive adhesive »), adhésifs de lamination (ils permettent de laminar un film sur un substrat ; l'adhésif liquide, appliqué entre les deux éléments, est photopolymérisé par irradiation à travers le film) et revêtements antiadhérents du type support d'étiquettes autoadhésives.

Conclusion

Gain de productivité et contraintes environnementales stimulent la créativité des industriels, ouvrant sans cesse de nouvelles applications aux technologies basées sur la photopolymérisation. Des axes majeurs de développement concernent aujourd'hui le prélaquage des tôles et le « top coat » automobile comme nous l'avons vu, mais aussi la mise au point de systèmes photoréticulables hybrides (on combine la photopolymérisation radicalaire et la photopolymérisation cationique dans le but de contourner les problèmes d'inhibition superficielle de la polymérisation par l'oxygène ou l'humidité), de formulations photoréticulables aqueuses (on applique une dispersion aqueuse d'oligomères photopolymérisables sur le substrat, on évapore l'eau puis on polymérise le film sec), de poudres photoréticulables (on applique un oligomère photopolymérisable pulvérulent à température ambiante, on le porte à 90-100 °C afin qu'il fonde et s'étale sur le substrat, puis on l'irradie pour induire la photopolymérisation)... Si les 400 ou 500 monomères/oligomères de base permettant de formuler des systèmes polymérisant ou réticulant sous rayonnement ne permettent pas d'atteindre les performances voulues, les chimistes prendront le relais en créant de nouvelles molécules qui permettront de pousser plus avant les possibilités de cette technologie. Peut-être que la lecture de cet article suscitera en vous des idées et que demain vous serez, vous aussi, l'utilisateur d'une technologie mettant en œuvre la photopolymérisation.



Henri Strub

est directeur scientifique des divisions résines de Total, dont la filiale Sartomer est un des leaders mondiaux dans la production de résines photoréticulables. Il a déjà publié dans nos colonnes un article intitulé « Applications industrielles de la polymérisation photoinduite » (février 2000).

* Sartomer Cray Valley, Centre de Recherche de l'Oise, Parc technologique Alata, rue Jacques Taffanel, BP 22, 60550 Verneuil en Halatte.
Courriel : henri.strub@crayvalley.com

If you can think it, we can support it. UV/EB technology for what's next.



For manufacturing excellence, you need the best. Innovation demands it.

Our in-depth UV/EB expertise and high-performance specialty chemicals will help you reach your toughest formulating challenges. Now, you can take on any job – flexible adhesives...weatherable coatings...hard coats...any high-tech application that demands superior processing and performance.

Our portfolio of monomers and oligomers supports our position as a leading global supplier of innovative specialty chemicals. If you have a unique need, our team will customize a solution.



With nine manufacturing sites in the Americas, Europe and Asia, you can count on Sartomer to deliver consistent, high-quality products to meet your production requirements.

Our proactive compliance with the REACH legislation guarantees a continued supply of the products you need. Turn your high-tech vision into reality today.

Contact Sartomer : www.sartomer.com



Photodégradation des matériaux polymères

Jean-Luc Gardette, Mohamed Baba, Bénédicte Mailhot, Sandrine Morlat-Thérias et Agnès Rivaton

Résumé	En conditions d'utilisation, les matériaux polymères subissent différents types d'agressions, au premier rang desquelles on peut citer l'action conjuguée de la lumière et de l'oxygène, ce qui provoque généralement leur dégradation. La photodégradation de ces matériaux conduit à une altération sévère de leurs propriétés fonctionnelles, rendant alors le matériau impropre à l'usage pour lequel il avait été prévu. Comprendre le devenir du matériau sous l'action des contraintes de son environnement d'usage nécessite d'une part d'élucider les mécanismes d'évolution chimique des chaînes macromoléculaires, et d'autre part de les relier à la dégradation des propriétés fonctionnelles du polymère.
Mots-clés	Polymères, nanocomposites, photochimie, spectroscopie, infrarouge, AFM, thermoporosimétrie.
Abstract	Polymer photodegradation One major problem associated with the applications of polymers is their instability to weathering. The formation of oxidation products provoked by UV light appears as the major cause of this instability. Understanding the mechanisms by which these products are formed has been the subject of intensive research for the last thirty years. In addition to the academic interest for understanding the nature and the mechanistic behaviour of these species in polymers, understanding the degradation of the functional properties on rational basis is most valuable for practical applications of polymeric materials.
Keywords	Polymers, nanocomposites, photochemistry, spectroscopy, infrared, AFM, thermoporosimetry.

Le vieillissement d'un polymère sous l'impact des diverses agressions qu'il peut subir dans son environnement d'usage constitue très souvent une sévère limitation à l'utilisation même du matériau. On peut facilement imaginer les conséquences que la dégradation des propriétés fonctionnelles du matériau peut avoir, non seulement en termes économiques, mais également en termes de sécurité des biens ou des personnes. Il est donc primordial de comprendre d'une part l'origine de cette dégradation et d'autre part ses manifestations. Parallèlement, il faut pouvoir offrir des critères fiables de prévision de durée de vie du matériau dans ses conditions d'usage propres. Cet exercice difficile requiert un investissement important qui s'exprime en termes de recherche fondamentale. L'objectif est d'élucider les mécanismes d'évolution chimique du composé macromoléculaire et de les relier à la dégradation, voire la perte des propriétés d'usage, propriétés qui sont aussi variées que les utilisations possibles du matériau. L'activité scientifique dans ce domaine doit donc se dérouler dans le cadre d'un *continuum* visant à relier niveau moléculaire et niveau macroscopique. Parmi les différentes contraintes auxquelles le polymère est exposé dans son environnement d'usage, la contrainte « lumière » apparaît souvent comme la plus à même de provoquer la dégradation du matériau.

L'activité de recherche en photodégradation des polymères, qu'elle soit académique ou industrielle, est menée suivant un fil directeur que l'on peut résumer ainsi : on doit s'attacher à comprendre les réactivités photochimiques en matrice polymère pour comprendre l'évolution des propriétés fonctionnelles du matériau polymère résultant de la modification de structure chimique des macromolécules et ainsi dégager des lois générales structure/réactivité. En termes plus concrets, l'objectif est de pouvoir maîtriser l'évolution des propriétés du polymère et de la contrôler dans

le temps, que ce soit pour la ralentir ou pour la faire intervenir à une période donnée du cycle de vie du matériau, c'est-à-dire être capable de « prévoir » sa durabilité, voire sa fin de vie.

La stratégie scientifique mise en œuvre au niveau du laboratoire de recherche passe forcément par l'étude de situations de référence, nécessairement simplifiées mais représentatives, où l'on examine l'influence de l'ensemble des paramètres qui participent à l'évolution des milieux analysés. L'établissement d'une hiérarchie entre ces paramètres est particulièrement important car seule cette hiérarchisation permet de réduire la complexité des systèmes et de dégager des lois générales d'évolution, par une rationalisation de la réactivité photochimique des macromolécules dans l'environnement particulier que constitue le matériau polymère. Les études se développent ainsi dans le cadre d'une approche fondamentale destinée à élucider les mécanismes d'évolution à l'échelle moléculaire de polymères solides soumis à irradiation polychromatique et en présence de fortes perturbations dues à l'oxygène. Seule la compréhension des phénomènes à l'échelle moléculaire peut permettre de comprendre à terme les modifications de l'architecture macromoléculaire et celles des propriétés physiques du matériau polymère.

Approche expérimentale

Cette démarche met en jeu une approche expérimentale très diversifiée, qui nécessite la mise au point et le développement d'outils nouveaux, aussi bien pour produire les phénomènes que pour les appréhender. Cette approche peut être présentée de façon schématique :

- L'élucidation des mécanismes repose sur l'identification et la caractérisation des produits formés par irradiation du polymère dans des conditions contrôlées. Ces mécanismes

mettent en jeu diverses réactions : réarrangements de la structure chimique des chaînes macromoléculaires (par exemple, les réarrangements de type photo-Fries du polycarbonate), fonctionnalisation par fixation d'oxygène (selon le schéma classique de photooxydation radicalaire en chaîne ou celui d'oxydation concertée), formation de nouvelles liaisons (ramification ou réticulation), coupures de liaisons (du squelette principal ou de ramifications). Ces réactions sont généralement interdépendantes, mais suivant les conditions expérimentales, elles peuvent être totalement découplées. Les spectrométries électroniques ou de vibration, en particulier la spectrométrie infrarouge, sont bien adaptées à la démarche d'élucidation des mécanismes réactionnels, car elles permettent une identification précise des produits. Les réactions photochimiques intervenant dans la matrice polymère sont et doivent être limitées à un faible degré d'avancement pour que le matériau polymère conserve ses propriétés mécaniques. Cette limitation ne va pas sans créer des difficultés d'ordre analytique, qui conduisent à développer un ensemble de méthodes expérimentales permettant de valoriser l'analyse spectrométrique : traitements de dérivation chimique appliqués directement aux matrices polymères solides irradiées, traitements physiques entraînant une modification sélective des produits. La comparaison avec les caractéristiques de molécules modèles et l'étude de leur réactivité photochimique apportent également des éléments indispensables à l'identification des produits de la réaction photochimique.

- Les méthodes spectroscopiques classiques sont souvent impuissantes pour caractériser réticulations et coupures de chaînes et mesurer leur importance relative. Il faut donc faire appel à des méthodes indirectes qui permettent de caractériser les modifications de l'architecture macromoléculaire du polymère et leurs conséquences sur les propriétés macroscopiques. Ces méthodes sont basées sur l'analyse physico-chimique et l'analyse des propriétés mécaniques, non seulement à l'échelle macroscopique par les méthodes conventionnelles, mais également à l'échelle submicronique par microscopie à force atomique. L'évolution de la topographie du réseau polymère en cours de vieillissement peut être caractérisée par thermoporosimétrie (mesure de la distribution des tailles des mailles), par spectroscopie d'annihilation de positrons (PAS), par suivi de la morphologie cristalline (DSC) ou par mesure de l'évolution des paramètres rhéologiques.

- L'étude des processus primaires photophysiques et photochimiques est l'une des préoccupations majeures du photochimiste. Elle est souvent un outil précieux qui permet de mieux appréhender les modifications de l'architecture macromoléculaire du polymère qui résultent des changements de mobilité locale dues aux réticulations et aux coupures de chaînes.

- L'irradiation peut conduire à la formation de produits de faible masse molaire, en concentration plus ou moins importante selon le type de polymère, et susceptibles de migrer hors de la matrice solide. Les techniques d'analyse permettant de prendre facilement en compte ces produits, comme la spectrométrie de masse, se sont avérées particulièrement bien adaptées à la réalisation de cet objectif.

- Une autre difficulté liée à l'étude de l'évolution de matrices solides résulte du caractère souvent hétérogène de la dégradation à l'échelle microscopique. Ce caractère hétérogène du vieillissement est dû soit à l'inhomogénéité d'absorption de la lumière par le réacteur photochimique que

constitue le polymère solide, soit à la limitation de l'oxydation par la diffusion de l'oxygène. Les profils d'absorption peuvent être dus à la présence initiale de chromophores (liés à la structure même du polymère ou à la présence d'additifs) ou résulter de la formation de photoproduits chromophores. Le contrôle de l'oxydation par la diffusion de l'oxygène est lié à la réactivité photochimique intrinsèque du polymère, à sa perméabilité, aux critères géométriques (épaisseur du réacteur), aux conditions d'irradiation (intensité lumineuse, température, pression d'O₂). Une attention particulière est donc donnée à l'influence que peut avoir la composition de l'atmosphère d'irradiation sur les paramètres réactionnels et cinétiques. La pression d'oxygène au sein du réacteur joue également un rôle important, non seulement sur les vitesses d'oxydation et la distribution des actes de vieillissement, mais aussi sur l'orientation des réactions, en donnant plus de poids à certaines voies d'évolution. La caractérisation du caractère hétérogène du vieillissement a nécessité le développement de techniques de couplage en microspectrométrie IRTF et photoacoustique permettant de caractériser des couches « élémentaires » d'une dizaine de microns.

- Les perturbations engendrées par des additifs à fonction reconnue introduits dans la matrice polymère peuvent constituer des outils particulièrement intéressants pour l'étude des mécanismes. Ainsi, les oxydes photocatalytiques (TiO₂, ZnO) permettent d'une part de contrôler l'amorçage des réactions de photooxydation (par formation d'espèces activées de l'oxygène, en particulier de radicaux hydroxyle HO•) et d'autre part d'accumuler certains produits photoinstables en les protégeant par effet d'écran. Les dérivés bromés utilisés comme composés à propriétés d'ignifugeants offrent la possibilité d'un amorçage contrôlé sous flux radicalaire élevé. Dans le cas des stabilisants (antioxydants, antioxydants redox, réducteur d'hydroperoxydes...), les perturbations apportées aux mécanismes d'évolution photochimique sont différentes selon la nature chimique du composé, mais également selon la nature du polymère (le cas du poly(chlorure de vinyle) est exemplaire).

- Les aspects cinétiques de l'évolution à l'échelle moléculaire des polymères sous irradiation doivent être pris en compte. Leur confrontation avec les aspects mécanistiques de la photooxydation permet généralement une meilleure compréhension de ces mécanismes. Ce point est abordé par l'étude de l'influence des paramètres d'exposition (intensité, température, composition de l'atmosphère).

- L'influence de la structure (contrôlée par la synthèse ou les conditions de mise en forme) sur l'évolution photochimique du matériau polymère est l'un des paramètres importants qui doit être appréhendé.

- La modélisation permet de lever certains obstacles expérimentaux et de rationaliser les comportements observés.

Il faut parallèlement s'intéresser à la représentativité de l'approche mécanistique par rapport aux conditions environnementales « réelles ». Cette démarche passe par un réseau de collaborations qui permet de réaliser des expositions sur sites dans des conditions contrôlées, afin de comparer les mécanismes réactionnels tant au niveau moléculaire qu'au niveau des propriétés physiques en conditions artificielles accélérées de laboratoire et en conditions naturelles bien identifiées.

Les substrats étudiés sont essentiellement des polymères synthétiques, même si une partie de l'activité

commence à porter sur des polymères d'origine naturelle. Les substrats peuvent être classés selon leurs propriétés photochimiques :

- polymères « non absorbants » dont la photooxydation est amorcée par des défauts de structure chromophores. Leur évolution photochimique résulte de transformations photoinduites ;

- polymères « absorbants » qui portent leurs propres chromophores. Ils présentent généralement des doubles comportements photochimiques : direct résultant de l'absorption par les chromophores intrinsèques, induit dans le cas où l'énergie est absorbée par des défauts de structures chromophores. Ces deux voies de phototransformation peuvent être séparées en jouant sur les conditions d'excitation.

Dans le cadre de cet article, nous nous efforcerons d'illustrer cette démarche en donnant un aperçu des avancées récentes dans le domaine de l'étude de la photodégradation des polymères, à la fois sur l'exemple de mécanismes de phototransformation de quelques polymères et par une description des aspects techniques qui permettent ces avancées.

Exemples

Étude moléculaire du comportement photochimique de quelques polymères

Le polycarbonate de bisphénol-A (PC)

Ce polymère constitue un très bon modèle pour illustrer la démarche suivie dans les études de photodégradation des polymères.

La transition $\pi-\pi^*$ du groupe chromophore diphenylcarbonate donne lieu à une bande d'absorption centrée à 264 nm qui recouvre, par le pied de bande, le spectre de la lumière solaire arrivant à la surface de la Terre dans le domaine 300-330 nm environ. Ce polymère fait donc partie de la famille des polymères dits « absorbants ». L'irradiation à 254 nm, qui met en jeu la photoexcitation directe des chromophores carbonates aromatiques du PC, se traduit par une évolution importante du spectre UV-visible d'un film de polymère irradié (voir *annexe Ia* sur le site*). Dès le début de l'irradiation, il y a formation d'une bande d'absorption centrée à 320 nm. Cette bande résulte de la formation de motifs phénylsalicylate (L_1). Quand la durée d'irradiation augmente, on observe le développement d'une deuxième bande à 355 nm attribuable à la formation de motifs dihydroxybenzophénone (L_2).

Le mécanisme de phototransformation par photolyse directe est schématisé sur la *figure 1* (ce mécanisme ne met pas en jeu l'oxygène). L'absorption de la lumière incidente entraîne la dissociation du motif monomère et la formation de macroradicaux phénoxy et acyle. Les radicaux réagissent en « cage » suivant un mécanisme de photo-Fries pour conduire à la formation de motifs phénylsalicylate (L_1), qui par absorption d'un deuxième photon, conduisent à la formation de motifs dihydroxybenzophénone (L_2) par le même mécanisme de type photo-Fries. Ce mécanisme a été confirmé par spectrométrie infrarouge. Parallèlement à la formation des deux photoproduits de réarrangement, un faible pourcentage des radicaux issus de l'homolyse de la liaison CO-O peut subir une décarbonylation ou une décarbonylation avant de se recombiner en différentes entités regroupées sous le terme générique L_3 sur la *figure 1*.

Lorsque le PC est soumis à un photovieillissement artificiel accéléré dans des conditions représentatives du

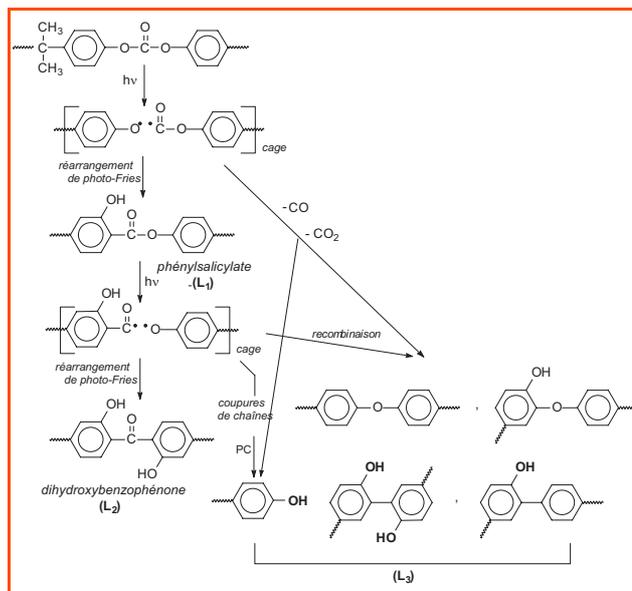


Figure 1 - Mécanisme de phototransformation directe du PC.

vieillessement naturel (donc en présence d'oxygène), la formation des deux produits de photo-Fries L_1 et L_2 peut être mise en évidence par spectrométrie UV-visible (voir *annexe Ib* sur le site*).

Lorsque le taux de conversion augmente, ces deux bandes d'absorption sont progressivement masquées par la formation de photoproduits absorbants issus de l'oxydation des noyaux aromatiques. Parallèlement, des photoproduits d'oxydation hydroxylés et carbonylés s'accumulent dans la matrice irradiée, provoquant ainsi une forte augmentation de l'absorbance en IR. Les différents produits d'oxydation peuvent être identifiés par spectrométrie IR couplée à des réactions de dérivation chimique et par analyse par spectrométrie de masse de la phase gazeuse. L'identification de ces photoproduits permet de proposer le mécanisme global de photooxydation reporté dans l'*annexe II** sur le site. L'amorçage de la réaction d'oxydation radicalaire en chaîne peut être attribué aux radicaux formés par le réarrangement de photo-Fries. La première étape met en jeu l'arrachement d'hydrogène au groupement CH_3 de l'unité isopropylidène.

Les principales étapes du mécanisme peuvent être brièvement décrites :

- Le radical alkyle primaire formé s'isomérisé en un macroradical tertiaire.
- Les macroradicaux alkyles réagissent alors avec l'oxygène pour former des macroradicaux peroxy. Par arrachement d'hydrogène sur la chaîne macromoléculaire, ces radicaux propagent la réaction en conduisant à la formation d'hydroperoxydes tertiaires et de nouveaux radicaux alkyles.
- Les hydroperoxydes sont photochimiquement et thermiquement instables ; ils se décomposent par homolyse de la liaison O-O en macroradicaux alkoxy et en un radical hydroxyle.
- Les macroradicaux alkoxy conduisent à des photoproduits secondaires d'oxydation, soit par fragmentation en β , soit par arrachement d'un hydrogène sur la chaîne macromoléculaire. Ces réactions conduisent à la formation d'alcools et de cétones aromatiques et aliphatiques.
- Par réactions de Norrish type I, les cétones donnent naissance à des acides carboxyliques, produits finals stables du processus de photooxydation. Les structures carboxyliques

nanocomposite. On observe par ailleurs une dégradation de l'organo-montmorillonite en conditions de photooxydation et la présence de fer (impureté des montmorillonites naturelles) peut avoir un effet photocatalytique sur la dégradation. Les hypothèses pour expliquer la moindre efficacité des stabilisants sont : (i) l'adsorption des additifs sur l'argile qui peut partiellement inhiber leur activité stabilisante, (ii) la présence de fer qui a une activité photocatalytique, et (iii) la dégradation des cations alkylammonium qui sont des sites sensibles en termes de production de radicaux.

L'influence de la morphologie des nanocomposites peut être mise en évidence en comparant des nanocomposites intercalés ou exfoliés sur l'exemple EPDM/montmorillonite et en comparant l'ensemble à une structure microcomposite. On observe clairement une dégradation plus rapide du nanocomposite EPDM/MMt quand la nanocharge est exfoliée (*annexe VI**).

La règle générale de comportement photochimique des nanocomposites qui se dégage des études réalisées ces toutes dernières années semble donc être la suivante : le mécanisme d'oxydation du polymère n'est pas modifié, mais la présence des nanocharges se traduit par une dégradation plus rapide du polymère, particulièrement dans le cas de nanocomposites avec des stabilisants, en raison de l'inhibition de l'efficacité des antioxydants. Ce constat n'est évidemment pas sans conséquences importantes sur la durée de vie du matériau.

Conséquences de l'évolution photochimique sur l'évolution des morphologies

Étude par microscopie à force atomique (AFM)

L'analyse macroscopique des propriétés mécaniques, comme par exemple la détermination du module d'élasticité, ne peut pas être reliée à l'évolution chimique du matériau en raison du manque de sensibilité de la méthode, de la répartition hétérogène des produits d'oxydation et du faible degré d'avancement des réactions. Par contre, l'AFM permet d'analyser des échantillons à petite échelle et représente le maillon manquant pour passer du niveau moléculaire au niveau macroscopique.

La réticulation convertit progressivement un ensemble de macromolécules linéaires en un réseau tridimensionnel, ce qui entraîne une modification des propriétés mécaniques du matériau avec une augmentation de sa rigidité. Dans le cas du poly-N-vinylcarbazole (PVK), les résultats présentés sur la *figure 4* révèlent que la rigidité augmente linéairement avec le temps de photolyse durant les premières heures d'irradiation, puis cette augmentation se poursuit plus lentement après un changement de pente. L'évolution de la rigidité peut être comparée aux variations de l'intensité de la

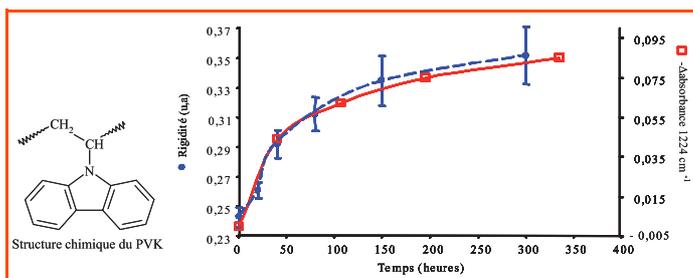


Figure 4 - Évolution de la rigidité (AFM) et de la coupure de la liaison C-N (analyse IR en transmission) en fonction du temps de photolyse dans le cas du poly-N-vinylcarbazole (PVK).

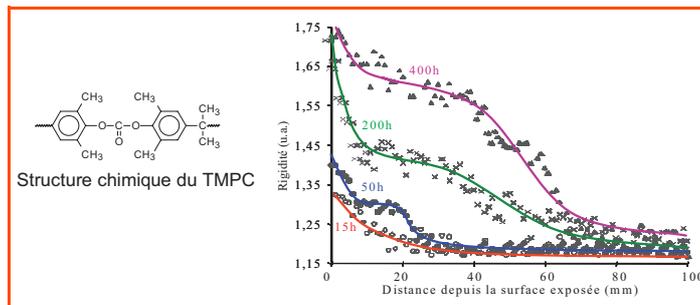


Figure 5 - Profils de photooxydation de films de TMPC mesurés par AFM. 15 h (○), 50 h (●), 200 h (×) et 400 h (▲) d'irradiation.

bande d'absorption IR qui traduit la formation de carbazole moléculaire et qui est à l'origine de la réticulation (*figure 4*).

L'analyse nanomécanique de la surface peut être complétée par une analyse en profil. Dans le cas du tétraméthyl-bisphénol-A-polycarbonate (TMPC), la voie de dégradation dominante est la réticulation, comme l'indiquent par exemple les analyses de fraction de gel, de SEC (« size exclusion chromatography », chromatographie d'exclusion stérique) et de rigidité mesurée à la surface. Les courbes de variation de la rigidité pour différents temps de photooxydation en fonction de la distance depuis la surface exposée sont représentées sur la *figure 5*.

Les courbes montrent que les valeurs de rigidité obtenues ainsi que la profondeur de dégradation augmentent avec la durée d'exposition au rayonnement UV. L'enregistrement des profils de distribution des photoproduits (terminaisons acides) sur les mêmes échantillons montre des profils de concentration présentant de nombreuses similitudes avec celui obtenu par AFM.

À l'inverse des réactions de réticulation qui entraînent une rigidification, les réactions de coupures de chaînes, lorsqu'elles correspondent au mécanisme majoritaire de dégradation du polymère, peuvent-elles générer une diminution de la rigidité ? Le cas d'une résine époxy obtenue par polycondensation de bisphénol-A diglycidyl-éther (DGEBA) et de poly(oxypropylène-diamine) (Jeffamine® D2000), dont le mécanisme de dégradation est dominé par les réactions de coupures de chaînes, peut permettre de répondre à cette question. Lorsque l'on regarde les évolutions de la rigidité en fonction de la distance depuis la surface exposée pour trois échantillons, à savoir la résine seule, un système nanocomposite à base de silice (5 pcr**) et un autre à base de montmorillonite organo-modifiée (5 pcr) (*annexe VII**), on constate la diminution de la rigidité attendue entre le cœur et la surface des échantillons. La différence entre les valeurs de rigidité mesurées pour les deux charges est essentiellement due à la forme et la morphologie de la charge.

Photo-DSC et thermoporosimétrie

La réticulation se traduit par l'apparition de nœuds et de ponts entre les chaînes macromoléculaires. Ces nœuds de réticulation sont autant de limitations à la mobilité des chaînes. Or la cristallisation nécessite l'adoption, par les chaînes polymères, de conformations favorables pour l'établissement de l'ordre cristallin. Toute diminution dans les degrés de liberté des macromolécules se traduit donc par une diminution dans leur aptitude à cristalliser. La DSC (« differential scanning calorimetry ») (*figure 6*) est une technique d'analyse bien adaptée à la caractérisation de ces

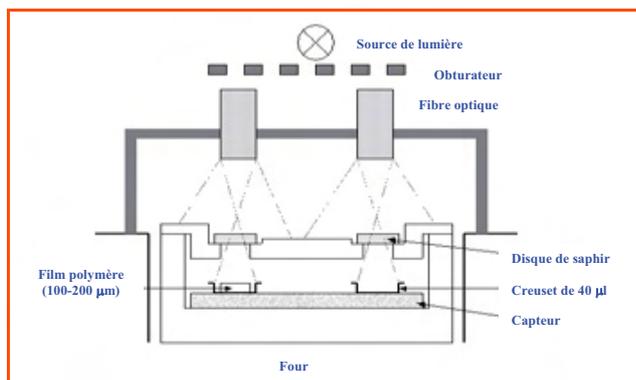


Figure 6 - Principe de la photo-DSC.

manifestations du photovieillissement car elle permet d'accéder, entre autres propriétés thermophysiques des matériaux, aux températures de transition (fusion, cristallisation, transition vitreuse, transition allotropique...) et aux échanges thermiques qui les accompagnent.

À titre d'exemple, on peut citer l'étude de la photooxydation du poly(cyclo-octène) (nom commercial Vestanemer) $(-[CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-]_n)$ par cette technique. C'est un élastomère semi-cristallin (30 %) ayant une température de transition vitreuse (T_g) de $-61\text{ }^\circ\text{C}$, une température de fusion (T_f) de $60\text{ }^\circ\text{C}$ et une température de cristallisation (T_c) d'environ $30\text{ }^\circ\text{C}$. L'*annexe VIII** représente les thermogrammes de cristallisation anisotherme avec un incrément de temps de vieillissement de dix minutes. La figure en médaillon montre l'évolution du décalage de la température de cristallisation (ΔT ($^\circ\text{C}$)) en fonction du temps d'irradiation, ainsi que la variation de l'enthalpie de cristallisation (ΔH (mJ)) représentée par la surface sous le pic. Comme le montre la *figure 7*, on observe une bonne corrélation entre l'énergie de cristallisation isotherme et la concentration en photoproduits carbonyles détectés par l'analyse en spectrométrie IR.

Les modifications de la morphologie du réseau polymère induites par la photodégradation peuvent être également étudiées par thermoporosimétrie. Cette technique, initialement réservée à l'étude de la distribution des tailles de pores dans les matériaux minéraux (silice, alumine...) peut être appliquée à l'étude de la réticulation des polymères, sur la base de l'analogie formelle établie entre la notion de pore dans le milieu rigide et celle de maille dans le réseau polymère. En effet,

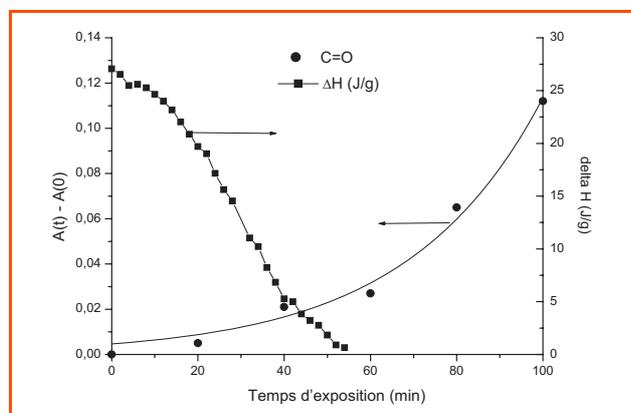
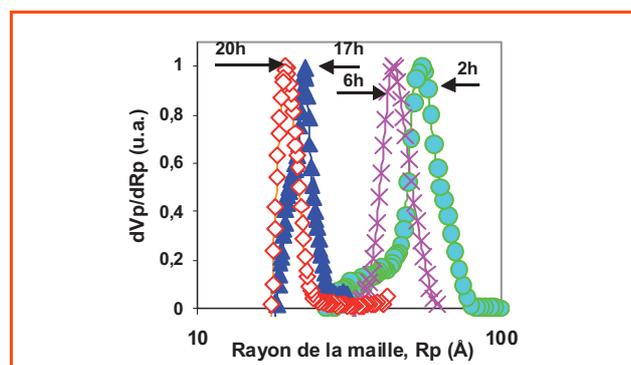

 Figure 7 - Énergie de cristallisation isotherme (●) et variation de l'absorbance des fonctions carbonyle à 1721 cm^{-1} (film de Vestanemer irradié à $35\text{ }^\circ\text{C}$, $6,5\text{ mW/cm}^2$ et sous air).


Figure 8 - Distributions de tailles de mailles d'un réseau polymère (EPDM) en cours de vieillissement (temps indiqués : durées d'irradiation).

le polymère réticulé, même s'il devient insoluble, conserve la faculté de gonfler en présence de l'un de ses bons solvants. Dans ce gel de polymère gonflé, le solvant se trouve confiné de la même manière qu'il pouvait l'être dans un milieu poreux. Le confinement du solvant provoque le décalage de ses températures de transition thermique. La valeur de ce décalage est fonction de la taille du pore ou de la maille qui confine le solvant. La thermoporosimétrie fait donc appel à la DSC et procède par le suivi de l'évolution des températures de transition thermique (cristallisation notamment) du solvant de gonflement confiné dans les mailles du réseau du polymère réticulé. Plus le réseau est serré et plus les transitions sont rejetées vers les basses températures. Par thermoporosimétrie, on accède non seulement à la taille moyenne des mailles du réseau, mais aussi à leur distribution (*figure 8*). Cette technique appliquée au Vestanemer confirme parfaitement les résultats précédents.

Pour en savoir plus, voir les références données dans l'*annexe IX**.

* **Annexes** : les documents complémentaires à cet article sont en téléchargement libre (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

** pcr : grammes d'argile pour cent grammes de résine.



J.-L. Gardette



M. Baba



B. Mailhot



S. Morlat-Thérias

Jean-Luc Gardette et **Mohamed Baba** sont professeurs à l'Université Blaise Pascal, **Bénédicte Mailhot** est professeur à l'IUT, Université d'Auvergne, **Sandrine Morlat-Thérias** est chargée de recherche CNRS et **Agnès Rivaton** est directrice de recherche CNRS. Tous les auteurs sont membres du



A. Rivaton

Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, Université Blaise Pascal*.

* Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire (UMR CNRS-UBP 6505), Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.
Courriels : J-Luc.GARDETTE@univ-bpclermont.fr, mohamed.baba@univ-bpclermont.fr, benedicte.mailhot@univ-bpclermont.fr, sandrine.therias@univ-bpclermont.fr, agnes.rivaton@univ-bpclermont.fr

Matériaux moléculaires et photonique

Introduction

Jacques Delaire et Jean-Pierre Desvergne, coordinateurs

La **photonique** est un domaine de la physique appliquée, dérivé de l'optique, qui concerne le contrôle, la manipulation, le transfert et le stockage de l'information à l'aide de la **lumière**.

La photonique étudie l'émission, la transmission, l'amplification, la détection, la modulation et l'extinction de la lumière. Le nom dérive de la particule élémentaire de la lumière, le photon (qui vient lui-même du grec $\varphi\omicron\tau\omicron\nu$, *lumière*).

Les applications de la photonique sont nombreuses et font maintenant partie du quotidien de millions d'utilisateurs. Les télécommunications en sont une des principales applications : la **fibres optiques**, par exemple, permet de faire circuler plus d'information à une vitesse supérieure sur Internet. On peut citer aussi comme objets courants : les dispositifs de lecture de CD, de codes à barres, leurs supports d'information, les lasers, la télévision et autres afficheurs optiques (écrans plats LCD et plasma...), et bien sûr la téléphonie mobile qui offre et va offrir toute une série de nouveaux services liés à la photonique...

De nombreux secteurs bénéficient des avancées de la photonique : aérospatiale, médecine, sécurité, transport, environnement, informatique (fabrication de microcircuits), contrôle de procédés industriels, énergie (photovoltaïque...), etc. L'un des domaines en pleine croissance est la biophotonique, où les technologies photoniques sont utilisées pour développer de nouvelles procédures et techniques en biotechnologie, microbiologie, médecine, chirurgie et autres sciences de la vie, incluant la médecine vétérinaire (puces à ADN, marqueurs et sondes *in vivo*, chirurgie lasers...).

Ces secteurs en plein essor, ou en émergence, nécessitent de développer des **matériaux** dédiés ayant des fonctionnalités nouvelles, où l'absorption de la lumière engendre une cascade spécifique d'événements physico-chimiques et

chimiques qu'il est nécessaire de produire et de maîtriser à des échelles de temps de plus en plus courtes et sur des dimensions de plus en plus petites. L'objet de ce chapitre est d'illustrer par des exemples sélectionnés la relation duale matériau/photonique en dégagant le rôle de l'organisation macroscopique et moléculaire sur les propriétés requises. Bien que celles-ci soient le plus souvent multiples et interconnectées, avec des couplages qui doivent être pris en compte dans leur ensemble, nous avons choisi de classer les matériaux suivant leurs propriétés photoinduites. Par ailleurs, dans la course effrénée vers une miniaturisation et une efficacité accrues des dispositifs de demain, on montrera que les événements étudiés à l'échelle de la molécule unique ont pris un intérêt grandissant. Dans ce défi toujours plus exacerbé, une compétition stimulante entre matériaux organiques et matériaux inorganiques s'est dessinée, avec parfois une approche hybride qui illustre la puissance créatrice des acteurs de la chimie.



J. Delaire

Jacques Delaire

est professeur et directeur du Laboratoire de photophysique et de photochimie supramoléculaire et macromoléculaire (PPSM), ENS Cachan*.

Jean-Pierre Desvergne

est directeur de recherche CNRS, directeur Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) Matériaux en Aquitaine, Université de Bordeaux 1.



J.-P. Desvergne

* PPSM Bâtiment d'Alembert, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Courriel : jdelaire@ppsm.ens-cachan.fr

** Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.
Courriel : jp.desvergne@ism.u-bordeaux1.fr

La photocommutation

Des verres photochromiques aux machines moléculaires

Keitaro Nakatani et Jean-Claude Micheau

Résumé Les molécules photoconvertibles peuvent être exploitées à des fins diverses, des verres photochromiques à transmission variable aux machines moléculaires. Leur développement est lié à la possibilité de commuter très rapidement (sub-picoseconde), de manière répétitive et réversible, ainsi qu'au caractère moléculaire de la transformation, potentiellement exploitable dans les nanosystèmes. Une large variété de propriétés peut être commutée : structurale, mécanique, magnétique, optique...

Mots-clés **Photoconversion, photochromisme, mémoires, interrupteurs.**

Abstract **From photochromic glasses to molecular machines: the photoswitching**

Photoswitchable systems can be used for various purposes, from photochromic tunable transmission glasses to molecular machines. Owing to their molecular size and to their repeatable and reversible switching ability in the sub-picosecond time range, they are potentially exploitable in nanosystems. A variety of properties can be photoswitched: structural, mechanical, magnetic, optical...

Keywords **Photoswitching, photochromism, memories, switches.**

Sous l'action de la lumière, une molécule photochromique A se transforme en une nouvelle espèce B. Il s'agit d'une véritable réaction chimique, réversible, au cours de laquelle toutes les propriétés physico-chimiques sont modifiées ; en particulier, le spectre d'absorption UV/visible de B est très différent de celui de A (figure 1). Les verres à changement de teinte, connus depuis les années 1970, sont l'une des applications les plus connues du photochromisme.

Cependant, les enjeux et les applications potentiels de la photoconversion sont aujourd'hui beaucoup plus larges. Outre le contraste des propriétés entre les formes A et B qui doit être important, les critères recherchés dans les molécules photochromes sont notamment l'absence de réaction spontanée, une bonne réversibilité de la réaction et un bon rendement quantique. À cela, s'ajoute la nécessité de pouvoir mettre en œuvre des matériaux de morphologie adéquate pour des applications réelles. Aussi de nos jours, des chimistes de synthèse, théoriciens, physico-chimistes et même physiciens et biologistes s'attellent à la problématique « photochromes ». Bien que de nombreuses familles de molécules photochromiques soient d'ores et déjà connues [1], le développement de l'optoélectronique moléculaire nécessite la conception (« design ») et la synthèse de nouveaux systèmes photoactivables [2-3].

La sélection des molécules les plus efficaces passe par la compréhension de l'acte photochromique élémentaire. Cette approche nécessite la mise en œuvre de diverses techniques spectroscopiques qui ont bénéficié récemment d'importants développements instrumentaux. La mise au point de nouveaux outils de modélisation permet la réalisation de calculs théoriques qui laissent entrevoir des

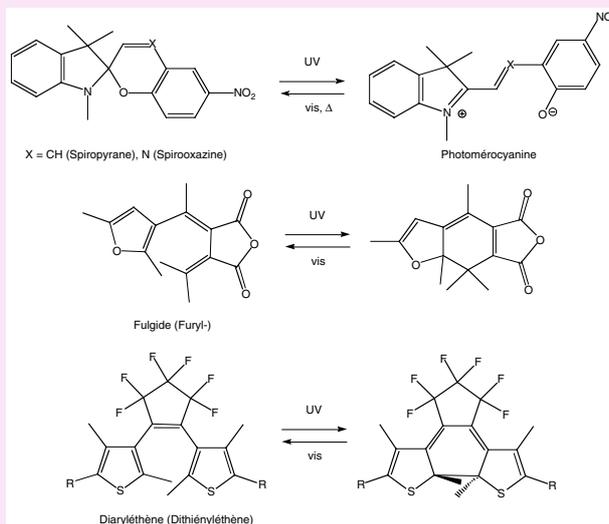
perspectives remarquables comme la lecture non destructive des mémoires optiques, la réalisation de circuits logiques purement photoniques, les machines moléculaires, les systèmes bio-inspirés, ou encore la maîtrise de la photodégradation.

Les « grandes » familles de photochromes organiques

La richesse des réactions menant à la photoconversion permet difficilement d'être exhaustif lorsqu'il s'agit d'en faire un inventaire, même lorsqu'on se limite principalement aux photochromes purement organiques. Une première classification des photochromes est celle basée sur leur comportement, qui les qualifie de « type P » et de « type T » (voir encadré 1). Le « type » détermine les applications potentielles. En termes de réaction, les composés les plus

Encadré 1

Différents photochromes de types P et T



Les possibilités de variation sont quasi infinies autour des « squelettes » de base de grandes familles de photochromes organiques, pour moduler les propriétés physico-chimiques : ici, des exemples de base de photochromes de type T (spiropyrane, spirooxazine) et de type P (fulgide, diaryléthène).

« Type P » signifie que la réaction $B \rightarrow A$ ne peut avoir lieu que sous l'effet d'une irradiation (P : photochimique), alors que « type T » signifie que B revient spontanément sous la forme A en franchissant la barrière d'activation à l'état fondamental (T : thermique).

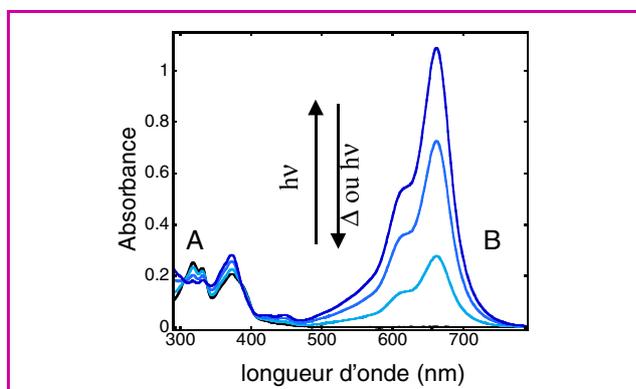


Figure 1 - La photoconversion est basée sur la transformation photochimique d'une espèce photochromique A en son photoisomère B. La réaction est réversible. Elle est photoinduite dans le sens $A + hv \rightarrow B$ par irradiation de A et dans le sens $B + hv \rightarrow A$ par irradiation de B. Elle peut être aussi spontanée dans le sens $B \rightarrow A$ (Δ). Ici, elle est illustrée par l'intensification du spectre.

recherchés pour le photochromisme sont le siège d'une réaction péricyclique à six électrons.

Spiropyranes, spirooxazines, benzopyranes et naphthopyranes

Les spiropyranes ont constitué la première génération de photochromes organiques. C'est une ouverture de cycle qui provoque le photochromisme en augmentant la conjugaison. Cependant, à cause de leur photodégradation trop importante, ils ont été détrônés peu à peu par des composés structurellement voisins mais plus résistants : les spirooxazines. Quoique structurellement proches des spiropyranes, les benzopyranes ou les naphthopyranes sont traditionnellement considérés comme une classe à part. Ils se caractérisent par une bonne résistance à la photodégradation et un spectre décalé vers le rouge. Ce sont généralement des photochromes de type T.

Fulgides et diaryléthènes

Les fulgides et les diaryléthènes mettent en jeu une photoisomérisation hexatriène-1,3,5/cyclohexadiène-1,3. Dans ce cas, c'est une cyclisation qui provoque l'augmentation de la conjugaison. Les fulgides et les diaryléthènes sont pratiquement tous de type P. Les diaryléthènes résistent bien à la photodégradation et possèdent des records de « longévité ».

Autres photochromes

L'isomérisation E/Z d'une double liaison (stilbènes, azoïques, polyènes conjugués et indigos) donne généralement lieu à des photochromes de type P. La tautomérisation céto-énolique (anils, cétones aromatiques ortho-alkylées), la rupture homolytique (hexaarylbisimidazoles, triphénylméthanés) sont aussi mises en œuvre dans divers systèmes photochromiques. Dans certains complexes de coordination, le photochromisme est lié soit à l'isomérisation des ligands, soit à une transition de spin [4].

Vers de nouveaux photochromes...

On constate un effort continu visant soit à la fonctionnalisation de séries connues, soit au « rajeunissement » de séries anciennes plus ou moins oubliées, soit carrément à la découverte de nouveaux motifs photochromiques. Quelques tentatives remarquables sont à signaler : le couplage de deux spirooxazines, de deux naphthopyranes ou d'une spirooxazine et d'un naphthopyrane, ou encore le couplage de deux diaryléthènes. Grâce à ses propriétés remarquables, ce dernier motif connaît un grand succès et est à l'origine de nombreux nouveaux systèmes. La synthèse de ces nouveaux photochromes a été rendue possible par un effort continu de développement de nouvelles méthodes de fonctionnalisation, ainsi que la rationalisation, la simplification et l'optimisation de méthodes existantes. Le réexamen systématique de séries tombées dans l'oubli est une source d'inspiration féconde. Cette approche a permis le développement de nouvelles molécules photochromes, dans le but de découvrir de nouveaux systèmes, car il est bien évident que toutes les possibilités sont loin d'avoir été imaginées.

Comprendre le photochromisme

Les études de mécanisme complètent les études structurales. Elles ont pour but la compréhension de l'acte élémentaire, l'élucidation des processus, le dénombrement des isomères, la détermination des paramètres d'activation et des diagrammes énergétiques, la mesure des rendements quantiques, le calcul des spectres des espèces transitoires, etc. Il est fondamental de parvenir à une description précise des mécanismes pour améliorer les performances des composés existants, prévoir l'élaboration de nouveaux dérivés ciblés et contrôler la photodégradation.

Les progrès récents des techniques spectroscopiques résolues en temps permettent désormais d'étudier les différentes étapes élémentaires du photochromisme avec des résolutions temporelles pouvant atteindre 10 fs (10^{-14} s !) [2]. La séquence complète de photoisomérisation sur une échelle de temps de 100 ps a été détaillée grâce à la spectrométrie de masse résolue en temps couplée à la spectroscopie photoélectronique (voir l'article de L. Poisson *et al.*, p. 62 de ce numéro) [5]. Par ces vitesses de commutation extrêmement rapides, les photochromes sont des candidats de choix pour la transmission et le traitement des données à très haut débit à l'échelle moléculaire.

D'un autre côté, l'analyse numérique des courbes cinétiques, enregistrées aux temps longs grâce à la RMN multinoyaux (^1H et ^{19}F) [6], permet la détermination structurale des photoisomères, l'établissement des mécanismes, la détermination des rendements quantiques et la rationalisation des effets de solvant et de substituants (figure 2). Grâce aux méthodes d'analyse cinétique, il est possible de déterminer les rendements quantiques de photocoloration et de photoblanchiment, ainsi que les spectres en absorption molaire des photoisomères labiles. Metelitsa *et al.* ont déterminé l'ensemble des paramètres photochromiques d'une série de spirooxazines et établi des relations structure/propriétés [7]. Des phénomènes de solvatochromisme ont également été interprétés.

L'élucidation des chemins réactionnels et la nature des états de transition constituent des questions fondamentales auxquelles il est nécessaire de savoir répondre. On fait appel à des calculs théoriques pour préciser l'énergie totale, la géométrie, la structure électronique et les spectres d'absorption des molécules photochromiques [3], ainsi que la nature des intermédiaires réactionnels.

La photodégradation est un ensemble de processus irréversibles qui conduisent tôt ou tard à la perte du photochromisme. Une réaction parasite avec un rendement quantique de 10^{-3} détruit le photochromisme en seulement mille photocommutations entre les formes A et B. Une grande

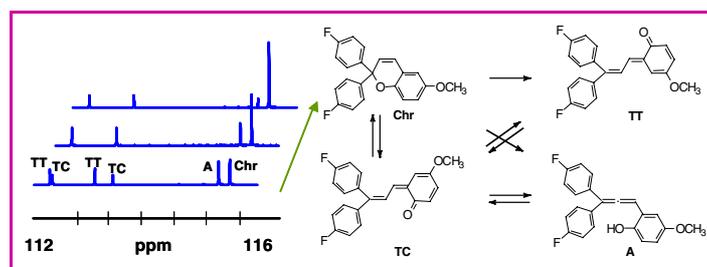


Figure 2 - Suivi cinétique du photochromisme d'un chromène (Chr) en RMN du ^{19}F .

À noter, la formation de deux mérocyanines (TT et TC) et d'un allène (A). Les analyses cinétiques développées par Delbaere *et al.* [6] permettent de quantifier l'importance relative de chacun des processus photochimiques ou thermiques.

partie de la photodégradation provient de phénomènes de photooxydation, mais la photodégradation en l'absence d'oxygène est également possible [8]. C'est une des limitations majeures aux applications. De nombreux travaux s'attachent à comprendre l'origine de la photodégradation et à définir les structures les plus résistantes et les conditions les moins propices à la dégradation.

Des applications potentielles...

L'incorporation de fonctions spécifiques sur les séries éprouvées constitue une source importante de nouveaux photochromes en valorisant les propriétés de commutation associées au changement de couleur.

La présence de quinoléines ou d'éther-couronnes sur des composés spiro- ou de groupements pyridine sur des diaryléthènes sont différentes voies qui sont explorées pour tenter d'obtenir des photochromes répondant sélectivement à la présence de certains ions en solution.

Coudret *et al.* cherchent à réaliser une photocommutation sur un fil moléculaire en mettant en œuvre des composés diaryléthène-complexes du ruthénium capables de passer d'un état conducteur à un état isolant de manière contrôlée [9]. Ils ont montré que la présence de la bande d'intervallence était associée à l'état ouvert ou fermé du photochrome. L'association naphthopyrane/dithiafulvalène est une autre voie pour réaliser l'interaction entre une entité photochromique et une entité électroactive.

Plusieurs groupes ont cherché à réaliser des fonctions logiques à l'aide de matériaux photochromes [10], car on pense que les progrès des télécommunications vers le « tout optique » pourraient passer par des systèmes fondés sur la photocommutation moléculaire. Par exemple, la photoisomérisation UV d'un spiropyrane peut être exploitée pour bloquer une radiation visible. Pour cela, il faut un photochrome sensible à l'UV mais insensible au visible. En construisant des montages optiques appropriés (*figure 3*),

on peut réaliser des fonctions logiques universelles comme la porte NOR à trois entrées [11].

Bien qu'encore éloigné des applications, ce type de recherche a le mérite de poser des questions de base comme le contrôle des vitesses de photocommutation et la maîtrise de la photodégradation. Il faut que les opérations de commande, d'effacement et d'analyse soient complètement indépendantes. On s'oriente donc soit vers l'utilisation de lumière d'analyse IR en jouant sur la réflectivité ou l'indice de réfraction [2], soit vers des molécules dont le photochromisme direct et inverse et la photoluminescence sont accessibles indépendamment en irradiant dans différentes régions du spectre UV/visible [12]. L'introduction de la fluorescence connaît un engouement important ces dernières années [13]. Cette approche est particulièrement intéressante, car elle permet une « réduction » de la taille du composant jusqu'au niveau moléculaire.

Au niveau des applications plus concrètes, signalons une tentative, dès 1992, de réalisation d'un disque optique à base d'un oxazolylfulgide. Après enregistrement, il a été possible de le lire plus d'une vingtaine de fois sans photodégradation notable [2]. Des commutations « tout optique » ont également été réalisées à l'aide d'un film mince dopé avec un spiropyrane. La lumière de commande était un laser nanoseconde pulsé, l'analyse étant basée sur un changement d'indice de réfraction.

La photocommutation sous irradiation UV/visible n'est pas l'apanage des molécules purement organiques : certains complexes de coordination présentent des comportements similaires. Dans ce type de matériaux, le principal processus magnétique photoinduit est une transition de spin qui s'accompagne aussi d'un changement des propriétés optiques entre deux états (bas spin et haut spin), d'où sa parenté avec le photochromisme. Cependant, ce phénomène est rarement observé au-dessus de 100 K. À plus haute température, le système est thermiquement réversible. Pour se rapprocher de températures plus accessibles, on peut jouer sur la nature des ligands et la transition de phase liée au cycle d'hystérésis thermique [3, 14].

Une approche alternative proposée par Yu *et al.* consiste à coupler un photochrome organique avec un milieu magnétique. On peut ainsi espérer moduler de façon réversible les propriétés magnétiques du milieu en fonction de la réponse du photochrome à un stimulus lumineux [15]. Ces recherches ouvrent la voie vers la réalisation d'aimants moléculaires photocommutables.

Le moyen le plus simple d'obtenir un polymère photochromique est d'y incorporer des azobenzènes [16]. Leur photoisomérisation trans/cis réversible y entraîne des variations structurales importantes à cause des interactions entre le pigment photochromique et la matrice polymère. Ce type d'interactions est amplifié lorsque le photochrome est lié à un polymère cristallin [2] par une liaison covalente. Les déplacements de matière ou les orientations photoinduites permettent la création de réseaux holographiques de surface dans des azobenzènes polymérisés ou « monomères » vitreux (voir ci-après) [17]. Delaire *et al.* ont analysé les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ces matériaux [2]. D'autres travaux ont exploré les propriétés de gels de silice dopés par des spiropyranes. Divers couplages entre le photochrome et la matrice ont été mis en évidence. Des études en présence d'alkoxydes métalliques visent à simuler le comportement du photochrome dans un milieu sol-gel.

Actuellement, on assiste au développement de matériaux organiques photochromes « monomères » vitreux ou

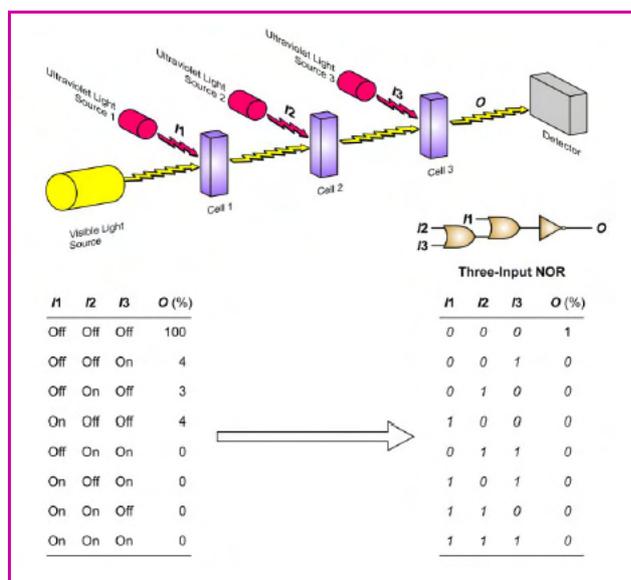


Figure 3 - Création de portes logiques à l'aide de systèmes photochromiques.

Le signal optique visible allant de la source au détecteur est bloqué ou non lors de la traversée de solutions photochromiques dont la transmittance est commandée par des sources UV. La table de caractère NOR à trois entrées a été construite à partir des mesures réalisées avec ou sans irradiation [11]. © 2002 National Academy of Sciences, E.-U.

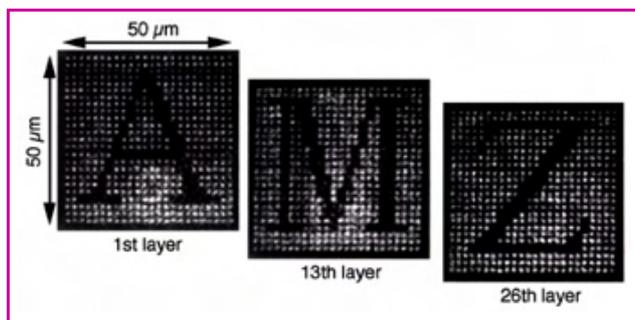


Figure 4 - L'absorption biphotonique permet de gagner en résolution pour l'écriture 3D.

Les 26 lettres de l'alphabet peuvent tenir dans un cube d'une centaine de μm de côté. L'utilisation des photochromes permet de modifier les données sur chaque bit de manière quasi illimitée [2]. © 1998 Optical Society of America.

cristallins « sans excipient » qui ne nécessitent pas d'apport de matrice. On peut citer l'exemple d'azobenzènes vitreux [18] ou de diaryléthènes cristallins [2]. Cependant, un inconvénient des milieux cristallisés provient des changements de densité associés à la photoisomérisation. En effet, les deux photoisomères ne cristallisent pas forcément dans le même système. Cela donne lieu au curieux phénomène des « cristaux sauteurs » [3]. Dans le cas des spiropyranes, la taille et l'origine des cristaux peuvent également influencer les longueurs d'onde d'absorption et les temps de décoloration.

L'absorption à deux photons permet de définir parfaitement la zone à irradier, par l'utilisation de faisceaux convergents. Khodorkovski *et al.* ont étudié le transfert d'énergie résonnant entre un absorbeur biphotonique, qui joue le rôle de donneur fluorescent, et une spirooxazine jouant le rôle d'accepteur photochromique [19]. La spirooxazine s'ouvre sous l'influence du transfert d'énergie résonnant après absorption biphotonique par le diphenyl carbazole. La haute définition des phénomènes biphotoniques a permis à Kawata *et al.* d'inscrire les vingt-six lettres de l'alphabet dans un cube de l'ordre de 100 μm (figure 4) [2].

La présence d'éléments photochromiques dans des molécules tensioactives permet de moduler leurs propriétés, et ainsi de les faire participer à une transition de phase induite photochimiquement ou à un phénomène de gélification [20]. À l'aide d'un diaryléthène portant des groupements amide gélifiables, Feringa a réalisé un système dont les différents états sont interconvertibles par des cycles thermiques ou d'irradiation [1d]. En incorporant un azobenzène dans un cristal liquide approprié, Ikeda *et al.* ont obtenu un film qui se plie ou se déplie dans une direction donnée sous l'action d'une lumière polarisée linéairement [21]. Des systèmes similaires fondés sur la photoisomérisation d'un azobenzène réorientant un cristal liquide ont été utilisés pour des enregistrements d'hologrammes en temps réel.

Les moteurs moléculaires alimentés photochimiquement constituent des exemples de systèmes photochromiques particulièrement sophistiqués. Un moteur moléculaire linéaire a été réalisé à partir d'un rotaxane (voir encadré 2) [1d]. C'est une molécule en forme d'haltère enfilée dans un anneau. Elle se comporte comme une navette quand l'anneau va d'une extrémité à l'autre sous l'influence d'une isomérisation E/Z. On obtient ainsi un « piston » moléculaire. La barre de jonction est constituée d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. Lorsque ces molécules sont déposées en monocouche sur un substrat d'or, ce

changement induit photochimiquement est suffisant pour déplacer une microgoutte de diiodométhane sur un plan incliné. Ce type de systèmes possède des applications potentielles en microfluidique.

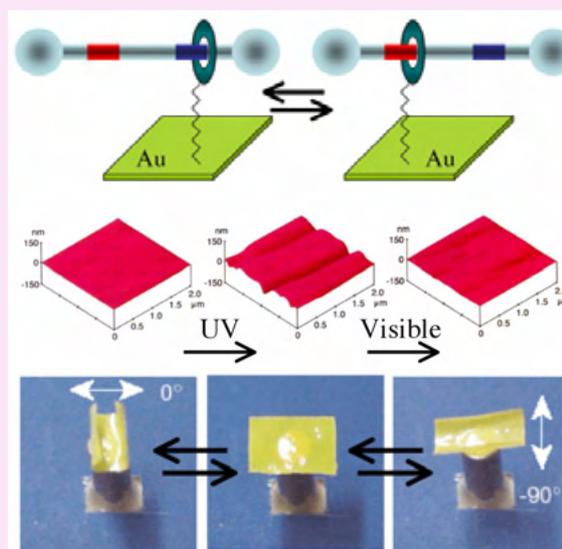
Le premier « moteur » moléculaire rotatif a été présenté en 1999. Il est fondé sur la photoisomérisation cis/trans d'un alcène encombré. La rotation unidirectionnelle est gouvernée par deux carbones asymétriques présents sur la molécule. D'autres systèmes dont la rotation est fondée sur le système hexatriène/cyclohexadiène sont en cours d'investigation au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (Cemes, CNRS, Toulouse).

La présence d'un azobenzène sur un peptide permet d'étudier l'influence de la photoisomérisation E/Z sur la conformation de la chaîne. En jouant sur les différents modes de fixation, ces expériences ouvrent la voie au contrôle photochimique du repliement des protéines, ce qui permettrait par exemple de photomoduler une activité enzymatique ou de contrôler la libération d'un principe actif [22] (figure 5).

Des capteurs photomodulables ont été réalisés en fixant de façon covalente des composés photochromes (spiropyrane, vert malachite) sur une matrice polymère et en jouant sur la variation de leurs propriétés de complexation sous irradiation UV [23]. Lorsque le spiropyrane est sous forme fermée, le capteur est passif. Par contre, après irradiation

Encadré 2

Effets photomécaniques



Des navettes moléculaires aux matériaux, les effets photomécaniques s'observent à toutes les échelles :

- En haut : la photocommutation d'un rotaxane fluoré adsorbé sur une surface d'or conduit à un déplacement de la navette qui vient masquer les parties les plus hydrophobes, augmentant ainsi la polarité de la surface. Ce système est capable de déplacer une microgoutte de diiodométhane.
- Au milieu : des changements topographiques photoinduits réversibles d'une surface de cristal photochrome ont été observés par AFM à l'échelle nanométrique [25]. © 2001 AAAS (American Association for Advancement of Science).
- En bas : les effets photomécaniques photoinduits sont visibles à l'œil nu. Ici, un film de polymère dont les effets photomécaniques, réversibles, peuvent dépendre de la polarisation de l'irradiation [21]. © 2003 Macmillan Publishers Ltd.

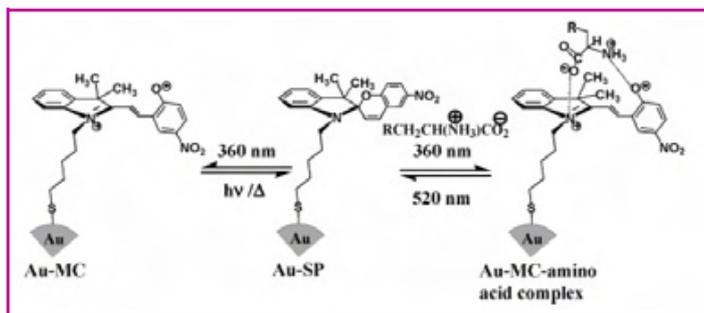


Figure 5 - Ouverture/fermeture d'un spiropyrane attaché sur un cluster d'or.

La fixation de l'acide aminé n'est possible que sur la forme ouverte [22d]. © 2003 American Chemical Society.

UV, le spiropyrane est sous forme ouverte et peut complexer un ion métallique comme le Co(II). La complexation se traduit par un déplacement de la bande d'absorption. Une irradiation avec de la lumière visible libère l'ion métallique et refait passer le spiropyrane dans son état passif. D'un autre côté, les propriétés de complexation du vert malachite ont été mises à profit par Kimura *et al.* pour réaliser des polymères ionoconducteurs photo-commutables.

... aux applications réelles

Les verres photochromiques organiques ont été mis sur le marché dès le début des années 90. Par rapport aux systèmes précédents à base de sels d'argent, ils présentent, grâce aux structures mises en jeu, l'avantage d'une grande variété de teintes très attractives du point de vue commercial (voir encadré 3).

Les principales firmes industrielles impliquées sont PPG Industries et Essilor sous le nom de Transition Optical, Pilkington PLC, Tokuyama Soda, Rodenstock, Mitsubishi et Corning. Le slogan « *right in any light* » résume les propriétés de régulation automatique de la transmittance en fonction de l'éclairement. Cette propriété est fondée sur la notion d'état photostationnaire pour lequel la vitesse photochimique globale est exactement compensée par la vitesse de retour thermique. Plus la lumière UV est intense, plus les lunettes s'assombrissent. Il s'agit généralement de naphthopyranes incorporées dans un film polymère qui sont déposés sous vide en surface du verre. Les phénomènes de photodégradation ont été considérablement réduits par la synthèse de molécules plus stables et en jouant sur la formulation de la matrice polymère par l'adjonction d'amines encombrées qui jouent le rôle d'inhibiteurs de radicaux et de filtre UV. Des progrès restent néanmoins à faire pour accroître la vitesse de retour à la forme claire lorsque l'utilisateur retourne rapidement dans l'obscurité.

L'industrie de la mode ou des gadgets constitue aussi un important débouché commercial.

Réalisation d'expériences d'intérêt pédagogique

Le photochromisme est un phénomène basé sur une réaction réversible (donc réutilisable plusieurs fois) dont l'aspect spectaculaire est particulièrement attrayant pour réaliser des travaux pratiques de photochimie ou de cinétique, ou plus généralement, pour introduire un cours de physico-chimie organique. Différents systèmes photochromiques peuvent être utilisés à cet effet [1a, 24]:

spiropyranes, leuco-dérivé du vert malachite, dimère de triphényl imidazolyl, ou encore, parmi les complexes de coordination, le dithizonate de mercure. Il est caractérisé par une réaction de photoisomérisation mettant en jeu un changement de mode de complexation du ligand au métal, accompagné d'un transfert de proton entre deux atomes d'azote. Des molécules photochromiques sont également disponibles dans le commerce.

Conclusion

Cet article tente de replacer dans un contexte plus général l'activité des différents groupes français actifs dans le domaine de la photocommutation et du photochromisme organiques. La couverture bibliographique (non exhaustive) a été limitée principalement à la période 2000-2006. Après avoir défini (sans entrer dans les détails) les principales notions et concepts nécessaires à une bonne appréhension du sujet, l'accent a été mis sur les développements récents, la prospective et les applications potentielles. Ce tour d'horizon rapide montre que les recherches sur le photochromisme ne se limitent pas à la conception de nouvelles molécules pour le changement de couleur, mais s'insèrent bien dans des problématiques plus larges (photonique, magnétisme, capteurs, matériaux, technologies de la communication et de l'information...), en interaction avec les recherches de pointe (nanosciences, phénomènes biphotoniques...). L'ingénierie et la synthèse de ces molécules photosensibles sont actuellement en plein essor et les chimistes et physico-chimistes français contribuent pleinement à cet effort de recherche de haut niveau.

Encadré 3

Applications des photochromes



Des plus « sérieuses » aux plus « fun », des applications hautes en couleur de colorants à base de photochrome :

- Textiles photochromiques : mettez du soleil sur votre tee-shirt. Contribution de Technicolor Co. Ltd. (Japon), www.technicolor-japan.com
- Lunettes photochromiques : elles s'adaptent automatiquement à toutes les situations. Contribution de James Robinson Ltd. (Royaume-Uni), www.james-robinson.ltd.uk

Remerciements

Parmi les équipes travaillant dans ce domaine, certaines se sont regroupées dans le GdR international « Phenics » : (Photo-commutation des molécules organiques : systèmes et applications) (GDRI93). Les auteurs les remercient pour leur aide dans la réalisation de cet article.

Références

- [1] a) Bertelson R.C., *Techniques of Chemistry, III*, G.H. Brown (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971 ; b) *Photochromism, Molecules and Systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent, (eds), Elsevier, Amsterdam, 2003 ; c) *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol. 1-2., J.C. Crano, R.J. Guglielmetti (eds), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999 ; d) *Molecular Switches*, B.L. Feringa (ed), Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [2] Numéro spécial *Photochromism: Memories and Switches*, *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 1683.
- [3] Proceedings of the 4th International symposium on photochromism, photoswitchable molecular systems and devices, vol. 1-2, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 430-431, p. 1. Voir en particulier : Maurel F., Aubard J., Samat A., Rajzmann M., Guglielmetti R., Interplay between theory and experiment in organic photochromism: example of spirooxazine ring opening/closing equilibrium, p. 221 et Colombier I., Spagnoli S., Corval A., Baldeck P.L., Giraud M., Léaustic A., Yu P., Strong photomechanical effects in photochromic organic microcrystals, p. 495.
- [4] a) Varret F., Bleuzen A., Boukheddaden K., Bousseksou A., Codjovi Enachescu C., Goujon A., Linares J., Menendez N., Verdaguer M., *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74, p. 2159 ; b) Verdaguer M., Bleuzen A., Lescouëzec R., Marvaud V., Train C., *L'Act. Chim.*, 2005, 290-291, p. 44.
- [5] Poisson L., Raffael K.D., Soep B., Mestdagh J.M., Buntinx G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, 128, p. 3169.
- [6] Delbaere S., Micheau J.-C., Vermeersch G., *Org. Lett.*, 2002, 18, p. 3143.
- [7] Metelitsa A.V., Lokshin V., Micheau J.-C., Samat A., Guglielmetti R., Minkin V.I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, p. 4340.
- [8] a) Demadrille R., Rabourdin A., Campredon M., Giusti G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 168, p. 143 ; b) Pimienta V., Frouté C., Deniel M.H., Lavabre D., Guglielmetti R., Micheau J.-C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, 122, p. 199.
- [9] Launay J.-P., Coudret C., Rapenne G., *L'Act. Chim.*, 2005, 287, p. 45.
- [10] Tian H., Yang S., *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, p. 85.
- [11] Raymo F.M., Giordani S., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2002, 99, p. 4941.
- [12] Norsten T.B., Branda N.R., *Adv. Mater.*, 2001, 13, p. 347.
- [13] a) Raymo F.M., Tomasulo M., *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, p. 7343 ; b) Raymo F.M., Tomasulo M., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, p. 327 ; c) Fukaminato T., Sasaki T., Kawai T., Tamai N., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 14843.
- [14] Létard J.F., Guionneau P., Nguyen O., Sanchez Costa J., Marcén S., Chastanet G., Marchivie M., Goux-Capes L., *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, p. 4582.
- [15] Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K., Delouis J.F., *Chem. Mater.*, 2001, 13, p. 159.
- [16] Natansohn A., Rochon P., *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 4139.
- [17] a) Lagugné-Labarthe F., Buffeteau T., Sourisseau C., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2002, 4, p. 235 ; b) Ishow E., Lebon B., He Y., Wang X., Bouteiller L., Galmiche L., Nakatani K., *Chem. Mater.*, 2006, 18, p. 1267.
- [18] Shirota H., *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, p. 75.
- [19] Ghivi R., Kottler Z., Berkovic G., Krief P., Sigalov M., Shapiro L., Huppert D., Khodorkovsky V., Lokshin V., Samat A., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 2005, 5724, p. 13.
- [20] a) Faure D., Gravier J., Labrot T., Desbat B., Oda R., Bassani D.M., *Chem. Commun.*, 2005, p. 1167 ; b) Del Guerso A., Bouas-Laurent H., Desvergne J.-P., Belin C., Reichwagen J., Hopf H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 431, p. 455 ; c) Ahmed S.A., Sallenave X., Fages F., Miedengundert G., Müller W.M., Müller U., Vögtle F., Pozzo J.L., *Langmuir*, 2002, 18, p. 7096.
- [21] Yu Y., Nakano M., Ikeda T., *Nature*, 2003, 425, p. 145.
- [22] a) Renner C., Moroder L., *ChemBioChem*, 2006, 7, p. 868 ; b) Queiroz M.J.R.P., Abreu A.S., Ferreira P.M.T., Oliveira M.M., Dubest R., Aubard J., Samat A., *Org. Lett.*, 2005, 7, p. 4811 ; c) Zhao J., Micheau J.-C., Vargas C., Schiene-Fischer C., *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, p. 6093 ; d) Ipe B.I., Mahima S., Thomas K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 7174.
- [23] a) Byrne R.J., Stitzel S.E., Diamond D., *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, p. 1332 ; b) Kimura K., Yokota G., Yokoyama M., Uda R.M., *Macromolecules*, 2001, 34, p. 2262.
- [24] a) Guglielmetti R., Meyer R., Dupuy C., *J. Chem. Educ.*, 1973, 50, p. 413 ; b) Silversmith E.F., *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, p. 315 ; c) Petersen R.L., Harris G.L., *J. Chem. Educ.*, 1985, 62, p. 802.
- [25] Irie M., Kobatake S., Horichi M., *Science*, 2001, 291, p. 1769.



K. Nakatani

Keitaro Nakatani

est professeur à l'École Normale Supérieure de Cachan au Laboratoire photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM)*.

Jean-Claude Micheau

est directeur de recherches au CNRS dans l'UMR 5623 à l'Université Paul Sabatier de Toulouse**.



J.-C. Micheau

* PPSM, UMR CNRS 8531, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan.

Courriel : nakatani@ppsm.ens-cachan.fr

** UMR 5623, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex.

Courriel : michreau@chimie.ups-tlse.fr

L'électroluminescence a fêté ses cent ans en 2007

Pierre Le Barny et Jean-Paul Pocholle

Résumé

Cet article décrit le principe de fonctionnement, la structure et les différents domaines d'applications d'une diode électroluminescente. L'accent est mis sur la mise au point et les perspectives qu'offrent les nouvelles sources blanches pour éclairage. Il rappelle ensuite le principe de l'électroluminescence organique et montre l'intérêt des composés phosphorescents en termes de rendement, les performances des diodes obtenues à partir des molécules évaporées et des polymères, les nouvelles techniques de dépôt des composés de faible masse molaire, et enfin, la situation industrielle des matériaux organiques électroluminescents dans le domaine de la visualisation.

Mots-clés

Diodes électroluminescentes (DEL), jonction p-n, éclairage, électroluminescence organique, matériaux organiques électroluminescents, afficheurs électroluminescents organiques.

Abstract A century of electroluminescence

This paper is a short state of the art of light emitting diodes (LEDs) and organic light emitting diodes (OLEDs). Special emphasis is put on the newest materials used and on their applications and prospects either in lighting or in flat panel display devices.

Keywords Light emitting diode (LED), p-n junction, lighting, OLED, organic electroluminescent materials, display device.

C'est en 1907 que Henry Joseph Round observe l'électroluminescence (EL) en appliquant une tension électrique à un cristal de carbure de silicium (SiC). À l'époque, il menait des travaux sur les cristaux de SiC pour la détection des ondes radioélectriques à la compagnie Marconi. Trente ans plus tard, Georges Destriau, au Laboratoire de luminescence de la Faculté des Sciences de Paris, publiait un article rapportant l'obtention d'une émission lumineuse en soumettant une poudre de sulfure de zinc (ZnS) à un champ électrique alternatif [1]. C'est à lui que l'on doit le terme d'électroluminescence pour décrire ce processus d'émission lumineuse.

Les diodes électroluminescentes (DEL, ou LED pour « light emitting diode ») sont de loin les composants optoélectroniques les plus répandus au niveau des applications. On les trouve :

- dans les liaisons sans fil : transmission entre casque d'écoute et chaîne audio, entre souris et système informatique, télécommande (clés optiques)... ;
- dans les systèmes d'affichage (états on/off), voire en projection d'images animées sur grandes surfaces (dont la vidéoprojection de poche qui vient d'être commercialisée par Samsung) ;
- dans les systèmes de communication de données en espace libre (plafonnier optoélectronique) ou sur fibres optiques (capteurs, liaisons optiques courtes distances...).

Une révolution est également en route afin d'obtenir de forts niveaux de puissance dans le visible et donc d'aborder l'immense marché de l'éclairage pour l'habitat et les transports (automobile, avionique...), ainsi que pour la signalisation (feux tricolores et panneaux d'affichage). On doit également noter l'emploi de DEL blanches comme flash miniature pour la photographie intégrée aux téléphones portables.

Enfin, le développement de sources UV ou IR peut contribuer à couvrir des domaines allant de la photochimie (photopolymérisation sélective) à la biophotonique (intégration aux biopuces), en passant par la sécurisation (authentification de documents et éclairage discret de scènes).

L'intérêt pour l'électroluminescence organique date seulement du début des années 60 [2]. Mais grâce aux acquis de la microélectronique et de l'industrie des écrans à cristaux liquides, ce domaine a évolué très rapidement vers les applications. On peut dire que depuis 2003, la production de « masse » des systèmes de visualisation basés sur l'utilisation de composés organiques électroluminescents (molécules de faible masse molaire ou polymères) est une réalité.

Après avoir rappelé les mécanismes gouvernant ces deux aspects de l'électroluminescence, cet article dresse un état de l'art du domaine.

Les diodes électroluminescentes

Jonction p-n, principe de fonctionnement et structure d'une DEL

Une diode électroluminescente est constituée d'une jonction entre deux matériaux semi-conducteurs avec

respectivement un dopage p (excédent de trous) et n (excédent d'électrons). Ces couches sont obtenues par dépôts sur un substrat par épitaxie en jet moléculaire (EJM, ou MBE pour « molecular beam epitaxy ») ou en phase vapeur (MOCVD).

Lorsque ces deux couches sont en contact (jonction p-n), les électrons du semi-conducteur de type n vont combler les trous présents dans le semi-conducteur de type p. Cette neutralisation localisée des charges développe une zone de charges d'espace de signes opposés de part et d'autre de la jonction. Il s'ensuit la création d'un champ électrique au niveau de l'interface et le développement d'une différence de potentiel (barrière de potentiel). La *figure 1a* illustre la constitution d'une jonction p-n à l'équilibre thermique.

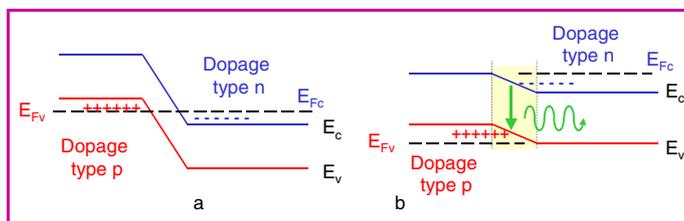


Figure 1 - a) Jonction p-n à l'équilibre thermique.

E_C et E_V : niveaux d'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence. E_{FC} et E_{FV} : niveaux de Fermi liés aux densités de porteurs (électrons et trous). b) En présence d'une tension appliquée en sens direct, on réduit la zone de charge d'espace et la différence de potentiel, ce qui favorise la diffusion des porteurs dans la jonction et leur recombinaison avec émission de photons spontanés.

En appliquant une tension dans le sens direct au niveau de la jonction p-n, on va favoriser la diffusion initiale et par conséquent la recombinaison des électrons et des trous (*figure 1b*), qui s'accompagne d'une émission de photons dont l'énergie correspond approximativement à l'énergie de bande interdite du matériau semi-conducteur employé.

Afin d'accroître l'efficacité de tels mécanismes de recombinaison, on utilise des doubles hétérojonctions (puits quantiques) qui permettent de confiner les porteurs et de localiser la zone de recombinaison.

Domaine et spectre d'émission selon la nature des alliages semi-conducteurs

L'énergie de bande interdite (« bandgap ») est reliée à la longueur d'onde d'émission λ selon la relation :

$$E_{BG}(\text{eV}) = \frac{hc}{q\lambda} \approx \frac{1,24}{\lambda(\mu\text{m})}$$

où h , c et q sont respectivement la constante de Planck, la célérité de la lumière dans le vide et la charge électrique élémentaire de l'électron. En fonction des alliages de composés semi-conducteurs, il est possible d'ajuster le domaine spectral couvert (*figure 2*).

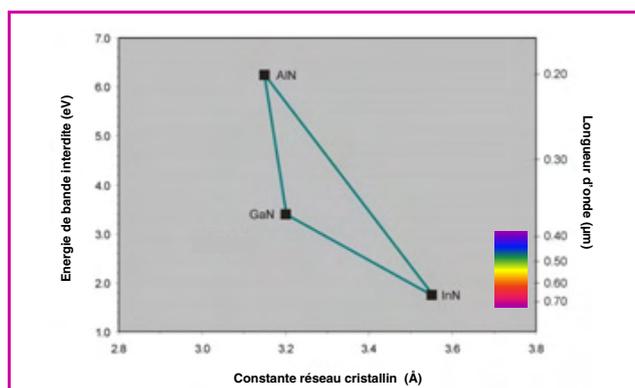


Figure 2 - Évolution de l'énergie de bande interdite en fonction des composés binaires à base de nitrides et du paramètre de maille associé.

À partir de ce diagramme, on peut élaborer la composition de ternaires stables en minimisant la désadaptation de maille. On observe que l'alliage GaAlN permet de couvrir le domaine spectral allant de l'UV (200 nm) au bleu (~ 400 nm).

La tension de jonction est imposée par la nature des matériaux semi-conducteurs, et plus particulièrement par l'énergie de bande interdite. Ainsi, une diode émettant dans le bleu (à la longueur d'onde de 405 nm) verra sa tension de jonction se stabiliser vers 3,1 V.

Applications et perspectives

Les nouveaux domaines d'applications concernent le développement de sources blanches pour l'éclairage. Le domaine de l'éclairage représente 21 % de l'énergie électrique (2 000 tWh) consommée dans le monde. Un gain sur le rendement optique-électrique a donc pour conséquence de réduire cette consommation et participe à la réduction de l'émission de gaz à effet de serre.

Deux concepts sont actuellement développés. Le premier consiste à employer une DEL de forte puissance émettant dans le bleu qui vient exciter un phosphore émettant dans le jaune (figure 3), ou dans l'UV avec plusieurs couches de matériaux phosphorescents (RVB : rouge-vert-bleu).

Le second repose sur l'emploi de trois ou quatre diodes qui couvrent les domaines RVB, permettant d'avoir un bon rendu chromatique au niveau de la perception du blanc tout en pouvant ajuster celui-ci en jouant sur le courant d'alimentation des différentes DEL. Cette solution présente l'avantage d'avoir un meilleur rendement optoélectronique avec l'inconvénient (*a priori*) de nécessiter l'intégration de plusieurs émetteurs.

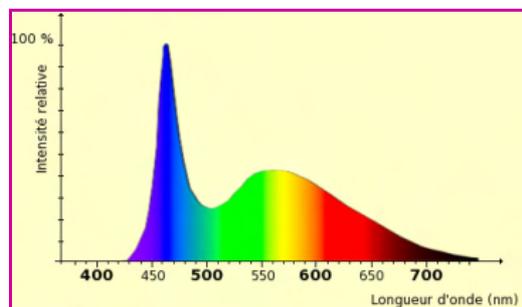


Figure 3 - Le flux lumineux provenant d'une DEL émettant dans le bleu vient exciter un phosphore qui présente un maximum d'émission dans le jaune. La superposition des émissions primaire et secondaire donne une température de couleur blanche.



Figure 4 - Le pont d'Oléron illuminé par DEL (© Schröder Group) et une DEL blanche pour flash (Luxeon® Flash de Lumileds).

On bénéficie ainsi des avantages d'intégration propres à l'électronique et au traitement collectif des différentes opérations technologiques à partir de substrats de grandes dimensions (épitaxie de couches, prises de contacts électriques, gestion thermique...).

Les avantages inhérents à l'emploi de ce composant en éclairage sont une grande durée de vie (100 000 h comparées au 10 000 h d'un tube fluorescent conventionnel), un fonctionnement instantané sous faible tension électrique (emploi possible sur batterie), un faible encombrement... et surtout un meilleur rendement de conversion électrique/optique. À titre de comparaison, on obtient en laboratoire des efficacités de l'ordre de 100 lm⁽¹⁾/W (en juin 2006, la société CREE obtenait 131 lm/W) que l'on peut comparer aux efficacités obtenues à partir de sources conventionnelles (lampe à filament : 10 à 20 lm/W ; halogène : 20 lm/W ; lampe compacte fluorescente : 40 à 50 lm/W). On s'approche des efficacités obtenues avec des tubes fluorescents (90 lm/W).

Une illustration récente de l'intégration de tels composants est représentée par la mise sur le marché par Samsung d'un vidéoprojecteur de poche (résolution 800 x 600, contraste 1000:1, de dimensions 128 x 85 x 53 mm), pesant 680 g, avec une autonomie de 2,5 h sur batterie. En 2005, Sony et Samsung proposaient un écran TV haute définition LCD de 46" incorporant des DEL blanches garantissant une durée de vie de 100 000 h.

Les industriels concernés par le développement de ces composants couvrant le domaine de l'éclairage sont Lumileds Lightning (à l'origine société à capital-risque entre Agilent Technologies et Philips Lightning, intégrée depuis 2005 au groupe Philips), qui commercialisent des DEL RVB et blanches. La production annuelle est de plusieurs milliards d'unités. La figure 4 illustre des applications en éclairage. CREE, Nichia et OSRAM sont également des acteurs majeurs dans ce domaine. L'impact commercial est d'une telle ampleur que l'on conçoit que les industriels de l'éclairage se soient engagés dans la maîtrise de cette nouvelle technologie. Des projections envisagent l'obtention de flux lumineux supérieurs à 200 lm (250 à 1 000 lm) émis par une surface de 1 mm², pour un coût de un à deux euros.

L'électroluminescence organique

Principe

Les phénomènes mis en jeu dans l'électroluminescence (EL) organique sont complexes et encore incomplètement compris. Néanmoins, il est admis que les quatre étapes suivantes interviennent successivement :

- injection d'électrons et de trous respectivement par la cathode et par l'anode,

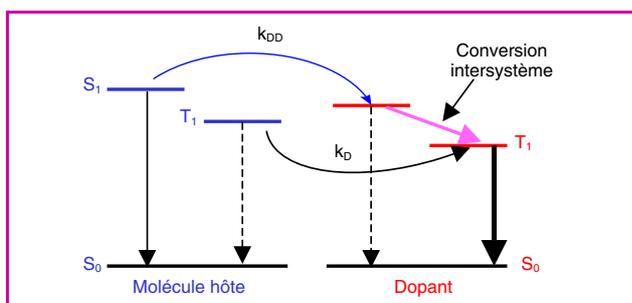


Figure 5 - Les différents mécanismes impliqués dans l'électrophosphorescence.

Les excitons T de la matrice hôte peuvent être collectés soit par transfert de type Förster vers l'état S excité du dopant suivi d'une conversion intersystème vers l'état T excité de celui-ci, soit directement par transfert de Dexter de l'état T de l'hôte vers l'état excité T du dopant.

- transport des charges dans le matériau sous forme d'espèces chargées appelées polarons,
- recombinaison des porteurs de charge opposée en un état excité neutre appelé exciton,
- désactivation de l'exciton.

25 % des excitons formés sont dans un état singulet S, les 75 % restant étant dans un état triplet T. Les premiers travaux mettaient en œuvre des matériaux fluorescents, ce qui limitait le rendement d'électroluminescence η_{EL} à 0,25 η_{PL} (η_{PL} étant le rendement de photoluminescence à l'état solide du matériau). Depuis 1998, l'introduction de dopants phosphorescents a permis d'utiliser les états triplets et de faire ainsi tendre η_{EL} vers η_{PL} (figure 5).

Structure standard d'une diode EL

Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'EL organique a conduit aux structures multicouches schématisées figure 6. On remarque que les diodes à base polymères sont bicouches alors que celles utilisant des molécules de faible masse molaire sont multicouches, ce qui permet une très bonne maîtrise de l'équilibre des courants de trous et d'électrons.

Pour obtenir une injection aisée d'électrons, il faut que le niveau de Fermi de la cathode soit proche de la LUMO du matériau. Seules les cathodes à faible travail d'extraction comme le calcium, le baryum, voire les alliages de magnésium-argent conviennent. Depuis 1997, sont apparues des cathodes bicouches moins réactives vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité, formées d'un film mince (quelques angströms) d'un diélectrique comme LiF ou CsF sur lequel on dépose l'aluminium. De manière symétrique, le

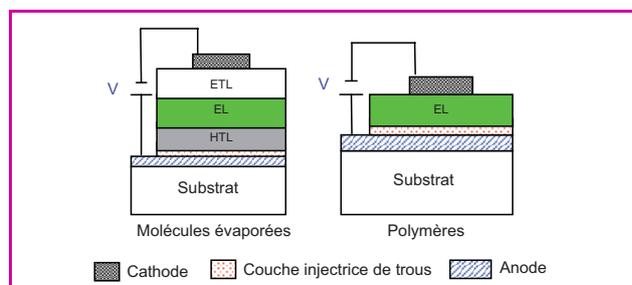


Figure 6 - Structure simplifiée des diodes EL à base de molécules de faible masse molaire et de polymères.

L'épaisseur totale des matériaux organiques est de l'ordre de 100 nm. ETL : couche transporteuse d'électrons ; EL : matériau EL ; HTL : couche transporteuse de trous.

niveau de Fermi de l'anode doit être voisin de la HOMO du matériau. De plus, l'anode doit être transparente. L'oxyde d'indium et d'étain (ITO) s'est rapidement imposé comme anode dans les diodes EL organiques.

Enfin, l'injection de trous est améliorée en interposant un film conducteur mince (quelques nm d'épaisseur) entre l'ITO et les matériaux organiques. Typiquement, la phtalocyanine de cuivre et le polymère, complexe à transfert de charge PEDOT/PSS⁽²⁾, sont respectivement utilisés dans les dispositifs EL à base de petites molécules et de polymères.

Les caractéristiques luminance-tension et efficacité lumineuse-tension des dispositifs EL ont un comportement fortement non linéaire et présentent une tension seuil qui autorise le multiplexage des afficheurs fabriqués à partir de ces matériaux. L'autre avantage des EL organiques est leur faible tension seuil (de 3 à 5 V). Enfin, des luminances crêtes très élevées peuvent être obtenues (quelques dizaines de milliers de cd/m^2 , cd : candela).

Les matériaux

Deux familles de matériaux sont en compétition : les molécules de faible masse molaire (étudiées depuis le début des années 60) et les polymères π conjugués découverts en 1990 par le groupe de Cambridge. Elles se distinguent par les techniques de dépôt en couche mince qui leur sont associées. Ainsi, les molécules de faible masse molaire sont déposées par évaporation sous vide ($P < 10^{-6}$ mm Hg), alors que les films de polymères sont obtenus par centrifugation (« spin-coating »). Aujourd'hui, les diodes préparées à partir des molécules de faible masse molaire présentent des efficacités et des durées de vie un peu meilleures que celles obtenues avec les polymères π conjugués. Ceci est en partie dû à la très grande facilité de réalisation de diodes multicouches et à la possibilité de doper les couches émettrices par co-évaporation.

La figure 7 donne quelques exemples de complexes organométalliques fluorescents et phosphorescents et de polymères π conjugués.

Les performances des diodes EL obtenues en 2005 (tableau 1) sont suffisantes pour autoriser la fabrication à l'échelle industrielle d'afficheurs plus ou moins complexes. On note que quel que soit le type de matériau utilisé, le bleu souffre d'une durée de vie encore trop limitée.

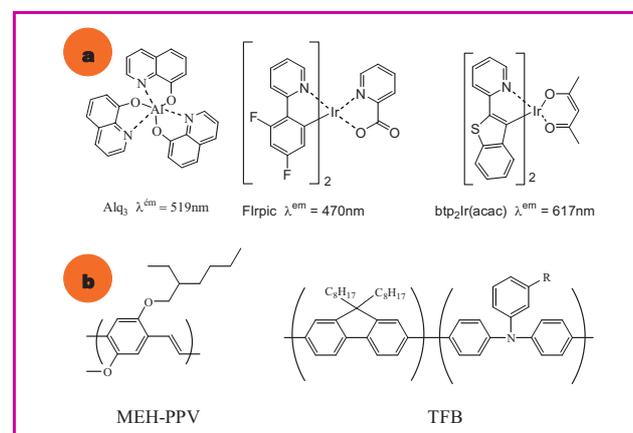


Figure 7 - a) Exemples de complexes EL.

Alq₃ est fluorescent, tandis que les complexes à base d'iridium sont phosphorescents.

b) Exemples de polymères EL.

Le MEH-PPV émet dans le rouge orange et le TFB émet dans le bleu.

Tableau I - Performances des diodes obtenues à partir de molécules évaporées (rouge Kodak, vert Idemitsu Bleu Kodak) et de polymères.

Matériau	Durée de vie (h)	Luminance (cd/m ²)
Rouge Kodak	37 000	1 000
Vert Idemitsu	40 000	1 000
Bleu Kodak	12 000	500
Polymère rouge	> 70 000	100
Polymère jaune	>130 000	100
Polymère vert	> 70 000	100
Polymère bleu	> 17 000	100

Les applications en visualisation

Les matériaux organiques EL offrent la possibilité unique d'obtenir des écrans émissifs en couleur, extraplats, potentiellement sur substrat souple et fonctionnant sous basse tension, ce qui explique l'effort important de R & D fait dans ce domaine à travers le monde. Outre la quête de matériaux toujours plus performants, un certain nombre de verrous technologiques restent encore à lever, en particulier la mise au point de techniques de dépôt industrialisables, permettant d'accéder aux écrans pleine couleur, et l'adressage.

Les techniques de dépôt

Il existe aujourd'hui des machines en ligne de dépôt sélectif de molécules émettant dans le rouge, le vert et le bleu. Elles assurent toutes les étapes de fabrication depuis la purification ultime des matériaux jusqu'à l'encapsulation, en passant par les différents dépôts de molécules sur le substrat. La technique d'évaporation à travers un masque présente cependant l'inconvénient de ne pas pouvoir assurer simultanément la réalisation de petits pixels pour la haute résolution et le dépôt sur des dalles de verre de grande dimension (pour la production de masse). Pour cette raison, d'autres approches sont dans la phase de mise au point, parmi lesquelles :

- le transfert thermique induit par laser (LITI pour « laser induced thermal imaging »), introduit par Samsung en collaboration avec 3M ;
- le transfert par sublimation induite par un laser (RIST pour « radiation-induced sublimation transfer »).

C'est la technique jet d'encre (IJP pour « ink jet printing ») qui s'est imposée ces dernières années pour réaliser les écrans EL pleine couleur à base de polymère. L'une des difficultés de cette voie réside dans le positionnement des gouttes d'encre sur le substrat et l'obtention après évaporation des solvants d'un film d'épaisseur homogène.

L'adressage

Les caractéristiques des diodes EL organiques sont fortement non linéaires et présentent un seuil. Le multiplexage direct des écrans est donc possible. Néanmoins, l'émission par les organiques EL ne s'accompagnant pas du phénomène de rémanence, cette technique d'adressage peu coûteuse est limitée aux afficheurs de faible résolution. L'utilisation d'une matrice active (TFT) permet de s'affranchir de ce problème et d'accéder à des écrans de haute définition. L'adressage dans le cas de l'EL se faisant en courant, deux transistors au moins sont donc nécessaires par pixel. Par ailleurs, il semble que l'utilisation du silicium polycristallin,

dont la mobilité est beaucoup plus élevée que celle du silicium amorphe, soit indispensable pour réaliser les transistors. Mais le manque d'homogénéité de la tension seuil présentée par les TFT fabriqués sur un même substrat de grande dimension implique d'améliorer la conception de la matrice active afin d'obtenir un pixel tolérant. Cette situation conduit à utiliser jusqu'à quatre transistors par pixel, ce qui diminue le taux d'ouverture de l'écran. Un moyen de pallier cette difficulté est de considérer la possibilité d'émettre par le haut (« top emission »), c'est-à-dire à travers la face opposée à celle où se trouve la matrice active. Des démonstrateurs ont déjà été proposés, en particulier par Hitachi Displays Ltd.

Les réalisations industrielles

Il y a une vingtaine de sites de production dans le monde appartenant à Pioneer, RiTdisplay, Samsung SDI, TDK, Sanyo/Kodak(AM), Teco, Univision, Ness pour les molécules évaporées, et Delta Optronics, DuPont/RiTdisplay, OSRAM pour les polymères.

En 2003, la vente des afficheurs à matrice passive est estimée à vingt millions et celle des afficheurs à matrice active à deux millions, soit un chiffre d'affaires de 219 millions de dollars. On retrouve les afficheurs à matrice passive dans les panneaux frontaux des autoradios, les téléphones portables, les lecteurs MP3. Enfin, des microdispositifs de visualisation sont proposés par Micro Emissive Displays et eMagin.

Conclusions

Les diodes électroluminescentes sont devenues des composants grand public incontournables, en particulier dans le domaine de l'éclairage. Elles offrent en outre des perspectives intéressantes en optoélectronique.

Les énormes progrès réalisés depuis la découverte de l'électroluminescence dans les matériaux organiques ont permis la création d'une industrie des petits afficheurs passifs. Pour aller au-delà, il est indispensable d'améliorer les durées de vie et de diminuer les coûts de production, ce qui semble difficile dans la mesure où le développement et la production se font en même temps. Il n'en demeure pas moins que les EL organiques, par la qualité des images qu'ils génèrent, sont voués à prendre une part du marché des écrans plats.

(1) lm : le lumen (du latin, *lumière*) est l'unité dérivée du système international utilisée pour le flux lumineux.

(2) PEDOT/PSS : poly(3,4-éthylène dioxythiophène)/poly(styrènesulfonique acide).

[1] Destriau G., *J. Chim. Phys.*, **1936**, 33, p. 587.

[2] Pope M., Kallmann H.P., Magnante P., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, p. 2042.

Pour en savoir plus

- Moliton A., *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Collection Technique et Scientifique des Télécommunications, Springer, **2003**.
- Organic Electroluminescence, Z.H. Kafafi (ed), Taylor & Francis, **2005**.



P. Le Barry

Pierre Le Barry est responsable du Laboratoire de chimie des matériaux organiques et **Jean-Paul Pocholle** est expert scientifique senior, Thales Research and Technology-France*.



J.-P. Pocholle

* Thales Research and Technology-France, Route Départementale 128, 91767 Palaiseau.
Courriel : pierre.lebarny@thalesgroup.com

Micro- et nanocristaux luminescents

Ce qui change avec la taille

Suzanne Fery-Forgues, Alain Ibanez et Benoît Dubertret

Résumé

Les micro- et nanocristaux occupent un état intermédiaire entre la molécule isolée et le solide massif. Ils sont très stables à la lumière et leurs propriétés spectroscopiques sont modulables par différents facteurs, d'où leur intérêt pour les applications en optique. On peut obtenir des microcristaux organiques sous forme de suspension stable par une méthode douce basée sur l'échange de solvants. Ils pourraient être à la base de matériaux luminescents pour les diodes organiques. La préparation de nanocristaux organiques inclus dans des films silicatés obtenus par sol-gel permet de contrôler leur taille. Des applications comme traceurs luminescents, filtres optiques ou capteurs chimiques et biologiques sont envisagées. Quant aux nanocristaux inorganiques formés à partir de semi-conducteurs, ils ont des propriétés optiques qu'on ne retrouve ni dans le matériau massif, ni dans les fluorophores organiques : émission de fluorescence directement liée à leur taille et excellente résistance au photoblanchiment. Cet article présente la physico-chimie de ces nanocristaux et leurs applications, qui vont des cellules solaires au marquage pour l'imagerie biomédicale.

Mots-clés

Microcristaux, nanocristaux, point quantique, fluorescence.

Abstract

Luminescent micro- and nanocrystals: what is changing with size

Micro- and nanocrystals occupy an intermediate state between isolated molecules and bulk solids. They are very stable photochemically and their spectroscopic properties can be modulated by many factors. This justifies their interest for applications in optics. Organic microcrystals with well-defined size and shape can be obtained as suspensions using a soft method based on solvent exchange. They could provide electroluminescent materials for organic diodes. The preparation of organic nanocrystals included in silicon films obtained by a sol-gel process allows the size to be controlled. Applications encompass luminescent tracers, filters, as well as chemical and biological sensors. Regarding inorganic nanocrystals made of semi-conductors, they display optical properties that are encountered neither in bulk materials nor in organic fluorophores. Their fluorescence emission is directly size-dependent for particles ranging from 1.5 to 7 nm in diameter, and they resist photobleaching extremely well. The physico-chemistry of these nanocrystals will be briefly discussed, as well as their applications as solar cells and labels for biomedical imaging.

Keywords

Microcrystal, nanocrystal, quantum dot, fluorescence.

Les nano- et microcristaux font partie des états intermédiaires qui comblent le fossé existant entre le solide massif et les molécules isolées en solution. Ce sont de très petits objets dont la taille est comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de micromètres. Pendant longtemps, ils ont été relativement peu étudiés par les spectroscopistes et les photochimistes, si bien que leur véritable essor ne remonte qu'à une quinzaine d'années. L'attention qu'on leur porte à présent se justifie par leurs multiples applications potentielles comme matériaux photoactifs. Leurs avantages dans ce domaine sont réels. Présentant une grande densité de molécules, les nano- et

microcristaux absorbent fortement dans l'ultraviolet et le visible. Ils sont aussi particulièrement stables et se dégradent peu sous l'action de la lumière, contrairement aux molécules isolées. Ces caractéristiques, en plus de leurs propriétés de luminescence* et de photocatalyse, en font des candidats intéressants pour de nombreuses utilisations liées aux interactions avec la lumière. Par ailleurs, ils présentent un grand intérêt fondamental puisqu'ils montrent un comportement spectroscopique particulier, étroitement lié à leur taille. Quel que soit l'angle sous lequel on aborde leur étude, celle-ci est encore un domaine très complexe dans lequel on commence à peine à s'aventurer.

Glossaire

Confinement quantique : phénomène physique apparaissant lorsqu'une particule (électron, trou ou exciton) se trouve dans un matériau aux dimensions inférieures à celles caractéristiques de l'onde associée à la particule (dualité onde/particule).

Électroluminescence : émission de lumière par un composé qui a été excité par une impulsion électrique.

Exciton : paire électron-trou créée par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction dans un semi-conducteur.

Fluorescence : émission de lumière par un composé qui a été excité par une radiation lumineuse.

Luminescence : émission de lumière par un composé.

Procédé sol-gel : polymérisation en solution d'une phase solide inorganique.

Microcristaux organiques

Il convient tout d'abord de faire une distinction entre les composés organiques et les composés inorganiques. Intéressons-nous d'abord aux premiers. Dans les cristaux organiques, les molécules sont ordonnées, « auto-organisées », dans le réseau cristallin où elles sont liées entre elles par des forces relativement faibles. Les interactions entre molécules voisines sont cependant suffisantes pour modifier, dans certains cas, les propriétés d'absorption. Elles jouent aussi un rôle important dans la luminescence, et peuvent très fortement affecter la couleur de la lumière émise et son intensité. Enfin, plus le cristal est petit, plus les molécules de surface jouent un rôle important. Elles sont en contact avec l'extérieur, participent souvent à des défauts

crystallins et peuvent avoir une réponse spectroscopique différente des molécules de l'intérieur. C'est pour cette raison que les propriétés d'absorption et de fluorescence* peuvent varier avec la taille pour des cristaux organiques allant de 80 à 400 nm [1].

Dans l'une des équipes, des microcristaux organiques ont été préparés à partir d'un colorant de la série nitrobenzoxadiazole (NBD). Ils mesurent de 3 à 40 μm de longueur, mais leur épaisseur ne dépasse pas 80 nm. Ils ont été générés par une méthode douce dite « de reprécipitation » basée sur un échange de solvant. Le principe est très simple : le colorant est dissous dans un bon solvant, et quelques gouttes de cette solution concentrée sont versées dans un grand volume d'eau. Le colorant, qui n'a pas d'affinité pour l'eau, forme rapidement des microcristaux. Nous avons montré que des macromolécules (dendrimères, polymères, ADN) utilisées comme additif accélèrent le processus de cristallisation. En s'adsorbant autour des microcristaux, elles forment une couche protectrice qui leur évite de s'agglomérer entre eux. Ces derniers forment alors des suspensions stables qui peuvent être étudiées par les méthodes optiques ordinaires, comme s'il s'agissait de solutions vraies. De plus, les additifs interfèrent avec la croissance cristalline, si bien que les faces des microcristaux se développent plus ou moins les unes par rapport aux autres, ce qui entraîne une variation de la forme et de la taille des microcristaux, variation qui peut être parfaitement contrôlée par le choix des conditions expérimentales [2-4]. Différents lots de microcristaux aux caractéristiques bien définies ont ainsi été obtenus. Curieusement, quand on les observe sous le microscope à fluorescence, ces microcristaux ne renvoient pas la lumière de la même façon alors qu'ils sont tous formés à partir du même composé de base (figure 1). Ceci soulève bien des questions. Pourquoi certaines plages apparaissent-elles sombres alors que d'autres sont intensément lumineuses ? Quels sont les mécanismes qui gouvernent le cheminement de la lumière émise dans ces microcristaux et en altèrent la couleur ? Ces exemples montrent bien qu'à l'échelle du microcristal, des paramètres comme la forme et la taille (c'est-à-dire le faciès du cristal) doivent être pris en compte si on veut bien cerner l'ensemble du comportement par rapport à la lumière.

Le but de ces études est de mieux comprendre les propriétés de luminescence des microcristaux, afin de pouvoir les optimiser pour des applications en fluorimétrie. En effet, on trouve dans la bibliographie plusieurs exemples où les microcristaux sont utilisés directement sous forme de suspension, leurs propriétés d'émission étant susceptibles de changer en présence de certains analytes. Ils peuvent aussi être déposés sous forme de couche mince ou incorporés dans des composites [1]. Les connaissances acquises à leur sujet devraient être transposables à d'autres domaines, en particulier à celui de l'électroluminescence*. En effet, des microcristaux à base de colorants organiques fluorescents ont déjà été utilisés dans des diodes organiques électroluminescentes (OLED), lesquelles pourraient fournir des systèmes d'éclairage beaucoup plus performants que ceux utilisés actuellement.

Nanocristaux organiques

La méthode par échange de solvant que nous venons de voir conduit à des cristaux de taille micrométrique. Pour obtenir des cristallites organiques de plus petite taille, entre 10 et 500 nanomètres (nm), on peut utiliser une matrice sol-gel* pour confiner la nucléation et la croissance des

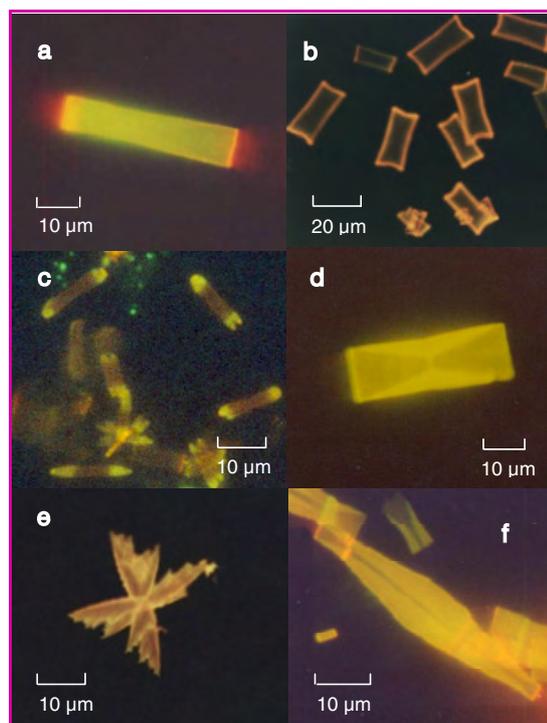


Figure 1 - Photographies au microscope à fluorescence de microcristaux d'un colorant organique de la série NBD, préparés par la méthode de reprécipitation en présence de différentes macromolécules.

(a) ADN de thymus de veau ; (b) sel de sodium de l'acide poly(acrylique) ; (c) dextran ; (d) dendrimère PAMAM G3.5 ; (e) poly(acrylamide) ; (f) dendrimère PAMAM G3.5 persubstitué par du glucose.

nanocristaux. Dans ce cas, la cristallisation n'est plus réalisée dans une solution classique, mais dans les pores de gels qui contiennent la solution. Ces pores permettent ainsi de limiter la croissance des cristallites à quelques dizaines ou centaines de nm, d'éviter leur aggrégation et, après séchage du gel, d'obtenir directement des dispositifs optiques nanocomposites massifs ou sous forme de couches minces. Ces nouveaux types de matériaux hybrides organominéraux sont constitués de nanocristaux organiques insérés dans une matrice inorganique silicatée.

On peut ainsi tirer profit des propriétés optiques remarquables des cristaux organiques (luminescence, optique non linéaire, photochromisme...) en les stabilisant mécaniquement, thermiquement et chimiquement dans une matrice silicatée qui présente une large fenêtre de transparence dans le visible et le proche infrarouge. De plus, la chimie sol-gel présente de nombreux avantages pour réaliser ce type de système : on travaille à des températures inférieures à 100 °C, ce qui permet de ne pas détériorer les colorants organiques que l'on veut faire cristalliser, et on peut moduler en fonction des conditions chimiques de gélification la taille des pores du gel humide dans lesquels on réalise la nucléation et la croissance des nanocristaux afin d'ajuster leur taille. Enfin, la chimie sol-gel présente une grande facilité de mise en forme des matériaux finaux. On peut élaborer selon cette méthode à bas coûts des échantillons massifs ou des couches minces en étalant par exemple les solutions sur divers types de substrats par centrifugations (« spin-coating »), ou par tirage régulier du substrat d'une solution (« dip-coating »). Cette méthode générique et très reproductible a été testée pour différentes familles de colorants organiques (cyanométhoxynitrostylobène, naphthalimide,

molécules polyaromatiques, pérylène diimides, etc.) et de précurseurs sol-gels [5-7].

Pour réaliser ces nanocristallisations, on part de solutions placées dans des récipients étanches, et constituées de précurseurs liquides (alcoxydes de silicium), que l'on mélange à un solvant organique (alcool, tétrahydrofurane, acétonitrile...) pouvant également dissoudre la phase organique initialement introduite sous forme de poudre. La dissolution complète du colorant est favorisée en portant la solution à ~ 80 °C. L'ajout d'une faible quantité d'eau permet de démarrer les réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la formation progressive d'un gel. Si l'on veut obtenir des nanocristaux en matrices massives, on synthétise des gels très denses, constitués d'un réseau solide formé par des chaînes silicatées entre lesquelles sont piégés le solvant organique et le colorant dissous. Ces pores forment donc de véritables microréacteurs de croissance cristalline en solution. Ensuite, pour initier la nucléation de la phase organique, on refroidit rapidement le récipient de 80 °C à la température ambiante, voire quelques degrés au-dessus de 0 °C. On diminue ainsi fortement la solubilité de la phase organique dans le solvant, ce qui conduit à sa précipitation instantanée (nucléation puis croissance des nanocristaux). On réalise donc une cristallisation confinée temporellement (quelques secondes) et spatialement (taille des pores du gel). Un séchage lent de quelques jours permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration et d'obtenir ainsi des échantillons massifs contenant des nanocristaux de taille comprise entre 10 et 50 nm, avec des écarts de distributions de taille de l'ordre de 10 %.

Par ailleurs, pour obtenir des nanocristaux insérés en couches minces, on augmente la proportion de solvant pour éviter la formation d'un gel. On obtient ainsi des sols stables sur plusieurs mois, dont on peut ajuster la viscosité – entre 10 et 50 centipoises généralement –, ce qui permet de moduler l'épaisseur des dépôts finaux, entre 100 et 1 000 nm. On étale alors les solutions sur des substrats en utilisant essentiellement la technique de centrifugation : rotation du substrat entre 1 000 et 4 000 tours/min durant quelques secondes. On a ainsi des films minces qui gélifient très rapidement lorsque le solvant commence à s'évaporer. Ensuite, l'évaporation totale de la phase liquide conduit à la nanocristallisation immédiate du colorant organique (fraction de seconde). Ce procédé très confiné temporellement conduit également à des distributions de tailles de nanocristaux étroites. Ces deux types de mises en forme donnent des nanocristaux de formes sphériques avec des diamètres de l'ordre du micron (*figure 2*) qui sont parfaitement dispersés dans les matrices ou les couches minces silicatées. Lorsque l'on élabore des nanocristaux de taille inférieure à 200 nm, on obtient des échantillons parfaitement transparents. De plus, la nanocristallisation de la phase organique permet d'améliorer sa stabilité chimique et photochimique par rapport à des molécules dispersées.

Ces nanocomposites hybrides organominéraux peuvent être utilisés comme filtre classique (absorption linéaire, photochromisme) ou pour la protection laser (absorption non linéaire), mais aussi comme nanocapteurs ultrasensibles en élaborant des nanocristaux organiques fluorescents inclus dans des couches minces [8]. En effet, la possibilité d'avoir des matrices à porosité ouverte peut conférer aux couches minces une réactivité importante avec leur environnement, d'où des potentialités comme capteurs chimiques ou biologiques basés sur la luminescence. De plus, la porosité ouverte des couches peut être modulée à l'échelle nanométrique, ce qui permet d'ajuster la réactivité des nanocristaux avec l'envi-

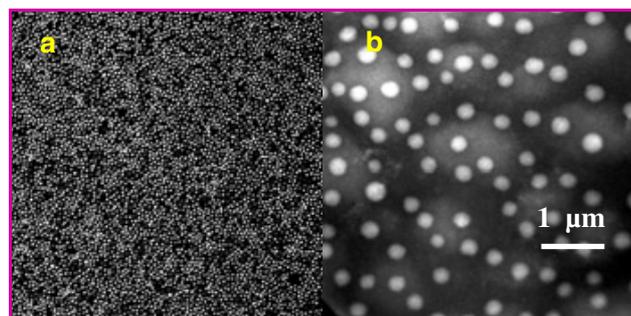


Figure 2 - a) Nanocristaux de naphthalimide (diamètre ~ 200 nm) observés en microscopie optique confocale ; b) nanocristaux de rubrène visualisés par microscopie électronique en transmission.

ronnement pour la détection de petites molécules chimiques. Ainsi, ces matrices poreuses peuvent jouer le rôle de filtre en taille, en charge et polarité afin d'éviter des interactions non spécifiques avec l'environnement. On peut également obtenir des macroporosités, ce qui ouvre la voie vers la réalisation de capteurs chimiques ultrasensibles. Cette grande sensibilité est due au fait que les nanocristaux, constitués de plusieurs milliers ou dizaines de milliers de molécules, présentent des sections efficaces d'absorption plus élevées de plusieurs ordres de grandeur par rapport à une molécule dispersée, ce qui les rend très lumineux. D'autre part, les nanocristaux de taille inférieure à 100 nm se comportent comme un émetteur unique. Leur luminescence peut être en effet totalement inhibée par transfert d'énergie (FRET) provenant d'une seule molécule sonde adsorbée ou greffée à leur surface. Ceci est dû à la délocalisation de l'excitation incidente dans la nanoparticule qui est favorisée par sa cristallinité. On obtient ainsi des nanocristaux fonctionnalisés qui ne luminescent plus. L'environnement chimique ou biologique peut modifier l'état de la molécule sonde (absorption) et interdire les mécanismes de transfert d'énergie nanocristal/sonde. Ainsi, la détection d'une molécule cible (analyte) peut être obtenue par retour vers l'état fluorescent de quelques nanocristaux (fonction de signalisation) de la couche. On peut alors envisager pour un même type de nanocristaux organiques luminescents toute une variété de capteurs chimiques ou biopuces, en les fonctionnalisant avec différents types de molécules sondes.

Nanocristaux inorganiques

Tournons maintenant notre attention vers les nanocristaux inorganiques. Ils se caractérisent par des liaisons chimiques très fortes qui leur confèrent des propriétés particulières. Les points quantiques, ou « quantum dots » (QD), sont des nanoparticules de semi-conducteur dont les dimensions varient entre 1 et 10 nm de diamètre. Leur forme est en général sphérique, mais de légères modifications des synthèses classiques [9-10] permettent d'obtenir des QD en forme de bâtonnet, de tétrapode ou d'étoile.

Schématiquement, un QD est constitué de deux parties (*figure 3*) : le cœur du nanocristal formé du semi-conducteur (ce dernier pouvant avoir une structure cœur/coque) et les molécules organiques, appelées ligands, accrochées sur la surface. Bien que ces ligands soient souvent oubliés lorsque l'on parle des QD, ils ont deux rôles essentiels : empêcher les QD de s'agréger lorsqu'ils sont en solution et passer les états électroniques de la surface du QD.

Les ligands de surface sont en général constitués de groupes interagissant avec la surface des QD (phosphate ou amine

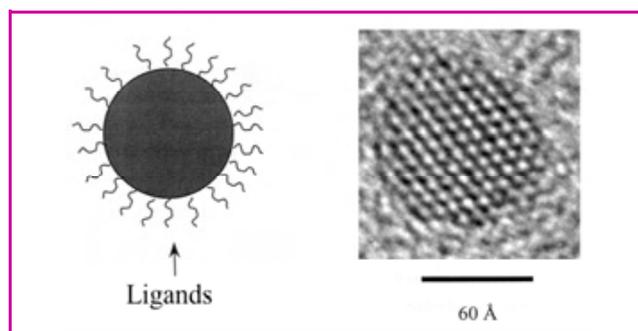


Figure 3 - Représentation schématisée d'un point quantique QD avec ses deux parties essentielles : le nanocristal et les ligands de surface, et photo en microscopie électronique de transmission haute résolution d'un QD. La maille cristalline apparaît clairement.

primaire) et de chaînes alkyle. Ces ligands rendent les QD extrêmement hydrophobes. Le cœur du QD est formé d'une centaine, voire de plusieurs centaines d'atomes assemblés sous forme cristalline (figure 3). Le cœur est formé d'un matériau semi-conducteur et possède des propriétés physiques similaires aux semi-conducteurs massifs. Lorsqu'on éclaire un QD avec une énergie suffisante pour faire passer un des électrons du cristal de la bande de valence à la bande de conduction, on crée dans le QD une paire électron-trou ou un exciton* qui, en se recombinant, va émettre un photon à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde d'excitation. Les QD sont donc luminescents. La longueur d'onde d'émission d'un QD dépend directement de sa taille. En effet, les dimensions caractéristiques de l'onde associée à l'exciton sont plus grandes que la taille du QD. Il y a donc un phénomène de confinement quantique*. Plus le confinement est important et plus l'énergie émise va être importante. Ainsi dans le cas de QD formés de CdSe/ZnS, les particules de 2 nm de diamètre émettent dans le bleu (autour de 520 nm), alors que les plus grosses (6 nm) émettent dans le rouge (autour de 620 nm). Avec la même longueur d'onde d'excitation (par exemple 450 nm), il est ainsi possible de visualiser quatre ou cinq couleurs différentes à l'aide d'un seul jeu de filtres.

Les spectres d'émission de QD de sept tailles différentes sont représentés figure 4. On note que les QD, quelle que soit leur taille, absorbent sur une gamme de longueur d'onde extrêmement large ; on peut donc tous les exciter avec une même longueur d'onde. Les structures observées dans les spectres d'absorption révèlent la densité de niveaux d'énergie possibles pour une population de QD donnée. Grâce à ces spectres, on peut remonter à la taille des QD, à leur forme (dans une certaine mesure) et à leur concentration.

Comme on le voit sur la figure 4, les QD émettent à une longueur d'onde directement liée à leur taille. Les spectres d'émission de quatre échantillons de QD sont représentés. Contrairement aux fluorophores organiques ou aux lanthanides, ces spectres d'émission ont une forme gaussienne relativement symétrique. La largeur à mi-hauteur du spectre d'émission est de l'ordre de 30 nm. Cette largeur est caractéristique de la dispersion en taille des QD présents dans l'échantillon. Un QD unique a un spectre d'émission dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1 à 2 nm. Il est donc particulièrement important de pouvoir bien contrôler la dispersion de taille des QD lors de leur synthèse.

Les caractéristiques des spectres d'émission des QD impliquent qu'il est possible d'avoir des fluorophores avec une bonne pureté au niveau de leur couleur. De plus, avec un simple fluorimètre, il est possible d'extraire les différentes

couleurs (chevauchement spectral faible) et de quantifier chaque couleur séparément.

L'autre propriété importante des QD est leur excellente résistance au photoblanchiment. Un QD unique peut être observé pendant plusieurs dizaines de minutes avec un microscope de fluorescence standard équipé d'un jeu de filtres et d'une lampe à mercure. L'émission d'un QD unique est intermittente avec des états « on » et « off ». Ce clignotement de l'émission lumineuse est un phénomène aléatoire très probablement dû à un mélange d'effet Auger et d'effet tunnel (le QD devient chargé). La statistique du clignotement dépend de la température, de l'intensité de l'excitation et du milieu extérieur [11]. Lorsque le nombre de QD est supérieur à quelques centaines, le clignotement n'est plus visible.

Les longueurs d'onde d'émission des QD dépendent essentiellement de deux paramètres : la composition du QD et sa taille. Dans le cas des CdSe, les longueurs d'onde d'émission peuvent aller de 500 à 650 nm lorsque la taille des QD varie entre 2 et 6 nm. En changeant la composition du QD, on peut obtenir des émissions allant de 400 à 1 500 nm.

Cette flexibilité est liée aux différences de bande interdite entre les divers semi-conducteurs. Alors qu'en chimie organique, il est nécessaire de synthétiser à chaque fois une nouvelle molécule si l'on veut changer les propriétés optiques du fluorophore, dans le cas des QD, il « suffit » de changer les ingrédients de la synthèse. Les synthèses des QD de compositions différentes sont en effet toutes basées sur le même principe et sont relativement similaires.

Les domaines d'application des QD sont extrêmement larges. Ils vont de l'utilisation comme marqueur fluorescent en biologie [12-13] jusqu'à l'utilisation comme source de photons dans des diodes électroluminescentes ou comme capteur de photons pour des applications de cellules solaires. Leurs propriétés optiques uniques dépendent fortement de leur taille en font une base pour l'élaboration de nouveaux matériaux dont les propriétés peuvent être réglées de façon très fine sur des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette classe de nouveaux matériaux ayant comme brique de base des nanoparticules organisées devrait être l'un des domaines de recherche les plus actifs dans les

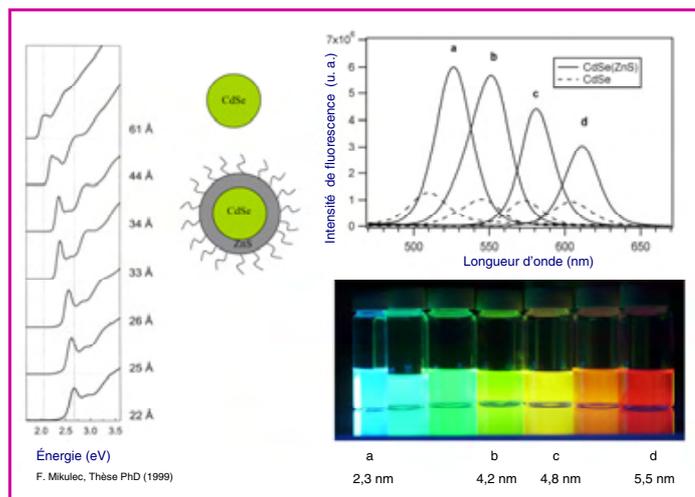


Figure 4 - Émission et absorption de QD de CdSe.

À gauche : spectres d'absorption de sept échantillons en fonction de l'énergie. Le diamètre des échantillons varie de 2,2 à 6,1 nm. L'absorption décroît lorsque l'énergie décroît. Au-delà de l'énergie correspondant à la bande interdite (maximum local), les QD n'absorbent plus. Photo : sept échantillons de QD excités à 365 nm et dont la taille varie de 2,3 à 5,5 nm de diamètre. En haut à droite : spectres d'émission de quatre échantillons avant et après le dépôt d'une coque de ZnS (les concentrations de QD avant et après le dépôt de la coque sont les mêmes).

prochaines décennies. Il ne serait pas étonnant que d'ici peu nous ayons à notre disposition des QD avec des rendements quantiques proches de 100 %, dont on arriverait à contrôler le clignotement en fonction de l'environnement et sur lesquels on puisse faire une chimie de surface sur mesure sans augmenter leur taille de façon exagérée.

Références

- [1] *Single Organic Nanoparticles*, H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki (eds), Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [2] Bertorelle F., Lavabre D., Fery-Forgues S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 6244.
- [3] Abyan M., Bertorelle F., Fery-Forgues S., *Langmuir*, **2005**, *21*, p. 6030.
- [4] Birla L., Bertorelle F., Rodrigues F., Badré S., Pansu R., Fery-Forgues S., *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 6256.
- [5] Ibanez A., Maximov S., Guiu A., Chaillout C., Baldeck P.L., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, p. 1540.
- [6] Sanz N., Gailliot A.C., Baldeck P.L., Ibanez A., *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, p. 2723.
- [7] Monnier V., Sanz N., Botzung-Appert E., Bacia M., Ibanez A., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, p. 1401.
- [8] Botzung-Appert E., Monnier V., Ha Duong T., Pansu R., Ibanez A., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 1609.
- [9] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 8706.
- [10] Hines M.A., Guyot-Sionnest P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 468.
- [11] Shimizu K.T., Neuhauser R.G., Leatherdale C.A., Empedocles S.A., Woo W.K., Bawendi M.G., *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, p. 205316.

[12] Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P., *Science*, **1998**, *281*, p. 2013.

[13] Dubertret B., Skourides P., Norris D.J., Noireaux V., Brivanlou A.H., *Science*, **2002**, *298*, p. 1759.



S. Fery-Forgues

Suzanne Fery-Forgues (auteur coordinateur)

est directrice de recherche au CNRS, au laboratoire des Interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique (IMRCP), Toulouse¹.

Alain Ibanez

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut Néel, Grenoble².

Benoît Dubertret

est chargé de recherche au CNRS au Laboratoire de spectroscopie en lumière polarisée de l'ESPCI, Paris³.



A. Ibanez

¹ Université Paul Sabatier, Laboratoire IMRCP (CNRS UMR 5623), Bât. 2R1, 31062 Toulouse Cedex 9.

² Courriel : sff@chimie.ups-tlse.fr
Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 09.

Courriel : alain.ibanez@grenoble.cnrs.fr

³ Laboratoire de spectroscopie en lumière polarisée (CNRS UPRA 0005), ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.
Courriel : benoit.dubertret@espci.fr

Photochimie supramoléculaire

Quand le calcul et le mouvement passent par la reconnaissance

Dario M. Bassani et Jean-Paul Collin

Résumé L'énergie véhiculée par la lumière est un outil formidable pour interagir avec le monde moléculaire en vertu de sa nature quantique. Les processus photochimiques et photophysiques déclenchés par l'absorption d'un photon peuvent être utilisés pour engendrer un mouvement à l'échelle moléculaire ou pour provoquer la commutation d'un élément d'information de la taille d'une seule molécule. Ces processus peuvent être combinés pour aboutir à des ensembles moléculaires capables d'effectuer des opérations logiques.

Mots-clés Lumière, photochimie, machines moléculaires, senseurs, portes logiques.

Abstract **Supramolecular photochemistry: when computation and movement go through the recognition**

The energy carried by light is a tremendous tool to interact with the molecular world regarding its quantum nature. The photochemical and photophysical process triggered by the absorption of a photon can be used to generate a movement at the molecular level, or to cause the commutation of a piece of information by the size of a single molecule. These processes can be combined to lead to molecular assemblies capable of logical operations.

Keywords Light, photochemistry, molecular machines, sensors, logic gates.

L'utilisation d'un signal lumineux pour changer la forme d'un objet ou contrôler le comportement de la matière, sans pour autant les « toucher » physiquement, a toujours été source de fascination, voire d'étonnement pour le non-spécialiste. L'utilisation de la lumière – ou la photochimie – vient de prendre un nouvel élan avec l'arrivée en force de la chimie supramoléculaire et des nanosciences, en donnant la possibilité de solliciter directement et spécifiquement une seule des nombreuses sous-unités d'un système multicomposants. On peut ainsi envisager dans un futur proche la réalisation de machines moléculaires complexes à fonctions prédéterminées ne dépendant pratiquement plus que de l'imagination de l'Homme. Dans les architectures moléculaires, le photon peut jouer plusieurs rôles : il peut

être source d'énergie, mais aussi vecteur d'information car sa nature quantique lui permet de traverser tout milieu ne possédant pas une transition électronique en résonance avec sa longueur d'onde. La nature est remplie d'exemples où la lumière est exploitée pour fournir de l'énergie ou de l'information en interagissant avec des assemblages supramoléculaires : citons par exemple la séparation de charges lors des premiers instants de la photosynthèse, l'isomérisation des rétinaux pour la vision, ou encore l'émission de lumière par la luciférase chez les lucioles. Les scientifiques œuvrent pour comprendre et dupliquer ces merveilles du monde naturel, mais aussi pour concevoir de nouveaux prototypes aux fonctions certes simples, mais bien maîtrisées.

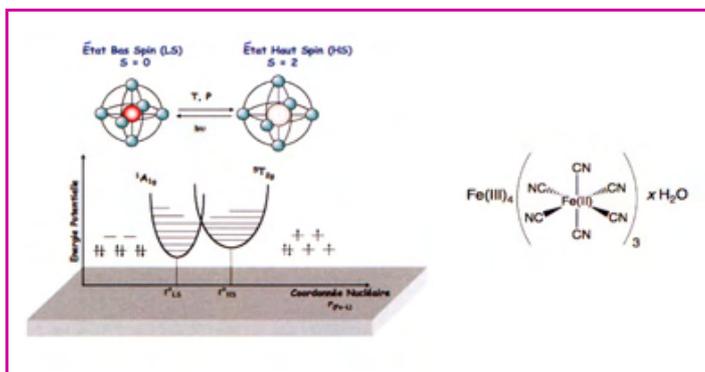


Figure 1 - Le procédé LIESST.

Un photon peut provoquer le passage du complexe métallique d'un état où tous les électrons sont appariés, donc diamagnétique (bas spin, non magnétique) à un état haut spin (ferromagnétique). Aujourd'hui, bien que ce dernier ne soit stable qu'à très basse température, il pourrait être intéressant pour le stockage de l'information [1]. Le bleu de Prusse (à droite) est un composé inorganique dont la structure moléculaire est à la base de nombreux nouveaux matériaux pour le magnétisme moléculaire.

Parfois, la science fondamentale est poussée par les exigences industrielles, miroir pas toujours fidèle des besoins sociétaux. L'engouement actuel pour la miniaturisation génère une pression formidable sur le secteur de l'électronique qui voit la quantité d'information nécessaire au bon fonctionnement d'un dispositif « intelligent » enfler jusqu'à la démesure. Si le passage du stockage de l'information par magnétisation d'un fil ou d'une bande au stockage optique a permis de franchir plusieurs ordres de grandeur dans l'efficacité du procédé, la combinaison des deux approches (magnétique et optique) au sein d'une même molécule ou d'un nano-assemblage va permettre des vitesses d'écriture et de commutation encore bien supérieures. Ces dernières permettront par exemple la conception de circuits logiques par transfert et manipulation de spins magnétiques, la spintronique. Ainsi dans le groupe Sciences moléculaires de l'ICMCB*, des chercheurs explorent des complexes mixtes de cobalt et de fer

($[\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$), proches en structure du bleu de Prusse, pour fabriquer des matériaux aux propriétés magnétiques photomodulables [1]. Le processus impliqué, le LIESST (« light-induced excited spin state trapping »), est schématisé dans la figure 1. Les avantages de cette technologie reposent sur des puissances de commutation faibles (de l'ordre de quelques milliwatts) et des vitesses élevées (nanoseconde) en raison de la nature purement électronique de la transition de spin, ainsi que sur une réversibilité optique et magnétique totale. Cependant, si l'état haut spin est stable à très basse température, à température ambiante, il retrouve rapidement son état initial. Le défi actuel est d'élaborer de nouveaux complexes à transition de spin photoinduite dans lesquels les états paramagnétiques et diamagnétiques sont stables sur une plus grande plage de température.

Il n'est naturellement pas nécessaire de combiner des phénomènes de nature différente (par ex. lumière et magnétisme) pour accéder à des fonctions de logique élémentaire. En fait, les premiers exemples de portes logiques et calculateurs moléculaires sont basés sur des processus « input-output » purement lumineux grâce à la combinaison de plusieurs sous-unités fonctionnelles. Dans ces assemblages supramoléculaires, le transfert d'énergie et le transfert d'électron sont combinés avec la complexation d'espèces ioniques pour générer un état final dont la table de vérité correspond aux fonctions logiques recherchées (voir encadré). Il s'agit en fait d'exploiter au maximum la modulation d'un processus électronique (le transfert d'électron photoinduit) grâce à des interactions supramoléculaires (la complexation d'ions). La présence de l'ion au sein de l'éther-couronne place une charge positive à proximité de l'atome d'azote, bloquant ainsi les électrons de l'azote, le doublet électronique non liant de ce dernier ne pouvant plus participer au transfert d'électron désactivant l'état excité du fluorophore et inhibant sa fluorescence. Sans transfert d'électron, l'émission du fluorophore est alors rétablie et peut être mise à profit pour activer un processus de transfert d'énergie vers un autre luminophore à plus grande distance.

Les interrupteurs moléculaires

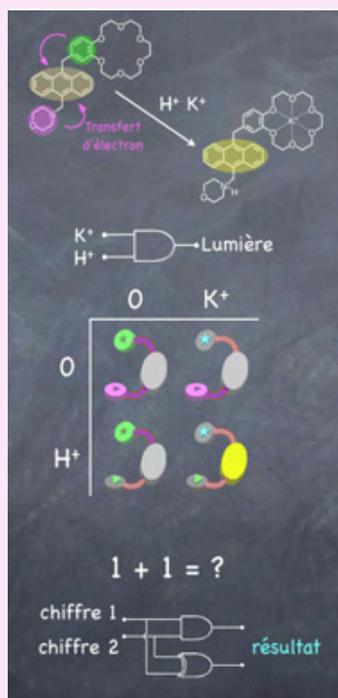
Les interrupteurs moléculaires sont à la base de divers senseurs optiques. La reconnaissance d'un analyte par un site est communiquée à un fluorophore, ce qui provoque la naissance ou l'extinction d'un signal de fluorescence. Cette situation binaire peut être élargie quand un fluorophore est associé à plusieurs récepteurs différents. La sortie fluorescente observée peut être décrite en utilisant un traitement booléen des analytes/entrées spécifiques (« 1 » ou « 0 », relative à un seuil), préfigurant des portes logiques moléculaires. Cette analyse est intéressante pour le diagnostic médical, mais également pour reproduire des circuits microélectroniques simples à l'échelle de la molécule [1]. En combinant le système supramoléculaire montré ici (capable de détecter la présence simultanée de protons et d'ions sodium avec une autre porte logique moléculaire (de type NOR), on forme un ensemble qui peut répondre à une question fondamentale : combien fait... $1 + 1$! Le résultat (10 en binaire) se lit par l'émission et l'absorption de lumière du système [2-3].

Figure : L'anthracène (en jaune) est un chromophore très fluorescent, mais connecté à des unités de reconnaissance d'ions capables de transférer un électron, sa fluorescence est éteinte. En présence des deux ions, proton et potassium, le transfert d'électron est empêché et l'anthracène est fluorescent. Ce comportement est similaire à celui d'une porte logique de type AND. Il est possible de combiner plusieurs de ces « portes logiques moléculaires » pour construire, par exemple, un calculateur à deux chiffres binaires [1-3].

[1] a) de Silva A.P., McClenaghan N., Optical molecular devices, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, J.A. Schwartz, C. Contescu, K. Putyera (eds), Dekker, New York, **2004**, p. 2749 ; b) de Silva A.P., McClenaghan N.D., McCoy C.P., Molecular logic gates, *Molecular Switches*, B.L. Feringa (ed), Wiley-VCH, New York, **2001**, p. 339.

[2] de Silva A.P., McClenaghan N.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 3965.

[3] de Silva A.P., McClenaghan N.D., *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, p. 4935.



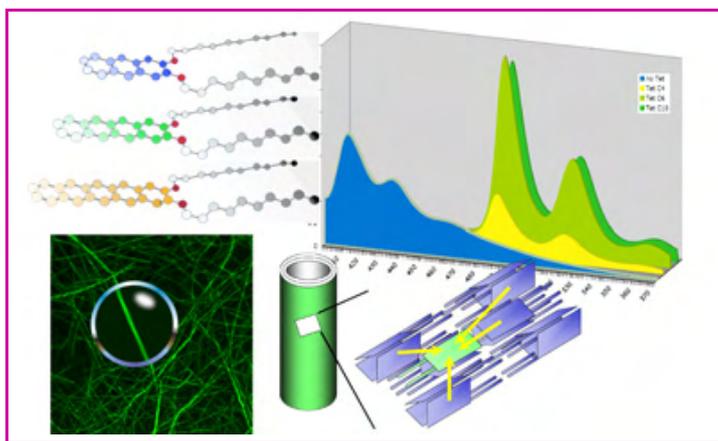


Figure 2 - Auto-assemblage des chromophores en fibres.

Les gels organiques sont formés de fibres nanoscopiques. Lorsque le matériau gélifiant contient un chromophore, il est possible d'utiliser ces fibres en tant que « guides d'ondes », et il a été démontré que les processus de transfert d'énergie à l'intérieur de ces fibres sont très efficaces [2].

Parmi les multiples défis qui restent à surmonter dans l'utilisation de la lumière pour construire des architectures logiques, celui de la communication entre sous-unités moléculaires est l'une des difficultés majeures. Dans un contexte plus général, il s'agit de canaliser l'émission d'une unité vers une autre unité localisée à distance. Pour ce faire, le recours à l'auto-assemblage spontané de certains chromophores en fibres pourrait être une réponse très élégante [2]. Les fibres peuvent constituer en effet de véritables « guides d'onde » capables de diriger les photons par des sauts isoénergétiques d'un chromophore vers son voisin (figure 2). Les chromophores peuvent être de nature purement organique, par exemple à base d'anthracènes ou de tétracènes, mais aussi organométalliques.

Dans certains cas, l'assemblage supramoléculaire conduit à la formation d'une architecture à géométrie bien définie, qui peut être utilisée pour contrôler la réactivité photoinduite des chromophores enchâssés [3]. Ce phénomène, bien connu à l'état cristallin sous le vocable topochimie (du grec *topos*, lieu), peut donc aussi se manifester en solution, à condition que la réaction dans l'assemblage soit plus rapide qu'en milieu homogène. Ce contrôle supramoléculaire et topochimique d'une réaction présente de l'intérêt pour, par exemple, introduire de la sélectivité énantiomérique lors de photocycloadditions [4], ou encore pour synthétiser des récepteurs en utilisant le substrat lui-même en tant que gabarit moléculaire (voir annexe I** sur le site). Inversement, des résultats tout aussi intéressants peuvent être obtenus en greffant des unités photodimérisables sur des récepteurs, ces derniers contrôlent leurs propriétés complexantes sous l'action d'un signal lumineux en « ouvrant » ou « fermant » le site coordiant [5].

Si l'énergie contenue dans la lumière visible et UV est très élevée (une mole de photons de 300 nm « contient » environ 400 kJ, c'est-à-dire assez d'énergie pour casser une liaison covalente), il est difficile de la convertir en mouvement ou déplacement à l'échelle macroscopique. Au niveau moléculaire, ces mouvements sont de l'ordre du nanomètre et il faudrait pouvoir les additionner pour obtenir un effet marquant. En alignant des molécules photoactives grâce à des interactions supramoléculaires de type hydrophile-hydrophobe (celles-ci mêmes qui maintiennent ensemble les bulles de savon), on peut déclencher sous irradiation

lumineuse un mouvement macroscopique. Ainsi, l'irradiation d'une molécule amphiphile photoisomérisable (cis-trans) et capable de s'orienter à l'interface air/eau permet de générer un mouvement macroscopique global résultant de l'addition de chaque mouvement moléculaire photoinduit. Ce mouvement global peut être mesuré à l'aide d'une simple balance de Langmuir (figure 3) [6]. Enfin, notons que la transformation d'une énergie (contenue ici dans les photons) en travail (force linéaire) est l'une des caractéristiques d'une machine, qu'elle soit macroscopique ou moléculaire.

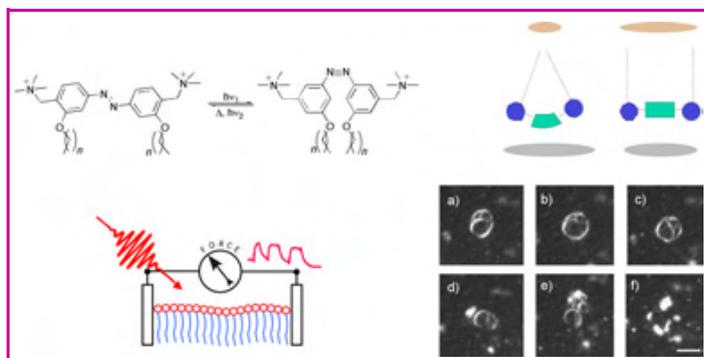


Figure 3 - Mouvement macroscopique global.

Des interactions supramoléculaires de type hydrophiles-hydrophobes peuvent conduire à des architectures étendues dans lesquelles toutes les molécules sont orientées. Un mouvement photodéclenché (par exemple l'isomérisation cis-trans d'une double liaison) au sein du tensioactif azobenzène (en haut à gauche) va provoquer un mouvement macroscopique de l'ensemble car les mouvements moléculaires, illustrés ici de façon schématique (en haut à droite), s'additionnent lorsque ces molécules sont alignées, par exemple à l'interface air/eau (en bas à gauche). Cet effet peut être utilisé pour provoquer la rupture de vésicules, utile pour le largage de médicaments, ou pour convertir un flux lumineux en force linéaire [6].

Machines moléculaires déclenchées par irradiation lumineuse

Ces dernières années, plusieurs équipes ont décrit de nombreux systèmes moléculaires dans lesquels des mouvements de grande amplitude sont contrôlés par un signal extérieur. Ces systèmes, généralement appelés « machines moléculaires », peuvent être déclenchés par des signaux de type chimique, électrochimique ou encore photochimique. Pour ce qui concerne les systèmes des deux premiers types, plusieurs revues récentes font le point sur ce thème de recherche en fort développement [7]. Par ailleurs, l'énergie photonique est particulièrement intéressante en vue de futures applications car l'utilisation d'un tel signal permet des excitations très brèves sur un espace très restreint. Parmi les exemples de machines moléculaires publiés ces dernières années, plusieurs d'entre eux font intervenir un groupe photoisomérisable tel que les dérivés de l'azobenzène [8]. Un signal photonique convertit l'isomère trans en isomère cis, conduisant à un changement de géométrie du groupe photoactif et modifiant par là-même sa capacité à interagir avec son environnement chimique immédiat. Les travaux du groupe de Feringa illustrent bien les progrès effectués dans la conception et la réalisation d'un prototype de « moteur moléculaire » dont la rotation unidirectionnelle est assurée par l'énergie thermique et l'énergie lumineuse [9]. L'une des réalisations de ce groupe est présentée dans l'annexe II**.

Le système est constitué d'un alcène stériquement encombré pouvant subir des réactions d'isomérisation thermiques et photochimiques. Par un contrôle subtil de la chiralité de cette molécule, quatre états distincts sont

observés conduisant en deux étapes photochimiques et deux étapes thermiques à une rotation de 360°. Des spectres de dichroïsme circulaire ont démontré les changements d'hélicité et le caractère répétitif et unidirectionnel du mouvement de rotation. Une réelle analogie avec les moteurs moléculaires observés dans la nature (ATP synthétase) pourra être établie par immobilisation de tels systèmes sur une surface ou au sein de membranes afin de s'affranchir des mouvements browniens.

Dans le domaine des « navettes moléculaires » actionnées par la lumière, les groupes de Leigh et Wurpel [10] et de Stoddart et Balzani [11] se sont distingués par deux réalisations très séduisantes. Le principe de ces systèmes est l'utilisation d'un transfert d'électron photoinduit à longue distance de façon à engendrer le déplacement d'un macrocycle constitutif d'une entité rotaxane. L'annexe III** montre un de ces systèmes où un seul flash lumineux est nécessaire pour contrôler le déplacement d'un macrocycle d'une position à une autre le long de l'axe d'un rotaxane.

Sans entrer dans le mécanisme gouvernant cette navette moléculaire, on peut remarquer avec les auteurs qu'il remplit certaines caractéristiques d'un moteur linéaire artificiel : (i) seuls les photons sont utilisés comme source d'énergie, (ii) les réactions sont uniquement intramoléculaires, sans génération de produits secondaires, et (iii) sa fréquence de fonctionnement est élevée (1 kHz) et le système reste stable après au moins mille cycles.

Le groupe de Sauvage, engagé depuis plusieurs années dans la conception et la synthèse d'espèces chimiques à propriété topologique particulière (caténanes, rotaxanes, nœuds moléculaires) a ajouté une dimension dynamique aux propriétés attendues pour de tels édifices moléculaires. C'est ainsi qu'un « muscle moléculaire » mis en mouvement par deux réactions chimiques [12] et différents caténanes ou rotaxanes présentant des rotations alternatives [13] a pu être réalisé. Un autre aspect des recherches de ce groupe concerne l'utilisation d'états excités dissociants afin de mettre en mouvement des machines moléculaires ou leur prototype. Dans les composés du type $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (bipy = 2,2'-bipyridine), le peuplement thermique d'un état fortement antiliant $^3\text{d-d}$ peut intervenir efficacement à partir d'un état $^3\text{MLCT}$ généré photochimiquement, à la condition que le champ de ligand autour du métal soit tel qu'il rapproche suffisamment ces niveaux (voir annexe IV**).

Pour ce faire, il est essentiel que les complexes de ruthénium utilisés comme centres photoactifs incorporent des chélates stériquement encombrés, de façon à déformer la géométrie octaédrique de la sphère de coordination du métal. L'utilisation de ligands stériquement encombrés du type 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbp) ou 4,4'-diméthyl-6,6'-diphényl-2,2'-bipyridine (dm-dphbp) associés à un cœur $\text{Ru}(\text{phen})_2$ (phen = 1,10-phénanthroline), conduit à des complexes de ruthénium(II) très stables à l'état fondamental, mais susceptibles de subir une dissociation par voie photochimique [14]. Ces complexes subissent, par irradiation lumineuse dans un solvant coordinant (CH_3CN), une photolabilisation du ligand encombré, sélective et efficace. La sphère de coordination du ruthénium est alors complétée par deux molécules de solvant. Le système est réversible car la réaction thermique inverse s'avère être quantitative.

Un autre système, dans lequel la bipyridine encombrée est substituée photochimiquement par un chélate du type bis-nitrile [15], a permis de montrer que la photosubstitution d'un chélate par un autre chélate était aussi réalisable avec la même sélectivité et efficacité. Ces deux exemples ouvrent

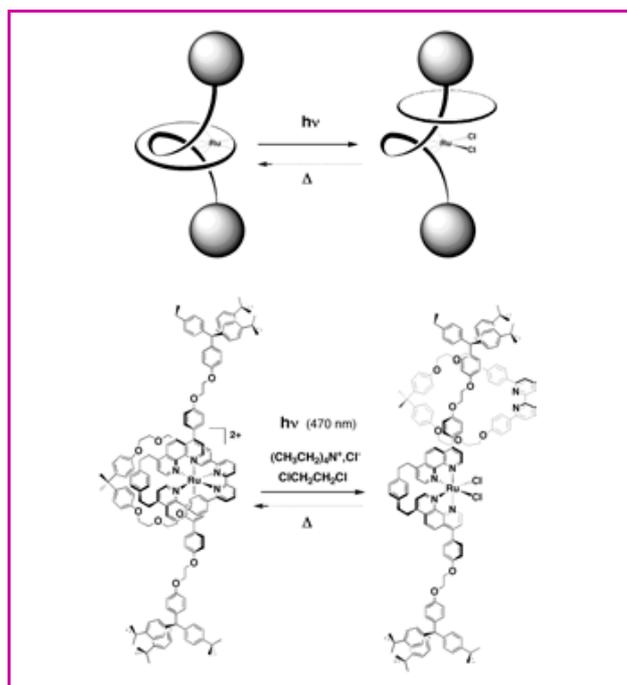


Figure 4 - Représentations des réactions photochimiques et thermiques de coordination et décoordination de l'anneau d'un rotaxane.

la voie à des systèmes plus complexes pouvant faire intervenir caténanes et rotaxanes.

Une approche synthétique, dont le schéma de principe et les structures chimiques sont présentés à la figure 4, a été mise au point sur la base des systèmes décrits précédemment [16].

Par irradiation du rotaxane à 470 nm dans le 1,2-dichloroéthane en présence d'un excès d'ion chlorure, la décoordination de l'anneau incorporant l'unité bipyridine est sélective et quantitative. La réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince, RMN du proton et spectroscopie UV-visible. Durant l'irradiation, la présence d'un point isosbestique à 486 nm démontre bien la sélectivité de la réaction. Ces méthodes montrent également l'absence totale de macrocycle libre et donc aucun « désenfilage » de l'anneau. Par contre, la réaction thermique retour s'est avérée être moins sélective que dans les complexes modèles plus simples et ne possédant pas de « bouchons » volumineux propres à la structure rotaxane.

Deux autres systèmes fondés sur des complexes de ruthénium (II) de type scorpionate sont donnés en annexe V**. Une entité $\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\text{L})^{2+}$ a été mise à profit dans la réalisation d'un système photochimique-thermique conduisant au repliement ou à l'élongation d'une chaîne polyalkyle tel que décrit dans la figure 5 [17].

Grâce à la fonctionnalisation à la fois des ligands terpyridine et phénanthroline, le motif $\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\text{L})^{2+}$ a été inscrit dans un macrocycle comportant 39 atomes sur son périmètre. Par irradiation lumineuse, la chaîne polyalkyle composant la partie souple du macrocycle subit un repliement important. La distance entre les points d'ancrage de la chaîne passe approximativement de 17,7 à 9,7 Å. Le processus est rendu réversible par une suite de deux réactions thermiques quasi quantitatives (chauffage dans le diméthylsulfoxyde puis dans la pyridine). Il faut noter par ailleurs que le ligand pyridine ancillaire est situé à l'extérieur de l'anneau dans un cas (isomère photochimique), et à l'intérieur dans l'autre cas (isomère thermique).

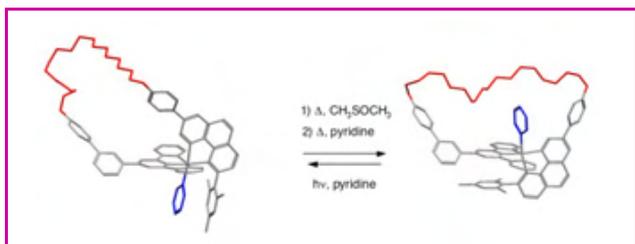


Figure 5 - Élongation de la chaîne flexible polyalkyle par isomérisation thermique et son repliement photochimique.

Dans le dernier exemple présenté, un complexe de type $\text{Ru}(\text{diimine})_3^{2+}$ a été incorporé à une structure de type caténane [18]. La coordination du métal a alors un double objectif : servir de gabarit lors de la construction du caténane, et procurer un centre photoactif déclencheur d'une modification structurale majeure. Comme indiqué dans la figure 4, le caténane complexé de départ (forme où les deux anneaux sont reliés par coordination à l'atome métallique) peut être photochimiquement et quantitativement transformé en caténane libre (forme où les deux anneaux sont libres de coulisser l'un par rapport à l'autre). Le système est parfaitement réversible car la réaction inverse de recoordination se fait aisément dans l'éthylène glycol à 80°C .

Deux types de systèmes ont été synthétisés (figure 6). Ces structures analogues se distinguent par la taille de l'anneau comportant les deux phénanthrolines reliées entre elles par le pont paraphénylène. Cette différence de taille de l'un des anneaux a une incidence drastique sur les vitesses des processus thermo- et photochimique. La réaction photochimique est 40 fois plus rapide avec le caténane possédant l'anneau le plus large, alors que la réaction thermique de recoordination est peu affectée par la taille de l'anneau (facteur 2 à 3). Ces différences de réactivité indiquent que de telles modifications structurales pourraient être mises à profit pour contrôler efficacement l'aspect dynamique de ces systèmes.

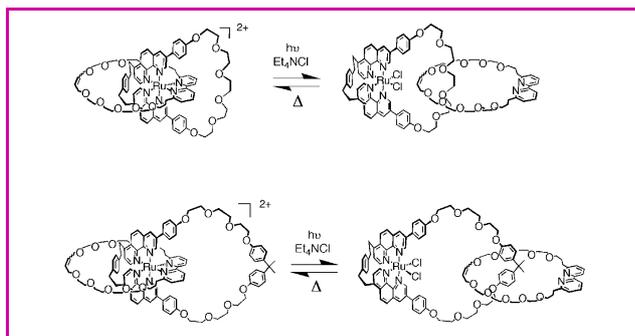


Figure 6 - Réactions de réarrangement dans deux caténanes de ruthénium par irradiation en lumière visible en présence d'ions chlorure et recoordination de l'anneau par réactions thermiques.

Conclusion

La principale motivation des équipes de recherche impliquées dans le domaine des machines moléculaires artificielles reste certainement le défi que représentent leur synthèse et leur bon fonctionnement. Il faut néanmoins garder à l'esprit que les systèmes actuellement synthétisés sont encore relativement primitifs par rapport à la complexité et à l'efficacité des machines moléculaires opérant dans les organismes vivants. Par ailleurs, l'étude de systèmes isolés

est encore à ses prémises, et pour le moment, la plus grande partie des études réalisées concernent des assemblages de molécules (film ou solution). Du point de vue des applications pratiques envisageables, le champ du stockage d'information à l'échelle moléculaire connaît un réel engouement. Les travaux des groupes de Heath et Stoddart en sont de beaux exemples [19]. D'autres possibilités aussi variées que le transport de molécules à travers des membranes, le stockage d'énergie, ou encore l'apport contrôlé de médicament sont sans doute des voies qui seront explorées dans le futur.

Notes et références

*ICMCB : Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux.

** Annexes : les documents complémentaires à cet article sont en téléchargement libre (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

- [1] Létard J.-F., Guionneau P., Nguyen O., Costa J.S., Marcén S., Chastenet G., Marchivie M., Goux-Capes L., *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, p. 4582
- [2] Del Guerso A., Olive A.G.L., Reichwagen J., Hopf H., Desvergne J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 17984.
- [3] a) Huang C.-H., Bassani D.M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, p. 4041 ; b) Baron R., Huang C.-H., Bassani D.M., Onopriyenko A., Zayats M., Willner I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 4010.
- [4] Bauer A., Westkämper F., Grimme S., Bach T., *Nature*, **2005**, *436*, p. 1139.
- [5] a) Molard Y., Bassani D.M., Desvergne J.-P., Horton P.N., Hursthouse M.B., Tucker J.H.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 1072 ; b) Bassani D.M., Darcos V., Mahony S., Desvergne J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 8795.
- [6] Faure D., Gravier J., Labrot T., Desbat B., Oda R., Bassani D.M., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 1167.
- [7] a) Sauvage J.-P., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, p. 611 ; b) Feringa B.L., Koumura N., Van Delden R.A., Ter Wiel M.K.J., *Appl. Phys.*, **2002**, *A75*, p. 301 ; c) Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 3349 ; d) Kottas G.S., Clarke L.I., Horinek D., Michl J., *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 1281 ; e) Bonnet S., Collin J.-P., Koizumi M., Mobian P., Sauvage J.-P., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, p. 1239.
- [8] a) Shinkai S., Minami T., Kusano Y., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 1851 ; b) Bauer M., Müller W.M., Müller U., Rissanen K., Vögtle F., *Liebigs Ann.*, **1995**, p. 649.
- [9] Koumura N., Zijlstra R.W.J., Van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L., *Nature*, **1999**, *401*, p. 152.
- [10] Brouwer A., Frochet C., Gatti F.G., Leigh D.A., Mottier L., Paolucci F., Roffia S., Wülpel G.W.H., *Science*, **2001**, *291*, p. 2124.
- [11] Balzani V., Clemente-Léon M., Credi A., Ferrer B., Ventura B., Flood A.H., Stoddart J.F., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, p. 1178.
- [12] Jiménez C., Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 3284.
- [13] a) Livoreil A., Sauvage J.-P., Armaroli N., Balzani V., Ventura B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 1214 ; b) Armaroli N., Balzani V., Collin J.-P., Gavinã P., Sauvage J.-P., Ventura B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 4397 ; c) Poleschak I., Kern J.-M., Sauvage J.-P., *Chem. Commun.*, **2004**, p. 474 ; d) Létinois-Halbes U., Hanss D., Beierle J.M., Collin J.-P., Sauvage J.-P., *Org. Lett.*, **2005**, *7*, p. 5753.
- [14] Collin J.-P., Laemmel A.C., Sauvage J.-P., *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 22.
- [15] Baranoff E., Collin J.-P., Furusho J., Furusho Y., Laemmel A.C., Sauvage J.-P., *Inorg. Chem.*, **2000**, *41*, p. 1215.
- [16] Collin J.-P., Jouvenot D., Koizumi M., Sauvage J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, p. 1850.
- [17] Bonnet S., Collin J.-P., Sauvage J.-P., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 3195.
- [18] Mobian P., Kern J.-M., Sauvage J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 2392.
- [19] Collier C.P., Mattersteig G., Wong E.W., Luo Y., Beverly K., Sampaio J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Heath J.R., *Science*, **2000**, *289*, p. 1172.



D.M. Bassani

Dario M. Bassani

est directeur de recherche à l'Institut des Sciences moléculaires, Université Bordeaux 1*.

Jean-Paul Collin

est directeur de recherche au Laboratoire de Chimie organo-minérale à l'Institut Le Bel, Strasbourg**.



J.-P. Collin

* Institut des Sciences moléculaires, CNRS UMR 5255, Université Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence.

Courriel : d.bassani@ism.u-bordeaux1.fr

** Laboratoire de Chimie organo-minérale, CNRS UMR 7177, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg Cedex. Courriel : jpcollin@chimie.u-strasbg.fr

La femtochimie en mouvement

Introduction

Benoît Soep et Yann-Antoine Gauduel, coordinateurs

En permettant de suivre l'évolution d'un processus réactionnel dans ses moindres détails, la femtochimie a donné une nouvelle perspective aux sciences chimiques : « la chimie en temps réel ». Dans une fenêtre comprise typiquement entre 10^{-14} et 10^{-11} s, ce domaine couvre les mécanismes d'interaction, de transformation et de réaction intervenant à l'échelle de temps du mouvement des atomes et molécules. Historiquement, vers les années 1950, le premier pas expérimental a été initié par la méthode de la photolyse éclair avec G. Porter (prix Nobel de chimie 1967). Celle-ci permettait d'identifier des radicaux et des molécules dans des états métastables dont les durées de vie pouvaient s'étendre de la milliseconde à la microseconde. Les scientifiques habitués à la cinétique chimique analysent des constantes de vitesse, tentent de caractériser des séquences de réaction ou des étapes intermédiaires, mais de manière souvent indirecte. Dans ce cadre, l'hypothèse de principe est un quasi-état stationnaire entre réactifs et produits au niveau des états de transition.

La femtochimie est radicalement différente dans son approche de la cinétique chimique classique car en lieu et place d'une vision dominée par les phénomènes limités par la diffusion, elle propose d'aborder de manière directe, donc en temps réel, le cheminement d'un processus réactionnel menant des réactifs aux produits. Du point de vue théorique, la « chimie en temps réel » se caractérise aussi par une approche spécifique ; quantiquement, il s'agit d'une description de paquets d'onde, dépendant du temps, au lieu d'une description stationnaire des coordonnées de réaction. La femtochimie s'attache donc à traquer des événements qui interviennent dans le domaine des temps caractéristiques du mouvement des atomes et petites molécules. La période de vibration de l'hydrogène moléculaire est 8×10^{-15} s, celle de la liaison hydrogène est inférieure à 10^{-12} s. Cette résolution temporelle permet en principe de suivre l'évolution du système réactionnel en fonction de coordonnées dépendantes du temps. Le domaine, tel que nous le décrivons, a été initié simultanément au début des années 1980 par les américains A.H. Zewail (prix Nobel de chimie 1999) et R. Hochstrasser, ainsi que par des chercheurs français du CNRS et de l'Inserm travaillant de manière transdisciplinaire au Laboratoire d'optique appliquée (LOA) de l'École polytechnique-ENS Techniques avancées.

Deux approches sont envisagées, selon la complexité du système étudié. Puisqu'il s'agit de comprendre de façon précise les mécanismes d'une réaction, la première est de « voir » et caractériser les intermédiaires ou états transitoires, et la seconde est de saisir les séquences de mouvements impliquant la redistribution des énergies, la brisure et la formation de nouvelles liaisons pour aboutir à des produits.

Le principe expérimental repose sur l'analyse stroboscopique d'un événement déclenché par une impulsion laser femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) d'une largeur temporelle à mi-hauteur de quelques dizaines de femtosecondes (impulsion pompe) et dont la chronologie est suivie par une impulsion sonde. Dans les laboratoires de pointe, seules les sources lasers pulsées aussi courtes permettent, par convolution, l'analyse d'événements fugaces. Pour explorer les mouvements et l'évolution de nombreux systèmes, la résolution souhaitée est de l'ordre de 5 à 10 fs. Les lasers existent, ils sont moins conventionnels et le principe d'incertitude de Heisenberg entraîne une largeur spectrale de l'impulsion optique beaucoup plus grande. Ceci est au cœur de la problématique des temps courts pour laquelle on souhaite avoir une grande sensibilité spectrale combinée à une grande résolution temporelle*.

Née au début des années 80, la femtochimie est progressivement devenue une science mature. Dans une première phase, les recherches ont permis d'observer, par exemple, les états de

transition de petits systèmes réactionnels ainsi que des transitoires de réaction. De même, les mouvements moléculaires ont pu être caractérisés par les oscillations cohérentes de paquets d'onde qui leur sont associés. En phase gazeuse, les systèmes étudiés étaient jusqu'à présent simples, alors que la phase liquide permet de son côté d'approcher des systèmes beaucoup plus complexes (dynamique des protéines, processus radicalaires et effets d'environnement ioniques ou moléculaires).

Une nouvelle phase s'amorce au cours de laquelle la femtochimie devrait devenir ce que les pionniers du domaine avaient envisagé : une puissante méthode d'exploration permettant de résoudre des questions importantes en physico-chimie et aux interfaces. Ceci passe par la mise au point de méthodes permettant de caractériser de plus en plus finement les changements spatio-temporels qui accompagnent une réaction chimique : changement de position par spectroscopie infrarouge, diffraction X, absorption X via l'EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure ») et le XANES (« X-ray absorption near-edge structure ») ou changement de configuration électronique par spectroscopie de photoélectrons ou absorption X (XANES). Il convient de sonder des réactions impliquant des systèmes véritablement complexes en phase condensée ou gazeuse et parfois de nature biologique. À dessein, la combinaison de méthodes femtosecondes et de nouvelles techniques d'évaporation de biomolécules semble prometteuse.

À travers un nouveau champ d'investigations qui utilise pleinement la cohérence apportée par une excitation lumineuse ultra-courte, nous avons mentionné ici la formation de paquets d'onde par excitation cohérente de niveaux d'énergie ; un pas supplémentaire est effectué quand on sonde l'excitation collective d'un ensemble de molécules. Cette avancée se nomme spectroscopie de cohérence et permet notamment d'approcher le fonctionnement d'antennes photosynthétiques où l'effet excitonique est crucial. Un autre domaine pour lequel les avancées sont significatives est celui du contrôle cohérent car en modulant les propriétés intrinsèques de la source laser (amplitude, durée, phase) et en manipulant le paquet d'onde initialement formé par l'impulsion de pompe, il devient possible d'agir sur le devenir d'un système excité, et donc d'influer directement sur des chemins de réaction.

- * Voir :
- Le numéro thématique « La femtochimie », Y.-A. Gauduel (coord.), *L'Act. Chim.*, **2001**, 239, p. 3.
- Gauduel Y.-A., La naissance en temps réel d'une liaison chimique, *Voir l'invisible*, Ecrin, J.P. Gex, E. Fox Keller (eds), Éd. Omniscience, **2007**, p. 20.



B. Soep

Benoît Soep

est directeur de recherche au CNRS au Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay*.

Yann-Antoine Gauduel

est directeur de recherche à l'Inserm et dirige le Groupe de Femtochimie bioradicalaire, École polytechnique-ENS Techniques avancées**.



Y.-A. Gauduel

* Laboratoire Francis Perrin, Bât. 522, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Courriel : benoit.soep@cea.fr

** Groupe de Femtochimie bioradicalaire, Laboratoire d'Optique appliquée, CNRS UMR 7639, École polytechnique-ENS Techniques avancées, 91761 Palaiseau Cedex. Courriel : yann.gauduel@ensta.fr

Processus ultra-rapides dans les hémoprotéines

Marten Vos

Résumé

Les hémoprotéines sont impliquées dans une grande diversité de fonctions biologiques qui incluent transport et stockage d'oxygène, catalyse, transfert d'électron et signalisation. Le fer de l'hème peut être lié aux acides aminés et également aux molécules diatomiques (O_2 , NO, CO). Ces liaisons peuvent être rompues par une impulsion lumineuse avec un rendement élevé. En utilisant des techniques de spectroscopie optique ultra-rapide, cette propriété donne la possibilité unique d'étudier la dynamique structurale et électronique de l'hème et de son environnement protéique à l'échelle femtoseconde-picoseconde, c'est-à-dire à l'échelle même des vibrations internes de la macromolécule. Cet article décrit des développements récents dans ce domaine, en particulier l'implication de mouvements concertés hème-protéine dans des réactions balistiques de transfert de ligands et la possibilité de suivre des étapes intermédiaires de propagation d'un « signal » au sein de protéines de signalisation.

Mots-clés

Hémoprotéines, spectroscopie femtoseconde, dynamique moléculaire, ligand.

Abstract

Ultrafast processes in heme proteins

Heme proteins contribute to a large variety of biological functions including transport and storage of oxygen, catalysis, electron transfer and signalling. The iron atom in the heme can bind amino acids and also diatomic molecules (O_2 , NO, CO). These bonds can efficiently be broken by a light pulse. Using ultrafast optical spectroscopy techniques, this property allows the study of structural and electronic dynamics in the heme and its proteic environment at femtosecond-picosecond time scales, i.e. at the time scale of internal vibrations of the macromolecular systems. This review describes recent progress in this domain, specifically the role of concerted movements of the heme-protein system in ballistic ligand transfer reactions as well as the real-time monitoring of signal propagation within signalling proteins.

Keywords

Heme proteins, femtosecond spectroscopy, molecular dynamics, ligand.

Le fonctionnement des protéines est basé sur leur capacité à adopter des configurations distinctes suite à l'interaction avec un élément spécifique de l'environnement. Les premiers changements structuraux s'effectuent typiquement sur l'échelle de temps des mouvements internes des macromolécules, c'est-à-dire l'échelle femtoseconde-picoseconde. Afin de pouvoir étudier ces réactions primaires en temps réel, il est nécessaire de les déclencher avec une perturbation ultra-brève. Actuellement, le seul moyen d'y parvenir est l'utilisation d'impulsions de radiation électromagnétique. Seuls les processus photoactivables dans des protéines possédant des cofacteurs ou des conformations de résidus colorés peuvent donc être étudiés expérimentalement. Néanmoins, ce domaine d'étude n'est pas limité aux processus physiologiquement photoinductibles, tels que la photosynthèse, la vision et le phototactisme (mouvement simulé par la lumière), mais comprend aussi des processus induits par des phénomènes photochimiques dans d'autres protéines, en particulier les protéines à hème. L'absorption d'un photon par l'hème peut résulter de façon quasi instantanée en la rupture d'une liaison avec un ligand externe, comme l'oxygène, ou un résidu interne, avec un rendement quantique élevé. Cette propriété unique permet de synchroniser, donc d'observer, la dissociation d'une liaison chimique intraprotéique, qui serait rompue par effet thermique dans les réactions physiologiques.

L'hème est associé à la protéine par des liaisons axiales du fer avec un ou deux résidus, presque toujours une histidine (figure 1) (et aussi par des liaisons cystéine-vinyl dans le cas de l'hème c). Si le fer est réduit (Fe^{2+}), la sixième position peut être occupée par un ligand externe, en particulier O_2 , NO et CO. L'état excité électronique de l'hème a un caractère antiliant et la liaison Fe-ligand (enthalpie

~ 7 500 cm^{-1} pour Fe-CO [1]) peut être rompue par une impulsion lumineuse (un photon à 600 nm, dans la transition électronique la plus basse, correspond à ~ 17 000 cm^{-1}) en moins de quelques dizaines de femtosecondes [2] avec un rendement de 100 % pour le CO et un peu moins pour NO et O_2 [3]. En principe, la dissociation pourrait aussi s'effectuer par l'absorption de plusieurs photons infrarouges ; le développement de méthodes de façonnage d'impulsions à cette fin est en cours [4]. La spectroscopie femtoseconde permet ainsi de sonder les propriétés électroniques et vibrationnelles de l'hème et de son environnement après la dissociation impulsive de la liaison chimique dans un ensemble d'hémoprotéines.

Les hémoprotéines sont impliquées dans une grande diversité de fonctions biologiques. L'hémoprotéine « modèle » est la myoglobine (Mb), une petite protéine

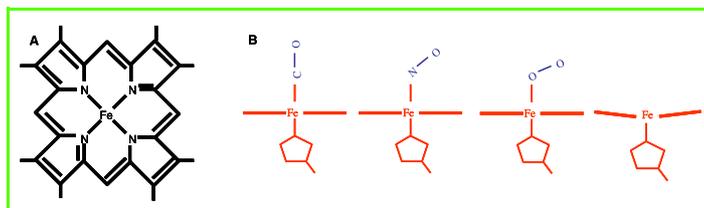


Figure 1 - Structure générale d'un hème (fer-protoporphyrine).

A : vue perpendiculaire au plan. Des substituants latéraux y sont associés selon le type d'hème. Le fer est coordonné aux quatre atomes d'azote de l'anneau porphyrinique ; **B :** vue schématique dans le plan de l'hème complexé avec une histidine et avec CO, NO et O_2 . Dans le complexe isolé, les angles Fe-X-O sont ~ 180°, 145° et 120° respectivement ; au sein de la protéine, ils peuvent dévier par des contraintes de l'environnement. Le plan de l'hème 5-fois coordonné est légèrement « domé » (Fe ~ 0,5 Å hors du plan).

(17 kD) qui sert essentiellement au stockage d'oxygène dans les muscles, mais est probablement non essentielle pour tous les mammifères [5]. En particulier, la dynamique du système Mb-CO a été caractérisée de façon exhaustive. Le transporteur d'oxygène hémoglobine est composé de quatre sous-unités proches de la myoglobine qui s'influencent mutuellement. De nombreuses enzymes incorporent des hèmes comme élément du site actif pour lier le substrat, et/ou comme centre d'oxydoréduction. C'est par exemple le cas pour l'enzyme respiratoire cytochrome c oxydase aa_3 (voir détails ci-après). Ces dernières années, un grand nombre de nouvelles hémoprotéines ont été découvertes, qui sont souvent exprimées dans de faibles quantités *in vivo*, mais qui peuvent être repérées grâce à des outils de bioinformatique et (sur)exprimées avec des outils de la biologie moléculaire. Leur fonction n'est pas toujours bien établie, mais un nombre considérable paraît impliqué dans la signalisation cellulaire. Par exemple, la NO synthase et la guanylate cyclase sont respectivement producteur et cible de la molécule de signalisation NO, et la protéine FixL est un modèle de senseur à oxygène, régulant le mode de respiration bactérienne. Dans les senseurs, en principe le cheminement de signalisation intraprotéine peut être suivi en fonction du temps, après dissociation du ligand physiologique de l'hème. Plusieurs types de dynamique étudiés, avec des exemples venant de différentes protéines, sont présentés ci-après.

Cohérence vibrationnelle

Les vibrations internes des protéines ont des périodes de $\sim 10^{-14}$ - 10^{-11} s. Il est connu depuis le début des années 90 que la phase de ces vibrations peut être maintenue pendant plusieurs picosecondes (10^{-12} s) [6-7], probablement parce qu'une protéine, bien que complexe, constitue un environnement extrêmement bien défini. Ceci ouvre la possibilité que des réactions soient couplées à des mouvements cohérents plutôt que stochastiques. Une telle réaction a été mise en évidence dans la cytochrome c oxydase, l'enzyme respiratoire membranaire où la réduction d'oxygène en eau s'effectue au sein d'un site actif contenant deux centres de fixation de ligands, l'hème a_3 et un atome de cuivre, Cu_B , distant de ~ 5 Å du fer de l'hème (figure 2).

À cause de la réaction catalytique, l'oxycomplexe est un intermédiaire instable de la réaction et la dynamique de l' O_2 ne peut pas être étudiée à l'échelle ultra-rapide. Par contre, dans l'enzyme « empoisonnée » par le compétiteur inhibiteur CO, le transfert photoinduit du CO de l'hème a_3 au Cu_B constitue une réaction bien définie et commutable optiquement.

Cette réaction s'effectue en moins d'une picoseconde comme établi par spectroscopie infrarouge du mode d'étirement C-O [8]. En même temps, par spectroscopie visible, nous avons établi que la population de l'état fondamental de l'hème pentacoordonné avec le fer hors du plan s'accroît, non pas par une cinétique exponentielle comme dans les processus stochastiques, mais par des sauts en marche d'escalier avec des marches de ~ 700 fs et le premier saut après une demi-période, 350 fs (figure 2). Ceci indique une trajectoire réactionnelle plus balistique que diffuse [9]. Un tel phénomène n'est pas observé dans des protéines comme la myoglobine, qui ne possède pas de deuxième site de fixation du ligand. Des simulations de la dynamique moléculaire – un outil très puissant de guidage de l'interprétation et accessible à la même échelle de temps que la spectroscopie femtoseconde – indiquent que la

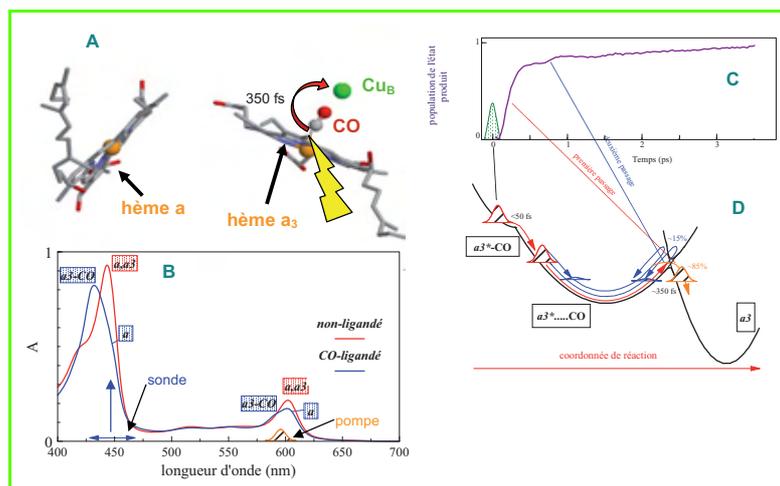


Figure 2 - Spectroscopie d'absorption femtoseconde du transfert de CO au sein de la cytochrome c oxydase aa_3 .

Trois cofacteurs sont arrangés en proximité (A). Le Cu_B sert à acheminer le substrat et l'hème a (coordonné par deux histidines) à acheminer des électrons vers l'hème a_3 . Le spectre d'absorption de l'enzyme réduit dépend de l'état de « ligandation » (B). En excitant le système carboxylé avec une impulsion brève (ici 55 fs) dans la transition la plus basse, la population de l'état produit est sondée dans la région de Soret (vers 450 nm). La contribution de la photophysique de l'hème a , qui est aussi excitée, peut être prise en compte en étudiant le complexe non ligandé. La cinétique résultante en marches d'escalier (C) peut être comprise en termes de couplage de la réaction à des mouvements cohérents de paquets d'onde, menant à la population périodique de la zone de transition (D). Des simulations de la dynamique moléculaire indiquent que la coordonnée de la réaction inclut la rotation du CO.

rotation du CO, autorisée par sa dissociation, mène en ~ 350 fs (première marche) à une configuration proche de la zone de transition pour la formation d'un lien Cu_B -CO, et constitue donc, outre le mouvement de dôme de l'hème, un élément important de la coordonnée de réaction.

La mise en évidence de réactions cohérentes illustre l'intérêt des mouvements concertés au sein des protéines. Dans l'approche décrite ci-dessus, le spectre électronique de l'hème est utilisé comme sonde du système. En principe, des renseignements plus détaillés sur la dynamique du système chromophore-protéine peuvent être obtenus en utilisant la spectroscopie vibrationnelle, et en particulier infrarouge pour ce qui concerne la protéine. À cet effet, des spectroscopies transitoires d'émission [10] et d'absorption infrarouge [11] pour les hémoprotéines sont développées dans le laboratoire.

Recombinaison de ligands

La dissociation du ligand distal (par rapport à l'histidine axiale) du fer de l'hème conduit à une déformation du plan de l'hème, qui se courbe vers l'histidine. Ce processus s'effectue en moins de 1 ps pour des ligands externes comme le CO dans l'hémoglobine [12], ou internes comme la méthionine dans le cytochrome c [13]. Le ligand dissocié peut migrer vers d'autres sites de fixation, comme dans la cytochrome oxydase, ou vers des poches de la protéine sans être lié, et finalement sortir de la protéine. Ces processus de migration interne dans la protéine sont facilités par la dynamique même de la chaîne peptidique, car souvent des « ouvertures » temporaires permettent le passage d'un ligand de la poche de l'hème au solvant. Le ligand dissocié peut aussi se réassocier avec l'hème avant de quitter la protéine. Ce processus, qui concerne les mêmes partenaires dissociés au préalable, est nommé la *recombinaison géminée*. Il se distingue de la *recombinaison bimoléculaire* par son échelle

de temps plus courte (typiquement pico-nanoseconde) et l'indépendance de la concentration du ligand dans le solvant. La cinétique et le rendement de la recombinaison géminée dépendent fortement de la nature du ligand et de la structure de la poche de l'hème. Ainsi, les caractéristiques de ce processus sont souvent utilisées comme sonde de l'environnement de l'hème et de l'interaction hème-ligand. Par exemple, de nombreuses études sur l'effet de mutations ponctuelles de la myoglobine sur la recombinaison hème-NO ont été interprétées en termes de configuration électrostatique et stérique de la poche de l'hème [14].

Dans la plupart des protéines étudiées, le rendement de recombinaison géminée hème-CO est faible, probablement (au moins en partie) parce que la configuration perpendiculaire requise (figure 1) limite la liberté conformationnelle favorable pour la formation de la liaison, très stable une fois formée. Néanmoins dans les dernières années, quelques exceptions intéressantes ont été décrites, comme par exemple des formes modifiées du cytochrome c, où la rigidité de la matrice protéique, favorable pour la fonction d'oxydoréduction de la protéine, empêche probablement la rotation/migration du CO de sa position initiale [15].

La recombinaison hème-O₂ (relativement peu étudiée, en partie à cause de l'instabilité du complexe menant à l'oxydation de l'hème) est toujours marquée par une phase de ~ 5 ps, relativement faible en myoglobine, suivie par une phase beaucoup plus lente de centaines de nanosecondes. Les interactions hème-oxygène sont particulièrement intéressantes dans le cas des senseurs à oxygène à base d'hème, car la dissociation hème-oxygène y mène à des changements de l'activité d'un domaine enzymatique distant. En principe, la propagation du « signal » à travers la protéine peut être engendrée par une impulsion lumineuse. Néanmoins, dans deux de ces protéines, les senseurs FixL (rhizobien) et Dos (« direct oxygen sensor », de *E. coli*), la recombinaison géminée de ~ 5 ps est extrêmement efficace (> 90 %) [16] (figure 3). Cela indique que l'environnement de l'hème constitue une « cage » spécifique pour l'O₂, mais complique aussi la perspective de suivre le signal au-delà de

la poche de l'hème. De l'autre côté, le spectre de l'hème juste après dissociation de l'O₂ dévie considérablement de l'hème 5-coordonné au repos, ce qui signifie que l'hème joue un rôle dans les premiers intermédiaires de transmission du signal. En associant la mutagenèse dirigée à la spectroscopie femtoseconde, nous avons pu mettre en évidence dans FixL le rôle important d'un résidu arginine spécifique, qui est en liaison hydrogène avec l'oxygène lié à l'hème, à la fois dans la constitution de la cage à oxygène et dans la population de l'intermédiaire de signalisation [17]. Dans nos présentes études, la spectroscopie vibrationnelle résolue en temps (Raman et infrarouge) sera associée à la mutagenèse dirigée et les simulations moléculaires pour établir la dynamique structurale associée au chemin de signalisation de l'O₂.

Dans la perspective de suivre le signal à travers une protéine « bascule », le cas du senseur Dos est particulièrement intéressant (figure 3). Dans cette protéine, l'hème en repos est toujours hexacoordonné : l'oxygène peut prendre la place d'un ligand interne, un résidu méthionine, et vice versa, et la réorganisation structurale associée à cet échange constitue un élément du cheminement du signal. Comme la méthionine peut aussi être photodissociée, nous pouvons suivre les premières étapes de ce processus des deux côtés. Ainsi, il apparaît que la recombinaison initiale du ligand interne est sensiblement plus lente que celle de l'oxygène, bien qu'il fasse partie de la chaîne polypeptidique et ne peut donc pas s'échapper de la protéine (par contre, ~ 4 % de l'O₂ peut échapper) [18]. Ceci reflète probablement une flexibilité structurale de la méthionine nécessaire pour pouvoir induire un réarrangement de la chaîne polypeptidique. La cinétique de recombinaison de la méthionine s'avère bi-exponentielle (7 ps et 35 ps, 1:1) dans Dos, ce qui contraste avec celle dans la protéine de transfert d'électron cytochrome c, où elle est quasi monoexponentielle (5 ps). Ainsi, un deuxième intermédiaire est probablement peuplé en ~ 7 ps, en compétition avec la reformation sans barrière du lien hème-méthionine. En absence du ligand externe dans la protéine au moment de la dissociation, la méthionine se relie ensuite à l'hème en 35 ps, mais un échange pourrait s'effectuer en présence de ligand externe (situation expérimentalement non accessible). Une autre indication de la présence d'une succession d'étapes dans la signalisation initiale est que, inversement, la formation du lien hème-méthionine prend place dans l'échelle de temps microseconde après dissociation du CO. Les concepts et les analyses d'intermédiaires, ici esquissés pour le senseur à oxygène Dos, seront très utiles pour comprendre le fonctionnement d'hémoprotéines hexacoordonnées, dont un grand nombre a été découvert ces dernières années, souvent avec des fonctions inconnues, comme par exemple la neuroglobine, une hémoglobine exprimée en faible quantité dans les systèmes nerveux des mammifères.

Perspectives

La possibilité unique d'induire un changement de structure local et bien défini par une impulsion lumineuse ultra-brève permet de suivre des processus très divers, y compris des réactions rapides d'oxydoréduction [19-20], au sein des hémoprotéines en utilisant les techniques de la spectroscopie femtoseconde. Au-delà d'études de l'interaction hème-protéine, le développement de techniques comme la diffraction de rayons X résolue dans le temps (voir l'article suivant de D. Bourgeois) et la spectroscopie

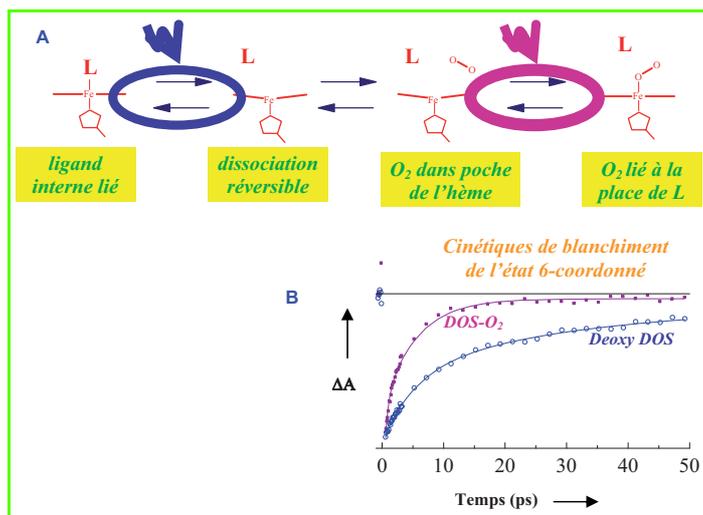


Figure 3 - Échange de ligands au sein d'hémoprotéines 6-fois coordonnées.

A : schéma général d'échange bidirectionnel d'un ligand interne L (méthionine dans Dos) et externe (O₂). Des deux côtés, le processus est initié par la dissociation thermique ou photoinduite du ligand. Les processus primaires des deux côtés (encerclés) peuvent être suivis par spectroscopie. B : cinétiques de rechargement dans Dos après dissociation d'O₂ et de méthionine [18].

infrarouge multidimensionnelle permettront de caractériser les mécanismes de propagation de perturbations à travers la chaîne peptidique à l'échelle de temps femto-picoseconde.

Remerciements

L'auteur remercie le grand nombre de chercheurs non permanents et permanents du Laboratoire d'optique et biosciences (LOB) et les collaborateurs extérieurs qui ont contribué aux travaux résumés dans cet article.

Références

- [1] Lumry R., Keyes M.H., Falley M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, p. 2035.
- [2] Vos M.H., *Biochim. Biophys. Acta*, **2008**, 1777, p. 15.
- [3] Ye X., Demidov A., Champion P.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 5914.
- [4] Ventalon C., Fraser J.M., Vos M.H., Alexandrou A., Martin J.-L., Joffre M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, 101, p. 13216.
- [5] Garry D.J., Ordway G.A., Lorenz J.N., Radford N.B., Chin E.R., Grange R.W., Bassel-Duby R., Williams R.S., *Nature*, **1998**, 395, p. 905.
- [6] Vos M.H., Lambry J., Robles S.J., Youvan D.C., Breton J., Martin J.-L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1991**, 88, p. 8885.
- [7] Dexheimer S.L., Wang Q., Peteanu L.A., Pollard W.T., Mathies R.A., Shank C.V., *Chem. Phys. Letters*, **1992**, 188, p. 61.
- [8] Treuffet J., Kubarych K.J., Lambry J.-C., Pilet E., Masson J.-B., Martin J.-L., Vos M.H., Joffre M., Alexandrou A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, 104, p. 15705.
- [9] Liebl U., Lipowski G., Negrerie M., Lambry J.-C., Martin J.-L., Vos M.H., *Nature*, **1999**, 401, p. 181.
- [10] Groot M.-L., Vos M.H., Schlichting I., van Mourik F., Joffre M., Lambry J.-C., Martin J.-L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, p. 1323.
- [11] Polack T., Ogilvie J.P., Franzen S., Vos M.H., Joffre M., Martin J.-L., Alexandrou A., *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, p. 018102.
- [12] Franzen S., Lambry J.-C., Bohn K., Poyart C., Martin J.-L., *Nature Struct. Biol.*, **1994**, 1, p. 230.
- [13] Cianetti S., Negrerie M., Vos M.H., Martin J.-L., Kruglik S.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 13932.
- [14] Olson J.S., Phillips G.N. Jr, *J. Biol. Chem.*, **1996**, 271, p. 17593.
- [15] Silkstone G., Jasaitis A., Wilson M.T., Vos M.H., *J. Biol. Chem.*, **2007**, 282, p. 1638.
- [16] Liebl U., Bouzhir-Sima L., Negrerie M., Martin J.-L., Vos M.H., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, p. 12771.
- [17] Jasaitis A., Hola K., Bouzhir-Sima L., Lambry J.-C., Balland V., Vos M.H., Liebl U., *Biochemistry*, **2006**, 45, p. 6018.
- [18] Yamashita T., Bouzhir-Sima L., Lambry J.-C., Liebl U., Vos M.H., *J. Biol. Chem.*, **2008**, 283, p. 344.
- [19] Pilet E., Jasaitis A., Liebl U., Vos M.H., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, p. 16198.
- [20] Jasaitis A., Rappaport F., Pilet E., Liebl U., Vos M.H., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, 102, p. 10882.



Marten Vos

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire d'optique et biosciences (LOB), École polytechnique*.

* Laboratoire d'optique et biosciences (LOB), Inserm U696, CNRS UMR 7645, École polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex.
Courriel : marten.vos@polytechnique.edu

Étude de la dynamique structurale de la myoglobine par cristallographie sub-nanoseconde

Dominique Bourgeois

Résumé

Le comportement « dynamique » des macromolécules biologiques est une propriété fondamentale du monde vivant. Pour étudier le mouvement des protéines, les chercheurs utilisent la myoglobine depuis près de trente ans. Cette petite protéine est formée d'environ 150 acides aminés repliés sous forme d'hélices pour enserrer un hème au cœur duquel est fixé un atome de fer. L'oxygène se fixe au fer par une liaison de coordination dont l'intensité dépend des contraintes structurales imposées par la protéine. Les ligands diatomiques (O₂, CO, NO) peuvent être dissociés au moyen d'une impulsion laser ultracourte, générant un état photoexcité au sein d'une grande population de protéines de manière parfaitement synchronisée. Le retour à l'équilibre de cet état excité peut alors être étudié par une panoplie de méthodes spectroscopiques et structurales. Grâce à la cristallographie aux rayons X résolue en temps, développée ces dernières années, les modifications structurales induites par la photodissociation du monoxyde de carbone peuvent être visualisées de manière directe et à l'échelle atomique avec une résolution temporelle approchant la picoseconde.

Mots-clés

Cristallographie résolue en temps, dynamique des protéines, myoglobine, photolyse laser.

Abstract

The structural dynamics of myoglobin investigated by sub-nanosecond crystallography

The dynamical behaviour of biological macromolecules is one of the fundamental properties of living systems. Over 30 years, myoglobin has been used as a model for the study of the movement of proteins. This small protein is formed of 150 aminoacids folded in helices and surrounding the heme at the centre of which sits an iron atom. Oxygen binds iron by coordination and the strength of the bond depends upon the structural constraints of the protein. Experimentally myoglobin offers a great advantage: diatomic ligands (O₂, CO, NO) can be readily dissociated by an ultrashort laser pulse, thereby producing synchronously a large population of excited states within the specified proteins. The return of this state to equilibrium can be studied by several structural and spectroscopic methods. Using time resolved X-ray crystallography developed recently and described here, structural modifications in myoglobin induced by the photoejection of CO can be revealed directly at the atomic scale with a time resolution approaching the picosecond time scale.

Keywords

Time-resolved crystallography, protein dynamics, myoglobin, laser photolysis.

La dynamique des protéines

Les protéines, expression du génome, sont des chaînes polypeptidiques constituées d'une longue séquence d'acides aminés. Elles sont impliquées dans tous les mécanismes essentiels de la cellule comme le métabolisme énergétique, le transport intracellulaire ou les échanges avec le milieu extérieur. Chaque protéine se replie dans l'espace pour adopter une structure tridimensionnelle optimisée pour sa fonction biologique. Cette structure 3D présente un caractère hautement dynamique, fluctuant sans cesse entre un grand nombre de conformations légèrement différentes. Les transitions entre états conformationnels jouent un rôle clé dans l'exécution de la fonction et s'effectuent sur une très vaste échelle de temps (de la picoseconde à la seconde, soit douze ordres de grandeur). La « dynamique des protéines » constitue donc un aspect fondamental de l'étude du vivant.

La myoglobine : un « modèle de complexité »

Depuis près de trente ans, la myoglobine, petite protéine globulaire apportant l'oxygène nécessaire à la contraction des muscles squelettiques et cardiaques, est utilisée comme modèle pour étudier le comportement des protéines. On parle ainsi de la myoglobine comme de « l'atome d'hydrogène de la biologie ». Elle est aussi qualifiée de « paradigme de la complexité », tant cette protéine pourtant simple (*figure 1*) ne cesse de dévoiler le caractère extrêmement complexe du comportement dynamique des macromolécules biologiques [1].

Les premières études spectroscopiques sur la myoglobine, s'intéressant au processus de recombinaison d'un ligand de monoxyde de carbone photodissocié,

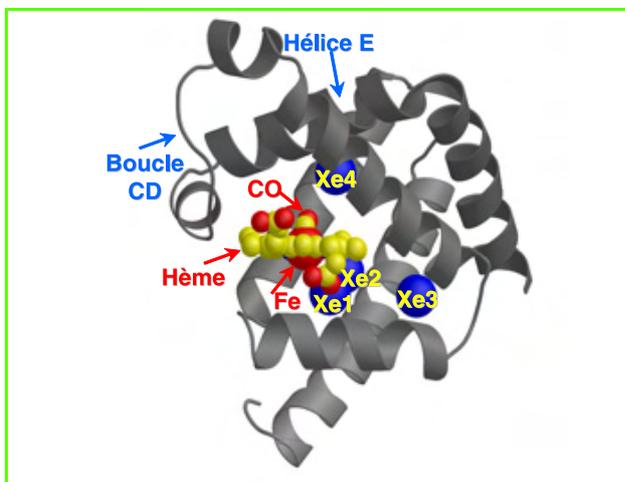


Figure 1 - Structure tridimensionnelle de la myoglobine.

La myoglobine est formée de 153 acides aminés qui se replient sous forme d'hélices pour enserrer un hème au cœur duquel est fixé un atome de fer. L'ensemble forme un globule soluble d'environ 3 nm de diamètre. C'est la première protéine dont la structure tridimensionnelle a été résolue par cristallographie aux rayons X [17-18]. L'oxygène se fixe au fer par une liaison de coordination, plus ou moins fortement selon les contraintes structurales imposées par la protéine. La myoglobine présente un grand avantage expérimental. Les ligands diatomiques (O₂, CO, NO) peuvent être dissociés de manière réversible au moyen d'une impulsion laser, générant un état photoexcité synchrone au sein d'une grande population de protéines. La relaxation conformationnelle de cet état excité, associée à la recombinaison du ligand, peut alors être étudiée par cristallographie résolue en temps. Les cavités qui interviennent comme sites de stockage transitoires lors de la migration du ligand sont représentées en bleu. Elles sont notées « Xe1 » à « Xe4 » car elles ont été découvertes en faisant diffuser du xénon dans la protéine [4].

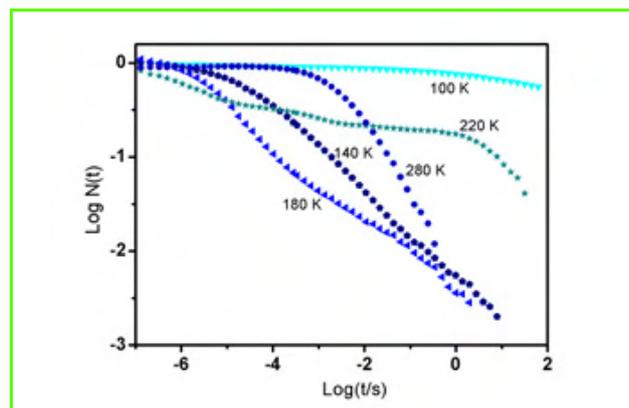


Figure 2 - Cinétique de recombinaison du monoxyde de carbone à la myoglobine.

Lorsque l'on photodissocie le monoxyde de carbone lié à la myoglobine, il est possible de suivre sa cinétique de recombinaison par spectroscopie d'absorption infrarouge. Dans cette figure, N(t) représente la fraction de CO restant libre et la cinétique de recombinaison est montrée pour différentes températures. Ces cinétiques évoluent de manière complexe, témoignant des différentes phases de recombinaison (« gémignée rapide », « gémignée lente », « bimoléculaire »). Leur dépendance en température est parfois contre-intuitive : par exemple, la recombinaison à 220 K est nettement plus lente qu'à 180 K. L'explication tient au fait qu'au-dessus de 200 K, de larges mouvements protéiques deviennent possibles, qui autorisent une recombinaison « bimoléculaire », nettement plus lente que les recombinaisons de type « gémignées » (figure préparée à partir de [19]).

révélèrent tout d'abord des cinétiques fort bizarres, très éloignées d'une simple loi exponentielle (*figure 2*). Au cours des années, la complexité des résultats commença à être comprise.

Trois possibilités existent pour le ligand photodissocié : une recombinaison « gémignée rapide », où le ligand reste à proximité immédiate de l'hème pendant un temps très court avant de rétablir sa liaison de coordination avec le fer (< 1 ns) ; une recombinaison « gémignée lente », où il se recombine après une période plus longue, après avoir diffusé au sein de la matrice protéique (~ 100 ns) ; et une recombinaison « bimoléculaire », où le ligand, après avoir migré hors de la protéine, se lie à nouveau avec une autre molécule de myoglobine (~ 1 ms) [2].

Le paysage conformationnel des protéines

La cinétique de ces trois phases de recombinaison et leur dépendance parfois contre-intuitive à la température (*figure 2*) furent bientôt corrélées à l'existence de mouvements protéiques répartis en plusieurs familles [3]. Des mouvements de faible amplitude (présents à toute température) favorisent ainsi la phase gémignée rapide, tandis que des mouvements de moyenne et grande amplitude (présents seulement au-dessus de ~ 200 K) favorisent respectivement la phase gémignée lente et la recombinaison bimoléculaire.

Cependant, le mécanisme de recombinaison du CO à la myoglobine ne pouvait être bien compris sans l'apport d'informations structurales plus précises.

Migration du ligand et cavités intraprotéiques

En 1984, une étude cristallographique révéla de manière inopinée l'existence de « cavités » au sein de la myoglobine (*figure 1*) [4]. La nature « ayant horreur du vide », ces cavités

constituent des défauts d'empilement de la protéine et sont coûteuses d'un point de vue thermodynamique. Pour justifier leur présence, il était donc logique de leur associer un rôle fonctionnel. Il fut proposé qu'elles servent de « sites de stockage » du ligand et interviennent ainsi de manière essentielle dans le processus de recombinaison [5].

Ainsi, la recombinaison du CO après photolyse devait impliquer un ou plusieurs chemins de migration conduisant le ligand d'une cavité à l'autre, jusqu'à revenir à l'hème ou sortir de la protéine, et ce en fonction des fluctuations conformationnelles empêchant ou favorisant l'accès aux cavités.

Cristallographie aux rayons X « résolue en temps »

Bien que les processus de migration du ligand photodissocié puissent être étudiés par spectroscopie d'absorption (infrarouge, UV-visible), par simulation numérique, ou même par cristallographie à l'état photostationnaire [6-7], leur visualisation directe nécessitait l'utilisation de la cristallographie « résolue en temps ». Cette technique repose sur le constat fondamental que les mouvements des protéines cristallisées sont globalement les mêmes qu'en solution⁽¹⁾. Une méthodologie du type « pompe-sonde » est employée où la pompe est une impulsion laser et la sonde un flash de rayons X produit par rayonnement synchrotron (*figure 3, encadré*). Grâce au travail de pionnier mené en collaboration avec l'équipe américaine de Keith Moffat, les premiers résultats furent publiés en 1996 [8] et 2001 [9]. Avec les progrès méthodologiques considérables réalisés ces dernières années, les mouvements structuraux induits par la photodissociation du monoxyde de carbone, et la corrélation entre ces mouvements et les chemins de migration du ligand à travers la matrice protéique peuvent aujourd'hui être analysés à l'échelle quasi atomique avec une résolution temporelle sub-nanoseconde [10-12].

Visualisation d'un « séisme protéique »

Les résultats des expériences se présentent, pour chaque délai pompe-sonde, sous la forme de cartes de densité

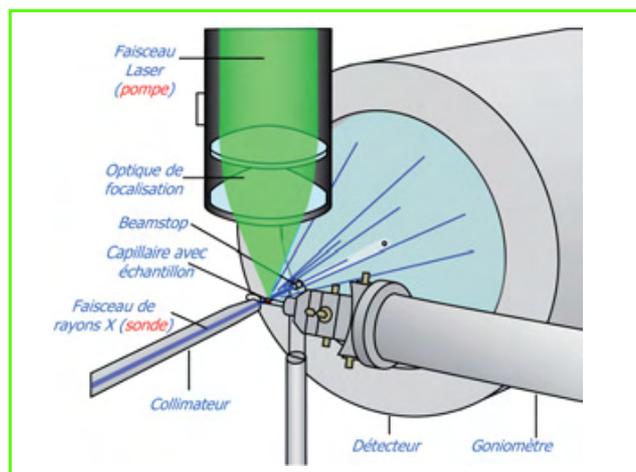


Figure 3 - Dispositif expérimental.

Schéma du dispositif expérimental conçu sur la ligne de lumière ID09B de l'ESRF à Grenoble. Le cristal de myoglobine, saturé de CO, est monté dans un capillaire étanche, sur un diffractomètre permettant l'alignement et l'orientation du cristal dans le volume focal commun aux faisceaux laser et X (figure préparée à partir de [20]).

Rayonnement synchrotron et cristallographie de Laue

Les expériences de cristallographie résolue en temps utilisent le rayonnement X extrêmement intense, stable et pulsé produit par les sources synchrotrons. Ces grands instruments, comparables à des « supermicroscopes », permettent de sonder la matière à l'échelle de l'atome, dans les domaines les plus divers de la science. Les expériences décrites ici utilisent les sources synchrotrons les plus modernes et puissantes, dites de « troisième génération », comme l'Installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) à Grenoble.

La méthode de diffraction choisie est la méthode de Laue, qui consiste à utiliser un faisceau de rayons X polychromatique, stimulant en même temps un grand nombre de réflexions cristallographiques. Cette technique permet d'obtenir des clichés de diffraction environ 10 000 fois plus vite que si l'on utilise un rayonnement monochromatique. Si les expériences de diffraction de Laue sont assez simples à réaliser (les premières datent de 1912, lorsque Max von Laue découvrit le phénomène de diffraction X avec un échantillon de sulfure de zinc), ce sont aussi les plus complexes à analyser du fait de la densité d'information présente sur les images.

C'est grâce à la structure impulsionnelle du rayonnement synchrotron qu'il est possible d'obtenir des clichés Laue sub-nanoseconde. À l'ESRF, un mode de fonctionnement particulier est utilisé (appelé « single-bunch ») produisant des impulsions X très intenses de durée ~ 150 ps.

Pour photoactiver l'échantillon, des impulsions laser de ~ 100 ps de couleur verte (533 nm, proche de la bande Q d'absorption de l'hème) sont délivrées à l'échantillon au moyen d'une fibre optique. L'obtention d'un jeu de données cristallographiques complet et de bon rapport signal sur bruit nécessite de répéter la séquence pompe-sonde un grand nombre de fois. Ainsi, la méthode n'est applicable qu'à des systèmes biologiques photoactivables, robustes et réversibles. En pratique, 5 heures et près de 20 000 excitations laser et X sont nécessaires pour collecter une dizaine de délais pompe-sonde.

électronique « différence » entre la forme excitée (laser « on ») et la forme relaxée (laser « off ») de l'échantillon. La *figure 4* a été obtenue avec un triple mutant de la myoglobine nommé YQR-Mb (où la leucine 29 est remplacée par une tyrosine, l'histidine distale 64 par une glutamine et la thréonine 67 par une arginine) [11]. Trois nanosecondes après photolyse laser, les événements suivants sont observés : le CO est dissocié (signal 1 sur la *figure 4a*), et a migré vers la cavité Xe4 (signal 2). La transition bas spin/haut spin du fer induit un déplacement vertical de cet atome, poussant l'histidine proximale His93 vers le bas (signal 3).

L'hème se courbe vers la partie distale de la poche hémique (signal 4), et les deux résidus mutés Tyr29 et Gln64 basculent vers le site laissé vacant par le ligand et établissent entre eux une liaison hydrogène (signaux 5 et 6). Peu de changements structuraux sont observés en dehors de la poche hémique (*figure 4b*, ellipse). Au contraire, ~ 300 ns après photolyse, un « séisme protéique » s'est propagé à distance de « l'épicentre », et plusieurs structures secondaires subissent des mouvements importants, dont la boucle CD et l'hélice E (*figure 4d*, ellipse). Le ligand est maintenant observé dans la cavité Xe1, de l'autre côté de l'hème (*figure 4c*, signal 7). D'autres jeux de données collectés à d'autres délais (100 ps, 316 ps, 562 ps, 1 ns, 32 ns, 3 μs) permettent d'évaluer avec précision l'enchaînement des événements structuraux induits par la photodissociation du ligand [13].

Une conclusion essentielle est que la migration du CO de la cavité Xe4 vers la cavité Xe1 (associée à la recombinaison géminée lente) est synchrone avec les mouvements

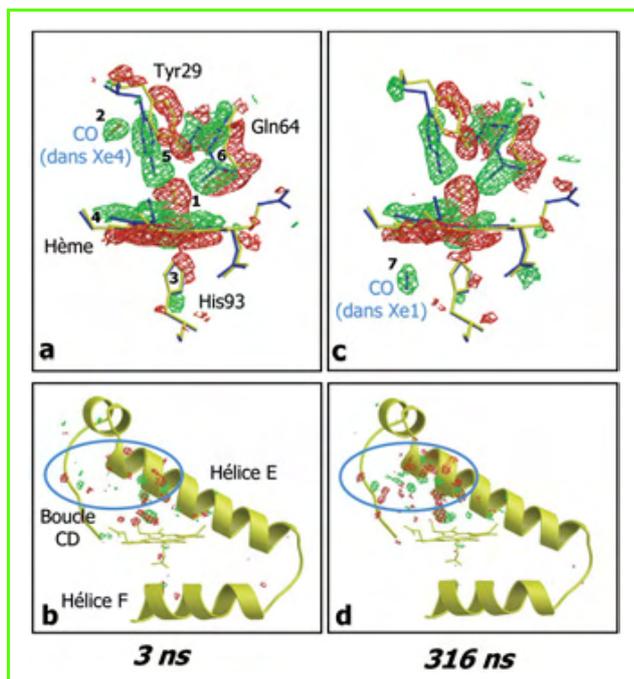


Figure 4 - Cartes de densité électronique révélant le séisme protéique

Cartes de densité électronique « différence » entre la forme excitée et la forme au repos (CO lié) de la myoglobine (triple mutant « YQR-Mb »). Ces cartes sont superposées aux modèles de la myoglobine au repos (jaune) et à l'état excité (bleu). Les parties rouges des cartes de densité indiquent un départ d'électrons suite à la photolyse, les parties vertes indiquant au contraire une augmentation du nombre d'électrons. La protéine se déplace donc du rouge vers le vert. Les figures 4a et 4c montrent l'environnement immédiat de l'hème, tandis que les figures 4b et 4d montrent des parties de la protéine plus éloignées. Les mouvements de la boucle CD et de l'hélice E atteignent leur maximum après ~ 300 ns (ellipses bleues) et sont corrélés avec la migration du ligand vers la cavité Xe1.

structuraux (d'amplitude moyenne) de la boucle CD et de l'hélice E. Le comportement dynamique de la myoglobine « en action » a pu être visualisé de manière directe.

Conclusion et perspectives

La technique de cristallographie résolue en temps révèle de manière remarquable la complexité du comportement dynamique des macromolécules biologiques. Dix ans d'efforts acharnés ont permis d'obtenir des résultats fascinants sur la myoglobine (et quelques autres protéines [14-15]), montrant la subtilité de la nature à mettre au point des macromolécules capables d'exécuter leur fonction de manière exactement adaptée aux besoins physiologiques. D'énormes progrès restent cependant à réaliser pour prendre en compte le fait que chaque protéine fluctue sans cesse entre plusieurs états conformationnels d'énergies voisines. Comme technique « d'ensemble », la cristallographie reste impuissante à suivre le comportement de molécules individuelles. Pour pallier cette difficulté majeure, cristallographie et simulation par dynamique moléculaire peuvent être combinées : les trajectoires individuelles prédites par simulation sont moyennées, puis comparées au comportement global de l'échantillon cristallin mesuré expérimentalement, afin d'être validées [16]. L'apport des techniques de spectroscopie sur molécule unique, en combinaison avec la cristallographie, sera aussi amené à croître. Enfin, les sources « laser X à électron libre » en construction aujourd'hui

permettront d'améliorer encore la résolution temporelle à un niveau sub-picoseconde, ouvrant de nouvelles portes pour l'investigation des phénomènes dynamiques ultrarapides dans les protéines [17].

Remerciements

L'auteur remercie G.U. Nienhaus et F. Schotte pour l'avoir aidé à préparer les figures 2 et 3, ainsi que K. Moffat, M. Brunori et leurs collègues pour leur soutien constant.

Note et références

- (1) Le plus souvent, les protéines cristallisées conservent la flexibilité conformationnelle leur conférant leurs propriétés dynamiques en solution. Ceci résulte du fait que les molécules individuelles au sein d'un cristal de protéine baignent dans une grande quantité de solvant, seuls quelques résidus de surface étant impliqués dans les contacts cristallins. Ainsi, les cristaux de myoglobine tolèrent facilement les mouvements structuraux résultant de la photolyse du ligand.
- [1] Frauenfelder H., McMahon B.H., Fenimore P.W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, p. 8615.
- [2] Austin R.H., Beeson K.W., Eisenstein L., Frauenfelder H., Gunsalus I.C., *Biochemistry*, **1975**, *14*, p. 5355.
- [3] Frauenfelder H., Sligar S.G., Wolynes P.G., *Science*, **1991**, *254*, p. 1598.
- [4] Tilton R.F. Jr., Kuntz I.D. Jr., Petsko G.A., *Biochemistry*, **1984**, *23*, p. 2849.
- [5] Brunori M., Gibson Q.H., *EMBO Rep*, **2001**, *2*, p. 674.
- [6] Schlichting I., Chu K., *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2000**, *10*, p. 744.
- [7] Ostermann A., Waschpky R., Parak F.G., Nienhaus G.U., *Nature*, **2000**, *404*, p. 205.
- [8] Srajer V., Teng T., Ursby T., Pradervand C., Ren Z., Adachi S., Schildkamp W., Bourgeois D., Wulff M., Moffat K., *Science*, **1996**, *274*, p. 1726.
- [9] Srajer V., Ren Z., Teng T.Y., Schmidt M., Ursby T., Bourgeois D., Pradervand C., Schildkamp W., Wulff M., Moffat K., *Biochemistry*, **2001**, *40*, p. 13802.
- [10] Schotte F., Lim M., Jackson T.A., Smirnov A.V., Soman J., Olson J.S., Phillips G.N. Jr., Wulff M., Anfinrud P.A., *Science*, **2003**, *300*, p. 1944.
- [11] Bourgeois D., Vallone B., Schotte F., Arcovito A., Miele A.E., Sciarra G., Wulff M., Anfinrud P., Brunori M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, p. 8704.
- [12] Schmidt M., Nienhaus K., Pahl R., Krasselt A., Anderson S., Parak F., Nienhaus G.U., Srajer V., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, *102*, p. 11704.
- [13] Bourgeois D., Vallone B., Arcovito A., Sciarra G., Schotte F., Anfinrud P.A., Brunori M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, p. 4924.
- [14] Bourgeois D., Royant A., *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2005**, *15*, p. 538
- [15] Ihee H., Rajagopal S., Srajer V., Pahl R., Anderson S., Schmidt M., Nienhaus G.U., Anfinrud P.A., Wulff M., Moffat K., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, *102*, p. 7145.
- [16] Hummer G., Schotte F., Anfinrud P.A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, *101*, p. 15330.
- [17] Neutze R., Huld T., Hajdu J., van der Spoel D., *Rad. Phys. Chem.*, **2004**, *71*, p. 905.
- [18] Kendrew J.C., Dickerson R.E., Strandberg B.E., Hart R.G., Davis D.D., Phillips D.C., Shore V.C., *Nature*, **1960**, *185*, p. 422.
- [19] Lamb D.C., Arcovito A., Nienhaus K., Minkow O., Draghi F., Brunori M., Nienhaus G.U., *Biophys. Chem.*, **2004**, *109*, p. 41.
- [20] Schotte F., Soman J., Olson J.S., Wulff M., Anfinrud P.A., *J. Struct. Biol.*, **2004**, *147*, p. 235.



Dominique Bourgeois

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble* responsable de l'équipe Cristallographie Cinétique des Protéines, et collaborateur scientifique au synchrotron européen (ESRF), groupe « Macromolecular Crystallography »**.

* Institut de Biologie Structurale, UMR 5075, CEA/CNRS/UJF, 41 avenue Jules Horowitz, 38027 Grenoble Cedex 1.
Courriel : dominique.bourgeois@ibs.fr

** ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP 220, 38043 Grenoble Cedex.

La spectroscopie d'absorption X résolue en temps

Christian Bressler et Majed Chergui

- Résumé** Les changements électroniques sous-tendent les modifications structurales dans les processus photochimiques et photobiologiques, et ont lieu à des échelles de temps ultracourtes (femto-picoseconde). Afin de les sonder, une approche originale basée sur la méthode pompe sonde combinant des lasers à impulsions ultrabrèves et des impulsions X d'un synchrotron a été développée. La détection est basée sur la spectroscopie d'absorption X, dont l'un des aspects intéressants est la possibilité de travailler en milieux désordonnés, en particulier les liquides, ce qui est important en chimie et en biologie. Les résultats obtenus sur des complexes de chimie de coordination sont présentés.
- Mots-clés** **Spectroscopie X, phénomènes ultrarapides, molécules en solution, structure électronique et moléculaire.**
- Abstract** **Time-resolved X-ray absorption spectroscopy**
Changes in electronic structure are the source of structural modifications in photochemical and photobiological processes, occurring at ultrafast time scales (between femto- and picosecond times). An original method to probe these changes based upon a pump probe method combining ultrafast lasers and pulsed X rays from a synchrotron light source has been developed. Detection of electronic changes is based upon X ray absorption spectroscopy. One of the interesting aspects of this spectroscopy lies in the possibility of studying disordered media such as liquids, an essential point in chemistry and biology. Results on coordination chemistry complexes showing the advantages of this approach are presented.
- Keywords** **X-ray spectroscopy, ultrafast phenomena, molecules in liquids, electronic and molecular structure.**

En photochimie et en photobiologie, la redistribution photoinduite de charges dans les orbitales de valence est à l'origine de la rupture, la formation ou la transformation des liaisons chimiques. Par conséquent, afin de comprendre le détail de la réactivité chimique et de la fonction biologique, il est souhaitable de disposer d'une méthode idéale permettant de visualiser les changements de structure géométrique des molécules en « temps réel », mais aussi les réarrangements électroniques qui les sous-tendent.

Si la détermination de la structure statique des molécules est connue depuis un siècle grâce aux techniques de diffraction de rayons X, d'électrons, et plus tard de neutrons, ce n'est que depuis une vingtaine d'années qu'il est devenu possible de suivre les mouvements moléculaires en « temps réel », avec le développement de lasers délivrant des impulsions femtosecondes. Cette observation se fait par le biais de la spectroscopie optique (ultraviolette, visible ou infrarouge). Or les longueurs d'onde dans le domaine optique sont de l'ordre de la centaine à plusieurs centaines de nm ; ce type de rayonnement électromagnétique ne permet donc pas de déterminer des structures moléculaires, sauf dans de rares cas, comme les molécules diatomiques. Par conséquent et dès l'avènement de la spectroscopie ultrarapide, l'intérêt a été ressenti de remplacer le pulse-sonde optique par un pulse-sonde ultrabref d'électron ou de rayons X, et un certain nombre de groupes se sont attelés à cette tâche dès la fin des années 1980. Notre approche est basée sur la spectroscopie d'absorption X résolue temporellement.

La spectroscopie d'absorption X

Un spectre d'absorption X est constitué de transitions, depuis les orbitales de cœur vers les orbitales de valence entièrement ou partiellement inoccupées (qui se trouvent en

dessous de la limite d'ionisation), et vers le continuum juste au-dessus de ce dernier. Il est ainsi caractérisé par une série de seuils d'absorption atomiques – dénommés K, L, M, N, etc. – en fonction de la couche d'où la transition émane. Ces seuils sont superposés sur un continuum dû à la diffusion Thompson des rayons X avec les électrons. Si l'on se concentre sur un des seuils (*figure 1*, droite), on constate qu'il a une structure fine. La région dite XANES (« X-ray absorption near edge structure ») proche du seuil contient des informations sur la structure électronique et géométrique. Les résonances juste en dessous de la limite d'ionisation représentent les transitions entre des niveaux de cœur et des orbitales de valence. Or pouvoir sonder ces dernières est un avantage majeur de la spectroscopie X, car ce sont elles qui forment les liaisons chimiques et sont à l'origine de la réactivité. On peut ainsi visualiser la redistribution de charges dans ces orbitales, et même détecter l'état d'oxydation de l'atome. Par exemple, on peut détecter le changement dans l'état d'oxydation d'un atome par le déplacement de son énergie de seuil, puisque le travail d'extraction d'un électron de cœur change si on augmente ou diminue le nombre d'électrons.

De plus, en excitant juste au-dessus de la limite d'ionisation, un photoélectron de faible énergie cinétique est généré. Ces photoélectrons ont des sections efficaces de diffusion sur les atomes environnants très élevées, ce qui implique qu'un tel photoélectron diffusera sur plusieurs atomes avoisinants à la fois. Ce schéma de diffusion donne lieu à des interférences, qui se manifestent comme des résonances dans la structure XANES. L'analyse de ces structures fournit des informations sur la longueur et l'angle des liaisons chimiques autour de l'atome étudié.

Bien au-dessus du seuil (typiquement 50 eV), se trouve la région EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure »),

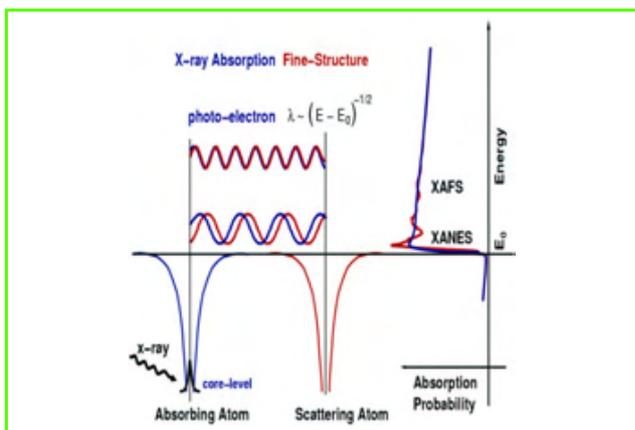


Figure 1 - Origine de la structure fine des spectres d'absorption X. L'excitation d'une orbitale de cœur d'un atome isolé donne lieu à un saut du coefficient d'absorption (dénommé seuil) à l'énergie d'ionisation (trace rouge à droite). En présence d'atomes voisins, l'onde photoélectronique sera rétrodiffusée. L'interférence entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée donne lieu aux modulations XANES et EXAFS du spectre.

qui est caractérisée par de faibles modulations du spectre (figure 1). Dans ce cas, les photoélectrons ont une énergie cinétique élevée et leur section efficace de diffusion sur les atomes environnants est faible. Cela donne lieu à des phénomènes de diffusion unique, et c'est l'interférence entre l'onde photoélectronique éjectée et celle rétrodiffusée sur les atomes avoisinants qui donne lieu aux modulations EXAFS. L'analyse de la région EXAFS est mathématiquement simple et fournit le nombre et la distance des proches voisins autour de l'atome étudié.

En résumé, la spectroscopie d'absorption X présente les avantages suivants : a) elle est sélective de l'élément chimique étudié ; b) elle contient des informations sur la structure électronique des orbitales de valence de l'atome étudié ; c) elle fournit des informations précises sur la coordination de l'atome étudié, c'est-à-dire sur le nombre et la nature de ces proches voisins ; d) elle peut être utilisée dans n'importe quel milieu (liquide, solide, gazeux, désordonné, etc.) ; e) enfin, en ce qui concerne les processus ultrarapides, les échelles de temps ultrabrèves correspondent aux échelles de distance ultracourtes, celles-là même qui sont sondées par la spectroscopie d'absorption X.

Afin d'étudier des processus photoinduits par spectroscopie X, il est intéressant d'utiliser une configuration pompe-sonde, dans laquelle le pulse pompe est un pulse optique qui démarre le processus au temps $t = 0$, et où l'impulsion « sonde » est un pulse ultrabref de rayons X. À l'heure actuelle, les synchrotrons sont les seules sources de rayons X pulsés, accordables en énergie et intenses. Toutefois, la largeur temporelle d'un pulse synchrotron est de 50 à 100 ps. Nous donnons ci-après deux exemples de résultats que nous avons récemment obtenus sur des complexes métalliques de chimie de coordination.

Exemples : application aux complexes de coordination de métaux de transition

Comme premier exemple, nous discuterons du cas des complexes polypyridine de ruthénium, ici le tris-bipyridine de ruthénium, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, qui représente le système modèle de la chimie de coordination et qui est très étudié en raison des applications potentielles dans les recherches sur la

conversion photochimique de l'énergie solaire. Le photocycle du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est donné en figure 2. L'absorption de lumière UV-visible atteint les états singulets excités de transfert de charge du métal au ligand ($^1\text{MLCT}$), qui conduisent par conversion intersystème ultrarapide aux états triplets MLCT et à une relaxation d'énergie dans ces derniers. L'état triplet $^3\text{MLCT}$ le plus bas se dépeuple avec une durée de vie d'environ 500 ns par phosphorescence vers l'état fondamental ^1GS (figure 2, flèche rouge). L'excitation optique induit ainsi plusieurs changements : une oxydation de l'atome de métal, qui devient trivalent ; un changement de spin ; un changement de la symétrie du système (au moins du point de vue des orbitales électroniques) qui passe de trigonale (D_3) à axiale (C_2).

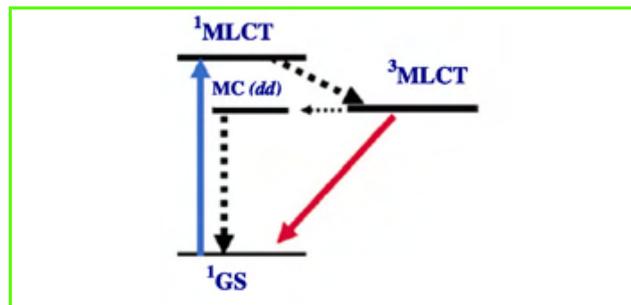


Figure 2 - Photocycle du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ suite à une excitation à 400 nm (flèche bleue) des états singulets de transfert de charge MLCT .

GS : « ground state » ; MLCT : « metal-to-ligand charge transfer » ; MC : « metal centred ».

La figure 3 montre le spectre d'absorption X du complexe dans la région des seuils L_3 ($2p_{3/2}-4d$), ainsi que celui du photoproduit $^3\text{MLCT}$, obtenu 50 ps après l'excitation laser. On constate qu'en effet, il y a un déplacement vers le bleu de la bande principale, reflétant le fait que nous avons oxydé l'atome de ruthénium. Par ailleurs, une nouvelle bande apparaît sur le côté rouge de la bande principale, due à ce que l'orbitale $t_{2g}(4d^6)$, résultant du champ des ligands, perd un électron et que par conséquent, il y a un trou qui peut être rempli par une excitation des orbitales de cœur $2p$. Ces spectres nous ont aussi permis d'observer le seuil d'ionisation des orbitales de cœur $2p$ (voir figure 3) ; il en ressort qu'en raison de l'oxydation de l'atome, même les orbitales de cœur subissant une réorganisation énergétique (les électrons sont en effet fortement corrélés) d'environ 2 eV. Cette énergie est faible par rapport aux énergies absolues des orbitales de cœur, mais elle est importante par rapport à celles de valence. Elle joue aussi un rôle important dans l'estimation de l'excès d'énergie du photoélectron au-dessus du seuil, et cette grandeur est très importante pour la restitution de l'information structurale (figure 1). Finalement, à plus grande énergie, on observe un déplacement bleu des modulations EXAFS, ce qui implique une contraction des liaisons Ru-N dans l'état excité.

L'exemple du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ résume l'ensemble des effets électroniques et structuraux que l'on peut observer sur un complexe moléculaire. Ici toutefois, les changements de structures sont faibles (nous avons estimé la contraction de la liaison Ru-N de 20-40 mÅ). Un cas où les changements structuraux sont beaucoup plus dramatiques est celui du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Les complexes moléculaires du fer divalent (Fe^{II}) jouent un rôle très important en chimie et en biologie, et font l'objet d'études détaillées en raison de leurs propriétés magnétiques. La particularité de ces complexes tient à leur capacité

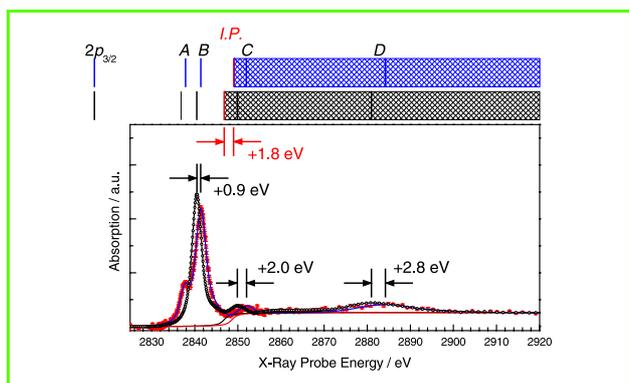


Figure 3 - Comparaison du spectre d'absorption X autour du seuil L_3 du ruthénium dans $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à l'état fondamental (points noirs) et dans l'état excité ${}^3\text{MLCT}$ (points rouges). Le seuil d'ionisation est ajusté par une fonction escalier dans chaque cas.

de passer d'un état de bas spin (singulet) à un état de spin élevé (quintet) par effet de température, de pression ou sous rayonnement. Dans cette famille (dite de complexes « spin-cross-over » ou SCO), le complexe tris-bipyridine de fer $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ représente un exemple où la transition singulet-quintet ne peut être induite que sous rayonnement. L'excitation UV du système atteint les états singulets de transfert de charge ${}^1\text{MLCT}$, à partir desquels une relaxation ultrarapide (< 1 ps) amène le système vers l'état excité le plus bas, de caractère quintet, qui se dépeuple vers l'état fondamental avec une durée de vie de 0,6 ns à température ambiante. La spectroscopie d'absorption X picoseconde est la seule capable de détecter la structure de l'état quintet, à cause de sa courte durée de vie. C'est ce que nous avons réussi à la ligne de lumière MicroXas du synchrotron Swiss Light Source à Villigen (Suisse). Nous avons excité la molécule de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à 400 nm, avec une impulsion laser ultrabrève, générant ainsi une population de l'état quintet, et nous avons sondé la structure de l'état excité pendant la durée de vie de ce dernier (0,6 ns) à l'aide d'une impulsion X du synchrotron qui sonde le système autour du seuil d'absorption K du fer. Ceci est idéal puisque nous sommes essentiellement intéressés à la mesure de la distance Fe-N dans le complexe.

La figure 4a montre le spectre d'absorption au voisinage du seuil K du fer du système dans son état fondamental. On y distingue clairement une structure fine XANES proche du seuil, ainsi que des modulations dues à la structure EXAFS aux énergies au-dessus du seuil. La figure 4b montre le spectre différence, enregistré 50 ps après l'excitation laser. Ce spectre reflète clairement les changements de structure entre les états fondamental et excité quintet. Ceci est confirmé par la dépendance temporelle des spectres de différence X (figure 4b) qui reflètent ceux mesurés dans le domaine optique et qui détectent la repopulation de l'état fondamental à partir de l'état quintet.

Nous avons analysé autant la partie XANES que la partie EXAFS et obtenu des résultats concordant en ce qui concerne la structure dans l'état quintet. La partie XANES a été ajustée par une simulation de la diffusion multiple des photoélectrons sur les proches voisins (code MXAN : « full multiple scattering »), avec l'accord visible en figure 4b. Pour la partie EXAFS, nous utilisons une analyse de Fourier des spectres après traitement standard des données (soustraction du fond atomique continu, conversion dans l'espace k , et transformée de Fourier). Ces deux analyses montrent que la liaison Fe-N augmente de 0,2 Å dans l'état

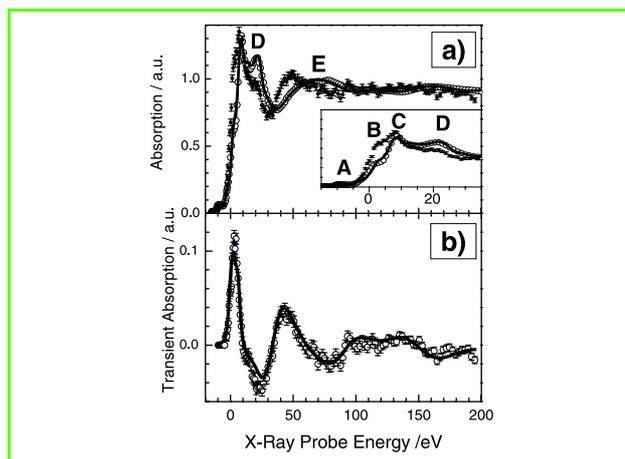


Figure 4 - a) Spectre d'absorption X de l'état fondamental (trace pleine) et quintet (points) du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$. L'encadré montre la structure fine au seuil (XANES). b) Spectre de différence entre l'échantillon non excité et l'échantillon 50 ps après excitation et ajustement théorique (trace pleine). Le zéro de l'abscisse correspond à une énergie de 7 122,5 eV.

quintet. Cette augmentation est due au fait que le système se trouve sur une orbitale antiliante d de l'atome de fer.

La démonstration que la spectroscopie X résolue en temps peut capturer « en vol » la structure d'intermédiaires de réactions photochimiques en phase condensée a aussi été utilisée dans notre groupe sur des composés subissant un transfert de charge intermoléculaire. Nous avons ainsi observé pour la première fois le changement de structure de la couche de solvation dans le cas d'espèces atomiques en solutions électriquement excitées.

Le développement de la méthode du découpage laser (« femtosecond slicing ») permet depuis peu d'extraire des impulsions X femtosecondes du synchrotron. Nous l'avons récemment utilisé pour sonder la dynamique de relaxation vers l'état quintet du fer tris-bipyridine $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, et obtenu des résultats qui sont impossibles à extraire par méthodes optiques, faute d'observables spectroscopiques adéquats. Ce résultat est le premier du genre et démontre la capacité de la spectroscopie X femtoseconde à observer en « temps réel » le mouvement moléculaire en phase liquide.

Pour en savoir plus

- Schoenlein R.W., Chong H.H.W., Glover T.E., Heimann P.A., Leemans W.P., Padmore H.A., Shank C.V., Zholents A.A., Zolotov M.S., Corlett J.S., Femtosecond X-rays from relativistic electrons: new tools for probing structural dynamics, *C.R. Acad. Sci. Paris, série IV*, **2001**, 2, p. 1373.
- Bressler C., Chergui M., Ultrafast X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 1781.
- Gawelda W., Pham V.T., Benfatto M., Zaushtsytin Y., Kaiser M., Grolimund D., Johnson S., Abela R., Hauser A., Bressler C., Chergui M., Structural determination of a short-lived iron(II) complex by picosecond X-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. Letters*, **2007**, 98, p. 057401.



C. Bressler

Christian Bressler et Majed Chergui sont professeurs au Laboratoire de spectroscopie ultrarapide de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne*.

* École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de spectroscopie ultrarapide, ISIC, Faculté des Sciences de Base, BSP, CH-1015 Lausanne-Dorigny (Suisse).

Courriels : christian.bressler@epfl.ch, majed.chergui@epfl.ch



M. Chergui

Dynamique électronique femtoseconde de molécules complexes

Lionel Poisson, Niloufar Shafizadeh et Stefan Haacke

Résumé La relaxation des molécules excitées électroniquement est l'étape première de la photochimie. Elle intervient soit en préparant les états qui vont réagir, soit en dissipant l'énergie vers des états non réactifs. Elle se produit souvent à l'échelle temporelle femtoseconde qui correspond aux mouvements moléculaires. Il est maintenant possible et nécessaire d'explorer cette relaxation dans de nombreux systèmes complexes pour connaître le flux de l'énergie déposé par la lumière et préparant la photochimie ou la supprimant si nécessaire. Les méthodes de la phase gazeuse sont très efficaces pour comprendre ces processus initiaux, par exemple dans les photochromes et les métalloporphyrines. En phase liquide, les techniques de fluorescence femtoseconde combinent résolution temporelle et spectrale. Cette combinaison offre une image plus claire de la population dans l'état excité et de sa relaxation à la suite de l'excitation optique.

Mots-clés Femtochimie, relaxation électronique, photochrome, métalloporphyrine, fluorescence femtoseconde, protéines de rétinol, isomérisation.

Abstract Femtosecond dynamic of complexe molecules

Electronic relaxation is the first step in photochemistry which either guides these systems into the reacting states or dissipates the energy to form non reactive states and stop photochemistry. This relaxation operates often at femtosecond time scales, driven by molecular movements. It has become possible to explore these relaxation processes in many complex systems by femtosecond pump probe methods to investigate the flux of energy leading to photochemistry or stopping photochemistry. Gas phase methods are specifically interesting to understand the initial processes in these systems, for instance in photochromic molecules and metalloporphyrins. In the liquid phase, femtosecond fluorescence up-conversion methods combine temporal and spectral resolution. This combination offers a clearer picture of the nature of the excited population and its de-excitation.

Keywords Femtochemistry, electronic relaxation, photochromic molecule, metalloporphyrin, femtosecond fluorescence emission, retinal proteins, isomerisation.

La relaxation électronique des molécules a des implications essentielles, comme le maintien de l'intégrité de notre patrimoine génétique, en participant à la photostabilité de l'ADN. Dans ce cas, une relaxation rapide de l'énergie électronique entre un état atteint par excitation lumineuse et l'état fondamental permet de thermaliser l'énergie et d'éviter une photochimie très dommageable pour lui. À l'inverse, il est possible de tirer parti de la photochimie soit comme moyen synthétique, soit parce qu'elle intervient dans de nombreux processus naturels. Là encore, le phénomène de relaxation électronique est important car l'essentiel des réactions photochimiques se produisent à partir d'états métastables issus d'une telle relaxation. Celle-ci est due au couplage non adiabatique entre les configurations électroniques excitées. Elle peut s'effectuer en utilisant différents modes de relaxation allant de la descente rapide d'un paquet d'onde sur plusieurs surfaces de potentiel reliées entre elles et une dissipation apparentée à l'effet tunnel. Ainsi l'échelle des temps peut commencer à quelques dizaines de femtosecondes et s'étaler jusqu'à la nanoseconde et plus, en passant éventuellement par de nombreuses configurations intermédiaires.

La phase gazeuse représente le milieu idéal pour étudier des systèmes, même complexes, par la description précise des états traversés qu'elle permet. En effet, la spectroscopie d'électrons résolue temporellement donne des indications importantes sur l'énergie des états parcourus, leur géométrie et leur symétrie.

La phase condensée, tout en se rapprochant des conditions naturelles d'observation de ces phénomènes, offre l'avantage considérable d'augmenter de six ordres de

grandeur le nombre d'espèces observées par rapport aux milieux dilués précédents. Elle permet ainsi d'utiliser des techniques non linéaires inaccessibles aux milieux dilués et propose d'autres types d'observations complémentaires sur des molécules qui ne sont pas évaporables simplement car contenant de grandes protéines.

Nous présentons ici trois systèmes dont on entrevoit directement l'intérêt pratique. Deux exemples sont observés en phase gaz : les photochromes et les métalloporphyrines (modèles du centre actif des hémoprotéines), le dernier est la fluorescence résolue en temps de la bactériorhodopsine en phase condensée.

Dynamique photochimique des photochromes

Les photochromes sont des molécules bistables capables de coexister sous deux formes isomères et dont les spectres d'absorption ne se recouvrent pas [1-2]. Le passage d'une forme à l'autre se fait par interaction avec la lumière. Les spiropyranes par exemple absorbent dans l'ultraviolet lorsqu'ils sont dans leur forme la plus stable. Cette absorption induit un changement de forme dans l'état excité qui aboutit à la formation d'une mérocyanine absorbant dans le visible. Cette absorption visible permet à son tour une isomérisation pour retourner à la forme la plus stable. Certaines de ces molécules peuvent ainsi subir des cycles de ce type plus de 10 000 fois sans détérioration.

Cette propriété, découverte il y a plus de 60 ans, a généré un grand engouement de par la grande versatilité des applications industrielles possibles : des verres de lunette

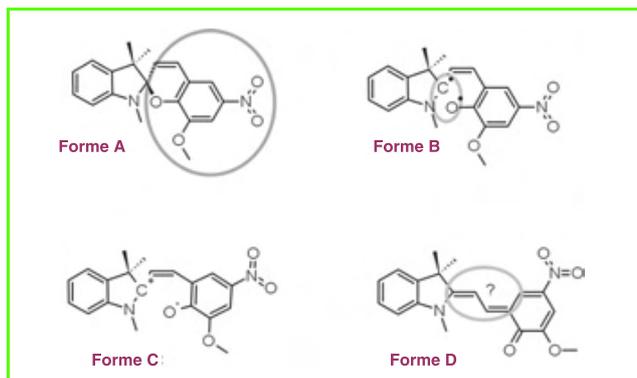


Figure 1 - Espèces identifiées dans la dynamique des spiropyranes.

Le cercle gris représente la localisation de l'excitation électronique.

photocolorés aux mémoires optiques et aux interrupteurs électro-optiques. D'un point de vue plus fondamental, les molécules photochromes présentent quasiment toutes des cycles aromatiques indépendants (forme absorbant l'UV, électriquement « isolante ») et connectés (forme absorbant la lumière visible, électriquement « conductrice »). L'état électronique excité initialement est donc localisé sur une partie de la molécule avant de relaxer *via* des intersections coniques vers les états électroniques impliquant l'ensemble de la molécule. Ceci représente un modèle pour l'étude des changements de configuration électronique qui sont bien suivies par spectroscopie de photoélectron. La dynamique ayant lieu dans l'état excité, la compréhension de la dynamique aux temps courts peut être fondamentale en vue de l'amélioration de ces composés.

Nous avons étudié la dynamique en phase gazeuse de trois spiropyranes et une spironaphtoxazine en utilisant la spectroscopie de photoélectrons résolue en temps et la spectrométrie de masse [3]. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une dynamique en quatre étapes dans la première nanoseconde suivant l'excitation à 266 nm. La localisation sur la molécule de l'état excité initial a été obtenue (forme A de la figure 1). Il s'ensuit une relaxation rapide vers une liaison σ^* (forme B en 50 fs), puis la formation d'un « état obscur » attribué à un état zwitterionique (forme C en 300 fs), suivi par l'apparition d'une forme délocalisée (forme D en 6 à 15 ps).

Nous possédons maintenant un schéma de relaxation bien plus sûr, puisque les espèces ont été identifiées ; il reste à préciser si une relaxation intersystème prévue par la chimie quantique et observée en phase condensée ne se manifeste pas.

Relaxation des états électroniques des métalloporphyrines

Les métalloporphyrines représentent des modèles pour la compréhension des processus de ligandation au sein des hémoprotéines (voir l'article de M. Vos p. 52). En effet, le site actif de ces protéines est formé par l'hème, une métalloporphyrine de fer II. La photodissociation du ligand dans l'hème est un processus complexe impliquant plusieurs états électroniques déjà observés en phase condensée sur les hémoprotéines [4]. Nous avons choisi de mener une étude systématique d'un modèle du site actif en variant chacun des paramètres de l'interaction de façon contrôlée et indépendante pour déterminer avec précision l'interaction métal-ligand.

Nous nous intéressons ici à l'évolution des états excités des porphyrines avec différents substituants : octaéthyl porphyrine ou tétraphényl porphyrine associées à différents métaux – zinc, nickel, cobalt, fer et cuivre [5]. L'excitation a été effectuée pour tous les systèmes dans la bande B ou bande de Soret ($S_2 \leftarrow S_0$) à 400 nm. Il apparaît que la durée de vie de l'état S_2 de ces composés et leur chemin de relaxation dépendent essentiellement de la nature du métal. Ainsi, les porphyrines sans métal ou incluant un métal à couche d complète ont un chemin de relaxation différent de celles contenant un métal de transition. Pour les métaux à couche d complète (zinc par exemple), la relaxation se produit « lentement » en 1 ps et mène à l'état S_1 de longue durée de vie, comme en phase liquide (figure 2), l'excitation restant localisée sur la porphyrine. Il en va tout autrement pour les métaux possédant une couche d vacante ; dans ce cas, l'état S_2 de ces métalloporphyrines a une durée de vie inférieure à 100 fs (figure 2). Cette très courte durée de vie est due au transfert de charge très rapide depuis l'orbitale $\pi\pi^*$ centrée sur le macrocycle porphyrinique vers une orbitale vacante d du métal, probablement l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Cet état (π, d) a une durée de vie de l'ordre de 1 ps, puis le système se réarrange et il se produit une rétrodonation d'un électron du métal au cycle porphyrinique (figure 2).

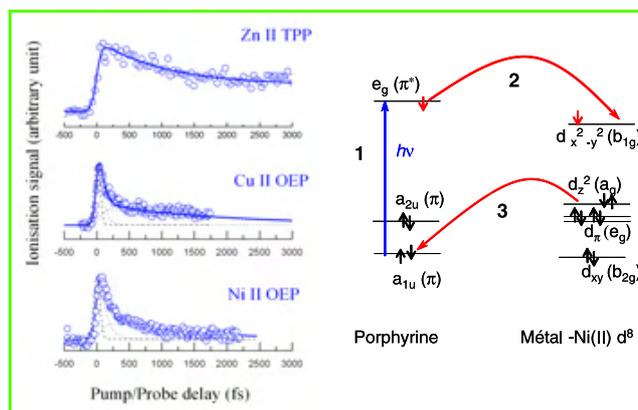


Figure 2 - Déclins des états excités des métalloporphyrines ligandées (à gauche). Schéma de relaxation (à droite).

Par ailleurs, l'étude des métalloporphyrines ligandées, et plus particulièrement la tétraphényl porphyrine de ruthénium ligandée à une molécule de CO (RuTPP-CO), montre que la dissociation du ligand est régie par la relaxation électronique de la métalloporphyrine : en effet, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ localisée sur le métal est antiliante et cet état (π, d) est répulsif vis-à-vis du ligand qui est immédiatement éjecté, laissant la métalloporphyrine excitée électroniquement après son départ.

La conclusion de ces travaux est que les métalloporphyrines de métaux de transition excitées relaxent toujours en premier lieu vers des états de transfert de charge. C'est le transfert de charge du macrocycle porphyrinique vers le métal qui représente l'une des caractéristiques de ces molécules et de leurs propriétés tellement utiles pour la vie. De la même façon, la première étape de la photodéligandation de la RuTPP-CO est ce transfert de charge.

Fluorescence femtoseconde : une autre approche du déclin des états excités

Les molécules dites « non fluorescentes » ont un rendement de fluorescence $< 10^{-4}$, donc une durée de vie de l'état

excité de quelques picosecondes ou moins. Des processus très variés comme la conversion interne non radiative, l'isomérisation ou un transfert de charge peuvent désactiver la molécule. La fluorescence femtoseconde permet d'observer ces processus avec précision – une résolution temporelle de 50 fs a été réalisée – et de suivre la dynamique intra- et inter-moléculaire précédant la désactivation (ou « quenching »).

Une telle résolution temporelle dépasse largement les vitesses de commutation électronique, rendant ainsi nécessaire d'implémenter une « porte optique » avec des temps d'ouverture déterminés par la durée des impulsions laser. Par exemple, pour la technique dite « d'addition de photons » ou « fluorescence up-conversion », la coïncidence temporelle des photons de fluorescence (ω_F) et d'une impulsion « porte » ultracourte (ω_G) produit dans un cristal non linéaire un signal de somme de fréquence $\omega_S = \omega_F + \omega_G$ [6-7]. Le signal est un produit de corrélation temporelle de la fluorescence $I_F(t)$ et de l'impulsion « porte » $I_G(t+\tau)$, en fonction du retard respectif τ :

$$I_S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt I_F(t) I_G(t + \tau)$$

La fluorescence est ainsi temporellement échantillonnée (voir *annexe I* sur le site*). Le même principe est utilisé dans la porte de Kerr optique (« fluorescence Kerr gating »). Ici, l'impulsion « porte » génère une biréfringence transitoire dans un matériau autrement isotrope qui affecte l'état de polarisation de la fluorescence. Ce changement transitoire est mesuré à travers un polariseur [8].

La technique de génération de somme de fréquences est largement employée pour la photochimie en phase condensée. Ainsi, suivant le déplacement spectral progressif de la fluorescence (« dynamical Stokes shift »), la dynamique de solvation, c'est-à-dire le réarrangement moléculaire d'un solvant autour d'une molécule photoexcitée, a été mise en évidence [9]. Néanmoins, selon les développements les plus récents, le mode traditionnel qui consistait à mesurer des courbes de déclin à longueurs d'onde fixes (*figure 2*) est abandonné, au profit d'un mode de fonctionnement qui mesure directement les spectres de fluorescence pour un τ donné (spectroscopie « large bande »).

Utilisant cette approche, Zgrablić *et coll.* ont suivi la photo-isomérisation du rétinol dans différents solvants [10]. Le rétinol, lié à la protéine rhodopsine, est le photorécepteur moléculaire de tous les vertébrés. La photo-isomérisation est la première photoréaction dans une chaîne de processus complexe qui conduit à la vision. Elle s'accomplit en 200-500 fs après l'absorption d'un photon. Le résultat étonnant de l'étude [11] est que la vitesse de l'isomérisation est toujours 10 à 20 fois plus lente dans un solvant que dans une protéine, peu importe la nature du solvant. Il n'y a donc pas de solvant qui pourrait « mimer » le comportement de la protéine, ce qui suggère que l'environnement protéique agit à travers des charges et des dipôles spécifiques pour accélérer la photo-isomérisation et la guider vers une seule forme d'isomère *cis*. Qui plus est, grâce aux données montrant les spectres d'émission en fonction du temps (*figure 3*), Zgrablić *et coll.* ont pu distinguer les chemins « réactifs », qui mènent vers l'isomérisation, des chemins non réactifs. Il en ressort que la protéine « ferme » les voies non réactives qui restent accessibles dans un environnement plus souple qu'est un solvant. Voir l'*annexe II** pour la technique de la porte de Kerr.

Ces travaux ont montré l'importance qu'a la relaxation électronique femtoseconde pour des processus

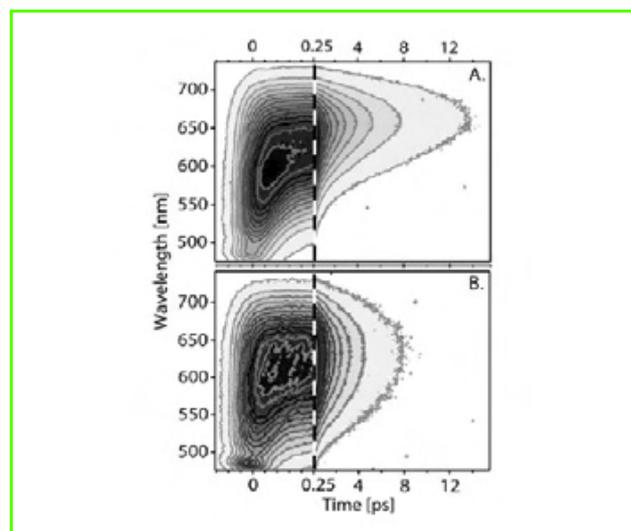


Figure 3 - Spectres de fluorescence ultrarapide obtenus pour le rétinol dans le méthanol (A) et dans le cyclohexane (B). Les courbes de niveau représentent les lignes d'intensité constante. L'intensité maximale est codée en noir. L'échelle temporelle est dilatée pour < 0,25 ps [10].

fondamentaux et la manière dont les techniques nouvellement mises en jeu permettent d'élargir le champ des applications.

Note et références

* **Annexes** : les documents complémentaires à cet article sont en téléchargement libre (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

- [1] Irie M., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1683.
- [2] Nakatani K., Michau J.-C., *L'Act. Chim.*, **2008**, *317*, p. 31.
- [3] Poisson L., Raffael K., Soep B., Mestdagh J.-M., Buntin G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 3169.
- [4] Sorgues S., Poisson L., Raffael K., Krim L., Soep B., Shafizadeh N., *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, p. 114302.
- [5] Kholodenko Y., Volk M., Gooding E., Hochstrasser R.M., *Chem. Phys.*, **2000**, *259*, p. 71.
- [6] Mahr H., Hirsch M.D., *Opt. Comm.*, **1975**, *13*, p. 96.
- [7] Shah J., *IEEE Journ. Quant. El.*, **1988**, *24*, p. 276.
- [8] Duguay M.A., Hansen J.W., *Optics Communications*, **1969**, *1*, p. 254.
- [9] Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 17311.
- [10] Zgrablić G., Voitchovsky K., Kindermann M., Haacke S., Chergui M., *Biophys. J.*, **2005**, *88*, p. 2779.



L. Poisson



N. Shafizadeh



S. Haacke

Lionel Poisson

est chargé de recherche au Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay¹.

Niloufar Shafizadeh

est chargée de recherche au Laboratoire de Photophysique moléculaire, Université Paris Sud².

Stefan Haacke

est professeur à l'École Nationale Supérieure de Physique de Strasbourg (ENSPS)³.

¹ Laboratoire Francis Perrin, Bât. 522, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.

Courriel : lionel.poisson@cea.fr

² Laboratoire de Photophysique moléculaire, Bât. 210, Université Paris Sud, 91405 Orsay.

Courriel : niloufar.shafizadeh@u-psud.fr

³ Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 CNRS-ULP, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2.
Courriel : Stefan.Haacke@ipcms.u-strasbg.fr

HOLIS



Centre de R&D de Lacq

Lotissement Induslacq - RN 117 - F 64170 LACQ - France
Tél. +33(0)5 59 71 78 78 - Fax. +33(0)5 59 71 59 99

- Le **nouvel acteur de la Chimie Fine...**
- Une planète de compétences diverses pour assurer toutes vos activités de **synthèse asymétrique...**
- Un partenaire reconnu pour un développement chimique global de vos **molécules candidates...**
- Un producteur **GMP d'API et d'intermédiaires de synthèse...**

Siège social : 72, rue Riquet - 31000 TOULOUSE - Tél. +33(0)5 61 63 73 96 - Fax +33(0)5 61 62 79 43 - contact@holis.fr - www.holis.fr - Groupe HOLIS

Alfa Aesar[®]
A Johnson Matthey Company

Maintenant vous avez réellement 3000 nouveaux choix possibles



Le catalogue 2008-09 Alfa Aesar propose 3000 nouveaux produits et une interface technique élargie
Demandez votre exemplaire dès aujourd'hui !

MAINTENANT VOUS AVEZ REELLEMENT LE CHOIX...

Des Milliers de Nouveaux Produits

Le nouveau catalogue présente plus de 3000 nouveaux produits, des acides boroniques, silanes et silanols, diamines chirales, produits fluorés aux nano-matériaux, catalyseurs et composés pour pile à combustible, métaux purs, alliages, standards analytiques, catalyseurs à base de métaux précieux, kits de catalyseurs/ligands...



Catalogue ou Handbook?

Au lieu de la réduire, nous avons développé l'interface technique et ajouté de nombreuses données pour en faire le plus étoffé de tous nos catalogues. Avec sept appendices, trois index, des milliers de références bibliographiques, une base de dizaines de milliers de synonymes et des données exhaustives de propriétés physiques, il est réellement plus qu'un simple catalogue.



Alfa Aesar • 15 Rue de l'Atome • Zone Industrielle • 67800 Bischheim • Strasbourg • France
Tel: +33 (0)3 8862 2690 • Fax: +33 (0)3 8862 2681
E-mail: FrVentes@alfa.com • www.alfa.com

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie,

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, projets d'articles...

Coordonatrice de la rubrique: Veronique Nardella (Université de Lille)

Courriel: veronique.rataje@univ-lille1.fr. Tél./fax: 03 20 33 63 69.



Contribution invisible. Succès visible

Contribution invisible – Nos systèmes d'isolation innovants sont imperceptibles mais procurent un réel confort. Dans beaucoup de constructions, ils assurent une meilleure isolation thermique et une utilisation plus efficace des matériaux. Ils contribuent ainsi à économiser durablement l'énergie. Le bâtiment Génération E de Fontenay-sous-Bois, près de Paris, en est une parfaite illustration.

Succès visible – C'est en partenariat avec nos clients issus de nombreuses branches industrielles que nous élaborons et optimisons les solutions les meilleures. Avec, pour eux, des résultats bien visibles : l'optimisation des procédés et de la qualité, la réduction des coûts favorisent leur réussite. Elles améliorent aussi la qualité de vie pour tous.

www.basf.fr

 **BASF**

The Chemical Company*