

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