

l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France

Juin-Juillet 2015 - N° 397-398

La chimie fête la lumière



2015
ANNÉE DE LA LUMIÈRE
EN
FRANCE



Société Chimique de France



Fondation de la Maison de la Chimie

Institut Européen des Membranes



Molécules, Matériaux, Interfaces, Procédés

Forces vives

- 46 chercheurs et enseignants-chercheurs,
- 28 ingénieurs, techniciens et administratifs,
- plus de 90 post-doctorants, doctorants, stagiaires et CDD.

Trois départements scientifiques

DESIGN DE MATÉRIAUX MEMBRANAIRES ET SYSTÈMES MULTIFONCTIONNELS (DM3)

Développer une recherche intégrée allant de la synthèse/association de molécules jusqu'à l'étude des propriétés d'usage des matériaux.

INTERFACES, PHYSICOCHIMIE, POLYMÈRES (IP2)

Analyser et modéliser les phénomènes de transport et la physico-chimie des membranes polymères et bio-inspirées à l'échelle micro et nanométrique.

Développer des interfaces biomimétiques et des systèmes membranaires intelligents.

GÉNIE DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES (GPM)

Elaborer et mettre en œuvre des matériaux membranaires au sein de procédés de séparation, par une approche couplant expérimentation et modélisation multi-échelle des propriétés de transfert (gaz, liquide) et de réaction.

Une politique d'excellence de la recherche

L'IEM est l'un des acteurs du Laboratoire d'Excellence CHEMISYST (LabEx CheMISyst) retenu par le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, pour faire émerger de nouveaux projets fédérateurs de très haut niveau et d'envergure internationale.

Quatre axes transverses

- EAU
- SANTÉ
- ENERGIE
- MEMBRANES DU FUTUR

Collaborations avec des partenaires industriels et académiques, nationaux et internationaux

- Projets ANR, FUI, européens – contrats industriels ou publics (90% du budget global de l'IEM)
- Nombreuses collaborations internationales (sur les 5 continents)
- Chaire UNESCO SIMEV (Science des Membranes appliquée à l'Environnement)
- Laboratoire International Associé Franco-Russe sur les membranes échangeuses d'ions (LIA MEIPA)
- European Membrane House (E.M.H.)
- Master et Doctorat Erasmus Mundus en ingénierie des membranes

Valorisation, transfert de technologie

PLUS DE 30 BREVETS DÉPOSÉS DEPUIS 2009

Domaines : membranes céramiques de nanofiltration, membranes composites pour la conservation des aliments, surfaces bio-inspirées pour applications biomédicales, extraction d'un intermédiaire de synthèse pour la production d'antibiotique, production de sérum physiologique à partir de l'eau de mer, ...

PARTENAIRE MAJEUR DE L'INSTITUT CARNOT CHIMIE BALARD :

élaboration, caractérisation, étude du comportement de molécules et de matériaux de fonctions, pour l'énergie, la «chimie verte», la protection de l'environnement et la santé.



www.iemm.univ-montp2.fr



Institut Européen des Membranes

Directeur Prof. Philippe MIELE

Université Montpellier 2

CC 047 - place Eugène Bataillon

34095 Montpellier Cedex 5 - France

Tél : + 33 (0)4 67 14 91 00

Fax : + 33 (0)4 67 14 91 19

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef adjointe :
 Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin
Conseiller de la Rédaction : Jean-Pierre Foulon
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy, Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et formation : Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, En bref : Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier dit Moulin, G. Chatel, P. Colomban, C. de Novion, J. Fournier, N. Jaffrezic, R. Lescouezec, J. Livage, P. Massiani, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, J. Rangapanaiken, F. Rocquet, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter

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

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

ÉDITION : Société Chimique de France
 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
 redaction@lactualitechimique.org
 www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,
 président de la Société Chimique de France

Imprimerie : Friedling Graphique, 68170 Rixheim
Maquette articles : e-Press, Casablanca
 Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design
 www.magdesign.info

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
 edition@edif.fr, www.edif.fr
 Index des annonceurs : p. 5

© SCF 2015 - Tous droits réservés

Dépôt légal : juin 2015

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

TARIFS 2015 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 102 € - Étranger 107 €

Institutions : France 202 € - Étranger 215 €

Lycées : France 115 € - Étranger 135 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions** : 155 € - **Lycées** : 70 €

Membres de la SCF : abonnement inclus dans la cotisation ou à tarif préférentiel

Abonnement : SCF, Nadine Colliot
 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61
 abonnement@lactualitechimique.org
 Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)



De la lumière à la transition matière : le végétal pour la chimie

« *The injury which is continually done to the atmosphere by the respiration of such a large number of animals... is, in part at least, repaired by the vegetable creation* », Joseph Priestley.

Comme cela fut fait pour la cristallographie, *L'Actualité Chimique* s'associe à la célébration de l'Année internationale de la lumière (AIL 2015) avec ce numéro spécial. Il n'aurait pu être mené à bien sans les coordinateurs, Jacqueline Belloni (membre de notre comité de rédaction) et Thomas Gustavsson (membre des comités de pilotage d'AIL 2015 et du colloque SCF'15), leur implication, leur force de conviction et leurs compétences. Et merci surtout aux auteurs qui ont accepté de se plier aux contraintes imposées par l'équipe de Rédaction.

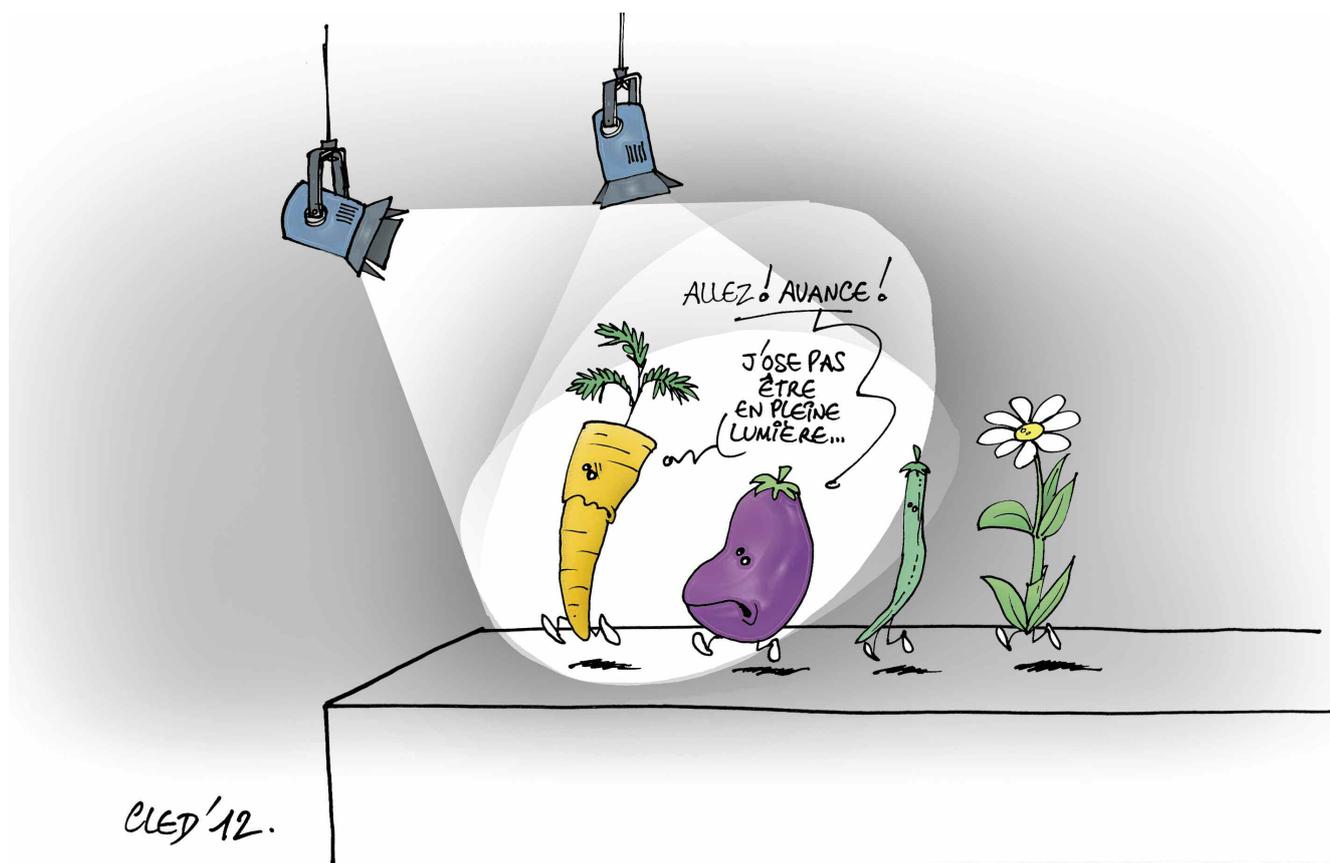
La lumière, sans laquelle il n'y aurait pas de vie, donc pas de végétaux ni d'animaux, donc pas de sources de carbone ni d'énergies renouvelables ! L'humanité, pour survivre, devra de plus en plus s'appuyer sur ces sources, se substituant aux ressources fossiles, ou au moins les complétant, avec un nouveau credo : le végétal pour la chimie. Que représente le végétal ? En Europe, de l'alimentation aux matériaux et aux biocarburants, environ 2 000 milliards d'euros (Md€) de chiffre d'affaires et 22 millions d'emplois. Le végétal comme source d'énergie, mais aussi de matières premières pour la chimie dans toutes ses dimensions ? Les objectifs pour 2020 ont été fixés par un cabinet spécialisé (Cabinet Arthur D. Little) : seront biosourcés 20 % des polymères, 5 à 6 % pour les intermédiaires de commodité hors polymères, et 20 % de la chimie organique pour les produits de spécialité et de chimie fine.

Les atouts de la France ? Entre 2006 et 2010, le marché des produits biosourcés est passé de 19,8 à 27,6 Md€ (50,1 prévu en 2020) et celui des matières plastiques biosourcées (issues de ressources agricoles traditionnelles, forestières et coproduits agricoles) enregistre une croissance annuelle de 20 %. Selon une étude publiée en octobre 2014, *Chimie du végétal et biotechnologies industrielles : quels métiers stratégiques ?* [1],

la filière concerne 23 000 emplois dans 32 métiers ! Positionnée au premier rang européen pour la production de céréales et d'oléagineux, avec une chaîne logistique rodée et efficace, la France possède en outre une industrie chimique puissante (la 6^e mondiale) et des centres de recherche innovants. Sont ainsi favorisés les partenariats public-privé opérationnels dans le domaine ; à titre d'exemples : la SAS IMPROVE (première plate-forme européenne ouverte dédiée à la valorisation des protéines végétales), la SAS PIVERT (Investissements d'avenir 2012), ou l'IFMAS (Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés). La filière pour la chimie implique aussi bien des industriels comme Solvay, Total, Michelin, Technip ou BASF, que ceux de l'agroalimentaire comme Roquette, ainsi que six pôles de compétitivité, tels Axelera et IAR (dont le numéro spécial sur les biotechnologies avait rapporté les travaux [2]).

Dès 2012, une stratégie européenne pour la bioéconomie (dont fait partie la transition matière) a été mise en place, visant principalement à développer le partenariat public-privé et à soutenir financièrement l'investissement dans une unité de production. Finlande, Pays-Bas, Royaume-Uni... ont déjà déposé leur schéma stratégique et la France prépare le sien, avec une « task force », l'Association Chimie du Végétal (ACDV), forte de 49 membres, fer de lance de la réflexion stratégique française en matière de co-développement et de mise en œuvre opérationnelle de la filière. Arkema et Solvay fabriquent et commercialisent des biopolymères à base d'huile de ricin, mais aussi des arômes, des tensioactifs, des solvants et des intermédiaires de synthèse (11 % de leurs productions au niveau mondial s'appuient sur des matières premières renouvelables). Roquette a développé dès 2007 une plate-forme de production d'isosorbide, un synthon issu du glucose aux propriétés intéressantes (substituts du BPA, nouveaux plastiques de performance, nouveaux plastifiants PVC). Le groupe Avril (ex Sofiprotéol) commercialise des biolubrifiants ecolabélisés et des peintures « végétales ». Quant à Carbios, il développe des technologies





de pointe pour la valorisation des déchets plastiques et la production de biopolymères. Hors de toute exhaustivité, on trouve aussi des alcools et des acides gras, des esters, des résines variées, des vernis, encres, colles, ingrédients divers pour cosmétiques et produits d'entretien... Les transports en général seront de futurs grands consommateurs de matériaux biosourcés, comme le sont déjà les textiles, les phytopharmaceutiques, etc.

Le grand défi de cette filière, notamment en France, est de favoriser le passage toujours délicat de l'innovation de laboratoire (public ou privé) à la production industrielle. Pour cette étape cruciale, il faut investir dans les démonstrateurs, les pilotes, demi-gros et grands. C'est là que se portent déjà

les efforts financiers de l'Europe. Les bioraffineries sont exemplaires à cet égard, en isolant, traitant et valorisant chacun des composants de la biomasse, un bon exemple de bioéconomie.

Notre partenaire la Fédération Gay Lussac a choisi comme thème de son prochain colloque recherche : « Chimie et procédés du végétal ». Espérons que nos jeunes ingénieurs (dont 50 % d'ingénieures) y prouveront leur inventivité et leur goût du risque.

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef

[1] Étude complète disponible : www.iar-pole.com/wp-content/uploads/downloads/2014/11/ETUDE_chimieduvegetal.pdf

[2] Biotechnologies et chimie : nouveaux développements, *L'Act. Chim.*, 2013, 375-376.

Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr

Des tablettes par milliards

Vous êtes peut-être passé de votre ordinateur portable à la tablette ? Vous n'êtes pas le seul puisqu'on estime que leur parc atteint en 2014 les 230 millions de tablettes vendues, avec deux constructeurs qui dominent le marché mondial, Apple et Samsung. En France, 6,2 millions de tablettes ont été achetées en 2014, davantage que d'ordinateurs portables (4,8 millions), en attendant que les *phablettes* – compromis entre smartphone et tablette – les concurrencent sur le marché. La chimie est évidemment présente sur ces créneaux [1], mais moins visible que dans un autre marché où les tablettes se chiffrent par milliards... : celui des tablettes pour machines à laver la vaisselle. En 2014, 54 % des foyers français étaient équipés de lave-vaisselles, fonctionnant en moyenne trois fois par semaine. Un petit calcul montre que cela représente plus de 2 milliards de tablettes utilisées par an. Quelques grands de la chimie dominent le marché comme Henkel et Unilever, avec un champion français qui fournit le marché, Eurotab.

L'histoire des tablettes

Sans remonter aux tablettes d'argile de Mésopotamie, véhicule de l'écriture cunéiforme, apparues au IV^e millénaire avant notre ère, il faut attendre la fin du XIX^e siècle pour trouver les extraits solides de viande mis en forme cubique par le suisse Julius Maggi, rendu célèbre par le « bouillon KUB® ». En 1865, un grand chimiste professeur à Munich, Justus von Liebig, perfectionne la « soupe portable » et lance sa fabrication industrielle à destination des classes pauvres, en identifiant les composants protéinés à la base du bouillon [2]. De l'alimentation à l'entretien et l'hygiène, le pas fut long à franchir puisque c'est au milieu des années 1950, un siècle plus tard, qu'une société stéphanoise commercialise, dérivés de la presse à pastiller, des comprimés à usage unique destinés aux ateliers de mécanique de la région : faits d'une compression de savon et de sciure de bois, ils permettent de se laver les mains sans que l'on se passe de mains en mains un savon noir de graisse. Au milieu des années 1980 sont commercialisés des comprimés « d'eau de Javel », bien plus commodes à manipuler, signant la victoire de la pastille qui, désormais, inondera le marché. En réalité, ces tablettes ne comportent pas d'hypochlorite mais du dichloroisocyanate de sodium $C_3Cl_2N_3NaO_3$ qui, dans l'eau, se décompose en donnant le cyanurate de sodium et l'acide hypochloreux HOCl.

C'est un biocide très puissant utilisé comme désinfectant pour les piscines (le chlore choc), les biberons, et même l'eau à rendre potable. Mais ce n'est qu'au début des années 1990 que les tablettes entrent en force sur le marché de l'entretien.

Les tablettes pour lave-vaisselle

Les tablettes sont des concentrés de chimie. On y trouve en effet des surfactants non ioniques qui sont divers détergents et des adjuvants qui abaissent la dureté de l'eau en solubilisant ou séquestrant les sels de calcium, principalement des phosphates. Notons que ces derniers, interdits dans les lessives depuis 2007 car ils sont à l'origine de l'eutrophisation (asphyxie) des eaux dans lesquelles ils sont déversés, ne le seront qu'en 2017 pour les vaisselles. Les carboxylates sont là pour émulsifier les graisses et sont aussi des agents de dispersion et d'anti-redéposition des salissures. Les silicates alcalins éliminent non seulement les graisses, mais interviennent aussi comme inhibiteurs de corrosion pour les ustensiles métalliques. Des agents antimoussants peuvent être ajoutés pour ne pas bloquer l'évacuation des eaux. On doit aussi incorporer des agents blanchissants, tels que des percarbonates ou perborates et quelques enzymes pour les taches, et plus récemment, cerise sur le gâteau, des additifs, à base d'aluminates ou de borates de sodium, destinés à protéger les motifs décoratifs sur la porcelaine ou la verrerie.

Le tableting

La mise en forme de ces tablettes à partir de poudres est appelé « tableting », ou compression de poudres. C'est une extrapolation industrielle de la galénique, savoir-faire des pharmaciens d'officine dans leur arrière-boutique quand ils fabriquaient à la demande des médecins de famille pastilles et comprimés. Bien sûr, le temps des apothicaires est passé : pour fabriquer quelques millions de tablettes par jour, les praticiens du génie des procédés ont pris la relève. Les presses rotatives alimentées automatiquement par les différentes poudres sortent chaque minute des centaines de tablettes composées de plusieurs couches, élaborées au cours de différentes séquences. Des agents antimottants (prise en masse) sont ajoutés pour éviter qu'elles se désagrègent et elles sont enveloppées individuellement dans un emballage de polyéthylène

étanche sur des chaînes défilant à grande vitesse. Depuis trente ans, la recherche et le développement, en un mot l'innovation dans ce secteur, ont fait merveille. Sont commercialisées les « 3 en 1 », voire « 4 ou 5 en 1 », incluant le détergent de pré-lavage, les ingrédients du lavage, les succédanés des sels de rinçage et les agents de protection du verre, d'anticorrosion et de brillance. La recherche a permis de mettre au point non seulement la composition, mais aussi les granulométries des poudres et leur position dans les couches afin qu'elles se dissolvent au bon moment lors des cycles de la machine.

Quels développements ?

Grâce aux tablettes, les bons lave-vaisselles modernes sont plutôt sobres : 13 couverts requièrent environ 1 kWh et 10 litres d'eau, alors que la vaisselle à la main nécessite entre 20 à 30 litres. De plus en plus de marques sont sensibilisées à l'environnement et mettent en place des compositions sans phosphates, sans éthers de glycol et sans perborates (plutôt adaptées aux régions où l'eau est peu calcaire) et avec addition de parfums naturels. Le tableting gagne d'autres secteurs : après les galets pour piscines de dichloro- et trichlorocyanurate (chlore choc et chlore de maintien), les tablettes de chlorure de calcium absorbent l'humidité, on quitte l'entretien et l'assainissement pour l'alimentation. Ici, c'est la bonne dose qui est recherchée : les galets de sel des sauniers de l'île de Ré pour saler avec précision les plats cuisinés, les pépites de café en poudre compressée pour la tasse d'expresso et, dernière invention, le co-pressage de sucre, chocolat ou lait en poudre avec un stick pour une touillette instantanée. Décidément l'imagination déborde chez les chercheurs sous pression. Alors que l'addiction aux tablettes électroniques rend esclaves les hommes, les tablettes pour lave-vaisselle libèreraient-elles la femme ?

Jean-Claude Bernier,
Avril 2015

[1] *Chimie et technologies de l'information*, M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences/L'Actualité Chimique/Fondation de la Maison de la Chimie, 2014.

[2] This H., La science et la technologie de l'alimentation vues par la chimie du bouillon, in *La chimie et l'alimentation pour le bien-être de l'homme*, M.-T. Dinh-Audouin, R.-A. Jacquesy, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences/L'Actualité Chimique/Fondation de la Maison de la Chimie, 2010, p. 203.

Éditorial	1
De la lumière à la transition matière : le végétal pour la chimie, par R.A. Jacquesy	1
Chroniques	3
Des tablettes par milliards, par J.-C. Bernier	3
Clin d'œil étymologique	6
À propos du wolfram, par P. Avenas	6
Le grain de sel du RJ-SCF	7
D'une visibilité nationale vers une visibilité internationale, par C. Oger et G. Chatel	7
Parcours de chimistes	8
Bianca Tchoubar, la révolution des mécanismes, par R.A. Jacquesy , A. Loupy et M. Gruselle	8



La chimie fête la lumière

11-107

Coordinateurs : Thomas Gustavsson et Jacqueline Belloni

Couverture :

Composés fluorescents (bleu : pyranine ; jaune-vert : fluorescéine ; orangé : rhodamine 6G ; rouge : rhodamine 101) dans un mélange de glycérol et d'éthanol. Ils sont ajoutés sous forme de poudre à la surface du liquide, puis les grains, en se dissolvant progressivement, laissent derrière eux des traînées fluorescentes, révélées sous une lampe UV. Clin d'œil au prix Nobel de chimie 2014 qui met la fluorescence à l'honneur. Photo : B. Valeur, DR. Conception graphique Mag Design - www.magdesign.info

Industrie	109
Exploitation et utilisation des huiles et gaz de schiste : que peuvent faire les sciences chimiques ?, par J. Barrault , J. Bousquet , J. Kervennal , B. Neff , B. Sillion et C. Travers	109
Histoire de la chimie	114
Remembering Fritz Haber in the year 2015, par J. Gal	114
En bref	122
Livres et médias	128
Agenda	132
Actualités de la SCF	133
Un point sur	135
La sonochimie, une chimie sans réactifs, par R. Pflieger , T. Chave , M. Virot et S. Nikitenko	135

La chimie fête la lumière

11-107

Avant-propos, par **T. Gustavsson** et **J. Belloni** 11

Vivant 12

Les couleurs de la vie : mécanismes de production, fonctions et diversité, par **J.P. Renoult** et **B. Valeur** 12
 Des étoiles à la vie : rôle de la photochimie dans les origines et le développement de la vie, par **M.-C. Maurel** 19
 Lumières sur le vivant : protéines fluorescentes et senseurs optogénétiques, par **F. Mérola**, **H. Pasquier** et **M. Erard** 23
 Fluorescence intrinsèque de l'ADN, par **D. Markovitsi**, **T. Gustavsson** et **A. Banyasz** 29
 De la microscopie à la nanoscopie de fluorescence, par **N. Bourg**, **S. Sivankutty**, **G. Dupuis** et **S. Lévêque-Fort** 35
 Photodiagnostic et chirurgie guidés par la fluorescence, par **S. Mordon** et **G. Bourg-Heckly** 41
 La thérapie photodynamique : état de l'art et perspectives, par **C. Frochot**, **M. Barberi-Heyob**, **M. Blanchard-Desce**, **L. Bolotine**, **S. Bonneau**, **C. Mauriello Jimenez**, **J.-O. Durand**, **H.-P. Lassalle**, **G. Lemerrier**, **S. Mordon**, **P. Maillard**, **V. Sol**, **C. Vever-Bizet** et **P. Vicendo** 46

Énergie 51

Moins de matière, plus de watts : les nouvelles filières photovoltaïques à très haut rendement, par **N. Naghavi**, **A.-L. Joudrier** et **J.-F. Guillemoles** 51
 Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, par **P. Audebert**, **E. Deleporte**, **J. Even**, **C. Katan** et **F. Odobel** 56
 Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, par **N. Kaeffer**, **N. Queyriaux**, **M. Chavarot-Kerlidou**, **M. Fontecave** et **V. Artero** 63
 Ingénierie de la photosynthèse artificielle : verrous et perspectives, par **J.-F. Cornet**, **A. Aukauloo**, **F. Gloaguen** et **W. Leibl** 69

Environnement 75

La photolyse des pesticides sur les feuilles : comprendre les réactions afin d'améliorer l'efficacité des traitements phytosanitaires, par **C. Richard**, **A. ter Halle**, **P. de Sainte-Claire** et **M. Sleiman** 75
 Bases de la photocatalyse hétérogène : de la théorie aux applications environnementales, par **J.-M. Herrmann** 78
 Le nuage, réacteur photochimique capable de modifier la composition de l'atmosphère ?, par **M. Brigante** et **G. Mailhot** 82
 L'ozone stratosphérique : rôles complexes du Soleil et des activités humaines dans son équilibre, par **S. Godin-Beekmann** 86

Énergie lumineuse 91

Quand la chimie fait la lumière : des OLED pour la visualisation et l'éclairage, par **B. Geffroy** et **L. Vignau** 91
 La lumière sur les nanomatériaux au service de la lumière, par **E. Ishow**, **M. Blanchard-Desce** et **D.M. Bassani** 95

Imagerie en relief 99

N'est pas Prométhée ou Mary Shelley qui veut : une petite histoire de la stéréophotolithographie..., par **J.-C. André** 99
 L'holographie, une reconstruction par la lumière grâce à un matériau photostructurable, par **C. Carré**, **Y. Renotte**, **P. Smigielski**, **X. Allonas**, **C. Ley** et **S. Jradi** 102

Index des annonceurs

ChemistryViews	p. 121	Institut européen des Membranes	2 ^e de couv.
CNEP	p. 62	IPREM	p. 34
CultureSciences-Chimie	p. 68	KNF	p. 101
EDIF	p. 28	Labex Synorg	p. 45
EDP Sciences	p. 113, 131	Shimadzu	p. 55
Institut Chimie Radicalaire	p. 90	UdPPC	p. 108



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>

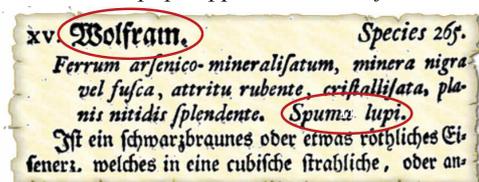


À propos du wolfram

En français, le tungstate de fer et de manganèse se nomme *wolfram*, qui est un faux ami car en allemand *Wolfram* ne désigne pas ce minerai, mais le tungstène lui-même : le même métal sous deux noms bien différents, en français *tungstène* et en allemand *Wolfram*, où l'on se demande pourquoi apparaît le nom du loup (*Wolf*), ou encore le prénom allemand *Wolfram*.

Dans Wolfram, loup y es-tu ?

En 1750, le chimiste suédois Wallerius donne à une espèce de « minerai de fer arsenical » le nom allemand *Wolfram* et il précise que son équivalent en latin est *spuma lupi*, c'est-à-dire « bave de loup », de *spuma*, « écume, bave », et *lupus*, « loup ». Cette appellation est attestée en effet dès 1546 chez le minéralogiste allemand Georgius Agricola, et c'est donc bien le nom du loup qui apparaît dans *Wolfram*.



Extrait de la page 346 du traité de Minéralogie de Wallerius, 1750.

Mais pourquoi le loup ici ? Tout d'abord, Agricola comme Wallerius signalent que ce Wolfram ressemble à un minerai d'étain, sans pour autant

contenir d'étain, et on en a déduit que ce métal avait été dévoré... par un loup ! Une métaphore typique du langage ésotérique des alchimistes, assimilant par exemple l'antimoine au loup gris... qui englutit l'or. Qui plus est, selon Wallerius, le Wolfram pouvait se confondre avec du minerai d'antimoine. Enfin, la fusion du

Wolfram produisait des suies noires qui encrassaient les fours de métallurgie, comme des traces d'un loup malfaisant. Le nom *Wolfram* renvoie donc à l'image du méchant loup, un peu comme, dans un autre domaine, le nom du houblon chez Plinius l'Ancien est *lupus*, car le houblon serait comme un loup pour les plantes qui l'entourent.

D'autre part, le latin *spuma lupi* incite à voir dans l'élément *-ram* un dérivé d'un ancien nom allemand, *Rahm*, « salissure ». Étymologiquement, *Wolfram*, en minéralogie, signifie donc « bave de loup ». Mais revenons à la question du prénom *Wolfram*.

qu'évoque le prénom *Wolfgang* (*Gang*, « démarche »). *Wolfram* combine ici les qualités du corbeau (divinisé dans la mythologie scandinave) et celles du loup, qui apparaît encore dans bien d'autres noms comme *Rodolphe* (*hrod*, « gloire », + *wulf*), *Raoul* (*rad*, « conseil », + *wulf*) ou... *Adolphe* (*adal*..., « noble », + *wulf*). Le prénom a-t-il finalement joué un rôle dans la formation de *Wolfram*, le minerai ? Une chose est sûre : les premiers (al)chimistes qui ont articulé ce nom ne pouvaient pas l'ignorer. Or c'est bien la forme *Wolfram* qui apparaît d'emblée dans les textes de minéralogie, et non pas **Wolfrahm* par exemple, qui ne semble pas attesté. Il est donc vraisemblable que le prénom a influencé la formation du nom du minerai. N'était-ce pas, au fond, une façon de donner un nom humain à un minerai qui posait des problèmes, un peu comme ce fut le cas de *Nickel* (= petit Nicolas), comme si *Wolfram* avait aussi été un Kobold ? (cf. À propos du nickel, *L'Act. Chim.*, 2014, 386).

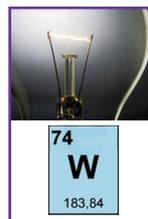
Du lourd minerai au nouveau métal

C'est seulement en 1779 que la présence d'un métal inconnu dans le Wolfram est soupçonnée par le chimiste anglais Peter Woulfe, au nom assurément prédestiné ! Or en 1781, le chimiste suédois Scheele identifie, sans l'isoler, un nouveau métal dans un autre minerai, le tungstate de calcium, nommé alors en suédois *tungsten* (de *tung*, « lourd », et *sten*, « pierre »), à cause de sa densité très élevée. Scheele donne le même nom en suédois, *tungsten*, à ce nouveau métal. Deux ans plus tard enfin, le chimiste espagnol Juan José d'Elhúyar et son frère Fausto repartent du Wolfram et en tirent un métal, qui s'avère être le même que celui de Scheele. Ils écrivent en 1784 : « *Nous donnerons à ce nouveau métal le nom de Volfran, en le prenant de la matière dont nous l'avons retiré.* »

Épilogue

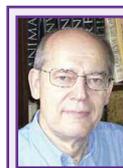
Pendant longtemps, les noms basés sur l'allemand *Wolfram* et sur le suédois *tungsten* ont coexisté, de même que les symboles chimiques W et Tu. Aujourd'hui, la majorité des langues se range du côté *Wolfram*, et le symbole W est admis par tous, mais il y a de notables exceptions comme l'anglais *tungsten* ou le français *tungstène*...

Et le comble c'est qu'en suédois, *tungsten*, pourtant préconisé par Scheele, est sorti d'usage alors que le tungstène se dit *wolfram*. Nul n'est prophète en son pays ! Mais le nom de la scheelite honore tout de même le chimiste suédois.



	W	(Fe,Mn)WO ₄	CaWO ₄
anglais	tungsten	wolframite	scheelite
français	tungstène	wolfram, wolframite	scheelite
espagnol	wolframio	wolframita	scheelita
allemand	Wolfram	Wolframit	Scheelit
suédois	wolfram	wolframit	scheelit

Le tungstène (W) est l'élément chimique qui a le plus haut point de fusion (3 422 °C), d'où son utilisation pour les filaments des lampes à incandescence.



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
Courriel : pier.avenas@orange.fr

Lupulus



Logo de la bière Lupulus. Le latin *lupulus*, « houblon », est le diminutif de *lupus*, nom du loup, et du houblon, qui fait dépérir les plantes voisines.
© « Brasserie les 3 Fourquets » – www.lupulus.be

D'autres loups, chez les hommes

Le prénom existait bien avant les traités de minéralogie. Par exemple, Saint *Wulfran* fut évêque de Sens au VII^e siècle et *Wolfram von Eschenbach* fut un grand poète allemand de la fin du XII^e siècle. En fait, il existe de nombreux noms de baptême, d'origine franque en général, basés sur deux racines germaniques, comme *Renard* (cf. À propos de la fuchsine, *L'Act. Chim.*, 2013, 375-376), et comme *Wolfram*, basé sur *wulf*, « loup », et *hram*, « corbeau », son élément *-ram* n'étant donc pas le même que celui du nom de minerai. Quant au loup, il est présent dans les deux cas, mais avec des connotations opposées, négative dans les termes (al)chimiques, et positive dans les noms d'hommes : le nom *Wolf* lui-même existe, le loup étant vu comme un héros, un guerrier valeureux, et prudent dans sa progression à pas de loup, ce



D'une visibilité nationale vers une visibilité internationale

Le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France, le RJ-SCF, a établi un premier contact avec les jeunes chimistes anglais, allemands et américains à la fin de l'année 2014 pour recenser le nombre de participants à ces différents réseaux. Les jeunes chimistes de la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh, Allemagne) étaient alors 9 848, ceux de la Royal Society of Chemistry (RSC, Royaume-Uni) étaient 17 365 et ceux de l'American Chemical Society (ACS, États-Unis) atteignaient les 50 000 membres de moins de 35 ans. Notre nouveau réseau français ne comptait alors que 984 chimistes de moins de 35 ans, tous membres confondus (étudiants, doctorants, post-doctorants et professionnels dans les secteurs académique et industriel). Recensement sans équivoque : le RJ-SCF a besoin de plus de membres pour 1) être réellement représentatif des jeunes chimistes de France au niveau international, et 2) avoir un poids suffisant pour devenir un partenaire incontournable lors des prises de décisions européennes concernant la stratégie scientifique ou collaborative. De plus, un RJ-SCF plus influent permettra de multiplier les manifestations par et pour les jeunes chimistes sur notre territoire et développer ensuite de nouvelles actions avec nos partenaires européens.

Assemblée générale de l'European Young Chemists' Network (EYCN)



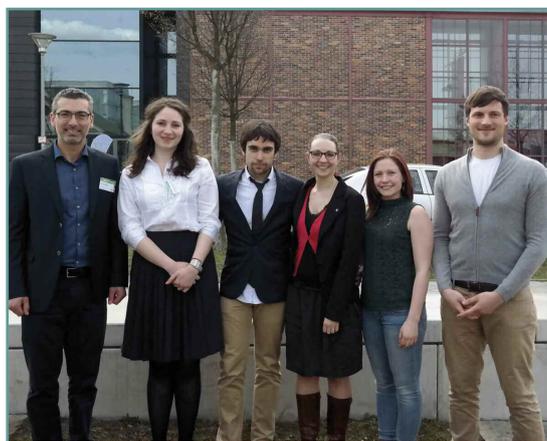
Les 10, 11 et 12 avril dernier a eu lieu à Berlin la 10^e Assemblée générale de l'EYCN (European Young Chemists' Network). L'EYCN est l'organisation européenne qui réunit les représentants nationaux des adhérents de moins de 35 ans des différentes sociétés de chimie intégrant l'EuCheMS (European Association for Chemical and Molecular Sciences). Ces représentants nationaux, comme l'indique ce terme, sont fortement impliqués dans la vie de leurs réseaux afin de pouvoir présenter aux autres les différentes actions organisées au niveau national. L'Assemblée générale n'est pas seulement un lieu convivial d'échanges, mais permet de faire un bilan annuel des actions engagées et de recentrer les différents objectifs de l'EYCN.

En effet, le but premier de l'EYCN est de promouvoir les jeunes chimistes en Europe et au-delà. En étant un partenaire à part entière de l'EuCheMS, l'EYCN organise tous les deux ans, en marge des congrès de l'EuCheMS, des sessions destinées aux jeunes. Différentes conférences et interventions sont proposées aux participants afin de développer leurs compétences en communication (design de posters, préparation de supports PowerPoint pour des communications scientifiques, vulgarisation scientifique, etc.), mais également leur donner des clés dans leur recherche d'emploi (correction de CV, préparation aux entretiens d'embauche, etc.).

L'EYCN propose également aux réseaux jeunes qui le composent des prix posters, un prix scientifique annuel (EYCA) et un programme d'échange (YCC Boarder Exchange) organisé en collaboration avec le réseau des jeunes chimistes américains (ACS Younger Chemists Committee) afin que de jeunes Européens assistent aux congrès nationaux de l'ACS et inversement avec les jeunes Américains et les congrès de l'EuCheMS.

La France, une force grandissante au sein de l'EYCN

L'EYCN est géré par un Bureau composé d'un président, d'un secrétaire et de quatre chefs d'équipes (communication externe, actions scientifiques, réseau et adhésions). Le Bureau interagit avec tous les représentants nationaux, répartis dans les différentes équipes afin de mener tous les projets en parallèle. Le Bureau du RJ-SCF est représenté à l'EYCN par Camille Oger, maître de conférences à l'Université Montpellier 1, jusque-là membre de l'équipe scientifique de l'EYCN. Cette année, l'Assemblée générale a permis d'élire un nouveau Bureau pour deux ans. Après quelques tractations stratégiques pendant les pauses café et l'organisation de l'élection, le nouveau Bureau a été annoncé : Fernando Gomollón-Bel (RSEQ, Espagne) devient le nouveau président de l'EYCN et Camille Oger rapporte en France le poste très stratégique de secrétaire. Les autres membres élus du Bureau sont : Michael Terzidis (Équipe réseau, EEX, Grèce), Sarah Newton (Équipe communication externe, RSC, Royaume-Uni), Emanuel Ehmki (Équipe adhésions, GÖCh, Autriche) et Oana Fronoiu (Équipe scientifique, SChR, Roumanie). Avec l'aide de tous les représentants, ce nouveau Bureau aura pour mission, dans la continuité de l'ancien, de promouvoir l'EYCN et d'organiser les sessions de l'EYCN du prochain congrès de l'EuCheMS à Séville en 2016.



Le nouveau Bureau de l'EYCN pour la mandature 2015-2017 (de gauche à droite) : Michael Terzidis, Oana Fronoiu, Fernando Gomollón Bel, Camille Oger, Sarah Newton, Emanuel Ehmki.

Avec la récente création du RJ-SCF et le soutien des instances européennes (article publié dans *Chemistry Views* en février, annonce dans la lettre d'information de l'EuCheMS d'avril, etc.), avec la sélection de deux jeunes chimistes de la SCF (sur les six chimistes européens sélectionnés) pour le programme d'échange YCCB en janvier dernier (invitation au congrès national de l'ACS à Boston en 2015), et maintenant l'élection de Camille à un poste clé de l'EYCN, le RJ-SCF est de plus en plus représenté sur la scène européenne et internationale. Ainsi, le RJ-SCF appelle tous les jeunes chimistes de France à candidater sur les divers prix ou bourses proposés au niveau de l'EuCheMS, à être une force de proposition pour l'EYCN, et surtout à se fédérer au niveau national au sein du RJ-SCF afin de mieux travailler ensemble et préparer notre avenir scientifique commun !

Camille Oger et Grégory Chatel

• Pour toutes questions ou suggestions :
rj-scf@societechimiquedefrance.fr

Bianca Tchoubar, la révolution des mécanismes

Rose Agnès Jacquesy, André Loupy et Michel Gruselle



Née en Ukraine dans une secte originaire de Babylone et considérée comme maudite par les rabbins orthodoxes, Bianca Tchoubar (1910-1990) a, par sa singularité même et son influence, marqué les grandes mutations qu'ont connues, au milieu du XX^e siècle, la chimie ainsi que le métier de chercheur. Après la Révolution d'Octobre, en 1920, un passage par Constantinople (Istanbul) puis Budapest, la famille puis Bianca elle-même rejoignirent Paris.

À 14 ans, elle commença sa scolarité française à l'École russe de la rue du Docteur Blanche, où elle rencontra la chimie en la personne de M^{lle} Chamier, une ancienne collaboratrice, d'origine russe, de Marie Curie. Elle se convertit à la religion orthodoxe, mais rapidement et définitivement devint agnostique.

À 21 ans, licenciée ès sciences, sa vocation de chimiste bien ancrée, elle savait déjà qu'elle voulait étudier molécules et particules chargées pour son diplôme d'études supérieures, malgré une opposition déclarée de son maître, le professeur Paul Freundler. Volonté contre volonté, celle de la jeune Bianca prévalut et elle obtint son diplôme en 1932. Payée ensuite par la caisse noire du laboratoire de Marc Tiffeneau qui l'avait recrutée, elle publia avec lui sa première *Note aux Comptes rendus de l'Académie des sciences* en 1934, une année mouvementée, à Paris notamment. Légende ? On raconte que pendant les émeutes de février, elle chassa seule des étudiants excités en les aspergeant d'acroléine ! Très rapidement, sa force morale, sa détermination et sa grande culture lui valurent de diriger ses propres élèves. En 1937, à la naissance du CNRS, elle fut nommée stagiaire de recherche, ce qui en fait probablement la première femme recrutée comme chercheur au CNRS. En 1945, alors chef de laboratoire de chimie organique à l'Institut Fournier dans le service de Jeanne Lévy, elle fut promue attachée de recherche au CNRS.

C'est à l'instigation de Marc Tiffeneau que, déjà en possession d'un CV riche d'une quinzaine de publications et de la direction de plusieurs collaborateurs, elle prépara un doctorat, qu'elle ne soutint qu'en... 1946 : « Contribution à l'étude des extensions de cycles. Désamination nitreuse des aminométhyl-1 cyclanols-1 ». La guerre, et la résistance, sont certes responsables de ce retard. Sa famille (et Marc Tiffeneau également) fut très active, protégeant des résistants, des prisonniers, à qui elle fournissait de l'acide picrique pour que, craignant une épidémie de jaunisse, les nazis les relâchent... Mais ce n'est pas la seule raison. La

seule description de ses résultats expérimentaux ne suffisait pas à combler son avidité de savoir et de comprendre. Très tôt, elle avait, contre son intérêt immédiat, annoncé qu'elle était intéressée par les espèces chargées. Lorsqu'elle tenta de convaincre Tiffeneau que les « capacités affinitaires » et les « aptitudes migratoires » n'expliquaient pas grand-chose alors que les théories modernes sur la nature de la liaison chimique permettaient d'interpréter scientifiquement la désamination nitreuse avec extension de cycle, elle se heurta non pas à un refus, mais à un silence qui valait condamnation. Elle n'eut pas beaucoup plus de chance après la guerre avec Madame Pauline Ramart-Lucas qui devait approuver le principe de la soutenance, et qui était tout autant imperméable « aux théories fumeuses » de Bianca Tchoubar. Mais, modeste, elle proposa l'arbitrage du professeur Edmond Bauer, qui la rassurerait sur la qualité de la partie théorique. Il en fut enthousiasmé et présida même la soutenance, durant laquelle tout feu tout flamme, Bianca soutint les idées nouvelles sur la résonance et la mésomérie, ainsi que la formation intermédiaire de carbocations déjà postulée vingt ans plus tôt par Hans Meerwein, sans qu'elle ait pénétré les milieux scientifiques français.

Devenue chargée de recherche au CNRS après sa soutenance, elle attendit 1955 pour être nommée maître de recherche, les mandarins en place étant peu réceptifs « aux théories de l'école anglaise » et réticents à lui donner le grade que méritait sa fonction (selon l'adage toujours en vigueur, dissocier le grade et la fonction !). Cet état de fait lui valut le surnom affectueux, devenu usuel, de « déci-maître ». Reconnue « spécialiste » d'un domaine en pleine effervescence, elle fit plusieurs conférences en 1957-58 avant de publier en 1960 un bréviaire, le petit livre rouge orangé intitulé *Les mécanismes réactionnels en chimie organique*, qui connut un succès considérable et a été traduit en six langues. Son talent pédagogique et son influence s'étaient déjà exprimés dans un travail de réflexion mené avec quelques collègues sur les théories de la structure en chimie organique,



s'appuyant sur les principes édictés par Pauling, Ingold et quelques autres. L'importance de ce débat philosophico-scientifique, commencé en 1951 au sein de la section des sciences physiques de l'Académie des sciences d'URSS, avait échappé à nombre de chimistes français qui n'avaient pas perçu la révolution mentale que cela sous-tendait. C'est en 1960 que quelques pionniers fondèrent le GECCO (groupe d'étude de chimie organique, voir [1]). En 1961, Bianca fut nommée directrice de recherche et s'installa avec son équipe à Gif-sur-Yvette (Institut de Chimie des Substances Naturelles). La révolution avait gagné.

En février 1968, fut créé le groupe de recherches n° 12 au CNRS à Thiais, dont elle devint la responsable scientifique. Six nouvelles équipes vinrent s'ajouter au noyau initial de ses anciens collaborateurs de l'Institut Fournier, rassemblant ainsi près de 70 personnes et des thèmes de recherche variés.

Au GR12 (raconté par André Loupy)

La personnalité (dans ses multiples dimensions) de Bianca Tchoubar a fortement marqué la vie scientifique au sein du groupe, dont elle fit un ensemble vivant, sur le plan humain et scientifique. Son intérêt manifeste pour tous les sujets développés au GR12, dont certains éloignés de ses préoccupations scientifiques personnelles, était particulièrement stimulant pour les chercheurs. Il n'est pas une publication parue avec le label GR12 qu'elle n'ait lue, revue et discutée, toujours avec cette exigence rigoureuse qui était une de ses marques. Articles corrigés certes, et sur lesquels elle passait du temps, mais sans jamais signer comme co-auteur, à cinq exceptions près en dix ans (sur 120 publications !). Pour ces cinq articles, il a fallu de longues discussions et d'âpres négociations. Et c'était finalement un grand honneur pour les auteurs de voir figurer son nom comme co-auteur.

Un point essentiel de la vie du GR12 était la séance de séminaires du lundi matin. Un « jeune » venait y exposer ses travaux. Bianca siégeait au premier rang (dans un nuage de fumée) et discutait avec fougue le contenu, les conséquences et les développements à prévoir, le tout avec compétence et perspicacité. C'était un passage obligatoire, et très formateur, pour les thésards, même si parfois ils en sortaient un peu désarçonnés... Malgré sa bienveillance naturelle, sa non moins naturelle autorité, et passion, la rendait parfois un peu vive, avec des colères mémorables quoique de courte durée... qui étaient réservées aux gens qu'elle appréciait.

À titre d'exemple de son insatiable curiosité et de sa « dévotion » pour la science chimique dans toutes ses dimensions, elle s'est fortement impliquée dans le domaine nouveau des effets de solvants, et elle a aidé à ouvrir des perspectives totalement originales. Ma thèse, menée sous la direction de Jacqueline Seyden-Penne, une autre grande dame de la chimie, traitait de leurs effets sur des compétitions E2/SN2. On était là dans un domaine qui relevait clairement de la compréhension des mécanismes réactionnels en chimie organique, et dont elle était évidemment très curieuse. Les échanges étaient animés, et c'était fascinant de suivre ainsi la construction d'une réflexion scientifique ; rien de plus pédagogique pour un jeune chercheur.

À l'occasion d'un stage en chimie théorique à Orsay, sous la direction de Nguyen Trong Anh, j'ai découvert et me suis familiarisé avec l'application de la théorie des perturbations en chimie organique. Calculs de chimie quantique et contrôle orbital ou coulombien des réactions ont permis d'interpréter de nombreux résultats. Ces approches nouvelles, ouvrant de multiples possibilités, ne pouvaient que solliciter l'esprit d'une Bianca Tchoubar, toujours à l'affût de ce qu'elle ne connaissait pas encore. Le résultat concret a été trois publications communes, en relation avec son équipe et à l'appui d'études spectroscopiques infrarouge avec Jacques Corset (LASIR à Thiais) sur les interprétations des effets de sels.

-1-

Projet pour l'introduction à la mise au point sur „ Effets de sels résultant des équilibres entre paires d'ions ”

Il est très probable que toute réaction entre deux espèces chargées, l'une négativement (A^-) et l'autre positivement (B^+) doit passer transitoirement par une paire d'ions de contact constituée par ces deux espèces (A^+B^+) :

$$A^- + B^+ \rightleftharpoons A^+B^+ \rightleftharpoons [A^+B^+]^{\ddagger} \rightarrow \text{produit}$$

E.T.

(E.T. : état de transition).

Il va de soi que la vitesse d'une telle réaction doit dépendre de la concentration de la paire d'ions intermédiaire :

$$v = k[A^+B^+]$$

Il s'ensuit que tout facteur qui défavorise la formation de celle-ci doit obligatoirement ralentir la réaction globale. Et lorsque $[A^+B^+]$ est à forte constante diélectrique ainsi que par les solvants susceptibles de transformer les paires d'ions de contact en paires d'ions séparés par le solvant :

$$A^-B^+ + S \rightleftharpoons A^-S^+B^+$$

En 1978, Bianca Tchoubar, alors directrice de recherche CNRS, atteignait l'âge légal de la retraite et était, comme il était écrit élégamment, « rayée des cadres ». Une futilité pour un caractère comme le sien, fondamentalement rebelle. Elle et moi décidâmes d'écrire un livre (le second et dernier qu'elle signa) et qui connut lui aussi un beau succès. Publié chez Dunod puis traduit en anglais chez Wiley-VCH et en russe chez MIR, cet ouvrage traitait des effets de sels en chimie organique et organométallique. Cette rédaction nous prit trois bonnes années avec des rencontres hebdomadaires, souvent âpres et acharnées, mais toujours conviviales et constructives. Les mots de chaque phrase étaient discutés et pesés. Tout demandait explication et compréhension, rien n'était laissé dans l'ombre, dans l'approximatif. À cette même époque, alors que le GR12 vivait ses dernières années, s'est établie une relation forte avec Didier Astruc, avec qui a été réalisée sa dernière publication en 1992 (deux ans après sa mort) dans *Chemical Reviews*. Encore une histoire d'espèces chargées, de paires d'ions (voir photo du manuscrit de l'introduction des mains de Bianca ci-dessus).

Au cours des années 1980, en collaboration avec un autre esprit original, Georges Bram, qui fut de l'aventure du GR12, se sont développées de nouvelles recherches mettant en jeu des réactions de chimie organique sans solvant. Mais pour pouvoir s'en dispenser intelligemment et les simuler, il valait mieux avoir une bonne connaissance des effets de solvant. C'est là que la culture et la vivacité d'esprit de Bianca Tchoubar apportaient la touche de commentaires, de questions, qui nous stimulaient Georges et moi, et nous poussaient dans une voie relativement ingrate. L'utilisation des micro-ondes en synthèse organique a représenté une véritable innovation à l'origine d'une centaine de publications et de multiples collaborations, notamment à l'étranger. La compréhension du phénomène est devenue ultérieurement possible grâce à un raisonnement « à la Tchoubar », en analysant les mécanismes de réactions et notamment l'évolution des polarités des systèmes réactionnels lors du passage de l'état initial vers l'état de transition. Plus récemment, l'effet des micro-ondes (application d'un champ électromagnétique) peut

alors être considéré comme celui d'un solvant aprotique polaire mettant en jeu des interactions de type dipôles-dipôles entre les molécules (réactifs) polaires et le solvant ou le champ électrique.

Bianca Tchoubar, les Shilov et la Russie soviétique (raconté par Michel Gruselle)

À partir de 1974, puis à l'époque de sa retraite « administrative », Bianca Tchoubar parlait de la réduction de l'azote moléculaire par des complexes de fer. Elle s'était lancée dans une chimie *terra incognita* pour elle, celle des métaux de transition, et l'avait fait avec un enthousiasme juvénile, appuyée sur une collaboration avec l'équipe d'Alexander E. Shilov qui était à l'époque l'un des grands spécialistes de l'activation de l'azote moléculaire. C'est au cours de ces quelques années de travail avec Bianca que j'ai pu mesurer son extraordinaire soif de comprendre et d'expliquer les phénomènes chimiques en leur cherchant une profonde rationalité. Ainsi, nous nous sommes plongés ensemble dans l'apprentissage de la chimie organométallique. Nous étions confrontés dans ce travail à des questions techniques et scientifiques. Au plan technique, Bianca rapportait de Moscou, dans ses valises, notamment des complexes zérovalents du fer, confinés dans des tubes de Schlenk sous azote. Nous les mettions en solution dans l'éther, sous courant d'azote, mais ils avaient une tendance désespérante à s'enflammer spontanément. Cela avait le don de provoquer chez elle de grandes colères et nous de nous décourager. Très vite, je fus envoyé à Moscou à l'Institut de physique chimie dont Nikolaï N. Semionov (prix Nobel de chimie 1956) était le directeur et A.E. Shilov (1930-2014) (que nous appelions Sacha) le vice-directeur, dans le cadre des accords CNRS/Académie des sciences de l'URSS. Dans leur laboratoire, l'azote arrivait directement sur la paillasse en provenance d'une réserve extérieure et, au contraire du nôtre, était ultra pur car destiné en priorité à l'industrie spatiale. L'Air Liquide nous a aidé à résoudre le problème et les complexes « soviétiques » ont cessé de s'enflammer spontanément. Le deuxième problème était d'ordre scientifique. Lorsque nous réduisons le chlorure ferrique par du phényl lithium obtenu à partir de bromo-benzène, le cours cinétique de la réduction de l'azote était nettement différent de celui que nous observions en utilisant du phényl lithium obtenu à partir du dérivé mercurique. Bianca était très enthousiasmée par ce résultat. Résultat surprenant, donc excitant, et vérifié en répétant les expériences à n'en plus finir, jusqu'à ce qu'elle découvre que la présence de bromure de lithium jouait un rôle essentiel : un effet de sel inattendu qu'elle interprétait bien vite en décrivant complètement le processus cinétique.

Au delà des complexes de fer, Bianca, lucide et enthousiaste, s'est prise de passion pour ce pays qu'elle avait quitté avec ses parents après la Révolution et redécouvert en se liant d'une amitié profonde avec Sacha et Alla, son épouse et collaboratrice. Elle passait du temps à Moscou, en fait surtout à Chernogolovka où était installée la famille Shilov. Chernogolovka est l'une des villes scientifiques construites dans la région de Moscou dans les années 1960. On doit sa fondation à Nikolaï N. Semionov. Sacha et Alla occupaient un « cottage » dans la troisième rue, à la limite de la grande forêt qui entoure la ville. Les échanges y étaient vifs, animés et fraternels, à base d'un mélange de science, de littérature, d'art, de philosophie, de souvenirs et de politique. Sur le mur de la cuisine, il ne manquait ni les couvercles de boîtes de camembert ni les étiquettes de « Bordeaux ». L'académicien/camarade



Alla, Bianca et Sacha, 1979.

Sacha était souvent sommé de s'expliquer en politique, et accessoirement de faire la vaisselle. « Notre mari », comme disait Bianca, le faisait avec bonne grâce et disons-le beaucoup de patience... Partageant leur intimité tandis que je travaillais sur la fixation de l'azote de 1976 à 1982, j'ai ressenti avec force les liens qui unissaient ces trois personnages aux caractères très affirmés, y compris après la disparition de Bianca. Sa présence n'échappait à aucune conversation, Alla commençait souvent ses phrases par : « Tu sais Bianca disait... » Les quelques publications qui restent de cette aventure humaine ne sont que le faible témoignage de ce que fut l'activité de Bianca en Russie, ce « grand pays immense » comme dit la chanson. Si le temps efface petit à petit les choses, il reste qu'à son échelle Bianca continue d'être présente dans la pensée des scientifiques russes contemporains, comme dans celle de nombre de nos collègues français.

[1] Lhomme J., Reisse J., Ouvrir la chimie aux mondes : Guy Ourisson (1926-2006), *L'Act. Chim.*, **2015**, 392, p. 20.



R.A. Jacquesy

Rose Agnès Jacquesy

est rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*¹.

André Loupy

est directeur de recherche retraité du CNRS (Laboratoire des Réactions sélectives sur supports, Université Paris-Sud Orsay)².

Michel Gruselle

est directeur de recherche émérite CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232 CNRS/Université Pierre et Marie Curie³.

¹ Courriel : redac-chef@lactualitechimique.org

² Courriel : andre.loupy@cegetel.net

³ Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232 CNRS/UPMC, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.
Courriel : michel.gruselle@upmc.fr



A. Loupy



M. Gruselle



Avant-propos

Thomas Gustavsson et Jacqueline Belloni, *coordinateurs du numéro*

En cette Année internationale de la lumière 2015 proclamée par l'Assemblée générale des Nations unies, *L'Actualité Chimique* souhaitait consacrer un numéro spécial aux progrès récents de nos connaissances sur divers mécanismes chimiques et biochimiques liés à la lumière.

En tant que chimistes, nous savons que la chimie est omniprésente. Elle intervient dans de très nombreux domaines, en interaction avec les autres sciences telles que la physique, la biologie, la médecine, auxquelles elle fournit une interprétation sur la transformation de la matière, et l'élaboration de nouveaux matériaux.

De même, la lumière est partout, comme source naturelle abondante d'énergie ou comme source artificielle, et notre civilisation dépend littéralement de cette présence. Les effets chimiques de la lumière sur des systèmes inertes furent à l'origine de la vie. Sans cette interaction, nous ne serions pas là pour lire, et encore moins pour écrire ces lignes. Si la lumière fut considérée comme divine dans le passé, la chimie est une réponse rationnelle de l'homme d'aujourd'hui à ces mystères de la transformation de la matière. L'humanité se trouve désormais face à son destin, avec de grands enjeux qui paraissent presque insurmontables sur l'énergie, la santé, l'environnement, la gestion d'information, etc. Il est certain que la chimie, et surtout la chimie provoquée par la lumière, souvent en mimant la nature, aura un rôle déterminant à jouer dans les années à venir pour trouver des réponses aux défis auxquels nous sommes confrontés.

En 2007 et 2008, *L'Actualité Chimique* avait déjà traité, dans deux numéros spéciaux dédiés à la photochimie, de nombreux thèmes issus des photosciences qui montraient l'importance et la diversité des effets de la lumière en chimie [1-2]. Ces domaines demeurent plus que jamais l'objet de recherches intensives. Ce numéro spécial se propose d'explorer les avancées récentes les plus marquantes de nos connaissances sur divers mécanismes chimiques liés à la lumière.

Il abordera ce sujet sous différents angles en décrivant, à un niveau fondamental, la chimie résultant de l'interaction de la lumière avec la matière, mais aussi comment ces mécanismes ont été exploités afin de traiter les enjeux sociétaux mentionnés ci-dessus.

Au travers des différents articles, ce numéro abordera le rôle de la lumière absorbée par les molécules pour produire les couleurs de la vie, ou au contraire de la lumière résultant de réactions chimiques comme dans le cas de la bioluminescence, de son rôle comme moteur énergétique dans les

phénomènes chimiques naturels du vivant (synthèse prébiotique, photosynthèse...), de mieux en mieux mimés pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique, en carburants, ou dans un but de dépollution grâce aux photocatalyseurs. Inversement, l'énergie électrique est convertie presque intégralement en énergie lumineuse, grâce à des matériaux spéciaux qui commencent à révolutionner notre éclairage. La lumière solaire produit également dans la stratosphère, l'atmosphère et les nuages des espèces radicalaires très réactives induisant des cycles de réactions complexes, impliquant notamment l'ozone, et contrôlant le climat et la pollution, ou la dégradation de molécules utiles.

La lumière spécifique des lasers est utilisée aussi, grâce à des processus chimiques appropriés, pour sculpter la matière ou réaliser des images dans les trois dimensions. La

lumière de fluorescence émise par des molécules excitées de l'ADN ou liées à des structures biologiques très localisées, est devenue récemment un outil très puissant à la fois d'imagerie, de détection des mécanismes chimiques grâce à des biosenseurs adaptés, et aussi d'aide à la photothérapie ou l'action chirurgicale grâce à des lasers.

Un article historique sur la photochimie viendra compléter ce numéro spécial*.

Enfin, nous tenons à remercier nos collègues, Marie-Thérèse Maurette (Université Paul Sabatier, Toulouse), Robert Pansu (École Normale Supérieure de Cachan), Mohamed Sarakha (Université Blaise Pascal, Aubière), Daniel Lincot (CNRS-IRDEP, Paris) et Edmond Amouyal (École Polytechnique Palaiseau), président du GFP2P de la SCF, pour leurs conseils précieux dans la préparation de ce numéro, ainsi

que tous les auteurs qui ont accepté d'y contribuer. Nous vous en souhaitons bonne lecture.

* Article corédigé par H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergnès et E. Amouyal à paraître prochainement dans la revue.

- [1] Tran-Thi T.-H., Amouyal E. (coord.), La photochimie pour mieux vivre, *L'Act. Chim.*, **2007**, 308-309, p. 5-119.
[2] Amouyal E., Tran-Thi T.-H. (coord.), La photochimie pour transformer la matière, *L'Act. Chim.*, **2008**, 317, p. 5-64.



Depuis les temps les plus anciens, les humains bénéficient de la lumière du Soleil et l'ont parfois considéré comme un de leurs dieux. Trône du pharaon Toutânkhamon irradié ainsi que son épouse par le dieu Soleil Aton, Musée du Caire, Égypte (<https://www.flickr.com/photos/dalbera/1815600152>).



T. Gustavsson

Thomas Gustavsson est directeur de recherche CNRS au Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, CEA Saclay*.

Jacqueline Belloni est directrice de recherche émérite CNRS, au Laboratoire de Chimie Physique, ELYSE-CLIO**.



J. Belloni

* CNRS, IRAMIS, LIDyL, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette.

Courriel : Thomas.Gustavsson@cea.fr
** Laboratoire de Chimie Physique, Centre ELYSE-CLIO, UMR 8000 CNRS/UPS, bât. 349, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay.
Courriel : Jacqueline.Belloni@u-psud.fr

Les couleurs de la vie

Mécanismes de production, fonctions et diversité

Julien P. Renoult et Bernard Valeur

Résumé Les couleurs du monde vivant sont d'une extraordinaire diversité. Chez les végétaux, elles sont très majoritairement d'origine pigmentaire tandis que chez les animaux, elles sont pigmentaires et/ou structurales. Au-delà de cette dichotomie entre pigments et structures, c'est de l'importante variation qui existe dans la composition chimique des pigments et dans l'organisation spatiale de structures productrices de couleurs que naît la diversité de ces couleurs. Cette multitude de mécanismes chromatogènes est le fruit de millions d'années d'évolution durant lesquelles pigments et structures ont été sélectionnés afin d'assurer diverses fonctions, certaines en lien avec la perception des animaux, d'autres sans aucun lien ni avec cette perception, ni même avec la lumière. La multifonctionnalité des mécanismes chromatogènes et son ajustement face aux pressions de sélections spécifiques à chaque environnement sont les principaux déterminants de la diversité des couleurs en milieu terrestre.

Mots-clés Couleur, vie, pigments, couleurs structurales, perception, vision, communication.

Abstract **The colours of life: mechanisms of production, functions and diversity**

The colours of life are extraordinarily diverse. In plants, most colours are due to pigments, whereas in animals they have a pigmentary or a structural origin. Beyond this mere dichotomy between pigments and structures, the diversity of colours arises from the wide variation among chemical compositions of pigments and among the spatial organizations of structures that produce colours. This multitude of chromogenic mechanisms results from millions of years of evolution during which pigments and structures have been selected for performing various tasks, some of them in relation to animal perception, and others without any link with this perception, not even with light. The multifunctionality of the chromogenic mechanisms and its adjustment to selection pressures that are specific to each environment are the major determinants of the diversity of colours on land.

Keywords Colour, life, pigments, structural colours, perception, vision, communication.

La couleur d'un corps est le fruit d'interactions d'une part entre une lumière incidente et ce corps, et d'autre part entre la lumière renvoyée par ce dernier et le système visuel d'un observateur. La diversité des couleurs dans le monde vivant provient essentiellement des différences de composition pigmentaire et de microstructure de surface des végétaux et des animaux. Elle est également tributaire de la manière dont l'observateur perçoit les couleurs, et cette perception diffère considérablement selon les animaux. Enfin, dans une moindre mesure, les variations de la lumière ambiante peuvent jouer un rôle.

Dans cet article, l'origine de la diversité des couleurs du monde vivant sera examinée sous l'angle de la chimie et de la physique. Puis la discussion portera sur les différentes fonctions des couleurs du vivant ainsi que sur les mécanismes écologiques et évolutifs qui, en sélectionnant ces fonctions, engendrent la diversité des compositions pigmentaires et des microstructures de surface des êtres vivants, et donc de leurs couleurs.

Les couleurs des végétaux et des animaux

D'une façon générale, il faut distinguer les couleurs qui dépendent de la nature chimique d'un corps et celles qui n'en

dépendent pas [1-6]. Dans le premier cas, l'absorption sélective de la lumière par des pigments dans certains domaines de longueurs d'onde est à l'origine de la couleur perçue par nos yeux qui captent les radiations non absorbées et réfléchies par l'objet. Parfois, les pigments sont fluorescents : la fluorescence (émission consécutive à une absorption de lumière) contribue alors à la perception colorée en rendant les couleurs plus éclatantes. Dans toutes ces situations, on parle de *couleurs pigmentaires*, qui sont présentes aussi bien chez les végétaux que chez les animaux.

Dans le second cas, indépendamment de la nature chimique, des phénomènes physiques tels que la réfraction de la lumière, la diffusion, les interférences et la diffraction sont responsables des couleurs observées. On parle alors de *couleurs physiques*, ainsi que de *couleurs structurales* lorsque la microstructure de surface du matériau en est l'origine. Ce cas est fréquent chez les animaux mais plus rare chez les végétaux.

Les couleurs pigmentaires

Les pigments des végétaux

Les couleurs des végétaux sont dues à diverses familles de pigments qui peuvent exister simultanément dans une

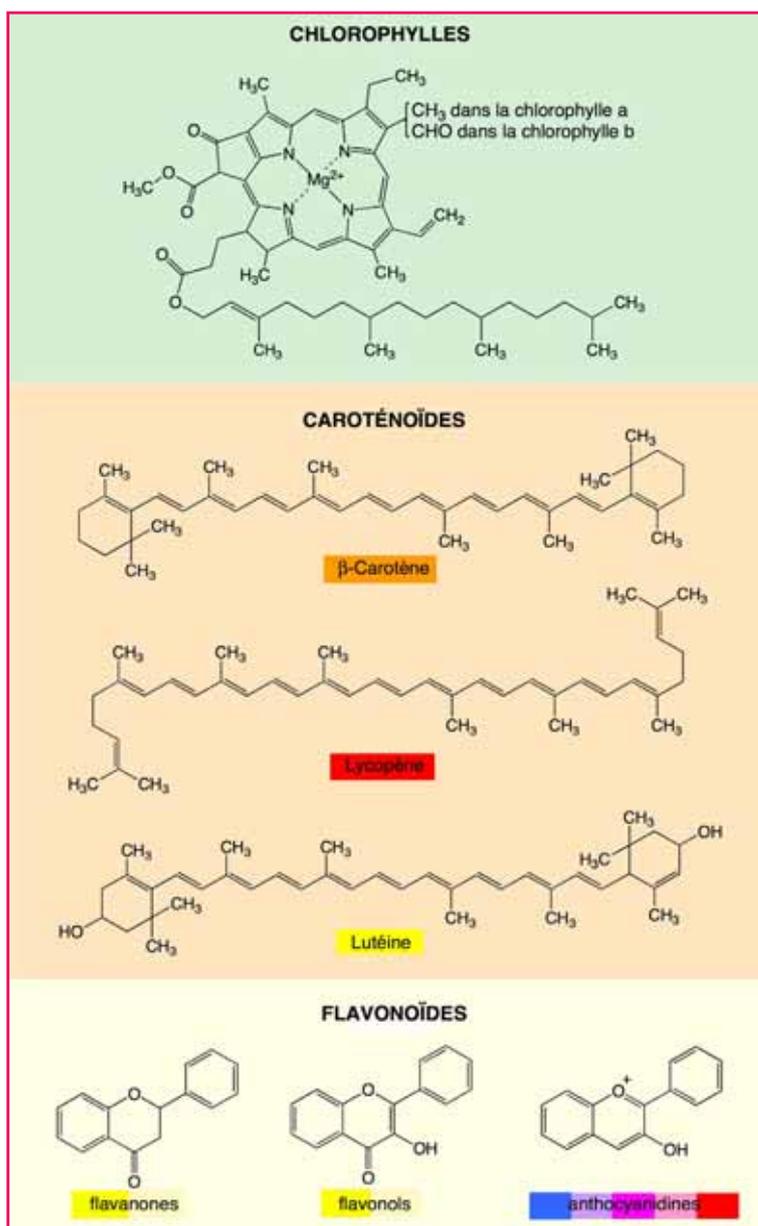


Figure 1 - Exemples de pigments végétaux appartenant aux familles des chlorophylles, des caroténoïdes et des flavonoïdes. Pour ces derniers, les groupes hydroxyle (OH) en diverses positions ne sont pas représentés.

même plante. Les trois familles les plus importantes sont les *chlorophylles*, les *caroténoïdes* et les *flavonoïdes* [7-10].

Les chlorophylles existent sous diverses formes, les plus répandues étant les chlorophylles *a* et *b* (figure 1). Elles possèdent un noyau de type porphyrine contenant au centre un atome de magnésium, et sur ce noyau est greffée une longue chaîne à vingt atomes de carbone. Elles absorbent la lumière du Soleil aux longueurs d'onde inférieures à 700 nm. L'efficacité d'absorption est toutefois faible aux alentours de 530 nm et, à ces longueurs d'onde, la lumière est donc renvoyée par réflexion diffuse (c'est-à-dire dans toutes les directions), ce qui procure à nos yeux une sensation générale de vert. Les diverses nuances de vert observées résultent de la présence de plusieurs sortes de chlorophylles et de celle d'autres pigments, comme par exemple les caroténoïdes et les flavonoïdes qui contribuent un peu à la couleur.

Les caroténoïdes, très répandus dans le monde végétal, confèrent des couleurs jaune, orange et rouge (figure 1). Dans

cette famille, on distingue les *carotènes* et les *xanthophylles*. Les premiers ne sont constitués que d'atomes de carbone et d'hydrogène tandis que les seconds contiennent en outre des atomes d'oxygène. Le chef de file des carotènes est le β -*carotène*, responsable de la couleur orange de la carotte. Quant à la tomate, elle doit sa couleur rouge au *lycopène*. La xanthophylle la plus importante est la *lutéine* qui est de couleur jaune. On la trouve par exemple dans le maïs et surtout dans les feuilles vertes des légumes (épinards, oseille, brocoli, choux, etc.), même si sa couleur est masquée par celle des chlorophylles.

Les flavonoïdes sont, quant à eux, surtout présents dans les fleurs. Ce sont des composés flavoniques appartenant à la classe des polyphénols. Le squelette de base est constitué de trois cycles benzéniques et un hétérocycle oxygéné portant des substituants hydroxyle (OH) en diverses positions. Ils se répartissent dans plusieurs groupes de composés, en particulier les flavanones, les flavonols et les anthocyanidines (figure 1). Les flavanones et les flavonols donnent des couleurs tirant sur le jaune avec diverses nuances. Quant aux anthocyanidines, elles subissent une glycosylation par une enzyme au sein des plantes, ce qui conduit aux *anthocyanes* (le terme anglais est *anthocyanines*) dont les couleurs dépendent fortement du nombre et de la position des substituants OH : rouge, rose, bleu, violette et pourpre. Ces couleurs peuvent être modifiées par la complexation de métaux ou par la modification de l'acidité. Par exemple, la couleur de la cyanidine est bleue en milieu basique (cas du bleuet), violette en milieu neutre, et rouge en milieu acide (cas du coquelicot). Le chou rouge doit également sa couleur à la cyanidine : le jus de chou rouge est donc bleu en milieu basique et rouge en milieu acide. Les fruits rouge foncé (myrtilles, cassis, raisins) doivent également leurs couleurs aux anthocyanes.

Les pigments des animaux

Il est important de distinguer les pigments que les animaux produisent par eux-mêmes (mélanines, ptérides, ommochromes, pigments biliaires, etc.) et ceux d'origine alimentaire (caroténoïdes) [7]. Parmi les pigments produits par les animaux, les plus répandus sont les *mélanines* dont la couleur va le plus souvent du brun au noir, mais aussi du jaune au roux. On les trouve en association ou non avec d'autres pigments, en particulier dans les poils des mammifères, les plumes des oiseaux, les ailes de papillons, etc. Si la production de mélanines vient à défaillir, l'animal est blanc avec des yeux rouges (*albinos*). Lorsque les mélanines ne migrent pas dans les poils ou les plumes, l'animal a un pelage ou un plumage blanc, mais la pigmentation des yeux, de la peau et des pattes est normale. Enfin, une production excessive de mélanines confère une couleur noire, ou presque (lapins, chiens, hamsters, chats... et aussi panthère).

Les papillons possèdent des couleurs très variées dues à divers pigments, en particulier les ptérides et les ommochromes [11-12] (figure 2).

Les animaux ne sont pas capables de produire des caroténoïdes. Ceux qu'ils possèdent ont donc été ingérés et sont souvent transformés. Les oiseaux sont particulièrement aptes à effectuer la transformation de caroténoïdes. Nombre d'entre eux exhibent ainsi de multiples couleurs qui vont du jaune au rouge : chardonneret, rouge-gorge, mésange, pinson, etc. [13-14]. Quant au flamant rose, sa couleur provient



Figure 2 - Les couleurs du papillon paon du jour (*Aglais io*) sont dues à divers pigments à l'exception de la couleur bleutée des ocelles (à droite) qui est d'origine interférentielle (© B. Valeur).

exclusivement de son alimentation constituée principalement de crustacés planctoniques, qui se nourrissent d'algues riches en caroténoïdes transformés en *astaxanthine* et *canthaxanthine* de couleur rouge.

Notons que, contrairement aux végétaux, la présence de pigments bleus et verts est exceptionnelle chez les animaux. Quelques rares ailes de papillons en contiennent. Dans la grande majorité des cas, la couleur bleue est de type structural, comme nous allons le voir maintenant. Quant à la couleur verte, elle résulte le plus souvent d'une couleur structurale bleue à laquelle se superpose la couleur jaune d'un pigment. C'est en particulier le cas de la peau des batraciens et des plumes vertes des oiseaux.

Les couleurs structurales

L'iridescence

De nombreux insectes présentent des couleurs chatoyantes qui changent selon l'angle d'observation. Ce phénomène, appelé *iridescence*, est dû à des interférences lumineuses résultant d'une structure périodique dont le pas est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de la lumière [3, 7, 11-12].

Par exemple, la carapace (le terme exact est cuticule) des scarabées est constituée de plusieurs couches fines superposées. Une onde lumineuse qui atteint la surface se réfléchit partiellement sur les diverses couches, et les ondes lumineuses émergeant par la face avant interfèrent entre elles. Selon l'épaisseur locale et selon l'angle d'observation, l'intensité de la lumière à certaines longueurs d'onde est réduite, alors qu'à d'autres longueurs d'onde elle est au contraire renforcée, d'où l'apparition de couleurs.

La couleur bleue métallique du papillon Morpho est également d'origine interférentielle. Toutefois, contrairement au cas précédent, il ne s'agit pas de multicouches mais de stries constituées d'un empilement de six à douze lamelles de chitine maintenues à distance constante [11-12]. Ces stries (environ 1 800 par millimètre) constituent un réseau de diffraction qui renvoie la lumière seulement pour les longueurs d'onde inférieures à environ 500 nanomètres, d'où la couleur essentiellement bleue.

Les couleurs interférentielles dues à la présence de microlamelles existent également dans les plumes de paon, de faisan et de bien d'autres oiseaux, des plus exotiques aux plus banals [13-14].

Les couleurs par diffusion de la lumière

Les couleurs bleues des plumes d'oiseaux méritent une attention particulière car elles ne sont pas dues à des pigments bleus et elles ne changent pas selon l'angle d'observation, contrairement aux ailes du papillon Morpho. Il ne s'agit donc pas d'iridescence. Un autre phénomène physique est mis en jeu : la diffusion de la lumière par des éléments structuraux de très petite taille (quelques dizaines de nanomètres) constituant les barbules des plumes.

Pendant longtemps, on a pensé qu'il s'agissait de diffusion Rayleigh, c'est-à-dire de la diffusion par des particules dont la taille est inférieure au dixième de la longueur d'onde de la lumière, phénomène responsable en particulier de la couleur bleue du ciel. Toutefois, cette explication est insuffisante pour les plumes d'oiseaux car la microscopie électronique révèle que les barbules des plumes possèdent des nanostructures à base de kératine et d'air avec un ordre partiel (*figure 3*) [15]. Ainsi, des interférences constructives se produisent localement sans pour autant s'accompagner d'iridescence (c'est-à-dire de variations de couleur selon l'angle d'observation) car il n'y a pas ici d'ordre à grande distance. Ces interférences renforcent l'intensité de la lumière diffusée à certaines longueurs d'onde qui dépendent de la taille et de l'espacement des éléments constituant la nanostructure. Il faut donc préciser dans ce cas qu'il s'agit de diffusion cohérente de la lumière.

Signalons enfin que les couleurs structurales existent également chez les végétaux bien que plus rarement [7, 10]. Certains présentent en effet des couleurs interférentielles dues à des multicouches. C'est le cas des feuilles de la fougère tropicale *Danaea nodosa* ainsi que des fruits d'une herbacée d'Afrique, *Pollia condensata*, dont la couleur bleue est l'une des plus intenses observées dans le monde vivant. Le sapin bleu ou épicéa du Colorado (*Picea pungens* « *Glauca* ») doit, quant à lui, sa couleur bleue à la diffusion de la lumière par de fines particules de cire recouvrant les aiguilles.

Signalons enfin que les couleurs structurales existent également chez les végétaux bien que plus rarement [7, 10]. Certains présentent en effet des couleurs interférentielles dues à des multicouches. C'est le cas des feuilles de la fougère tropicale *Danaea nodosa* ainsi que des fruits d'une herbacée d'Afrique, *Pollia condensata*, dont la couleur bleue est l'une des plus intenses observées dans le monde vivant. Le sapin bleu ou épicéa du Colorado (*Picea pungens* « *Glauca* ») doit, quant à lui, sa couleur bleue à la diffusion de la lumière par de fines particules de cire recouvrant les aiguilles.

Fonctions et diversité des couleurs

Les différents mécanismes décrits précédemment produisent des couleurs pouvant n'avoir aucune fonction et ainsi être le sous-produit fortuit de la composition pigmentaire et de la microstructure de surface d'un corps. Nombreuses sont les couleurs qui ont cependant été sélectionnées au cours de l'évolution pour répondre à des fonctions particulières. Ces fonctions peuvent être groupées en deux catégories selon qu'elles impliquent ou non un observateur percevant les couleurs ; on parlera de *fonctions chromatiques* dans le premier cas et de *fonctions non chromatiques* dans le second. Précisons toutefois que la couleur se définissant, en sciences du vivant, comme une sensation chez un observateur, discuter de couleurs en dehors de toute interaction avec un observateur, comme dans le cadre des fonctions non chromatiques, représente un abus de langage. Pour simplifier l'écriture et la compréhension, mais aussi parce que fonctions chromatiques et non chromatiques sont souvent intimement liées, nous nous permettrons cet abus.

Fonctions non chromatiques

Commençons par les chlorophylles qui sont les pigments les plus abondants sur notre planète. Qu'il s'agisse de

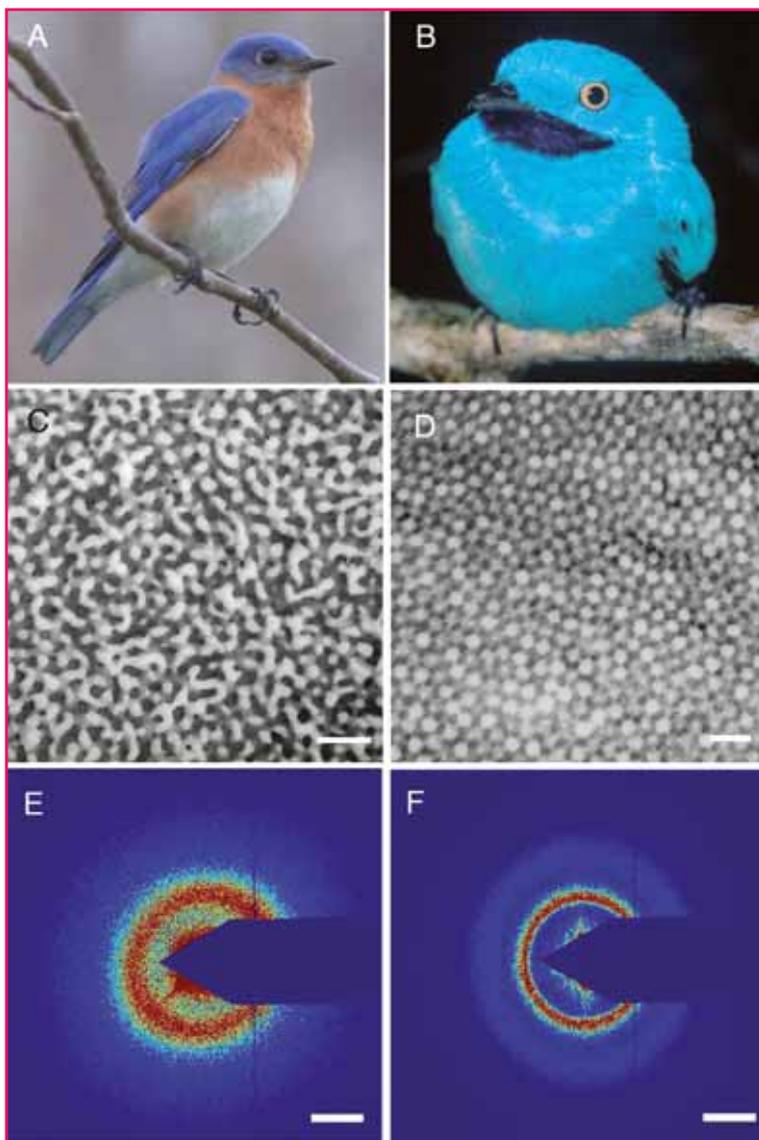


Figure 3 - Les plumes bleues de ces oiseaux doivent leur couleur à la diffusion de la lumière par des nanostructures à base de kératine et d'air [15]. Pour le Merlebleu de l'Est (*Sialia sialis*) (A), la microscopie électronique révèle des canaux tortueux (C), et pour le cotinga des Maynas (*Cotinga maynana*) (B), des empilements amorphes de sphères (D). Clichés de diffraction X aux petits angles (E-F). La barre blanche représente 500 nm pour (C-D) et $0,025 \text{ nm}^{-1}$ (fréquence spatiale) pour (E-F). Reproduit avec la permission de la Royal Society of Chemistry.

plantes, d'algues ou de bactéries, tous les organismes capables de photosynthèse en contiennent. Rassemblés en antennes collectrices, ces pigments jouent un rôle essentiel pour capter la lumière et transférer leur énergie d'excitation aux centres réactionnels où une paire spéciale de chlorophylles a induit une séparation de charges et déclenche ainsi une cascade de réactions de transfert d'électrons. Le bilan global est l'oxydation de molécules d'eau et la réduction de molécules de dioxyde de carbone conduisant, *via* le cycle de Calvin, à la production de glucides (voir [16] et l'article de N. Kaeffer *et coll.* dans ce numéro, [17] encadré p. 64).

L'absorption de lumière par les pigments peut également être mise à profit pour filtrer la lumière et ainsi assurer une protection contre ses effets néfastes, en particulier ceux provoqués par les radiations ultraviolettes. Ainsi la teinte rouge des feuilles à l'automne dans les régions tempérées est due à la présence d'anthocyanes qui servent d'écrans solaires à ces

feuilles pendant qu'elles libèrent certains de leurs éléments nutritifs vers le tronc et les racines. Chez les animaux et notamment les mammifères, le rôle de filtre solaire est surtout assuré par différents pigments à base de mélanines, dont la concentration dans les tissus cutanés varie conjointement avec l'intensité lumineuse. Une autre forme de protection contre la lumière est liée à la thermorégulation. Les couleurs sombres sont en effet bien connues pour leur capacité à convertir l'énergie lumineuse en chaleur. La relation entre le degré de mélanisme chez les organismes et la luminosité ambiante peut toutefois s'avérer assez complexe car elle dépend de cofacteurs tels que la taille des individus et le type de mécanisme physiologique utilisé pour maintenir leur température constante [18].

Les pigments tels que les caroténoïdes et les flavonoïdes des plantes ont une action antioxydante en neutralisant les radicaux libres qui accélèrent le vieillissement cellulaire. Certains animaux adapteraient leur stratégie d'alimentation afin de faire coïncider la période d'ingestion d'aliments riches en caroténoïdes avec les pics de concentration de radicaux libres dans les cellules [19].

Une autre forme de protection est de nature mécanique. Les plumes du bord de fuite des ailes des oiseaux, par exemple, sont très souvent noires, en relation avec la protection contre l'abrasion par les particules de l'air, conférée par une forte concentration en pigments mélaniques [13].

Beaucoup de pigments peuvent enfin jouer un rôle de protection chimique contre des organismes pathogènes ou des prédateurs. La mélanine chez les oiseaux ralentit la dégradation des plumes par les bactéries [20], tandis que les anthocyanes limitent les attaques de champignons sur les fruits [21] et d'herbivores sur les parties végétatives des plantes [22].

Fonctions chromatiques

Perception et visibilité des couleurs

Les fonctions chromatiques des couleurs sont par définition sujettes à la manière dont les animaux perçoivent les couleurs. La perception des couleurs nécessite des photorécepteurs. Avec un seul type de photorécepteur, un animal ne peut discerner que les variations d'intensité lumineuse. Mais en comparant la stimulation relative de plusieurs types de photorécepteurs différant par les domaines de longueurs d'onde dans lesquels ils sont le plus sensibles, il devient possible d'extraire des informations sur la composition spectrale de la lumière perçue. La plupart des mammifères possèdent deux types de photorécepteurs pour percevoir les couleurs. Les primates de l'Ancien Monde et la majorité des insectes en possèdent trois types, tandis que les oiseaux en ont quatre. Certains papillons possèdent huit types de photorécepteurs et les squilles (crustacés de l'ordre des stomatopodes) en ont seize, dont douze dédiés à la perception des couleurs [23-24].

L'une des principales fonctions chromatiques est d'augmenter les chances d'être détecté par un observateur. Dans les contextes de pollinisation, de dispersion des graines et de sélection sexuelle, les couleurs vives qui maximisent le contraste chromatique avec l'environnement sont le plus souvent associées à une augmentation de la valeur sélective des individus, c'est-à-dire de la probabilité de transmettre leurs gènes à la génération suivante. Par exemple, une étude a montré que le contraste visuel entre les couleurs de fleurs artificielles et celles de l'environnement était positivement corrélé



Figure 4 - Par leurs couleurs, mais aussi leurs formes et leurs parfums, les fleurs attirent les insectes pollinisateurs (© B. Valeur).

au temps mis par une abeille à visiter ces fleurs [25]. Dans un système de pollinisation basé sur des couleurs vives, tout le monde est gagnant, tant l'abeille qui visite plus de fleurs si elle les détecte rapidement, que la fleur qui augmente ses chances de transférer son pollen vers un maximum d'autres fleurs (figure 4). Dans ce contexte, l'émission de fluorescence, enrichissant les couleurs, apporte parfois une contribution supplémentaire à l'attraction.

Quel est le lien entre diversité des perceptions des couleurs, visibilité et diversité des couleurs ? Nous avons mentionné que tous les animaux ne possédaient pas le même équipement en photorécepteurs. En outre, la perception des couleurs ne dépend pas uniquement de ces derniers. Une couleur est une sensation qui prend certes naissance au niveau des récepteurs mais qui se nourrit d'autres données sensorielles ainsi que d'expériences passées conservées en mémoire. Une couleur est donc unique à un observateur et à un espace-temps donnés. Cependant, les signaux visuels évoluent sous l'effet de la sélection sur des générations d'observateurs et sont donc le plus souvent adaptés à un système visuel moyen représentatif d'une espèce. En outre, il est classiquement reconnu que la variation dans le nombre et la sensibilité des types de photorécepteurs est la principale source de différences de perception des couleurs entre espèces [24]. Or, à l'exception de certains groupes comme les papillons de jour et les poissons, ces deux paramètres varient très peu d'une espèce à l'autre [23]. Finalement, la diversité des systèmes visuels et l'optimisation de la visibilité pour ceux-ci ne peuvent expliquer seules l'immense diversité de la palette des couleurs naturelles.

Au delà de la visibilité

Outre le besoin d'attirer l'attention, les couleurs servent également à la reconnaissance. Les espèces de fleurs occupant un même champ par exemple ont tendance à avoir des couleurs plus diversifiées qu'attendu par le hasard [26]. Ce phénomène s'expliquerait par un tri écologique par lequel, pour s'implanter et se reproduire dans un endroit donné, une espèce doit se distinguer des autres en attirant l'attention des pollinisateurs mais également en leur facilitant la reconnaissance. Les abeilles ont en effet tendance à ne visiter qu'une seule espèce de plantes durant un vol de collecte. Si une abeille confond une espèce nouvellement implantée avec une espèce plus commune, la nouvelle espèce ne recevra du

pollen que de l'espèce plus commune et ne pourra donc pas se reproduire.

Assurer une bonne reconnaissance des membres de son espèce influence non seulement la diversité par tri écologique mais aussi la diversification des espèces même au cours de l'évolution. Les événements d'hybridations empêchent l'isolement génétique entre deux populations et à terme la formation de nouvelles espèces (spéciation). Une différenciation des traits colorés parmi les espèces nouvellement formées facilite la reconnaissance des congénères et limite donc l'hybridation. Par exemple, les étourneaux africains forment un groupe d'oiseaux très diversifié, caractérisé par des plumages iridescents vivement colorés. Au cours de l'évolution de ces oiseaux, l'apparition de mélanosomes ayant de nouvelles formes et structures a permis de créer de nouvelles couleurs impossibles avec les mélanosomes ancestraux [27]. Plus intéressant encore, les lignées ayant acquis ces nouveaux mélanosomes ont connu une explosion du nombre d'espèces. De plus, le fait que les espèces ayant des nouveaux mélanosomes aient davantage tendance à vivre ensemble souligne à quel point une innovation dans un mécanisme de production de couleurs peut relâcher les contraintes de spéciation liées à la reconnaissance d'espèces.

Perception par plusieurs observateurs

La plupart des fleurs et des fruits sont dits « généralistes » et sont donc visités par plusieurs espèces de pollinisateurs et d'animaux frugivores. Les signaux colorés doivent donc s'adapter pour être attractifs vis-à-vis de plusieurs observateurs ayant des perceptions des couleurs différentes [28]. Même dans le cadre d'interactions dites « spécialisées », les signaux sont perçus et sélectionnés par des observateurs tiers. Ainsi, les signaux sexuels évoluent souvent en canaux privés de communication afin d'attirer l'attention des femelles tout en minimisant la détectabilité par les prédateurs. Par exemple, le mimétisme müllérien est une stratégie de communication où plusieurs espèces toxiques s'imitent mutuellement afin d'aider les prédateurs à les reconnaître et à les éviter. Mais cette stratégie implique que les papillons soient capables, quant à eux, de reconnaître leurs congénères, au moins pour se reproduire. C'est ainsi que les papillons du genre *Heliconius* ont évolué en produisant un pigment jaune, la 3-hydroxy-L-kynurenine (3-OHK), qui diffère du pigment ancestral (que l'on retrouve dans les autres espèces du genre) par une capacité à refléter les ultraviolets [29]. De manière remarquable, le photorécepteur sensible aux ultraviolets chez les *Heliconius* a été dupliqué lors de l'apparition de la 3-OHK au cours de l'évolution du genre. La présence de deux photorécepteurs sensibles aux ultraviolets permet une discrimination des variations dans ce domaine spectral et offre ainsi un canal privé de communication. Le contexte communautaire, c'est-à-dire le fait qu'un signal coloré doit s'adapter à la perception de plusieurs observateurs ayant parfois des intérêts antagonistes, est un facteur important de diversification des couleurs dans le monde vivant.

Hétérogénéité des environnements visuels

Des variations de lumière ambiante entraînent des changements de sensations colorées, mais à l'échelle évolutive, ces variations peuvent également favoriser l'évolution de signaux colorés spécifiques d'un environnement visuel donné. Cela est particulièrement visible en milieu aquatique, où la lumière ambiante varie fortement avec la profondeur. Les couleurs des poissons changent ainsi en fonction de la

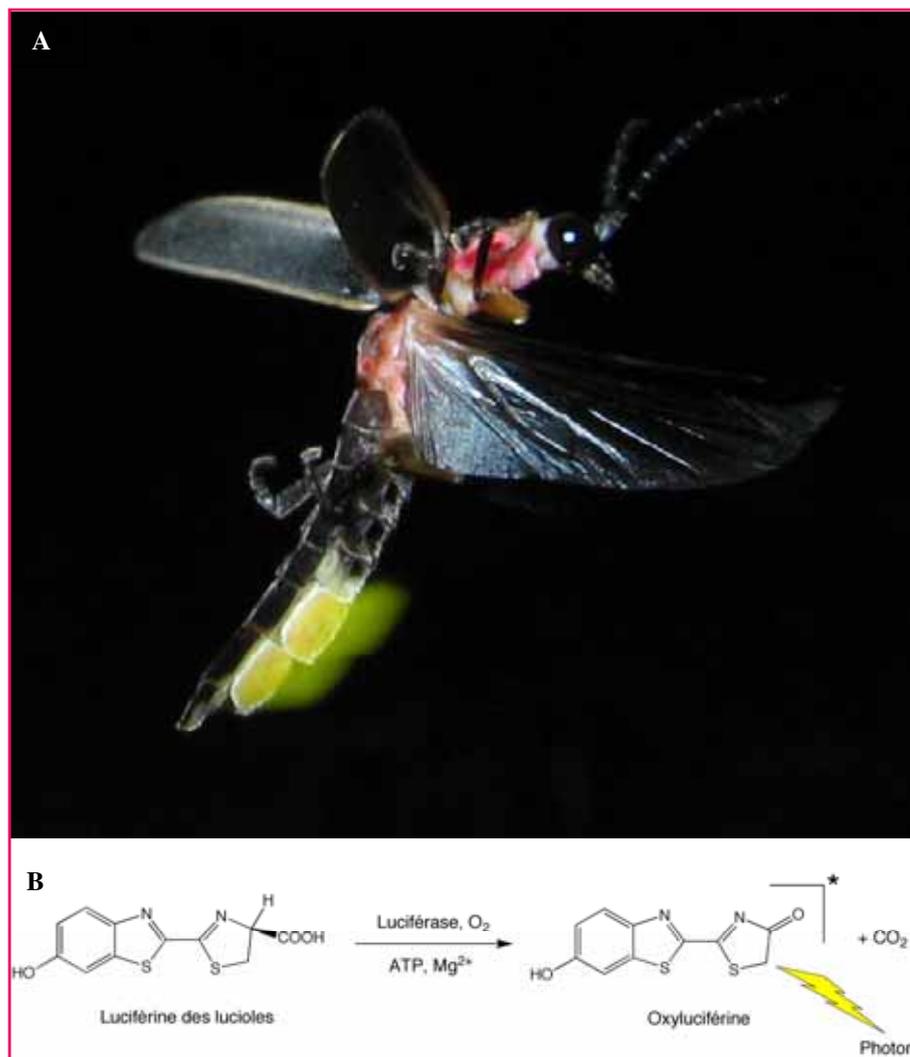


Figure 5 - A) Les lucioles (ici l'espèce *Photinus pyralis*) sont des coléoptères possédant un abdomen bioluminescent. Les éclairs de lumière jaune-vert qu'elles émettent sont des signaux de communication entre mâles et femelles à des fins d'accouplement (© Terry Priest, licence CC BY-SA). B) La réaction globale d'oxydation de la luciférine des lucioles en oxyluciférine, catalysée par la luciférase, nécessite de l'adénosine triphosphate (ATP) et des ions magnésium.

profondeur à laquelle ils évoluent afin de maintenir leur visibilité élevée [30]. Par exemple, l'émission de fluorescence dans le rouge est fréquente chez les poissons marins à des profondeurs que la lumière rouge n'atteint pas du fait du filtrage de la lumière par l'eau. La signalisation à ces profondeurs est rendue très visible de cette manière [31]. En milieu terrestre, la lumière ambiante varie moins (mais voir [32]) ; mais des changements de coloration de l'arrière-plan conduisent fréquemment à une diversification des signaux sexuels chez des espèces occupant des habitats différents [33].

Multifonctionnalité des couleurs

La sélection d'un mécanisme chromatogène sur sa fonction de signalisation modifie inévitablement les autres fonctions rattachées à ce mécanisme. Par exemple, la fleur du radis sauvage *Raphanus sativus* existe en deux couleurs, blanche ou violette, correspondant à l'absence ou la présence d'anthocyanes. Sachant que les fleurs blanches sont de loin préférées par les pollinisateurs, comment expliquer la persistance de populations à fleurs violettes ? Il a été montré que les fleurs violettes sont mieux protégées contre les attaques de chenilles et de limaces, car elles accumulent

davantage de composés secondaires toxiques (indole glucosinolates) que les fleurs blanches [34]. L'antagonisme entre les forces de sélection favorisant la reproduction et celle favorisant la survie maintient ainsi le polymorphisme de couleur chez le radis sauvage.

Des émissions de lumières colorées, pour quoi faire ?

Toutes les couleurs décrites précédemment résultent des interactions de la lumière solaire avec le monde vivant. Au crépuscule, les fleurs, les papillons, les oiseaux, etc. apparaissent en niveaux de gris avant de disparaître de notre vue en même temps que la lumière. Pour beaucoup d'animaux, la vie communicative basée sur la vision ne reprendra qu'au lever du Soleil. Toutefois, dans l'obscurité, certains organismes émettent des lumières colorées : c'est le phénomène de *bioluminescence* [7, 35], une émission de lumière accompagnant une réaction biochimique consistant en l'oxydation d'une luciférine (nom générique) en présence d'une enzyme spécifique appelée luciférase. Les couleurs de la lumière émise sont très variées, du bleu au rouge ; elles dépendent en particulier du couple luciférine/luciférase. Des milliers d'espèces sont bioluminescentes. Peu nombreuses dans le monde terrestre (principalement des coléoptères comme les lucioles), elles foisonnent en revanche dans le monde marin (crustacés, méduses, poissons, mollusques, calmars).

À l'instar de celui de la fluorescence, dans bien des situations le rôle de la bioluminescence n'a pas encore été établi, si tant est qu'il existe. Toutefois, les fonctions de la bioluminescence ont été clairement identifiées dans nombre de cas ; il s'agit essentiellement de la reproduction (figure 5), de la protection contre les prédateurs et de la recherche de nourriture [7, 35]. Notons que la bioluminescence joue souvent plusieurs rôles chez un même animal : par exemple, attirer des proies, leurrer des prédateurs, communiquer avec ses congénères, et en particulier courtiser des femelles.

Conclusion

Les couleurs du monde vivant sont produites par des mécanismes très divers. L'une des principales fonctions des pigments est la protection contre la lumière solaire et notamment ses radiations ultraviolettes nocives pour le vivant. En milieu marin, où les radiations ultraviolettes sont fortement filtrées, il existe une très grande diversité de couleurs sous la lumière blanche qui traduit probablement une relaxation des forces de sélection sur la fonction de protection des pigments. Dans nombre de cas, les phénomènes de fluorescence et de bioluminescence apportent leurs contributions et sont autant d'adaptations à un environnement lumineux majoritairement bleu et sombre. La vie en milieu aérien a considérablement contraint la diversité des couleurs en

sélectionnant les pigments pour leur capacité à capter l'énergie lumineuse et amorcer sa conversion en énergie chimique (via les chlorophylles), ou à protéger de la lumière solaire. Par la suite, la signalisation colorée a certainement contribué à diversifier les couleurs naturelles à la surface de la Terre.

La diversité des systèmes visuels n'explique pas, à elle seule, la diversité des couleurs et des mécanismes qui les produisent. Les variations spatiotemporelles de la lumière ambiante et l'environnement visuel en général, les capacités cognitives des animaux leur permettant de mémoriser de plus en plus de stimuli, le contexte communautaire et en particulier les conflits d'intérêt entre les différents observateurs d'un signal coloré, les nombreux liens entre les propriétés chromatiques des mécanismes de production des couleurs et d'autres fonctions physiologiques étroitement liées à la valeur sélective d'un organisme, telles sont conjointement les raisons d'une évolution vers l'éclatante palette du vivant qu'il nous est aujourd'hui donnée d'admirer.

Références

- [1] Valeur B., *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.
- [2] Valeur B., La genèse des couleurs : un dialogue entre lumière et matière, *L'Act. Chim.*, 2015, 396, p. 29.
- [3] Elias M., Lafait J. (dir.), *La couleur. Lumière, vision et matériaux*, Belin, 2006.
- [4] Nassau K., *The Physics and Chemistry of Color. The Fifteen Causes of Color*, John Wiley & Sons, 2001.
- [5] Zuppiroli L., Bussac M.-N., *Traité des couleurs*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2011 (n^{elle} éd.).
- [6] Christie R.M., *Colour Chemistry*, 2nd éd., Royal Society of Chemistry, 2013.
- [7] Valeur B., Bardez E., *La lumière et la vie. Une subtile alchimie*, Belin, 2015.
- [8] Jeanfils J., *Pigments et biosphère. Les couleurs de la vie*, Vuibert, 2008.
- [9] Mathis P., *Pourquoi les feuilles sont-elles vertes ?*, Les Petites Pommes du Savoir, Le Pommier, 2003.
- [10] Lee D., *Nature's Palette. The Science of Plant Color*, Chicago Press, 2007.
- [11] Berthier S., *Les couleurs des papillons ou l'impérative beauté. Propriétés optiques des ailes de papillons*, Springer, 2000.
- [12] Berthier S., *Iridescences. Les couleurs physiques des insectes*, Springer, 2003.
- [13] Hill G.E., *Bird Coloration*, National Geographic, 2010.
- [14] Pomarède M., *La couleur des oiseaux et ses mystères*, Armand Colin, 1990.
- [15] Dufresne E.R., Noh H., Saranathan V., Mochrie S.G.J., Cao H., Prum R.O., Self-assembly of amorphous biophotonic nanostructures by phase separation, *Soft Matter*, 2009, 5, p. 1792.
- [16] Morot-Gaudry J.-F., Farineau J., *La photosynthèse : processus physiques, moléculaires et physiologiques*, Éditions Quae, 2006.
- [17] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, 2015, 397-398, p. 63.
- [18] Clusella Trullas S., van Wyk J.H., Spotila J.R., Thermal melanism in ectotherms, *J. Therm. Biol.*, 2007, 32, p. 235.
- [19] Constantini D., Nutritional ecology, foraging strategies and food selection, in *Oxidative Stress and Hormesis in Evolutionary Ecology and Physiology*, Springer, 2014, p. 111-142.
- [20] Goldstein G., Flory K.R., Browne B.A., Makid S., Ichida J.M., Burt Jr E.H., Grubb Jr T., Bacterial degradation of black and white feathers, *The Auk*, 2004, 121, p. 656.
- [21] Schaefer H.M., Rentzsch M., Breuer M., Anthocyanins reduce fungal growth in fruits, *Natural Prod. Comm.*, 2008, 3, p. 1267.
- [22] Irwin R.E., Strauss S.Y., Storz S., Emerson A., Guibert G., The role of herbivores in the maintenance of a flower color polymorphism in wild radish, *Ecology*, 2003, 84, p. 1733.
- [23] Osorio D., Vorobyev M., A review of the evolution of animal colour vision and visual communication signals, *Vision Research*, 2008, 48, p. 2042.
- [24] Kelber A., Osorio D., From spectral information to animal colour vision: experiments and concepts, *Proc. Roy. Soc. B: Biol. Sci.*, 2010, 277, p. 1617.
- [25] Spaethe J., Tautz J., Chittka L., Visual constraints in foraging bumblebees: flower size and color affect search time and flight behavior, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2001, 98, p. 3898.
- [26] Gumbert A., Kunze J., Chittka L., Floral colour diversity in plant communities, bee colour space and a null model, *Proc. Roy. Soc. B: Biol. Sci.*, 1999, 266, p. 1711.
- [27] Maia R., Rubenstein D.R., Shawkey M.D., Key ornamental innovations facilitate diversification in an avian radiation, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2013, 110, p. 10687.
- [28] Renoult J.P., Valido A., Jordano P., Schaefer H.M., Adaptation of flower and fruit colours to diversified mutualists, *New Phytol.*, 2014, 201, p. 678.
- [29] Bybee S.M., Yuan F., Ramstetter M.D., Llorente-Bousquets J., Reed R.D., Osorio D., Briscoe A.D., UV photoreceptors and UV-yellow wing pigments in *Heliconius* butterflies allow a color signal to serve both mimicry and intraspecific communication, *Am. Nat.*, 2012, 179, p. 38.
- [30] Cummings M.E., Sensory trade-offs predict signal divergence in surferch, *Evolution*, 2007, 61, p. 530.
- [31] Meadows M.G., Anthes N., Dangelmayr S., Alwany M.A., Gerlach T., Schulte G., Spenger D., Theobald J., Michiels N.K., Red fluorescence increases with depth in reef fishes, supporting a visual function, not UV protection, *Proc. Roy. Soc. B: Biol. Sci.*, 2014, 281, p. 20141211.
- [32] Gomez D., Théry M., Influence of ambient light on the evolution of colour signals: comparative analysis of a neotropical rainforest bird community, *Ecol. Lett.*, 2004, 7, p. 279.
- [33] Ng J., Landeen E.L., Logsdon R.M., Glor R.E., Correlation between *Anolis* lizard dewlap phenotype and environmental variation indicates adaptive divergence of a signal important to sexual selection and species recognition, *Evolution*, 2013, 67, p. 573.
- [34] Irwin R.E., Strauss S.Y., Storz S., Emerson A., Guibert G., The role of herbivores in the maintenance of a flower color polymorphism in wild radish, *Ecology*, 2003, 84, p. 1733.
- [35] Wilson T., Hastings J.W., *Bioluminescence: Living Lights, Lights for Living*, Harvard University Press, 2013.



J.P. Renoult

Julien P. Renoult

est chargé de recherche CNRS à l'Institut Arts, Créations, Théories et Esthétiques (UMR 8218), Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne*.

Bernard Valeur

est professeur émérite du Conservatoire national des arts et métiers**.



B. Valeur

* Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, 47 rue des Bergers, F-75015 Paris.
Courriel : jurenoult@gmail.com

** Département CASER, CNAM, 292 rue Saint-Martin, F-75003 Paris.
Courriel : bernard.valeur@cnam.fr



Des étoiles à la vie

Rôle de la photochimie dans les origines et le développement de la vie

Marie-Christine Maurel

« Mais si (et oh ! quel grand si) nous pouvions concevoir, dans quelque petite mare chaude, en présence de toutes sortes de sels d'ammoniaque et d'acide phosphorique, **de lumière**, de chaleur, d'électricité, etc., qu'un composé de protéine fût chimiquement formé, [...], aujourd'hui [il] serait instantanément dévoré ou absorbé, ce qui n'aurait pas été le cas avant l'apparition des créatures vivantes », **Charles Darwin** à Joseph Hooker, 1871.

Résumé Au moment de l'apparition de la vie (3,8-3,5 milliards d'années), le Soleil était moins brillant qu'aujourd'hui et la présence d'eau liquide, indispensable à la vie, ainsi que la formation des premiers organismes sur la Terre archéenne sont à corrélérer avec cet environnement de lumière. La biomasse primitive a bénéficié de photosynthèses primaires dont on retrouve les traces fossiles dans les stromatolithes du précambrien. La plupart des théories sur les origines de la vie propose qu'à partir de molécules organiques simples, présentes dans l'environnement primordial, les briques élémentaires se sont organisées pour produire d'abord le monde ARN puis le monde vivant actuel. Cet article examine le rôle de la photochimie au cours du passage du monde prébiotique au biologique.

Mots-clés Chimie prébiotique, origines de la vie, photochimie, monde ARN.

Abstract **Role of photochemistry in the origin and development of life**
At the time of the appearance of life (3.8-3.5 Ga), the Sun was less brilliant than it is today, and the presence of liquid water, essential for life, as well as the formation of the first living organisms on the archaean Earth, are to be correlated with the light conditions in the environment. The primitive biomass benefited from primary photosynthesis as attested by fossil tracks in pre-cambrian stromatolites. Most theories on the origins of life propose that from simple organic molecules, present in the primordial environment, the elementary building blocks of life organized themselves, first forming the RNA world and then today's life. This paper examines the role of photochemistry in the passage from the prebiotic world to the biological world.

Keywords Prebiotic chemistry, origins of life, photochemistry, RNA world.

La Terre est la seule planète du système solaire sur laquelle on a trouvé de la vie à ce jour. Les planètes internes, dites telluriques – Mercure, Vénus, Terre et Mars – et les planètes externes, géantes et gazeuses – Jupiter, Saturne, Uranus, Neptune – qui gravitent autour du Soleil constituent notre système solaire. On détecte de grandes quantités d'eau dans l'espace, et l'on sait aujourd'hui que l'eau et la vie sont intimement liées. L'eau est présente partout dans l'Univers, dans les nuages protoplanétaires autour d'étoiles jeunes, sous forme de gaz (nuages, vapeur) dans les atmosphères et dans l'espace, sous forme solide dans les comètes (glace) et sur Terre (glaciers, icebergs). Mais l'eau sous forme liquide est rare, et la Terre est la seule planète du système solaire où l'on trouve de l'eau à l'état liquide en surface et en abondance puisqu'elle recouvre plus des deux tiers de l'étendue du globe. C'est pour cela que la recherche de vie extraterrestre se focalise essentiellement sur les planètes où il y a et où il y a eu de l'eau.

Si la distance de la Terre au Soleil (1 UA) a contribué au fait que l'eau soit maintenue sous forme liquide, Mars (1,5 UA) aurait pu bénéficier de cet avantage lié à la proximité. Mais la

planète rouge a perdu son atmosphère car, probablement trop peu massive pour avoir un champ magnétique permanent, elle ne possède pas de bouclier magnétique protégeant l'atmosphère contre l'érosion due aux particules chargées du vent solaire.

Soulignons enfin que la quantité d'eau liquide terrestre a été fortement enrichie, il y a 4 milliards d'années, par des apports provenant de comètes et autres astéroïdes. Pour que ces objets entrent dans le système solaire interne, il a fallu que celui-ci soit soumis à de fortes instabilités, et en particulier à une migration importante de Jupiter et de Saturne. Ce chaos originel est-il propre au système solaire ou se produit-il ailleurs dans notre galaxie (ou dans notre Univers ?) ?

Dès les premiers instants, un environnement de lumière

Au moment de l'apparition de la vie (il y a 3,8 à 3,5 milliards d'années), le jeune Soleil émettait 70 % de la lumière actuelle [1]. La présence d'eau liquide, les étapes prébiotiques et la formation de proto-vies concurrençaient donc d'autres cieux, une

dynamique géophysique propre au Soleil et à la Terre archéenne.

Au fur et à mesure de son activité, l'hydrogène qui compose notre étoile se transforme en hélium, le cœur solaire devient plus dense, plus lourd, plus chaud, augmentant ainsi progressivement son éclat. Ainsi, pour que l'eau soit maintenue à l'état liquide, la zone « tempérée », appelée parfois zone « d'habitabilité », est relativement large, entre 1 et 1,5 UA, distances respectives qui séparent, comme nous l'avons vu plus haut, le Soleil de la Terre et de Mars. Cela justifie que l'on recherche des traces de vie passée sur Mars, mais hélas pas de vie présente, car il n'y a actuellement pas d'atmosphère autour de la planète rouge.

Le Soleil, de l'énergie directement utilisable

Toute vie nécessite une capture d'énergie chimique ou physique pour réaliser les transformations nécessaires aux processus biologiques. Les formes de vie qui se développent dans la croûte terrestre, loin de l'influence directe de la lumière, dépendent d'une énergie chimique qui doit être sans cesse renouvelée.

Le Soleil émet quant à lui un rayonnement électromagnétique qui contient de l'énergie utilisable. Cette source d'énergie continue et relativement inépuisable fournit des photons qui transfèrent aux électrons l'énergie requise pour les synthèses et les différents actes biochimiques du vivant : c'est la *photosynthèse* (voir l'article de N. Kaeffer *et coll.* dans ce numéro [2]). Apparue tôt dans l'évolution de la vie, la photosynthèse est actuellement la principale source d'énergie sur Terre. Par ce procédé métabolique extraordinaire, l'énergie lumineuse des photons (de longueur d'onde allant de 400 à 1 200 nanomètres), captée par les plantes vertes et par certaines bactéries *photo-autotrophes*, est transformée en énergie chimique par activation des électrons immédiatement utilisée ou « mise en réserve » dans la molécule d'ATP (adénosine triphosphate). Le carbone du CO₂ atmosphérique assimilé par les organismes photosynthétiques est réduit à travers une chaîne de réactions d'oxydo-réduction, constituant ainsi le squelette des composés bio-organiques (par exemple des sucres). La photosynthèse est aujourd'hui à l'origine de la formation de pratiquement toute la biomasse de la planète.

Mais les photons de lumière ne participent pas seulement à la construction de molécules. Certains rayonnements, comme les rayons gamma ou les ultraviolets (UV), de longueurs d'ondes plus courtes que la lumière visible, peuvent dissocier aussi des molécules et/ou réorganiser des agencements moléculaires. C'est pourquoi certaines formes de vie primitives ont dû se développer à l'abri de ces rayonnements, en étant nichées au sein de roches ou dans des zones intertidales.

Des stromatolithes nous livrent un scénario possible...

Les plus anciens microfossiles datant de 3,5 milliards d'années ont été trouvés dans des formations rocheuses, les

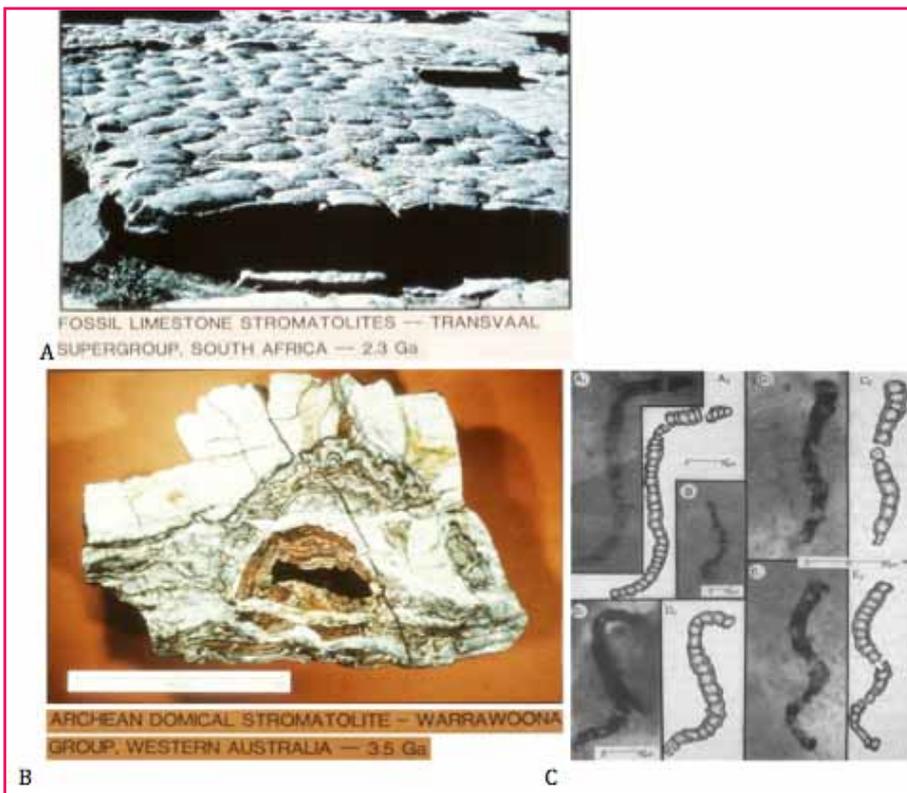
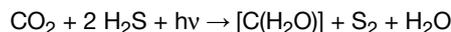


Figure 1 - A) Paysage de stromatolithes d'Afrique du Sud datant de 2,3 Ga. B) Stromatolithe silicifié. C) Filaments bactériens ressemblant aux cyanobactéries, trouvés dans des cherts de 3,45 milliards d'années, et schématiquement représentés.

Remerciements à William Schopf (UCLA) pour son aimable envoi des photos de stromatolithes [3].

stromatolithes (du grec *strôma*, tapis, et *lithos*, pierre) (figure 1). Ils sont constitués de restes de tapis bactériens qui précipitent les bicarbonates solubles en carbonates de calcium insolubles, en entraînant des débris minéraux. Les couches de sédiments empilées forment une lamination successive élaborant peu à peu un monticule. Dans les stromatolithes silicifiés, les microfossiles observés sont morphologiquement proches des cyanobactéries actuelles, et pour s'assurer qu'il ne s'agissait pas d'artefacts présents au sein de la roche, les paléontologues spécialistes du précambrien ont effectué des mesures de rapports isotopiques ¹³C/¹²C. L'ensemble des résultats obtenus par différentes méthodes a permis de conclure que les stromatolithes trouvés dans les cherts australiens (roches sédimentaires siliciques) datant de 3,43 milliards d'années sont bien d'origines photochimique et biogénique [3].

La photosynthèse peut se faire avec ou sans dégagement d'oxygène. Les bactéries les plus anciennes réalisaient probablement une photosynthèse anoxygénée (sans production d'oxygène) car l'oxygène est apparu tardivement sur la Terre (figure 2). Il pouvait s'agir de bactéries photo-autotrophes, qui utilisent l'hydrogène sulfureux H₂S, accepteur final d'électrons, pour réduire le CO₂ en glucides et H₂O selon :



Des globules de soufre se retrouvent dans la cellule, comme c'est le cas par exemple aujourd'hui de la bactérie sulfureuse pourpre *Rhodospseudomonas palustris*. Ce type de photosynthèse est considéré comme ancestral en raison de l'importante quantité de H₂S qui était présente dans l'atmosphère primitive et à proximité des volcans.

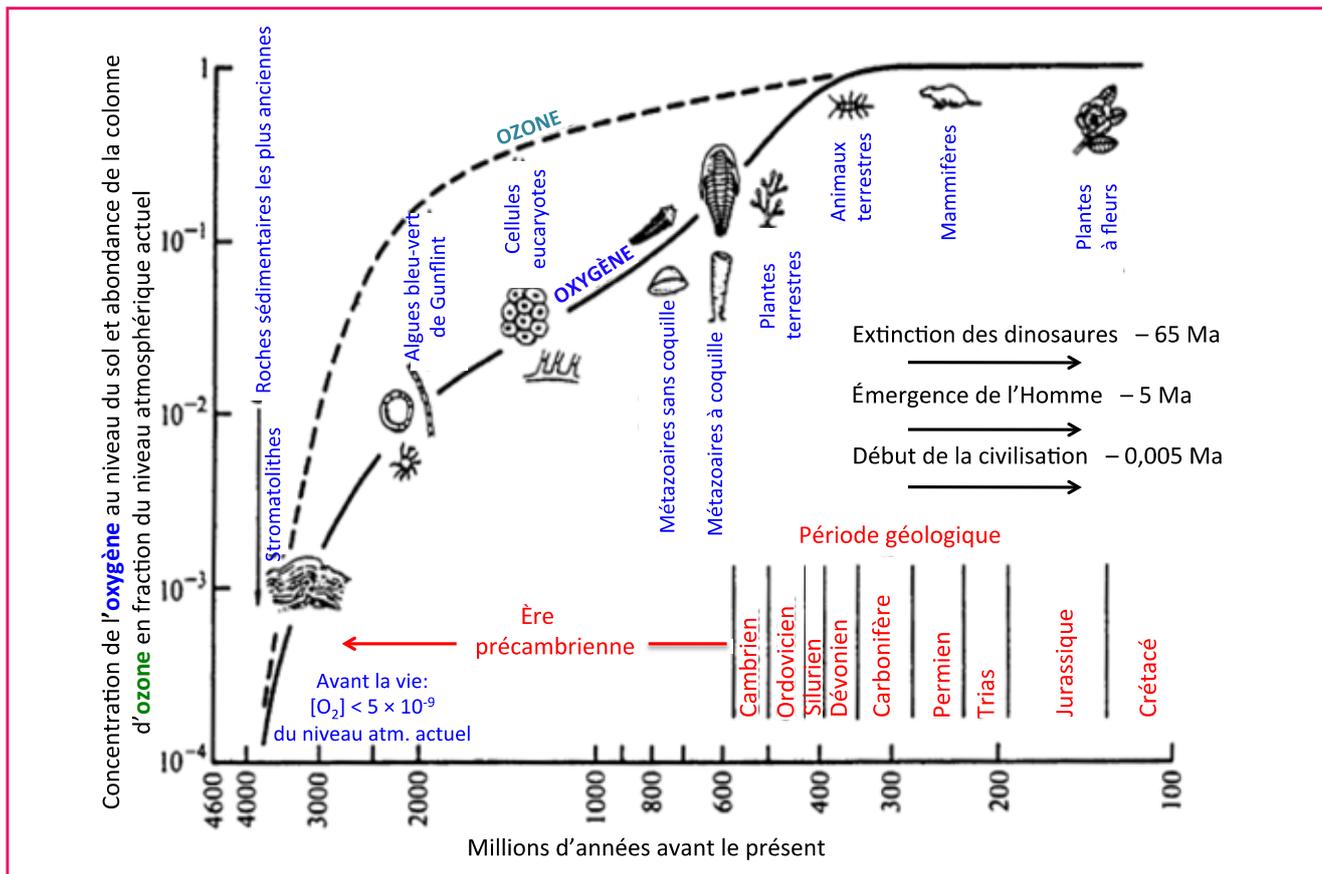
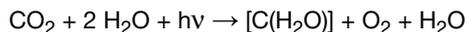


Figure 2 - Lente évolution de l'atmosphère montrant la formation de l'oxygène et de la couche d'ozone et l'apparition de différentes formes de vie. D'après R.P. Wayne [5].

Formé à la surface de sables volcaniques, un tapis microbien contenant des indications minéralogiques de photosynthèse a été extrait de terres archéennes d'Afrique du Sud orientale datant de 3,3 milliards d'années [4].

Aujourd'hui, la masse des procaryotes photosynthétiques vivant dans les océans fournit une grande partie de l'oxygène que nous respirons et qui compose l'atmosphère terrestre. Leur organisation comparable à celle des bactéries non photosynthétiques se différencie par la présence d'un réseau très développé de membranes internes formant des lamelles, les thylakoïdes, qui portent des pigments photosynthétiques, dont la chlorophylle donnant aux cyanobactéries leur teinte bleu-vert (figure 3). Leur métabolisme est autotrophe. Les algues bleu-vert captent dans l'eau le CO₂ qu'elles transforment, sous l'action de la lumière, en glucides et en oxygène qui se dégage. L'eau, accepteur final des électrons transportés, est l'agent réducteur :



L'abondance de l'eau sur Terre a donné à ces organismes un grand espace de colonisation. Le dégagement d'oxygène (O₂) lié à leur activité a profondément transformé l'atmosphère terrestre et a permis que se développe la vie aérobie. La couche d'ozone qui nous protège des UV s'est formée, car dans l'atmosphère, le dioxygène (O₂) dissocié par les ultraviolets se recombine massivement en ozone, O₃.

Le diagramme de la figure 2 décrit un scénario possible privilégié par des astrophysiciens [5] qui

tiennent compte avant tout des données géophysiques du Soleil, de la Terre archéenne et des contraintes liées aux interactions entre l'atmosphère et l'activité biologique. Selon ce scénario, des organismes microscopiques du type bactéries méthanogènes (produisant du méthane CH₄ à partir de H₂ et CO₂), auraient contribué à l'installation d'un premier effet de serre (aux alentours de 3- 2,8 milliards d'années) et donc à

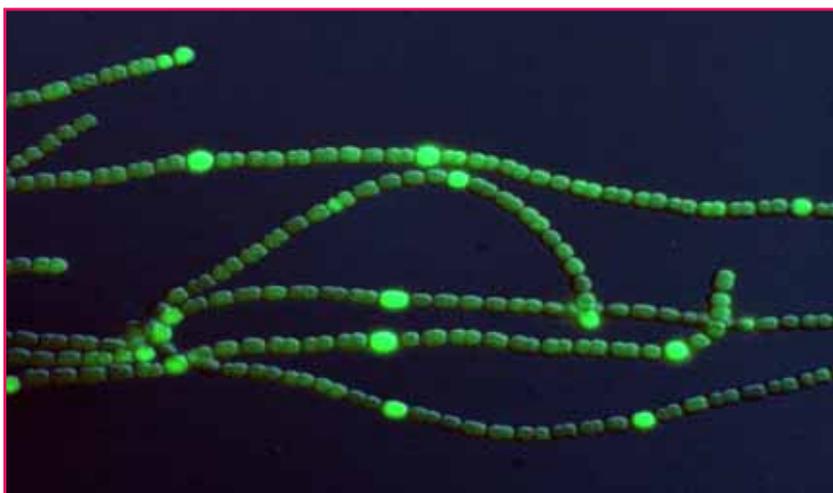


Figure 3 - Cyanobactérie *Anabaena sp.* PCC7120. Les cyanophycées ou cyanobactéries ou algues bleues sont des procaryotes photosynthétiques qui vivent aujourd'hui dans les mares ou dans les eaux salées. Elles sont unicellulaires et cependant très souvent regroupées en filaments d'une longueur qui peut atteindre quelques centaines de millimètres.

Remerciements à Amel Latifi (Marseille) pour la photo aimablement fournie.

l'établissement d'une zone « tempérée » sur Terre. Lorsque la luminosité du Soleil a atteint 90 % de sa valeur actuelle, il y a 2 milliards d'années, et que l'effet de serre dû au dioxyde de carbone est devenu suffisant pour éviter la glaciation des océans, les cyanobactéries photosynthétiques proliférèrent, ce qui permit à l'atmosphère, entre - 2,2 et - 1,9 milliards d'années, de s'enrichir en dioxygène.

De la chimie prébiotique à la vie : une origine photochimique de la vie [6]

S'appuyant sur les travaux de Daniel Berthelot et d'Henry Gaudechon, qui se proposaient de produire *in vitro* les synthèses de sucres à partir d'eau et de gaz carbonique soumis aux rayonnements UV d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, Alexandre Dauvillier et Étienne Desguin ont développé dans les années 1940 une hypothèse photochimique de photosynthèses originelles « s'étant effectuées à la surface des eaux marines primitives » [7]. D'innombrables expériences ont été répertoriées par ces auteurs, parmi lesquelles la synthèse du formamide, H_2NCOH , dont nous savons aujourd'hui qu'il est un agent incontournable de la synthèse prébiotique des bases azotées des acides nucléiques, ADN et ARN. On trouve de plus du formamide dans l'espace, et notamment dans l'environnement des étoiles de type solaire en formation.

Les bases puriques adénine (A), guanine (G), et pyrimidiques cytosine (C) et uracile (U), ont été récemment obtenues en chauffant du formamide ($HCONH_2$) en présence de catalyseurs minéraux (silice, argiles, carbonates de calcium, etc.) et d'irradiation UV à 350 nm [8-12] ! Les quatre bases de l'ARN ont donc pu se former à partir de formamide sur une Terre primitive dépourvue de couche d'ozone et sous l'influence directe du rayonnement UV.

L'hypothèse d'un monde ARN qui serait apparu très tôt dans l'évolution biochimique repose sur les propriétés informationnelles et catalytiques de la molécule d'ARN [13-14]. La majorité des enzymes protéiques actuelles sont assistées de cofacteurs dont la plupart sont des coenzymes ribonucléotidiques. On peut citer le nicotinamide adénine dinucléotide (NAD) qui peut être phosphorylé (NADP), les riboflavines et les FAD (flavine adénine dinucléotide) et FMN (flavine mononucléotide). La synthèse prébiotique de la nicotinamide a été obtenue à partir d'éthylène et d'ammoniac par Friedmann *et coll.* en 1971 [15]. La flavine est un hétérocycle à trois cycles, basé sur un noyau de ptéridine. Purines, dérivés de nicotinamide et ptéridines sont obtenus par réarrangement photochimique, par excitation aux alentours de 350 nm, d'acide cyanhydrique (HCN) dont on connaît l'abondance partout dans l'Univers. Les cofacteurs et coenzymes sont considérés comme des fossiles moléculaires d'un ancien monde ARN, et une origine commune à partir de HCN peut être retenue. La proximité structurale des purines et des ptéridines (où un cycle pyrazine remplace la moitié imidazole de la purine) (figure 4) est également très intéressante. La ptéridine est rencontrée dans les pigments, dans les flavines et dans les folates, cofacteurs biochimiques indispensables, connus pour être sensibles à la lumière. Les folates (précurseurs du tétrahydrofolate THF) interviennent également dans la biosynthèse des nucléotides puriques. Sans entrer dans le détail des voies biochimiques, soulignons la parenté métabolique entre tous ces composés sensibles à la lumière, et qui interviennent aujourd'hui à des degrés divers dans des réactions d'oxydo-réduction biologiques productrices d'énergie. Très récemment, la stratégie de transfert d'électrons des

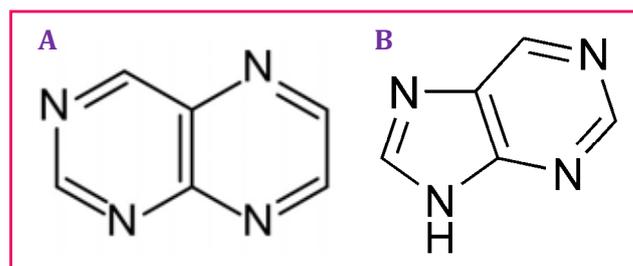


Figure 4 - A) Composée d'un noyau de pyrazine fusionné avec un cycle de pyrimidine, la ptéridine se rencontre dans les pigments, dans l'acide folique, dont les sels folates sont des cofacteurs biochimiques de transferts de groupes. Elle intervient également dans les transferts d'énergie. La synthèse cellulaire de ptéridine se fait à partir de GTP (guanosine triphosphate). B) Purine, composé d'un cycle de pyrimidine fusionné à un cycle imidazole.

ptéridines a été utilisée pour construire sur mesure des piles bio-inspirées rechargeables [16].

L'avenir se construira peut-être sur les mimés de ces molécules bio-organiques pour la conception d'électrodes et de systèmes de stockage d'énergie « verts » plus performants que les batteries strictement chimiques lithium/sodium.

Références

- [1] Gounelle M., Meynet G., The solar system genealogy revealed by meteorites, *Astron. Astrophys.*, **2012**, 545, p. A4.
- [2] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontcave M., Artero V., Carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- [3] Schopf W., Microfossils of the early archaean apex chert: new evidence of the antiquity of life, *Science*, **1993**, 260, p. 640.
- [4] Allwood A.C., Walter M.R., Kamber B.S., Marshall C.P., Burch I.W., Stromatolite reef from the early Archaean era of Australia, *Nature*, **2006**, 441, p. 714.
- [5] Wayne R.P., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, **1985**.
- [6] Maurel M.-C., *D'où vient la vie ?*, Collection Les plus grandes petites Pommés, Le Pommier, **2014**.
- [7] Desguin E., Dauvillier A., *La genèse de la vie, phase de l'évolution géochimique*, Hermann, Paris, **1942**.
- [8] Westall F. *et al.*, Implications of in situ calcification for photosynthesis in a 3.3 Ga-old microbial biofilm from the Barberton greenstone belt, South Africa, *Earth and Planetary Sci. Lett.*, **2011**, 310, p. 468.
- [9] Saladino R., Crestini C., Costanzo G., Negri R., Di Mauro E., A possible prebiotic synthesis of purine, adenine, cytosine, and 4(3H)-pyrimidinone from formamide: implications for the origin of life, *Bioorg. Medic. Chem.*, **2001**, 9, p. 1249.
- [10] Barks H.L., Buckley R., Grieves G.A., Di Mauro E., Hud N.V., Orlando T.M., Guanine, adenine, and hypoxanthine production in UV-irradiated formamide solutions: relaxation of the requirements for prebiotic purine nucleobase formation, *ChemBioChem*, **2010**, 11, p. 1240.
- [11] Ferris J., Orgel L.E., An unusual photochemical rearrangement in the synthesis of adenine from hydrogen cyanide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, p. 1074.
- [12] Ferris J., Kuder J., Catalano A., Photochemical reactions and the chemical evolution of purines and nicotinamide derivatives, *Science*, **1969**, 166, p. 765.
- [13] Gilbert W., Origin of life: the RNA world, *Nature*, **1986**, 319, p. 618.
- [14] Meli M., Vergne J., Maurel M.-C., In vitro selection of adenine-dependent hairpin ribozymes, *J. Biol. Chem.*, **2003**, 278, p. 9835.
- [15] Friedmann N., Miller S.L., Sanchez R.A., Primitive earth synthesis of nicotinic acid derivatives, *Science*, **1971**, 171, p. 1026.
- [16] Hong J., Lee M., Lee B., Seo D.-H., Park C.B., Kang K., Biologically inspired pteridine redox centres for rechargeable batteries, *Nature Comm.*, **2014**, 5, p. 5335.



Marie-Christine Maurel

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et chercheur à l'UMR 7205 (Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris)*.

* ISYEB, UMR 7205 CNRS/MNHN/UPMC, 45 rue Buffon, F-75005 Paris.
Courriel : marie-christine.maurel@upmc.fr.

Lumières sur le vivant

Protéines fluorescentes et senseurs optogénétiques

Fabienne Mérola, Hélène Pasquier et Marie Erard

Résumé Les protéines fluorescentes dérivées de la protéine fluorescente verte (« green fluorescent protein » ou GFP) ont permis la construction d'un vaste arsenal de senseurs optiques adressables qui jouent un rôle majeur dans l'exploration *in situ* de la chimie du vivant. Ces rapporteurs fluorescents biosynthétisés bénéficient d'une spécificité moléculaire et d'une intégration inégalées dans la machinerie cellulaire ; ils réunissent dans moins de 100 Å les trois fonctions essentielles d'un nanocapteur que sont la fonctionnalisation, la détection chimique et la conversion optique. Les réponses photodynamiques et photochimiques du chromophore porté par les GFP conditionnent directement leurs nombreuses applications et leurs performances. Grâce aux outils de la mutagenèse, de la spectroscopie et de la modélisation, on comprend mieux aujourd'hui comment les caractéristiques structurales et conformationnelles des GFP modulent ces propriétés optiques : cette approche mécanistique sera plus que jamais essentielle dans l'ingénierie rationnelle de nouvelles sondes pour l'imagerie.

Mots-clés Protéine fluorescente verte, GFP, biosenseurs, imagerie, FRET, photochromisme, photochimie.

Abstract **Lighting up life: fluorescent proteins and optogenetic sensors** Fluorescent proteins of the green fluorescent protein (GFP) family have given birth to a vast array of targetable optical sensors that play a major role in the deciphering of live cell chemistry. These genetically encoded reporters benefit from unequalled specificity and integration into the cellular machinery, while they gather within less than 100 Å the three essential functions of a nanosensor, namely functionalization, chemical detection, and optical conversion. Their numerous applications and their performances directly stem from the photodynamics and photochemistry of the chromophore carried by GFPs. Owing to mutagenesis, spectroscopy and modeling tools, the way in which the GFP structural and conformational characteristics modulate their optical properties is better understood today. This mechanistic view will become ever more essential in the rational engineering of new probes for bioimaging.

Keywords Green fluorescent proteins, GFP, biosensors, bioimaging, FRET, photochromism, photochemistry.

GFP et biosenseurs : structure, biosynthèse, diversité

Les protéines fluorescentes dérivées de la protéine fluorescente verte (« green fluorescent protein » ou GFP) ont révolutionné l'imagerie biologique en permettant le marquage fluorescent de protéines et de structures d'intérêt directement en cellule, tissu ou organisme vivant [1]. Grâce à l'universalité du code génétique, ces fluorophores peuvent en effet être introduits sous forme de gènes dans une grande variété d'organismes, où ils sont ensuite traduits, exprimés et éventuellement adressés à des compartiments spécifiques par la machinerie cellulaire elle-même. O. Shimomura, M. Chalfie et R.Y. Tsien ont reçu à ce titre le prix Nobel de chimie en 2008.

Les GFP sont de petites protéines de 240 acides aminés ($\approx 30\,000 \text{ g mol}^{-1}$) extraites d'organismes marins et caractérisées par une structure en forme de tonneau constituée de onze brins β (figure 1). Leur chromophore est porté par une hélice α centrale enchâssée au cœur de la protéine. Sa biosynthèse met en jeu la cyclisation autocatalytique d'une

séquence de trois résidus X65-tyrosine66-glycine67 (où X est un acide aminé très variable, tel qu'une glycine, une sérine ou une méthionine...) (figure 2a). Cette biosynthèse ne nécessite que la présence de dioxygène et s'accompagne de la production d'eau oxygénée (une espèce qui peut s'avérer toxique si elle n'est pas éliminée rapidement par les peroxydases cellulaires). Elle conduit à une structure chimique (4-p-hydroxybenzylidène-5-imidazolinone) capable de propriétés d'absorption et d'émission dans le vert, grâce à une délocalisation des électrons s'étendant du cycle imidazolinone à la partie phénol. D'autres réactions autocatalytiques, mais aussi des mutations dans la séquence du chromophore ou dans son environnement immédiat sont à l'origine de la formidable diversité spectrale de ces protéines, qui s'étend de l'ultraviolet au rouge lointain (figure 2b).

Les GFP ont également donné naissance à un vaste arsenal de senseurs codés génétiquement (ou biosenseurs) pour l'analyse spatiotemporelle de la biochimie intracellulaire (figure 3). Il existe ainsi des biosenseurs pour mesurer le pH, détecter des ions, des métabolites et seconds messagers (tels que l'adénosine triphosphate ATP, le glucose ou les

nucléotides cycliques), des neurotransmetteurs ou des hormones, des espèces réactives de l'oxygène (ROS), des phosphoinositides, ou encore pour suivre l'activation de protéines G (qui activent ou inhibent les réactions biochimiques),

d'enzymes et de récepteurs, ou les variations du potentiel transmembranaire [3].

Ces biosenseurs sont l'objet d'une intense activité d'ingénierie, qui vise à adapter leur adressage, leur affinité et

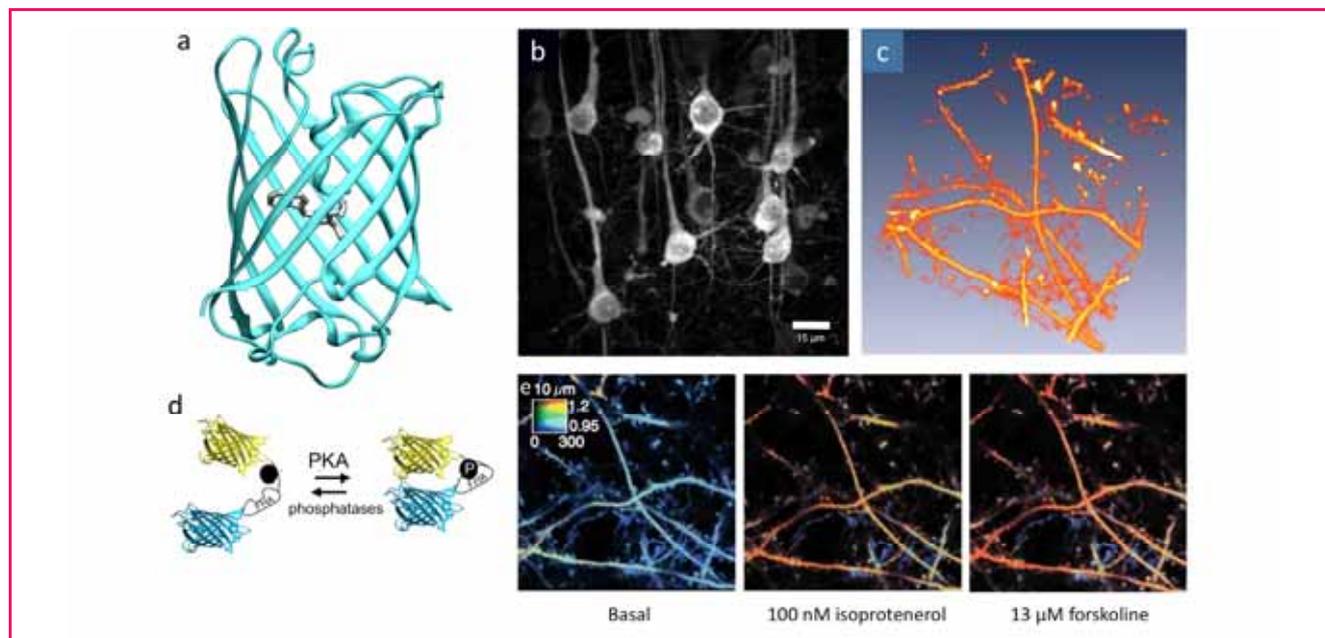


Figure 1 - **Structure et applications des protéines de la famille des GFP.** (a) Structure tridimensionnelle de l'Aquamarine, une protéine fluorescente cyan (CFP), montrant le chromophore enfoui dans la protéine. (b) et (c) Imagerie par microscopie biphotonique de neurones vivants de cortex de souris, exprimant un biosenseur d'activité kinase, AKAR. (c) Détail en 3D de dendrites apicales de ces neurones. (d) Principe de fonctionnement du biosenseur FRET AKAR, porteur d'une CFP et d'une YFP. (e) L'image ratiométrique (codée en fausses couleurs) obtenue à partir des intensités de fluorescence de la CFP et de la YFP et la haute résolution de la microscopie biphotonique donnent accès aux variations d'activité kinase AMPC dépendante jusque dans les dendrites de neurones corticaux *ex vivo* : l'isoproténerol active les récepteurs β -adrénergiques ; la forskoline active directement la production d'AMPC. Reproduit avec autorisation de [2].

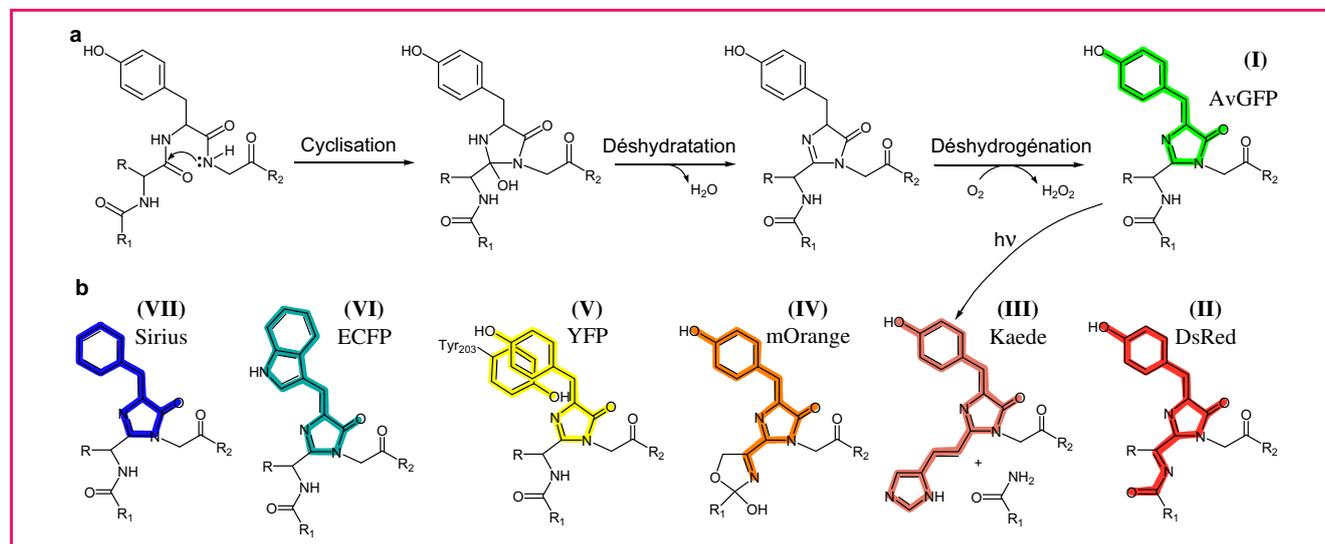


Figure 2 - **Biosynthèse et diversité structurale et spectrale du chromophore des GFP.** (a) Biosynthèse des chromophores émettant dans le vert comme la GFP d'*Aequorea victoria* (AvGFP) (I) : l'étape initiale de cyclisation implique l'attaque nucléophile de l'azote de l'amide de Gly67 sur le carbone électrophile du carbonyle du résidu 65 (petite flèche), catalysée par deux résidus strictement conservés, Arg96 et Glu222. (b) Quelques variants spectraux résultant de réactions auto-catalytiques ou de la mutagenèse de formes vertes : une déshydrogénation supplémentaire de la liaison C α -N du résidu 65 allongeant la délocalisation des électrons d'un groupe acylimine génère des protéines émettant dans le rouge comme la DsRed du corail *Discosoma* (II). L'illumination UV du précurseur vert de protéines photoconvertibles porteuses d'une histidine en position 65, comme Kaede, conduit à une autre forme rouge accompagnée d'une rupture de la chaîne peptidique (III). L'ingénierie de la DsRed a produit de nombreux variants spectraux tels que la mOrange (IV). L'environnement local peut également modifier les propriétés spectrales d'un chromophore de type I, comme dans le cas de la protéine fluorescente jaune YFP (V), qui dérive sa couleur d'une interaction π - π avec la tyrosine 203. Bien que systématiquement présente dans les protéines fluorescentes naturelles, la tyrosine au cœur du chromophore n'est pas essentielle pour sa biosynthèse : son remplacement par d'autres résidus aromatiques, un tryptophane dans la CFP (VI), ou une phénylalanine dans Sirius (VII), conduisent à des variants respectivement cyan et bleu.

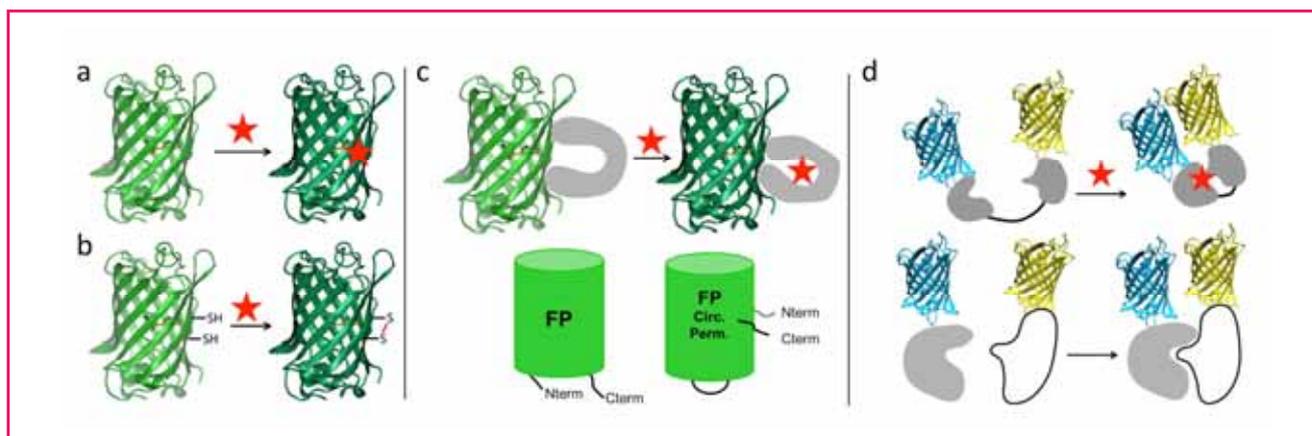


Figure 3 - **Architecture et fonctionnement des biosenseurs codés génétiquement.** (a) Des ions ou des petites molécules comme les espèces réactives de l'oxygène (ROS) modifient directement le signal de fluorescence de certaines GFP en perturbant leurs propriétés d'absorption ou d'émission. (b) La mutation de quelques acides aminés de surface peut rendre une protéine fluorescente sensible au potentiel redox (cystéines) ou à la chélation d'ions métalliques (histidines). (c) Un domaine senseur capable de répondre par des changements conformationnels à la liaison de substrats (ex : calcium, H_2O_2 , ATP, GMPc...) peut être greffé sur une protéine fluorescente circulairement perméée dont les extrémités de la séquence ont été amenées à proximité du chromophore. (d) Le FRET entre deux protéines fluorescentes permet de détecter les changements de conformation dans des biosenseurs multimodulaires, mais aussi de suivre les interactions protéine-protéine. Une grande majorité des biosenseurs FRET porte un couple de protéines cyan (CFP) et jaune (YFP).

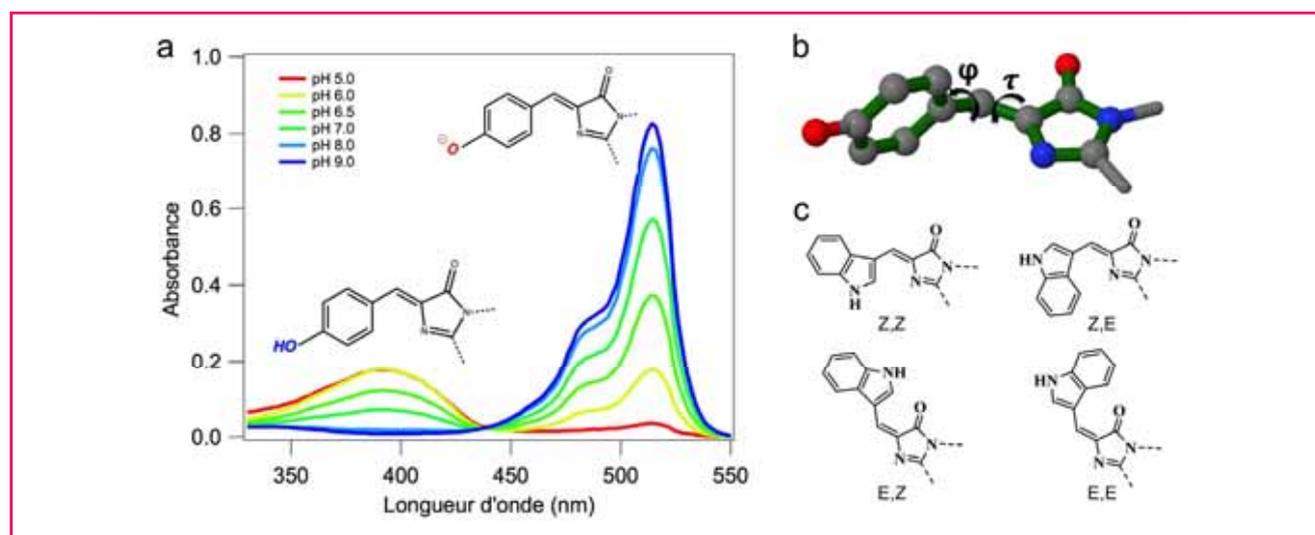


Figure 4 - **États de protonation, torsions et isomères du chromophore des GFP.** (a) Influence de l'équilibre de protonation sur les spectres d'absorption des GFP : exemple de la EYFP. (b) Angles de torsion des chromophores GFP autour des deux liaisons de leur pont éthylique central. (c) Multiples isomères du chromophore de la CFP : pour des raisons stériques, l'isomère E,E est probablement très peu peuplé à température ambiante [14].

leurs cinétiques de réponse aux processus d'intérêt, à améliorer leur spécificité ou leur sensibilité, ou à adapter leurs performances à de nouvelles modalités d'imagerie. Le fonctionnement des biosenseurs repose sur une grande variété d'architectures (figure 3). Alors que nombre d'entre eux sont basés sur le principe du transfert résonant d'énergie de Förster (FRET), qui met en jeu un couple de protéines fluorescentes spectralement adaptées, d'autres utilisent la réponse photophysique directe d'une protéine fluorescente à des perturbations structurales ou environnementales. Le succès des protéines et biosenseurs fluorescents doit beaucoup à la remarquable plasticité photophysique des GFP, qui découle d'un petit nombre de mécanismes élémentaires impliquant leur chromophore dans son état fondamental ou excité, tels que transfert d'électron ou de proton et isomérisation *cis-trans*, ainsi que de réactions photochimiques hautement sélectives.

La protonation du chromophore et les mille et une façons de la moduler

Les chromophores GFP porteurs d'un noyau phénol peuvent exister dans un état neutre ou anionique, associés à des spectres d'absorption et d'émission différents (figure 4a). Le pH, ainsi que le réseau local d'interactions avec la protéine vont stabiliser l'une ou l'autre de ces formes et, dans certains cas, favoriser un transfert de proton à l'état excité [4]. Grâce aux modifications spectrales qui accompagnent ces changements de protonation, les GFP sont tout d'abord d'excellents senseurs du pH intracellulaire, avec des pK compris entre 6,2 et 8,5 suivant les variants [3]. Dans certains variants comme la YFP (« yellow fluorescent protein ») (forme V, figure 2b), la cavité du chromophore peut accueillir un anion monovalent de petite taille, dont la charge va influencer l'état

de protonation du chromophore, donnant des senseurs du chlorure et autres halogénures [3].

Des perturbations conformationnelles dans la GFP sont également susceptibles de moduler cet équilibre de protonation, qui pourra alors être couplé à la détection d'entités chimiques de toutes natures. Par exemple, les roGFP (« redox sensitive GFP ») sont des senseurs redox générés en introduisant deux cystéines exposées en surface, à proximité de la poche du chromophore [3]. Divers senseurs de métaux de transition ont été construits en créant des cavités de liaison internes, ou en introduisant des groupements chélatants en surface de la protéine [5]. Des domaines protéiques de grande taille, apportant des fonctions de reconnaissance plus complexes, peuvent être greffés sur les extrémités Nter et Cter de la GFP. Un décalage de la séquence par permutation circulaire est souvent opéré, afin d'amener ces extrémités à proximité du chromophore. Ainsi, des senseurs de calcium GCaMP ont été obtenus par greffage de la calmoduline et du peptide M13 de la myosine sur une cpGFP (« circularly permuted GFP ») [3]. De très nombreux senseurs fonctionnent ainsi sur la base des changements de protonation du chromophore de la GFP et des perturbations spectrales qui y sont associées.

Torsions du chromophore à l'état excité

L'excitation électronique du chromophore des GFP conduit à une perte de conjugaison au niveau du pont éthylénique exocyclique, favorisant des torsions très rapides (picoseconde) entre ses deux cycles (*figure 4b*). Dans le chromophore isolé, ces torsions sont à l'origine d'une désactivation non radiative très efficace par conversion interne, conduisant à une quasi-absence d'émission de fluorescence à température ambiante [6]. Dans une protéine fluorescente telle que la EGFP (« enhanced GFP », ou S65T-AvGFP), des simulations de dynamique moléculaire ont montré que des torsions importantes du chromophore excité peuvent se produire, sur une échelle de temps de quelques nanosecondes, et donc entrer en compétition avec son émission de fluorescence [7]. L'intensité de fluorescence émise par une GFP sera ainsi fortement tributaire de sa capacité à empêcher ces torsions à l'état excité.

Sur le plan expérimental, le rôle critique de la flexibilité et de la dynamique conformationnelle des protéines fluorescentes a été particulièrement bien mis en évidence dans le cas des CFP (« cyan fluorescent protein », forme VI, *figure 2b*). Ainsi, la ECFP (« enhanced cyan fluorescent protein »), encore aujourd'hui très utilisée comme donneur en imagerie FRET, présente non seulement un rendement quantique de fluorescence médiocre ($\Phi_f = 0,4$) assorti d'une photophysique complexe (déclins et spectres de fluorescence hétérogènes), mais également une forte sensibilité environnementale : une variation de température, un changement de pH, des réactions photochimiques ou l'oxydation sélective de quelques acides aminés situés à plus de 8 Å du chromophore vont modifier sa durée de vie de fluorescence en impactant vraisemblablement la rigidité de la protéine [8-10].

Alors que le chromophore des CFP ne porte pas de groupement protonable (*figure 2*), nous avons montré que le pH joue sur des équilibres entre états conformationnels de durées de vie de fluorescence distinctes, permettant à la ECFP d'être un excellent senseur de pH intracellulaire par imagerie FLIM (« fluorescence lifetime imaging microscopy ») [11]. La mutation d'un ou deux résidus clés contrôlant la flexibilité du chromophore permet d'un côté de générer des

variants cyan de durées de vie très différentes, utilisables pour faire du multimarquage intracellulaire par FLIM [12], mais peut tout aussi bien conduire, lorsqu'elles restaurent une rigidité maximum du chromophore, à des formes de rendement quantique proche de l'unité et insensibles à l'environnement, comme la protéine cyan Aquamarine [13] (*figure 1*). En introduisant les deux mutations clés de l'Aquamarine (T65S, H148G), il est possible aujourd'hui d'équiper les nombreux biosenseurs FRET porteurs d'une CFP avec un donneur spectralement identique, mais beaucoup plus brillant et robuste.

Photochromisme et photochimie des GFP

En favorisant les torsions du chromophore des GFP, l'interaction avec la lumière permet également son passage d'un diastéréoisomère à l'autre (*figure 4c*). À l'obscurité, le retour à l'isomère d'équilibre prend quelques heures, voire quelques jours pour le chromophore isolé, mais cette réaction retour peut être, elle aussi, photoactivée [14]. On sait aujourd'hui que les mêmes mécanismes interviennent dans les protéines fluorescentes, où la photoisomérisation du chromophore a pu être démontrée dans certains cas par radiocristallographie [15]. Cependant, dans les GFP, ces différents isomères peuvent être stabilisés, suivant leur environnement protéique local, dans des états respectifs de protonation et/ou de rigidité distincts, ce qui va conduire à nouveau à d'importantes modifications de forme ou d'intensité de leurs spectres d'absorption [16] ou de fluorescence [17]. Dans les protéines fluorescentes dites « photocommutables », ce photochromisme peut être déclenché à certaines longueurs d'onde avec des rendements élevés. Ceci permet alors d'allumer ou d'éteindre leur signal de fluorescence ou d'en changer la couleur de façon répétée à l'aide d'intensités lumineuses modérées (quelques W/cm^2), et donc pratiquement sans « photofatigue », c'est-à-dire avec un niveau négligeable de photochimie irréversible.

Sous illumination intense ou prolongée, les protéines fluorescentes vont en effet subir des modifications covalentes irréversibles. Ici encore, l'environnement protéique du chromophore conditionne des mécanismes réactionnels très particuliers et sélectifs. Ainsi, il existe des variants naturellement photoconvertibles, tels que Kaede (extraite du corail *Trachyphyllia*) ou EosFP (extraite du corail *Lobophyllia*), capables de se transformer sous illumination d'une forme verte à une forme rouge, par β -élimination suivie d'une rupture de la chaîne polypeptidique (forme III, *figure 2b*). Dans de nombreuses GFP, l'irradiation UV déclenche un transfert d'électron suivi d'une décarboxylation de l'acide glutamique 222 voisin, par un mécanisme de Kolbe [18]. Dans certains variants dits « photoactivables » tels que la PA-GFP (« photoactivable GFP »), ceci peut conduire à une exaltation du signal de fluorescence, par stabilisation de la forme anionique fluorescente du chromophore [19].

Dans les GFP comme dans tous les fluorophores organiques, le stade ultime de ces diverses photoréactions est la disparition irréversible du signal de fluorescence ou « photoblanchiment ». Les mécanismes du photoblanchiment et leurs conséquences moléculaires dans les GFP sont encore très mal connus. Ils impliquent une multiplicité de voies et d'intermédiaires dont les efficacités et les populations vont dépendre de l'intensité et du régime temporel d'excitation, ainsi que de la composition du milieu. Ainsi, sous faible illumination stationnaire en microscopie plein champ ($0,2 W/cm^2$),

l'intensité de fluorescence des CFP décroît plus rapidement que leur durée de vie, témoignant de la formation simultanée d'espèces peu fluorescentes et d'espèces « noires » ne contribuant plus au signal de fluorescence [13]. Dans des cristaux d'IrisFP (un mutant photocommutable de EosFP), deux régimes de photoblanchiment ont été mis en évidence [20] : sous excitation lumineuse intense (100 W/cm^2), la décarboxylation du glutamate proximal s'accompagne de la réduction et du changement d'hybridation de sp^2 à sp^3 du carbone central du pont éthylénique du chromophore. Sous illumination plus modérée (10 W/cm^2), un mécanisme dépendant de l'oxygène domine : l'oxygène singulet formé par interaction avec l'état triplet du chromophore va réagir avec des résidus voisins, telle la méthionine 159 qui est transformée en méthionine sulfoxyde, ce qui entraîne la stabilisation d'une forme neutre et non fluorescente du chromophore. Si l'oxygène singulet ou les autres espèces primaires réactives générées par le chromophore excité diffusent hors de la protéine, ils seront responsables de phototoxicité : c'est le principe du fonctionnement des GFP développées comme photosensibilisateurs, telles que la protéine KillerRed [21].

Applications et inconvénients des photoréactions des GFP

Les photoréactions réversibles ou irréversibles des GFP ont de nombreuses applications en imagerie biologique. La PA-GFP et ses analogues permettent des expériences d'imagerie dynamique analogues au FRAP (« fluorescence recovery after photobleaching »), dans lesquelles le devenir de protéines d'intérêt marquées par des GFP préalablement photoactivées dans une sous-région cellulaire est suivi au cours du temps [19]. Les capacités de phototransformation des GFP ont aussi été décisives dans le succès des techniques de super-résolution [22] (voir aussi l'article de N. Bourg *et coll.* dans ce numéro [23]).

Ainsi, les protéines fluorescentes photoactivables ou photoconvertibles ont tout d'abord permis le développement en biologie des microscopies PALM (« photoactivated localization microscopy »), dans lesquelles des molécules fluorescentes uniques sont successivement photoactivées, localisées, puis blanchies. D'un autre côté, la photocommutation réversible des protéines fluorescentes a été utilisée pour réaliser à bas niveau de lumière le confinement optique du volume observé dans les techniques de super-résolution à balayage laser de type RESOLFT (« reversible saturable optical linear fluorescence transition »). Cette même photocommutation réversible va permettre de combiner l'imagerie à super-résolution avec la microscopie plein champ, par des techniques comme le pcSOFI, basées sur les fluctuations d'émission des fluorophores [24]. Enfin, elle ouvre la voie à la quantification dynamique du FRET *in situ*, par la modulation contrôlée de l'absorbance de l'accepteur [25].

La maîtrise des photoréactions des GFP est donc cruciale en imagerie de fluorescence, qu'il s'agisse de vidéomicroscopie nécessitant de longs temps d'acquisition, pour l'observation de signaux peu intenses (études sur molécules uniques ou impliquant des niveaux d'expression proches des conditions endogènes), ou lorsqu'on doit utiliser des conditions drastiques d'illumination, en microscopie à balayage laser par exemple (kW/cm^2). La résolution ultime de techniques comme le RESOLFT ou le pcSOFI est directement liée au nombre maximum de cycles d'observation « on-off » des protéines photocommutables utilisable avant que la photofatigue intervienne. *A contrario*, le FRAP ou le PALM

constituent des exploitations « positives » du photoblanchiment et de la photoconversion, mais sont compliqués par l'existence de mécanismes retour liés à la photocommutation réversible [17, 26].

Avenir des senseurs optogénétiques

Vingt ans après l'article pionnier de Martin Chalfie et ses collaborateurs dans la revue *Science* [1], les protéines fluorescentes et les biosenseurs codés génétiquement ont permis un développement spectaculaire des techniques d'imagerie de fluorescence en milieu vivant, qui ont largement contribué au renouveau ou à l'émergence de domaines entiers de recherche tels que la biologie du développement ou la biologie des systèmes. À l'avenir, la progression des connaissances fondamentales sur la photophysique et la photochimie des protéines fluorescentes sera plus que jamais nécessaire. Alors que l'on comprend bien aujourd'hui les mécanismes de conversion interne qui contrôlent le rendement quantique des GFP, il serait utile de trouver des pistes pour augmenter leur section efficace d'absorption, stabiliser à volonté des isomères ou des états de protonation bien définis de leur chromophore, ou encore améliorer leur photorésistance. Ceci permettrait de disposer de variants répondant pleinement aux exigences de techniques aussi différentes que la vidéomicroscopie FRET, la microscopie multiphotonique *in vivo* ou les imageries à super-résolution.

Les prochaines années verront sans doute la convergence de ces outils d'imagerie avec d'autres technologies avancées telles que la chimie bioorthogonale (techniques de marquages chimiques pouvant être réalisés *in cellulo* sans interférer avec l'activité biologique) [27], les nouvelles méthodes de transgénèse (intégration de gènes exogènes) et d'édition génique (modification à façon des gènes existants) [28], ou encore les actuateurs optogénétiques, utilisant les propriétés de photoactivation naturelle de certaines protéines pour intervenir sur les processus cellulaires de façon contrôlée dans le temps et l'espace [29]. Grâce aux techniques de fusion de gène, ces diverses avancées ouvrent la voie à la mise au point de nanoplateformes protéiques modulaires et multifonctionnelles, pouvant être ensuite manipulées et imagées suivant différentes modalités (par exemple, à la fois optique et magnétique). Ces constructions protéiques, spécifiquement adressées et exprimées *in vivo* sous le contrôle de promoteurs endogènes, permettront non seulement de déchiffrer dans leur détail spatiotemporel, mais aussi de moduler l'ensemble des processus moléculaires à l'œuvre en physiologie et physiopathologie, par exemple au cours de la progression tumorale [30]. Dans cette perspective, la contribution du chimiste et du photochimiste sera cruciale pour l'ingénierie de rapporteurs et d'actuateurs optiques à la fois performants et parfaitement intégrés dans leur environnement biologique.

Références

- [1] Chalfie M., Tu Y., Euskirchen G., Ward W.W., Prasher D.C., Green fluorescent protein as a marker for gene expression, *Science*, **1994**, 263, p. 802.
- [2] Polito M., Vincent P., Guiot E., Biosensor imaging in brain slice preparations, In *Methods Mol. Biol.*, J. Zhang, Q. Ni, R.H. Newman (eds), **2014**, 1071, p. 175.
- [3] Newman R.H., Fosbrink M.D., Zhang J., Genetically encodable fluorescent biosensors for tracking signaling dynamics in living cells, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, p. 3614.
- [4] Chatteraj M., King B.A., Bublitz G.U., Boxer S.G., Ultra-fast excited state dynamics in green fluorescent protein: multiple states and proton transfer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1996**, 93, p. 8362.

- [5] Vinkenborg J.L., Koay M.S., Merckx M., Fluorescent imaging of transition metal homeostasis using genetically encoded sensors, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2010**, *14*, p. 231.
- [6] Meech S.R., Excited state reactions in fluorescent proteins, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 2922.
- [7] Jonasson G., Teuler J.M., Vallverdu G., Mérola F., Ridard J., Lévy B., Demachy I., Excited state dynamics of the green fluorescent protein at the nanosecond timescale, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, p. 1900.
- [8] Berthelot V., Steinmetz V., Alvarez L.A., Houée-Levin C., Mérola F., Rusconi F., Erard M., An analytical workflow for the molecular dissection of irreversibly modified fluorescent proteins, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, *405*, p. 8789.
- [9] Tramier M., Zahid M., Mevel J.-C., Masse M.-J., Coppey-Moisan M., Sensitivity of CFP/YFP and GFP/mCherry pairs to donor photobleaching on FRET determination by fluorescence lifetime imaging microscopy in living cells, *Microsc. Res. Tech.*, **2006**, *69*, p. 933.
- [10] Villioing A., Ridhoir M., Cinquin B., Erard M., Alvarez L., Vallverdu G., Pernot P., Grailhe R., Mérola F., Pasquier H., Complex fluorescence of the cyan fluorescent protein: comparisons with the H148D variant and consequences for quantitative cell imaging, *Biochemistry*, **2008**, *47*, p. 12483.
- [11] Poëa-Guyon S., Ammar M.R., Erard M., Amar M., Moreau A.W., Fossier P., Gleize V., Vitale N., Morel N., The V-ATPase membrane domain is a sensor of granular pH that controls the exocytotic machinery, *J. Cell Biol.*, **2013**, *203*, p. 283.
- [12] Kim J., Kwon D., Lee J., Pasquier H., Grailhe R., The use of cyan fluorescent protein variants with a distinctive lifetime signature, *Mol. Biosyst.*, **2009**, *5*, p. 151.
- [13] Erard M., Fredj A., Pasquier H., Betolngar D.-B., Bousmah Y., Derrien V., Vincent P., Mérola F., Minimum set of mutations needed to optimize cyan fluorescent proteins for live cell imaging, *Mol. Biosyst.*, **2013**, *8*, p. 258.
- [14] Voliani V., Bizzarri R., Nifosi R., Abbruzzetti S., Grandi E., Viappiani C., Beltram F., Cis-trans photoisomerization of fluorescent-protein chromophores, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, p. 10714.
- [15] Brakemann T., Weber G., Andresen M., Groenhof G., Stiel A.C., Trowitzsch S., Eggeling C., Grubmüller H., Hell S.W., Wahl M.C., Jakobs S., Molecular basis of the light-driven switching of the photochromic fluorescent protein mCherry, *J. Biol. Chem.*, **2010**, *285*, p. 14603.
- [16] Ando R., Mizuno H., Miyawaki A., Regulated fast nucleocytoplasmic shuttling observed by reversible protein highlighting, *Science*, **2004**, *306*, p. 1370.
- [17] Sinnecker D., Voigt P., Hellwig N., Schaefer M., Reversible photobleaching of enhanced green fluorescent proteins, *Biochemistry*, **2005**, *44*, p. 7085.
- [18] Van Thor J.J., Gensch T., Hellingwerf K.J., Johnson L.N., Phototransformation of green fluorescent protein with UV and visible light leads to decarboxylation of glutamate 222, *Nat. Struct. Biol.*, **2002**, *9*, p. 37.
- [19] Patterson G.H., Lippincott-Schwartz J., A photoactivatable GFP for selective photolabeling of proteins and cells, *Science*, **2002**, *297*, p. 1873.
- [20] Duan C., Adam V., Byrdin M., Ridard J., Kieffer-Jaquinod S., Morlot C., Arcizet D., Demachy I., Bourgeois D., Structural evidence for a two-regime photobleaching mechanism in a reversibly switchable fluorescent protein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 15841.
- [21] Wojtovich A.P., Foster T.H., Optogenetic control of ROS production, *Redox Biol.*, **2014**, *2*, p. 368.
- [22] Nienhaus K., Nienhaus G.U., Fluorescent proteins for live-cell imaging with super-resolution, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 1088.
- [23] Bourg N., Sivankutty S., Dupuis G., Levêque-Fort S., De la microscopie à la nanoscopie de fluorescence, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 35.
- [24] Dedecker P., Mo G.C.H., Dertinger T., Zhang J., Widely accessible method for superresolution fluorescence imaging of living systems, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2012**, *109*, p. 10909.
- [25] Subach F.V., Zhang L., Gadella T.W.J., Gurskaya N.G., Lukyanov K.A., Verkhusha V.V., Red fluorescent protein with reversibly photoswitchable absorbance for photochromic FRET, *Chem. Biol.*, **2010**, *17*, p. 745.
- [26] Durisic N., Cuervo L.L., Lakadamyali M., Quantitative super-resolution microscopy: pitfalls and strategies for image analysis, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2014**, *20*, p. 22.
- [27] Dean K.M., Palmer A.E., Advances in fluorescence labeling strategies for dynamic cellular imaging, *Nat. Chem. Biol.*, **2014**, *10*, p. 512.
- [28] Gersbach C.A., Genome engineering: the next genomic revolution, *Nat. Methods*, **2014**, *11*, p. 1009.
- [29] Shui B., Lee J.C., Reining S., Lee F.K., Kotlikoff M.I., Optogenetic sensors and effectors: CHROMus at the Cornell Heart Lung Blood Institute Resource for Optogenetic Mouse Signaling, *Front. Physiol.*, **2014**, *5*, p. 428.
- [30] Conway J.R.W., Carragher N.O., Timpson P., Developments in preclinical cancer imaging: innovating the discovery of therapeutics, *Nat. Rev. Cancer*, **2014**, *14*, p. 314.



F. Mérola



H. Pasquier



M. Erard

Fabienne Mérola est directrice de recherche au CNRS, **Hélène Pasquier**, maître de conférences à l'IUT d'Orsay, et **Marie Erard**, maître de conférences à l'UFR des Sciences d'Orsay. Elles font partie de l'équipe de Photobiologie, au sein du groupe de Biophysique du Laboratoire de Chimie Physique*.

* Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS, Université Paris-Sud, Bât. 349, F-91405 Orsay.
Courriels : fabienne.merola@u-psud.fr ;
helene.pasquier@u-psud.fr ; marie.erard@u-psud.fr

depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels

RÉGISSEUR
DE
L'ACTUALITÉ
CHIMIQUE

edif
magazine de chimie

102 av. Georges Clemenceau 91700 Athis-Mors
Tél. : 01 43 53 44 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edif@edif.fr - www.edif.fr

Fluorescence intrinsèque de l'ADN

Dimitra Markovitsi, Thomas Gustavsson et Akos Banyasz

Résumé

Pendant longtemps, l'ADN a été considéré comme non fluorescent. Ceci n'est pas étonnant compte tenu du fait que le rendement quantique de fluorescence des acides nucléiques est extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-4} . Mais depuis le début du XXI^e siècle, grâce au développement de protocoles d'expérimentation spécifiques et aux avancées en instrumentation, des études systématiques sur la fluorescence intrinsèque de l'ADN ont pu être menées. On a pu ainsi obtenir non seulement des spectres de fluorescence, mais aussi une pléthore de données résolues en temps, de la femtoseconde à la nanoseconde. Ces résultats, associés à des travaux théoriques, ont grandement contribué à la compréhension de l'interaction du rayonnement UV avec l'ADN. Ils ont notamment permis de décrire les processus responsables de la désactivation ultra-rapide des états excités des briques élémentaires, d'obtenir des informations sur les voies complexes que suit l'énergie des photons UV au sein des doubles hélices, énergie capable de provoquer des mutations cancérogènes, et enfin de démontrer le comportement collectif des excitations électroniques, particulièrement prononcé dans le cas de G-quadruplexes, structures impliquées dans d'importants processus biologiques mais également prometteuses pour des applications dans le domaine de l'électronique moléculaire et l'optoélectronique.

Mots-clés

ADN, fluorescence, spectroscopie femtoseconde, G-quadruplexes, excitons.

Abstract

Intrinsic fluorescence of DNA

Up to very recently, DNA was considered to be non-fluorescent. This is not surprising given the fact that the fluorescence quantum yield of nucleic acids is extremely small, on the order of 10^{-4} . But since the beginning of the 21st century, with the development of specific testing protocols and improved instrumentation, systematic studies of the intrinsic fluorescence of DNA have been performed with success. It has thus been possible to obtain not only fluorescence spectra, but also a large panel of time resolved data, from the femtosecond to the nanosecond timescale. These results, combined with advanced theoretical work, have contributed greatly to the understanding of the interaction of UV radiation with DNA. In particular, this combination of experimental and theoretical results has allowed to describe the processes responsible for the ultrafast deactivation of the excited states of the individual building blocks, to obtain information on the complex pathways followed by the excess energy deposited by absorption of UV photons in double helices, energy capable of leading to carcinogenic mutations, and then to demonstrate the collective behavior of the electronic excitations, particularly pronounced in the case G-quadruplexes, structures involved in many important biological processes but also promising for applications in the field of molecular electronics and optoelectronics.

Keywords

DNA, fluorescence, femtosecond spectroscopy, excitons, G-quadruplexes, excitons.

Pourquoi s'intéresser à la fluorescence intrinsèque de l'ADN alors que son rendement quantique à température ambiante est extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-4} , ce qui veut dire que pour 10 000 photons absorbés, un seul photon est émis. Il fallait vraiment que l'enjeu soit de taille pour se donner autant de peine à surmonter les multiples obstacles pour travailler avec de si faibles signaux lumineux [1]. La réponse se trouve dans la nature même de la fluorescence. En effet, au-delà de ses innombrables applications, dont ce numéro fait largement écho, la fluorescence apporte des informations précieuses sur les états électroniquement excités à partir desquels les photons sont émis. Ces informations obtenues à travers les spectres, les déclins et l'anisotropie de fluorescence sont donc primordiales lorsqu'elles concernent l'ADN, molécule centrale de la vie.

Les spectres d'émission de fluorescence nous renseignent sur l'énergie des transitions électroniques. Non seulement

leur maximum, mais aussi leur largeur, analysée de façon appropriée, fournissent des indications sur l'interaction avec l'environnement et/ou des interactions entre les chromophores lorsque ceux-ci se trouvent l'un à côté de l'autre (couplage électronique). Et bien entendu, les spectres résolus en temps nous montrent comment ces interactions évoluent au cours du temps.

Les déclins de fluorescence sont reliés à l'évolution temporelle de la population électroniquement excitée. Néanmoins, dans le cas de l'ADN, où des processus de désexcitation non radiative prévalent et la force oscillatrice des transitions associées à l'émission peut varier au cours du temps, l'amplitude des signaux n'est pas toujours proportionnelle à la population excitée. Néanmoins, la persistance des signaux, même de faible intensité, témoigne de la survie des excitations, qui sont susceptibles de donner lieu à des réactions photochimiques.

L'anisotropie de fluorescence dépend de l'angle formé entre les transitions électroniques reliées à l'absorption et l'émission de photon. Ce paramètre moléculaire peut être mesuré au laboratoire en jouant sur la polarisation des faisceaux de l'excitation de fluorescence (figure 1). Une modification de l'anisotropie de fluorescence au cours du temps peut être due simplement à une diffusion rotationnelle du chromophore qui a lieu entre le moment de l'absorption et le moment de l'émission, ce qui se produit en général à des temps relativement longs. Mais si l'anisotropie change à des temps trop courts pour que de tels mouvements puissent se produire, cela témoigne d'une modification de la structure électronique, comme par exemple une conversion interne, ou encore un transfert d'énergie entre les chromophores.

Les études récentes de la fluorescence résolue en temps sur l'ADN ont été réalisées en utilisant comme source d'excitation des lasers femtoseconde (fs) associés à différents types de détection. À des temps très courts, de la centaine de fs à la centaine de picosecondes (ps), la fluorescence par somme de fréquences (« up-conversion ») a été d'un grand secours (voir encadré) [2-4] ; quelques expériences ont été également réalisées par la technique de la porte Kerr [5-6]. En parallèle, le comptage de photon unique corrélé en temps permet de suivre le comportement de la fluorescence de la dizaine de ps à la centaine de nanosecondes (ns). Ces expériences

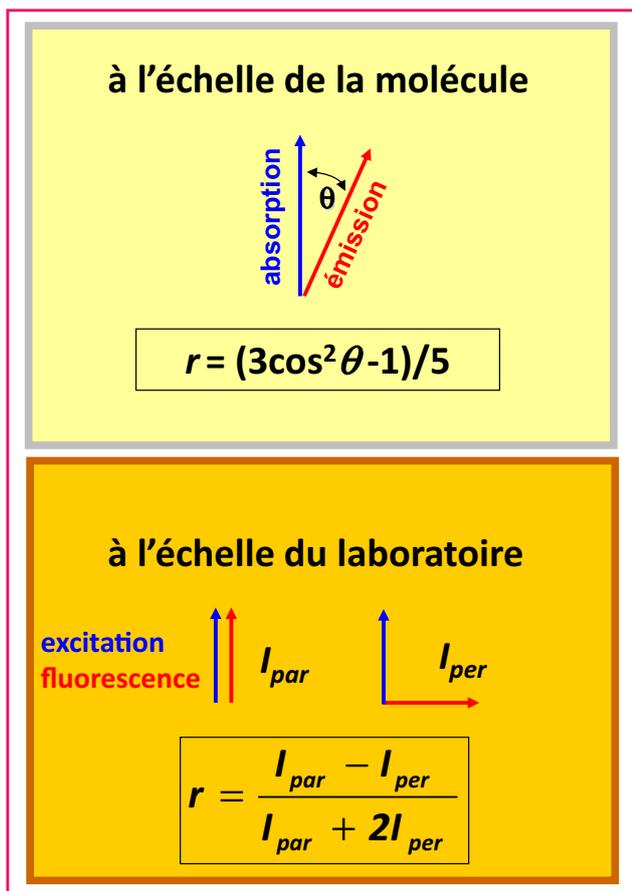
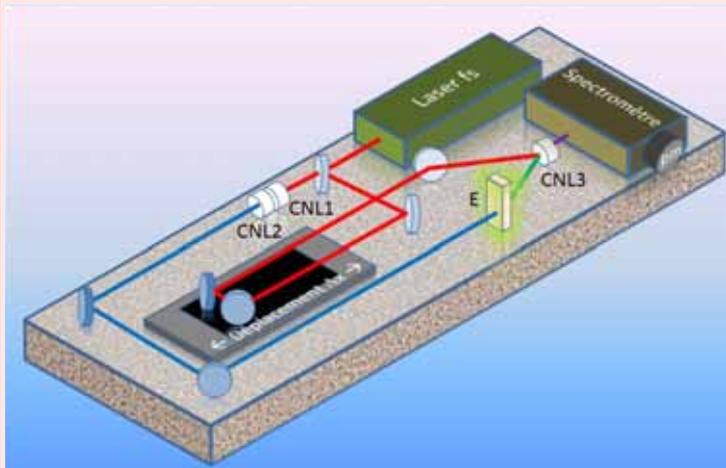


Figure 1 - L'anisotropie de fluorescence r permet de relier des paramètres moléculaires à des grandeurs qui peuvent être déterminées en laboratoire. À l'échelle moléculaire, elle dépend de l'angle θ formé entre les vecteurs de transitions électroniques associées à l'absorption et à l'émission des photons. À l'échelle du laboratoire, sa détermination nécessite la mesure de l'intensité de fluorescence à travers un polariseur parallèle, puis perpendiculaire, à la polarisation de faisceau lumineux utilisé pour l'excitation.

La spectroscopie de fluorescence femtoseconde

La lumière est un outil d'analyse essentiel pour les chimistes, qui s'en servent largement à travers différentes méthodes de spectroscopie optique. Elle est également indispensable pour caractériser des processus fondamentaux en chimie physique (relaxation des états excités, transfert d'énergie ou de charge, intermédiaires de réaction...). Dans ce contexte, les lasers impulsionnels sont devenus des outils de choix car ils donnent la possibilité d'une part de déclencher des processus photo-induits, et d'autre part de les suivre au cours du temps. Comme certains de ces processus peuvent être extrêmement rapides (par exemple la relaxation des états excités des bases de l'ADN), il est important d'utiliser des techniques expérimentales dotées d'une très grande résolution temporelle [a].

Aujourd'hui, ce sont les expériences laser dites « pompe-sonde » qui procurent la meilleure résolution temporelle. Ces expériences s'appuient sur l'utilisation de deux impulsions laser ultra-courtes : une impulsion « pompe » qui génère l'espèce à étudier en un temps beaucoup plus bref que sa transformation ultérieure, et une impulsion « sonde » qui permet de suivre l'évolution des espèces formées en fonction du temps. Si la méthode « pompe-sonde » la plus répandue est la spectroscopie d'absorption transitoire [b], nous avons opté pour notre part pour une détection de fluorescence, basée sur le principe de génération de somme des fréquences [c]. Contrairement à la technique d'absorption transitoire, l'impulsion « sonde » n'interroge pas directement l'échantillon photo-excité mais la fluorescence, même très faible, émise par celui-ci (voir figure). Dans un tel dispositif « tout optique », la résolution temporelle est limitée seulement par la durée des impulsions laser. Elle est donc bien meilleure que celle atteinte lorsqu'on détecte directement la fluorescence à l'aide d'un dispositif électronique.



Vue très schématique d'un montage de spectroscopie de fluorescence UV basée sur la génération de somme de fréquences. Le faisceau initial issu d'un laser titane-saphir (800 nm, 100 fs) est séparé par une lame semi-transparente en deux parties d'inégale intensité. La plus intense, constituant le faisceau « pompe », est convertie en un faisceau UV de 267 nm (en bleu) par triplement de fréquence dans les cristaux non linéaires CNL1 et CNL2. Une impulsion de ce faisceau « pompe » excite l'échantillon E au temps $t = 0$. La fluorescence émise par l'échantillon (en vert) est focalisée dans le cristal non linéaire CNL3. Une impulsion « sonde » du second faisceau (en rouge) est retardée par rapport à celle-ci à l'aide d'une ligne à retard avant d'être superposée avec la fluorescence dans CNL3. La génération de somme des fréquences (fluorescence « up-conversion ») respecte la conservation de l'énergie selon l'expression $h\nu_{\text{somme}} = h\nu_{\text{pompe}} + h\nu_{\text{fluor}}$. À titre d'exemple, en mélangeant la fluorescence à 330 nm ($h\nu_{\text{fluor}} = 3,75$ eV) avec une impulsion laser à 800 nm ($h\nu_{\text{pompe}} = 1,55$ eV), nous obtenons la génération d'une lumière somme à 234 nm ($h\nu_{\text{somme}} = 5,30$ eV), détectée par le spectromètre. La ligne à retard permet de transformer un déplacement spatial (Δx) en un délai temporel (Δt) via la relation $\Delta t = 2 \Delta x/c$, où c est la vitesse de la lumière. Ainsi, 1 μm correspond à 6,67 fs.

[a] Mostafavi M., Gustavsson T., *Réactions ultrarapides en solution, approches expérimentales et théoriques*, CNRS Éditions, 2006.

[b] Poizat O., Sliwa M., Ruckebusch C., Aloise S., Buntinx G., La chimie ultra-rapide capturée en temps réel, *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349, p. 21.

[c] Mialocq J.-C., Gustavsson T., Investigation of femtosecond chemical reactivity by means of fluorescence up-conversion, in *New Trends in Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2001, p. 61.

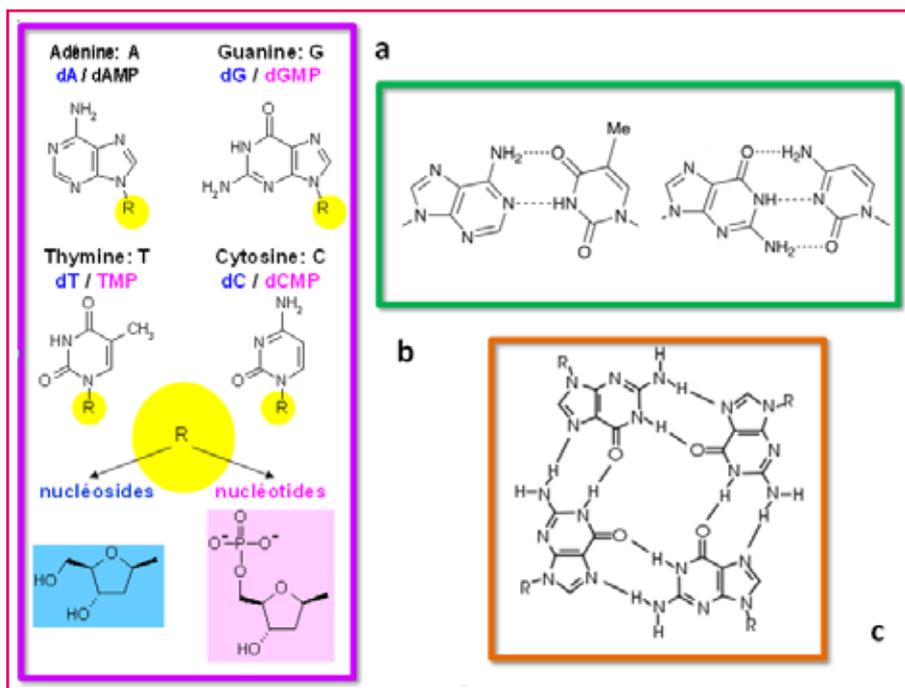


Figure 2 - Les briques élémentaires de l'ADN : bases (adénine A, thymine T, guanine G, cytosine C), nucléosides et nucléotides (a). Appariement des bases au sein de doubles hélices : adénine-thymine et guanine-cytosine (b). Association de quatre guanines en tétrade ; les G-quadruplexes sont caractérisés par l'empilement vertical de telles tétrades (c).

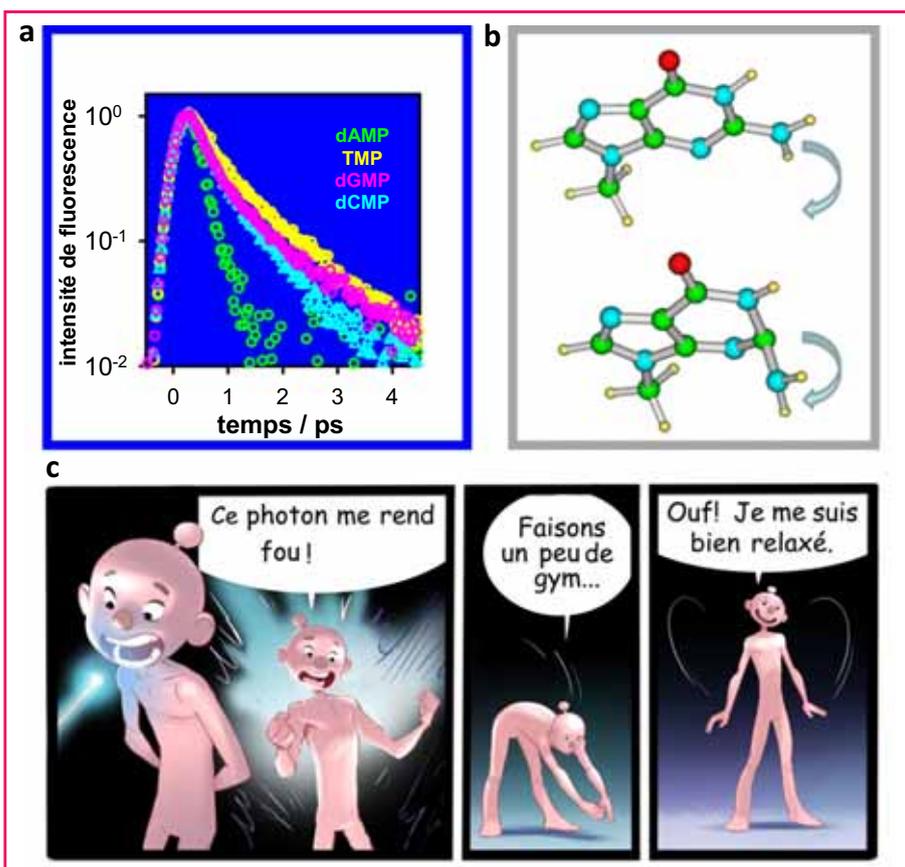


Figure 3 - Déclins de fluorescence de quatre nucléotides de l'ADN enregistrés par la technique de « up-conversion » à 330 nm pour une excitation à 267 nm (a). Leur désactivation ultra-rapide implique des mouvements de certains substituants des bases hors du plan aromatique. Un tel changement conformationnel (groupe NH_2) est montré en (b) dans le cas de la guanine et illustré en (c) sous forme de gymnastique effectuée par la molécule. Dessin de Ghislain Aubry, © LFP.

« multi-échelles temporelles » sont très importantes pour saisir toute la complexité des processus impliqués, que suivent les excitations électroniques, notamment des doubles hélices dans les acides nucléiques [7-8].

Les briques élémentaires

L'histoire de la fluorescence intrinsèque de l'ADN commence véritablement en 1971, lorsqu'un laboratoire américain et un laboratoire français publient, quasi simultanément, les premiers spectres de fluorescence à température ambiante en solution aqueuse de ses briques élémentaires (bases, des nucléosides et des nucléotides, *figure 2a*) [9-10]. Il apparaît alors que leur rendement quantique de fluorescence est de l'ordre de 10^{-4} , c'est-à-dire mille fois plus faible que celui déterminé au cours des études antérieures, effectuées à de très basses températures sur structures rigides (77 K) [11]. Les auteurs constatent que les voies de désactivation non radiative sont très largement majoritaires et prévoient des durées de vie de fluorescence autour d'1 ps. Mais il a fallu attendre une trentaine d'années pour que les déclins de fluorescence soient directement déterminés [3-12].

Les expériences réalisées depuis ont montré que ces durées de vie sont plus courtes que celles suspectées [13]. Par exemple, dans le cas de nucléotides, elles sont de 130 fs pour dAMP, 500 fs pour TMP, 340 fs pour dGMP et 300 fs pour dCMP ; mais ces valeurs ne sont que des moyennes. Contrairement au comportement des molécules fluorescentes habituelles, telles que les colorants, les cinétiques observées pour les briques élémentaires de l'ADN ne suivent pas des lois mono-exponentielles. En effet, elles sont dominées par une composante ultra-rapide, entre 100 et 300 fs, suivie par une composante plus lente, d'environ 1 ps, de très faible amplitude. Nous constatons alors que, bien que ces composés soient assez « simples », les processus sous-jacents à leur désactivation ne le sont pas.

De nombreuses expériences ont sondé l'influence du solvant et des substituants des bases sur les propriétés de fluorescence. Ces résultats, associés à d'autres études expérimentales et théoriques [14], ont permis l'élucidation des changements de la structure électronique qui ont lieu pendant la relaxation de l'état excité singulet $\pi\pi^*$ [15]. Selon l'image qui a émergé, la conversion interne très efficace est due à l'existence des intersections coniques qui lient la surface de potentiel du premier état excité $\pi\pi^*$ avec l'état fondamental. La conversion interne est accompagnée par des mouvements de certains substituants des bases hors du plan aromatique (*figure 3*). Ces

mouvements sont bloqués à basse température, mais ils sont toujours possibles à température ambiante dans les doubles hélices.

La désactivation des états singulets $\pi\pi^*$ des briques élémentaires de l'ADN a constitué en quelque sorte un « showcase » pour les mécanismes en général de relaxation non radiative des composés organiques. Elle est aussi considérée par certains comme une cause de « sélection naturelle » des acides nucléiques en tant que lettres du code génétique ; leur photostabilité aurait été cruciale pendant la période prébiotique, où le rayonnement UV du Soleil n'était pas encore filtré par la couche d'ozone (voir l'article de S. Godin-Beekmann dans ce numéro [16]). Mais une telle explication doit être modérée, car les effets que nous venons de discuter concernent des excitations autour de 260 nm. Cependant, en allant vers des longueurs d'onde plus courtes, à partir de 230 nm, les photons UV deviennent très énergétiques et provoquent des phénomènes d'ionisation de plus en plus importants qui déclenchent des réactions chimiques [17].

Les doubles hélices

Malgré la photostabilité exceptionnelle des briques élémentaires de l'ADN, l'absorption des photons UV par des doubles hélices, dans lesquelles les adénines sont appariées aux thymines et les guanines aux cytosines (*figure 2b*), peut déclencher des réactions chimiques susceptibles d'induire des mutations cancérogènes [18]. Comme de tels photons, délétères pour le code génétique, se trouvent dans le rayonnement solaire qui arrive jusqu'à la surface de la Terre, la caractérisation des photo-processus qui endommagent l'ADN constitue un enjeu pour la santé publique. Une étape importante dans cette direction consiste à suivre le sort de l'énergie d'excitation électronique au sein des doubles hélices [19]. C'est à ce niveau précisément que se situe la contribution de la spectroscopie de fluorescence.

Des études de fluorescence résolue en temps ont démontré que les excitations électroniques persistent dans des doubles hélices pendant plusieurs décades de temps, leurs déclin étant multi-échelles, de la femtoseconde à la nanoseconde [20]. Cette complexité a ses sources dans des interactions électroniques qui opèrent entre les bases à cause de leur proximité (couplage dipolaire, recouvrement d'orbitales...). Il en résulte une délocalisation des états excités sur un certain nombre de bases. Nous pouvons distinguer deux cas limites d'états excités délocalisés : les excitons Frenkel et les états à transfert de charge. Les excitons Frenkel sont des combinaisons linéaires des états $\pi\pi^*$ localisés sur des bases individuelles. Les états à transfert de charge sont caractérisés par la présence des charges positives et négatives sur des bases différentes.

Des travaux récents, effectués dans le cadre du projet ANR DNAexciton, ont montré que les excitons Frenkel et les états à transfert de charge sont des précurseurs, respectivement, des dimères cyclobutanes et des photo-adduits (6-4) [21-22]. Ces composés dimériques, formés par fusion de deux bases cytosine et/ou thymine, sont les photoproduits les plus importants induits dans l'ADN par absorption du rayonnement UV. Leur formation dépend donc de la probabilité que les états excités précurseurs soient peuplés au cours de la relaxation électronique qui peut suivre des chemins bien tortueux [23].

L'anisotropie de fluorescence constitue un outil de choix pour sonder les transformations entre différents types

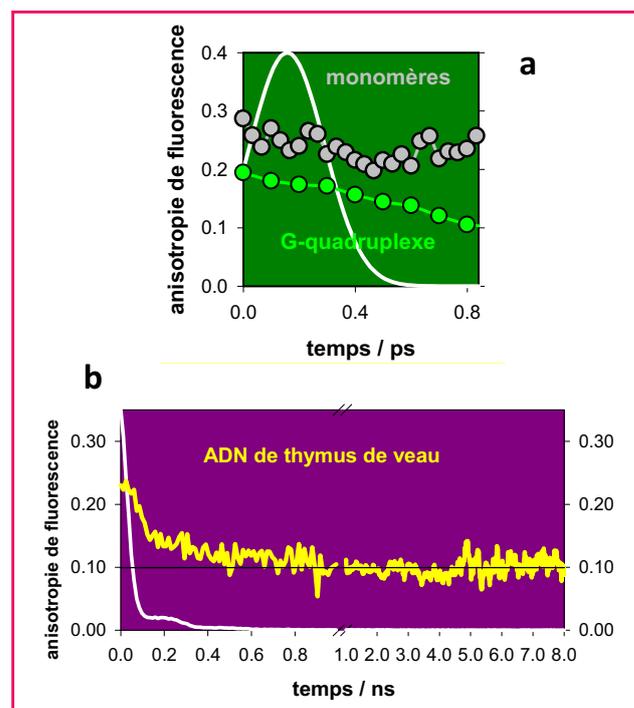


Figure 4 - Anisotropie de fluorescence déterminée à 330 nm pour (a) un G-quadruplexe et le mélange stœchiométrique de mono-nucléotides et (b) l'ADN du thymus de veau, avec une excitation à 267 nm. Les signaux en (a) et (b) ont été obtenus par les techniques « somme de fréquences » et « comptage du photon unique corrélé en temps », respectivement. En blanc : les fonctions d'appareil.

d'états électroniques (*figure 4*). Il a été ainsi mis en évidence qu'un transfert d'énergie entre les états $\pi\pi^*$ des bases a lieu à l'échelle femtoseconde. Un tel processus ultra-rapide n'étant possible que *via* des excitons Frenkel, ces expériences ont révélé que les photons UVC/UVB sont absorbés simultanément par plusieurs bases. Les excitons Frenkel sont ensuite piégés par des états à transfert de charge, ce processus dépendant fortement du potentiel redox des bases concernées. Ainsi, la formation des cyclobutanes est affectée par la nature des bases voisines des pyrimidines réactives [21-24]. Mais ce n'est pas tout ; il est possible qu'une petite fraction des excitations soit dépiégée, aboutissant de nouveau vers des états $\pi\pi^*$, ce qui est détecté par l'apparition d'une fluorescence retardée [7].

L'interconversion entre états à transfert de charge et états $\pi\pi^*$ se produit également dans le domaine spectral UVA. Alors que les bases isolées n'absorbent pas de photons UVA, les doubles hélices sont capables de le faire. Des études de fluorescence ont montré que ceci est dû à une contribution des états à transfert de charge [25]. Mais curieusement, une telle absorption conduit à la formation de dimères cyclobutanes. Ceci est possible car les surfaces d'énergie potentielle des états $\pi\pi^*$ et des états à transfert se croisent, comme l'indiquent leurs spectres d'émission qui se recouvrent, permettant ainsi le passage de l'un à l'autre.

L'existence d'états excités délocalisés et les transformations entre eux dépendent des mouvements conformationnels des doubles hélices : plus ils sont restreints, plus le comportement collectif est favorisé [8]. Ainsi par exemple, une augmentation de la force ionique de la solution, connue pour renforcer la rigidité de l'ADN, conduit à un rallongement de sa durée de vie de fluorescence (*figure 5*). Ceci est

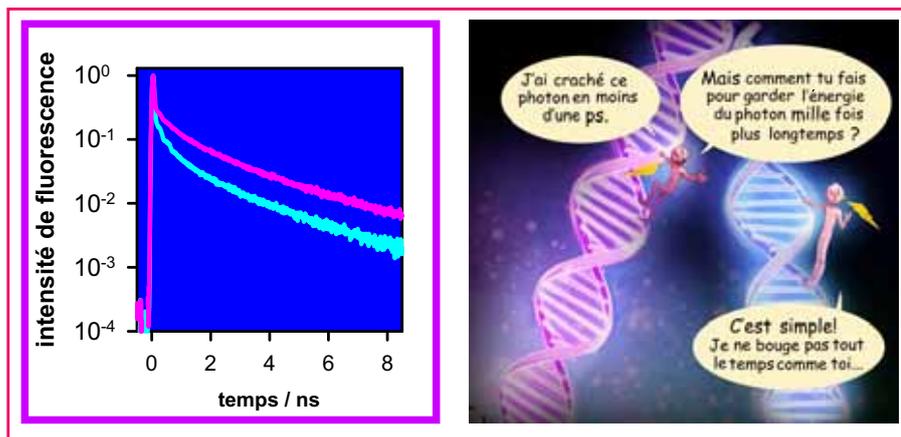


Figure 5 - Les mouvements conformationnels affectent la durée de vie de fluorescence des doubles hélices. Une augmentation de la force ionique rend le système plus rigide et conduit à une augmentation de la durée de vie de fluorescence. Cet effet est illustré sur le graphique supérieur où sont comparés les déclinés de fluorescence à 330 nm de l'ADN de thymus de veau en solution aqueuse à force ionique faible (cyan) et forte (rose), obtenus pour une excitation à 267 nm. Dessin de Ghislain Aubry, © LFP.

important car la rigidité doit être encore plus élevée *in vivo*, où l'ADN peut se trouver dans un état condensé, en forte interaction avec d'autres biomolécules.

Les G-quadruplexes

Dans les doubles hélices, la guanine s'apparie avec la cytosine pour former une paire de bases (figure 2b). Mais les guanines ont aussi la capacité de s'auto-assembler en tétrades (figure 2c) dont l'empilement vertical donne lieu à des structures dites G-quadruplexes. Ceux-ci peuvent être obtenus à partir des séquences riches en guanine. Leur présence *in vivo*, soupçonnée depuis longtemps, a été mise en évidence récemment. En plus de leur énorme intérêt biologique (implication dans l'expression de gènes, cibles pour des médicaments anticancéreux...), les G-quadruplexes sont étudiés en vue de leurs applications potentielles dans le domaine de l'électronique moléculaire et l'optoélectronique (nanoconducteurs, guides d'énergie) [26].

Les études de fluorescence révèlent que, au premier abord, les excitations électroniques se comportent dans des G-quadruplexes de la même façon que dans de doubles brins : il y bien un transfert ultra-rapide de l'énergie d'excitation entre les bases, dû à la délocalisation des états $\pi\pi^*$. Les excitons Frenkel peuvent être également piégés par des états à transfert de charge. Mais malgré cela, il existe des caractéristiques spécifiques aux structures G-quadruplexes [27].

Tout d'abord, le comportement collectif des excitations électroniques est plus prononcé dans des G-quadruplexes que dans des doubles hélices. Cela se produit parce que l'empilement vertical des tétrades, dans lesquels chaque guanine est liée à deux autres, rend les structures à quatre brins très rigides. Il en résulte un transfert d'énergie plus rapide, comme l'indique l'anisotropie de fluorescence. En effet, les transitions $\pi\pi^*$ étant polarisées dans le plan des tétrades, un transfert d'énergie impliquant un grand nombre d'états différents conduit à une dépolarisation de la fluorescence dans le plan des tétrades, ce qui donne lieu à une anisotropie de fluorescence égale à 0,1. Cette valeur peut être atteinte pour des G-quadruplexes en seulement 1 ps, alors que le même phénomène prend 900 ps dans le cas de l'ADN

naturel (figure 4b). Une autre conséquence de la rigidité structurale des G-quadruplexes est que des états délocalisés contribuent à l'émission $\pi\pi^*$ et cet effet est d'autant plus important que le nombre des tétrades est élevé.

Nous mentionnons enfin le rôle étonnant joué par des ions métalliques situés dans la cavité centrale de G-quadruplexes sur le devenir de leurs états excités. La présence des cations Na^+ , de plus petite taille et donc plus mobiles que des cations K^+ , favorise la formation des états à transfert de charge [28]. Tel n'est pas le cas des doubles hélices, dont le comportement des états excités est le même en présence de ces deux types de cations, biologiquement pertinents. Cette particularité des G-quadruplexes pourrait inspirer la conception de G-quadruplexes biomimétiques pour des applications dans le domaine de l'électronique moléculaire et l'optoélectronique dans lesquels le

piégeage des excitons Frenkel par des états à transfert de charge pourrait être modulé par le biais des ions métalliques.

Références

- [1] Markovitsi D., Onidas D., Talbot F., Marguet S., Gustavsson T., Lazzarotto E., UVB/UV-C induced processes in model DNA helices studied by time-resolved spectroscopy: pitfalls and tricks, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**, 183, p. 1.
- [2] Markovitsi D., Onidas D., Gustavsson T., Talbot F., Lazzarotto E., Collective behavior of Franck-Condon excited states and energy transfer in DNA double helices, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 17130.
- [3] Onidas D., Markovitsi D., Marguet S., Sharonov A., Gustavsson T., Fluorescence properties of DNA nucleosides and nucleotides: a refined steady-state and femtosecond investigation, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, p. 11367.
- [4] Schwalb N.K., Temps F., Base sequence and higher-order structure induce the complex excited-state dynamics in DNA, *Science*, **2008**, 322, p. 243.
- [5] Kwok W.-M., Ma C., Phillips D.L., A doorway state leads to photostability or triplet photodamage in thymine DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 5131.
- [6] Kwok W.-M., Ma C., Phillips D.L., Femtosecond time- and wavelength-resolved fluorescence and absorption study of the excited states of adenosine and an adenine oligomer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 11894.
- [7] Vayá I., Gustavsson T., Douki T., Berlin Y., Markovitsi D., Electronic excitation energy transfer between nucleobases of natural DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 11366.
- [8] Vayá I., Gustavsson T., Miannay F.A., Douki T., Markovitsi D., Fluorescence of natural DNA: from the femtosecond to the nanosecond time-scales, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 11834.
- [9] Vigny P., Fluorescence des nucléosides et nucléotides à température ambiante, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1971**, 272 D, p. 3206.
- [10] Daniels M., Hauswirth W., Fluorescence of the purine and pyrimidine bases of nucleic acids in neutral aqueous solution at 300 K, *Science*, **1971**, 171, p. 675.
- [11] Eisinger J., Gueron M., Shulman R.G., Yamane T., Excimer fluorescence of dinucleotides polynucleotides and DNA, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1966**, 55, p. 1015.
- [12] Peon J., Zewail A.H., DNA/RNA nucleotides and nucleosides: direct measurement of excited-state lifetimes by femtosecond fluorescence up-conversion, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 348, p. 255.
- [13] Markovitsi D., Gustavsson T., Banyasz A., DNA fluorescence, in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, A. Griesbeck, F. Ghatti, M. Oelgemoeller (eds.), Taylor and Francis, Boca Raton, **2012**, p. 1057.
- [14] Barbatti M., Borin A.C., Ullrich S., *Photinduced Phenomena in Nucleic Acids*, Springer, **2015**.
- [15] Gustavsson T., Improta R., Markovitsi D., DNA/RNA: building blocks of life under UV irradiation, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, p. 2025.
- [16] Godin-Beekmann S., L'ozone stratosphérique : rôles complexes du Soleil et des activités humaines dans son équilibre, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 86.
- [17] Candeias L.P., Steenken S., Ionization of purine nucleosides and nucleotides and their components by 193-nm laser photolysis in aqueous solution: model studies for oxidative damage of DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 699.

- [18] Cadet J., Douki T., Pouget J.P., Ravanat J.L., Sauvaigo S., Effects of UV and visible radiations on cellular DNA, *Curr. Prob. Dermat.*, **2001**, 29, p. 62.
- [19] Markovitsi D., Gustavsson T., Banyasz A., Absorption of UV radiation by DNA: spatial and temporal features, *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.*, **2010**, 704, p. 21.
- [20] Markovitsi D., Gustavsson T., Vayá I., Fluorescence of DNA duplexes: from model helices to natural DNA, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, p. 3271.
- [21] Esposito L., Banyasz A., Douki T., Perron M., Markovitsi D., Improta R., Effect of C5-methylation of cytosine on the photoreactivity of DNA: a joint experimental and computational study of TCG trinucleotides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 10838.
- [22] Banyasz A., Douki T., Improta R., Gustavsson T., Onidas D., Vayá I., Perron M., Markovitsi D., Electronic excited states responsible for dimer formation upon UV absorption directly by thymine strands: joint experimental and theoretical study, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 14834.
- [23] Markovitsi D., Talbot F., Gustavsson T., Onidas D., Lazzarotto E., Marguet S., Complexity of excited state dynamics in DNA, *Nature*, **2006**, 441, p. E7.
- [24] Pan Z.Z., Hariharan M., Arkin J.D., Jalolov A.S., McCullagh M., Schatz G.C., Lewis F.D., Electron donor-acceptor interactions with flanking purines influence the efficiency of thymine photodimerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 20793.
- [25] Banyasz A., Vayá I., Changenet-Barret P., Gustavsson T., Douki T., Markovitsi D., Base-pairing enhances fluorescence and favors cyclobutane dimer formation induced upon absorption of UVA radiation by DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 5163.
- [26] Livshits G.I., Stern A., Rotem D., Borovok N., Eidelstein G., Migliore A., Penzo E., Wind S.J., Di Felice R., Skourtis S.S., Carlos Cuevas J., Gurevich L., Kottlyar A.B., Porath D., Long-range charge transport in single G-quadruplex DNA molecules, *Nature Nanotechnology*, **2014**, 9, p. 1040.
- [27] Changenet-Barret P., Hua Y., Markovitsi D., Electronic excitations in guanine quadruplexes, *Top. Curr. Chem.*, **2015**, 356, p. 183.
- [28] Hua Y., Changenet-Barret P., Improta R., Vayá I., Gustavsson T., Kottlyar A.B., Zikich D., Šket P., Plavec J., Markovitsi D., Cation effect on the electronic excited states of guanine nanostructures studied by time-resolved fluorescence spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, p. 14682.



D. Markovitsi



T. Gustavsson



A. Banyasz

Dimitra Markovitsi et Thomas Gustavsson sont directeurs de recherche CNRS et Akos Banyasz est chargé de recherche CNRS au Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, CEA Saclay*.

* CNRS, IRAMIS, LIDyL, Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette.
Courriels : dimitra.markovitsi@cea.fr ; thomas.gustavsson@cea.fr ; akos.banyasz@cea.fr

Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux

IPREM-UMR 5254

L'IPREM en lumière

Dans le **Sud Aquitain**, les chercheurs de l'IPREM s'attachent à décrypter les mécanismes mis en jeu de l'atome au solide, de l'inorganique à l'organique, de l'inerte au vivant.

Par leurs collaborations régionales, nationales et internationales, ils **synthétisent, caractérisent et modélisent** les matériaux de demain qui trouveront des applications dans l'environnement, la santé, l'énergie et les transports.

Les applications

- Authentification et traçabilité des vins
- Iridescence de films structurés en nids d'abeilles
- Utilisation de microorganismes phototropes
- Cellule solaire organique
- Dépollution de l'air par photocatalyse

La caractérisation

- Imagerie de fluorescence
- Spectroscopies Microscopies
- Ablation laser

La synthèse - photochimie

- Réacteurs photochimiques
- Mécanismes photo-induits

La lumière au service de la chimie

Directeur : Olivier Donard
Technopole Hélioparc
2 avenue du Pdt P Angot
64053 Pau cedex 09
<http://iprem.univ-pau.fr/>

❖ 220 personnes
❖ des équipements d'excellence
❖ au service de la recherche à Pau, Anglet et Mont de Marsan

De la microscopie à la nanoscopie de fluorescence

Nicolas Bourg, Siddharth Sivankutty, Guillaume Dupuis
et Sandrine Lévêque-Fort

Résumé L'alliance de la spécificité offerte par la fluorescence et du suivi en milieu vivant possible en microscopie optique a permis à l'imagerie de fluorescence de devenir un outil de référence dans l'étude des systèmes biologiques. La limite de diffraction empêchant de résoudre des objets plus petits que la moitié de la longueur d'onde a longtemps restreint les champs d'investigation. Les premiers développements impliquant uniquement de nouvelles stratégies optiques ont conduit à une amélioration limitée de la résolution. C'est en alliant à la fois de nouvelles approches optiques et une ingénierie des transitions moléculaires (STED, (F)PALM, (d)STORM) que la limite de diffraction a pu être complètement dépassée, offrant ainsi accès au milieu biologique à l'échelle nanoscopique. Cet article décrit ces différentes approches et présente les développements actuels et leurs applications.

Mots-clés **Fluorescence, microscopie, super-résolution.**

Abstract **From microscopy to fluorescence nanoscopy**
Fluorescence microscopy offers a unique combination of molecular specificity and a non-invasive observation of life at a cellular level. This has empowered light microscopy as the preferred tool for investigating biological systems. The diffraction of light precludes the resolution of finer details of the cell, limiting our ability to investigate the role played by several subcellular components. While earlier developments involving purely optical techniques have resulted in a limited improvement of resolution, engineering the molecular transitions of fluorophores (STED, (F)PALM and (d)STORM) has enabled imaging well beyond the diffraction limit, offering an unparalleled access to fully functional biological environments at a nanometric scale. In addition to a description of these approaches, the latest developments in super-resolution fluorescence imaging and its applications are discussed.

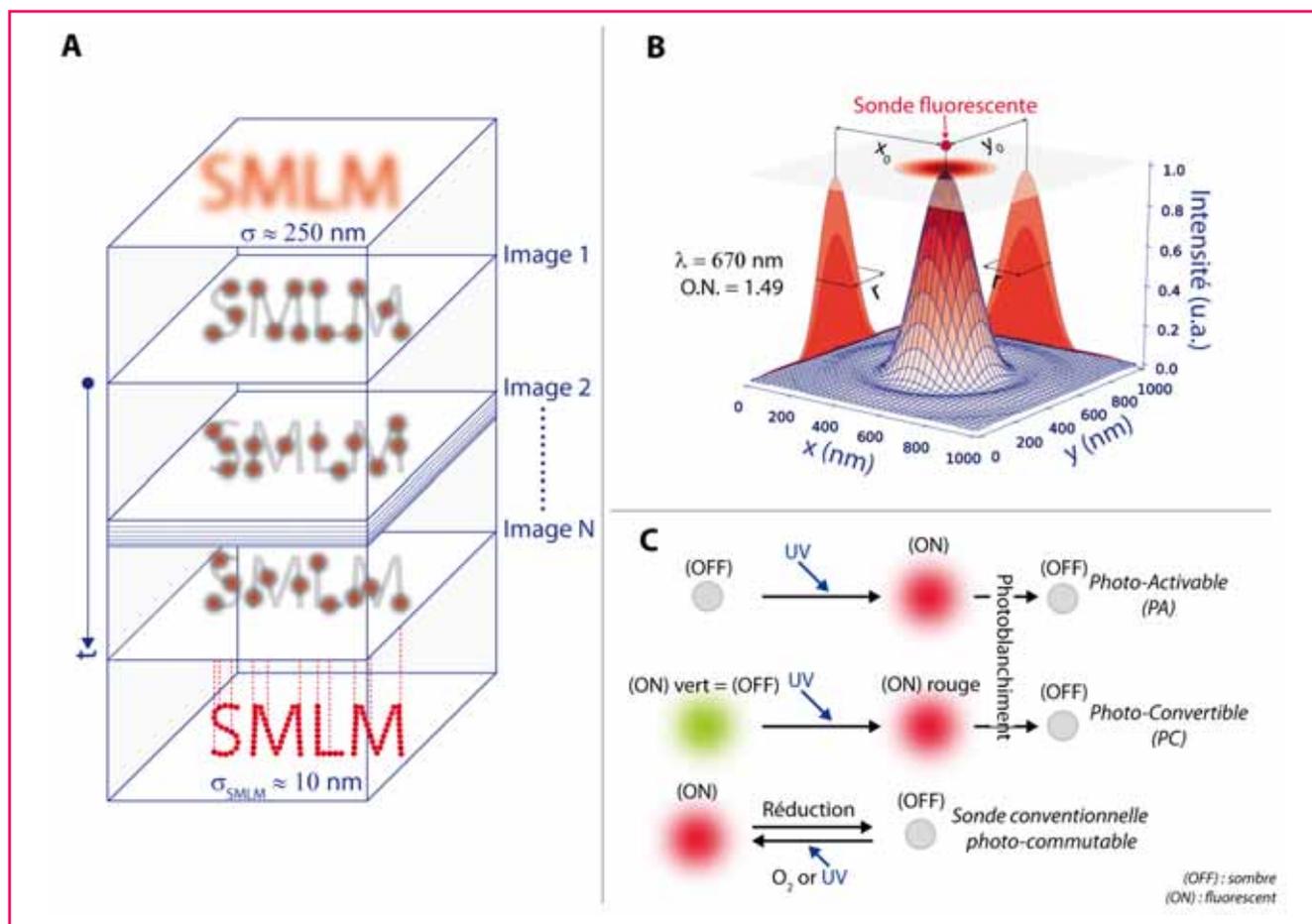
Keywords **Fluorescence, microscopy, super-resolution.**

La microscopie de fluorescence est un outil de prédilection en biologie car elle permet à la fois un suivi spécifique et dynamique des entités cellulaires (voir l'article de F. Mérola *et coll.* dans ce numéro [1]), tout en autorisant l'imagerie en trois dimensions de l'intérieur des cellules dans des conditions compatibles avec le vivant. Le principal défaut des microscopes optiques reste la limite de la diffraction, établie par les travaux de l'opticien allemand Ernst Abbe (1840-1905), qui les empêche de séparer des détails dont la distance est inférieure à ~ 220 nm transversalement ou ~ 600 nm axialement. Le prix Nobel de chimie 2014 a récompensé les travaux qui ont permis de dépasser la limite de diffraction *via* l'observation de molécules uniques isolées spatialement et temporellement (W.E. Moener et E. Betzig [2-3]), ou en confinant l'émission de fluorescence grâce à la microscopie STED (S.W. Hell [4]). Cette limite de résolution fondamentale correspond à la réponse du microscope à un émetteur ponctuel, qu'on appelle aussi fonction d'étalement du point (ou PSF pour « point spread function »). Plus le volume de la PSF est petit, meilleure est la résolution.

En microscopie optique de fluorescence, les images sont typiquement acquises selon deux modalités distinctes : en balayage point par point ou en plein champ. Pour ces deux modalités, il existe des méthodes d'acquisition qui améliorent

légèrement la résolution des images : c'est le cas de la microscopie confocale à balayage laser (amélioration d'un facteur $\sqrt{2}$ dans les trois directions [5]) et, en plein-champ, des techniques utilisant le confinement spatial des ondes évanescentes (sectionnement axial d'environ 150 nm : microscopies TIRF, pour « total internal reflection fluorescence » [6], et SAF, pour « super-critical angle fluorescence » [7]) et des techniques d'illumination structurée (SIM, pour « structured illumination microscopy » : amélioration d'un facteur 2 dans les trois directions [8]). Ces approches purement optiques ne permettent qu'une amélioration modérée de la résolution spatiale. Afin d'atteindre des résolutions spatiales significativement meilleures, bien au-delà de la limite de diffraction, il faut mettre en œuvre des stratégies qui s'appuient également sur les propriétés photophysiques des fluorophores, qui ne sont plus seulement de simples rapporteurs de position des entités cellulaires mais également la clé du gain en résolution [9]. Plus précisément, ces stratégies reposent sur le contrôle – déterministe ou stochastique – du nombre de fluorophores émettant simultanément de la lumière dans le volume focal à un instant donné.

Les techniques déterministes comme la microscopie STED (« stimulated emission depletion ») consistent à exercer ce contrôle de manière spatiale : au sein du volume focal,



seuls les fluorophores centraux peuvent émettre de la fluorescence (état ON), et tous les autres sont forcés dans un état sombre (état OFF). Le volume occupé par les fluorophores autorisés à émettre est donc plus petit que le volume focal limité par la diffraction : l'image obtenue est super-résolue. Les techniques stochastiques de super-localisation (SMLM pour « single molecule localization microscopy ») réalisent quant à elles ce contrôle de manière temporelle : à un instant donné, seul un fluorophore positionné aléatoirement dans le volume focal est dans l'état ON, tous les autres sont dans l'état OFF. Ainsi l'ensemble des photons mesurés dans le volume focal ne correspondent qu'à une molécule individuelle qui peut être localisée (figure 1A-B) par analyse d'image avec une précision bien supérieure à celle de la taille du volume focal : typiquement inversement proportionnelle à \sqrt{N} , où N est le nombre de photons émis par la molécule. L'image super-résolue est obtenue en effectuant cette mesure séquentiellement dans le temps, l'ensemble des fluorophores de l'échantillon étant en effet successivement localisés lors de leur retour successif aléatoire depuis leur état OFF vers un état ON (encadré 1).

Approche stochastique par super-localisation de molécules uniques

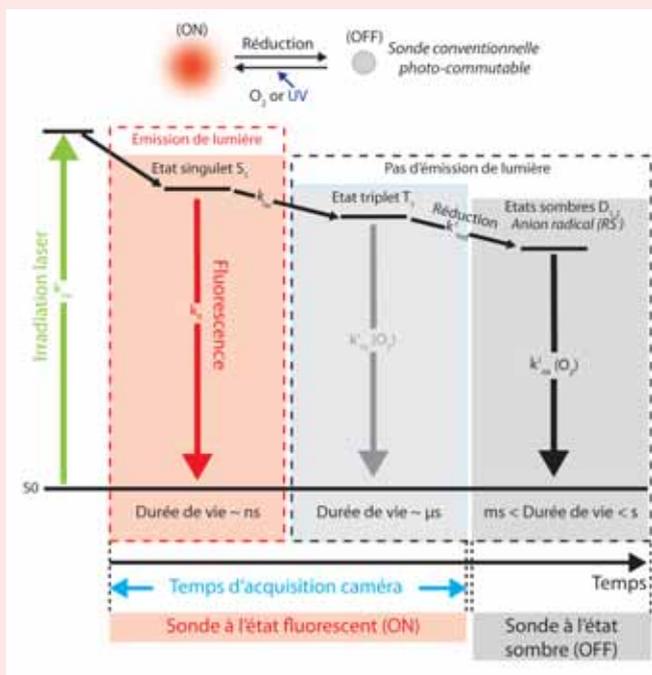
Le principe des techniques de SMLM consiste à faire émettre aléatoirement, détecter et super-localiser numériquement une sous-population des fluorophores ($\sim 0,1\%$) pendant le temps d'intégration de la caméra et de répéter ce procédé environ dix mille fois, jusqu'à reconstruire intégralement l'image avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres (figure 2A). Parmi les techniques existantes de SMLM, on distingue les méthodes (F)PALM (« fluorescence photo-activated light microscopy ») [9] et (d)STORM (« direct stochastic optical reconstruction microscopy ») [10-11].

Ces techniques se différencient seulement par le type de sondes fluorescentes employées et la manière dont elles peuvent commuter entre l'état ON et l'état OFF. La méthode (F)PALM utilise des protéines photo-activables (PA) ou photo-convertibles (PC) (figure 1C) dont chaque sous-population doit être photo-blanchie avant toute réactivation/reconversion de la sous-population suivante. En revanche, la

Encadré 1

Principe du cycle ON-OFF de sondes fluorescentes immergées dans une solution tampon ((d)STORM)

Lorsqu'un fluorophore est irradié, il peut être excité et atteindre, avec une probabilité k_{exc} , son premier niveau d'énergie singulet S_1 . Il peut ensuite se désexciter de manière radiative (k_f , fluorescence) ou non radiative avec une probabilité k_{isc} vers l'état triplet non fluorescent T_1 . L'oxygène moléculaire présent dans l'échantillon force le retour (k'_{isc}) du fluorophore de l'état triplet T_1 à son niveau fondamental limitant ainsi la durée de vie de ce dernier τ_1 à quelques microsecondes. Cette durée τ_1 , bien inférieure au temps d'acquisition (1-100 ms) de la caméra enregistrant les images, limite l'utilisation de l'état triplet T_1 (en présence d'oxygène) pour faire commuter les fluorophores d'un état ON à l'état OFF. L'ajout d'absorbeur d'oxygène (« oxygen scavenger ») dans une solution tampon dans laquelle est plongé l'échantillon permet de réduire la probabilité de désexcitation (retour au niveau fondamental) de l'état T_1 (k'_{isc}) et ainsi d'augmenter la durée de vie τ_1 à plusieurs dizaines ou centaines de microsecondes. Par ailleurs, la désexcitation de l'état T_1 forme une espèce hautement réactive d'oxygène singulet pouvant photo-endommager les cellules et/ou photo-blanchir le fluorophore. Par conséquent, le retour à l'état fondamental d'une molécule dans un niveau d'énergie triplet est à proscrire. Un thiol est généralement ajouté à la solution tampon afin de réduire, avec une probabilité k_{red} , le fluorophore dans l'état T_1 et ainsi produire un anion radical. Ce dernier présente un niveau d'énergie sombre D_1 (non fluorescent) et très stable pendant quelques centaines de millisecondes. Le retour à l'état fondamental de cet anion radical peut s'effectuer par oxydation (k_{ox}) ou par irradiation UV. Le fluorophore pourra finalement être ré-excité et émettre à nouveau sa fluorescence. Les réducteurs de type thiol couramment employés sont le β -mercaptoéthanol et β -mercaptoéthylamine. L'absorbeur d'oxygène souvent utilisé est un mélange de glucose oxydase,



technique (d)STORM emploie des fluorophores organiques couramment utilisés en microscopie de fluorescence conventionnelle (par exemple des molécules dérivées des rhodamines : Alexa Fluor, Atto, Cy3/5...), immergés dans une solution tampon d'oxydoréduction (capteur d'oxygène + réducteur de type thiol). Grâce à cette solution, les fluorophores cyclent continuellement entre un état singulet S_1 fluorescent (ON) et des états sombres métastables D_1 ou D_2 (OFF), permettant une localisation successive (encadré 1). Deux

exemples d'images (d)STORM super-résolues du réseau d'actine de cellules COS-7 et de neurones de souris fixés sont présentés sur les figures 2A-B.

Si ces protocoles sont bien maîtrisés pour une sonde donnée, ils se compliquent dans le cas des marquages multicolores au cœur des problématiques de co-localisation cruciales en biologie. En (F)PALM, cela implique de détecter simultanément l'émission issue de deux protéines PC ou PA de longueurs d'onde complémentaires. En (d)STORM, cela

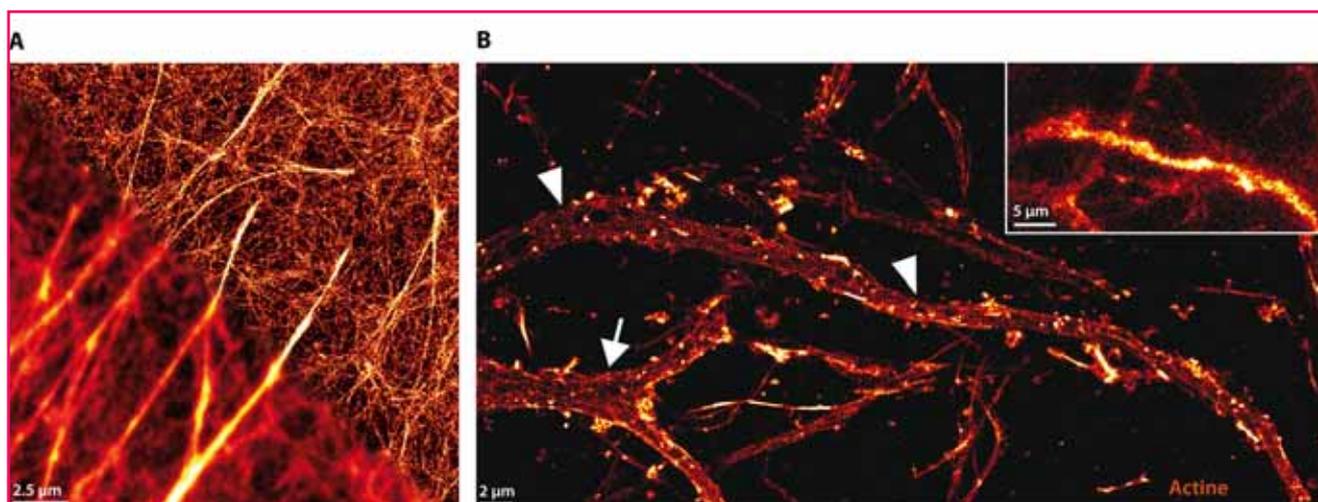


Figure 2 - (A) Comparaison entre une image limitée par la diffraction (coin bas gauche) et une image (d)STORM super-résolue (coin haut droite) du réseau d'actine d'une cellule COS-7 marquée avec des molécules Alexa Fluor 488. Image réalisée à partir de 20 000 images et plus d'un million de localisations individuelles (images par Nicolas Bourg). (B) Neurones en culture pendant 16 jours fixés et marqués pour l'actine à l'aide de phalloïdine-Alexa Fluor 647. On distingue le segment initial de l'axone et sa structure d'actine périodique (têtes de flèches) qui est absente des dendrites (flèche). Image STORM réalisée à partir de 60 000 images et plus de 1,5 million de localisations individuelles. En haut à droite : image d'épifluorescence correspondante (limitée par la diffraction) (images fournies gracieusement par Christophe Leterrier et Bénédicte Dargent, CRN2M, Marseille, 2014).

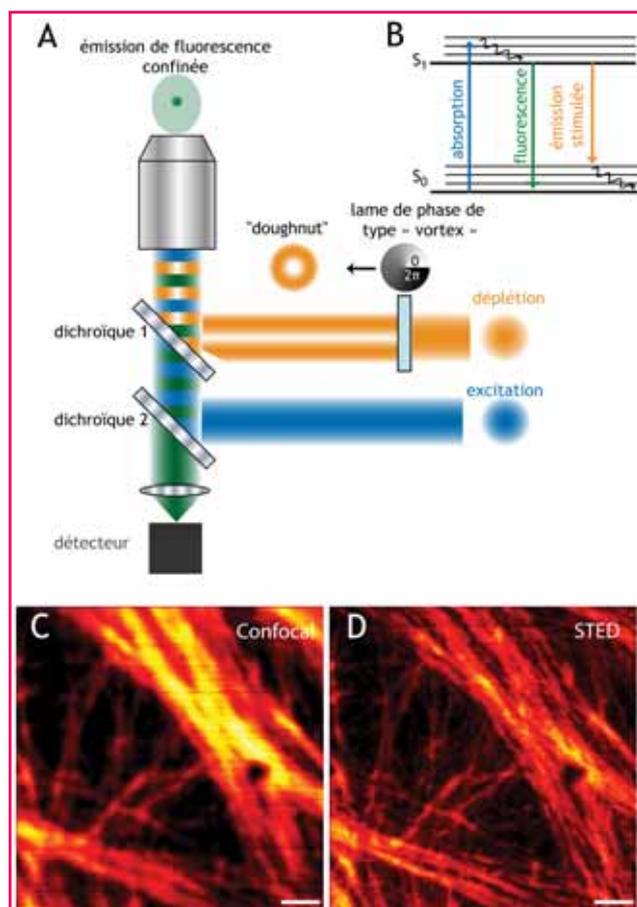


Figure 3 - Principe de la microscopie STED. (A) Un microscope STED est un microscope à balayage, donc de conception très proche d'un microscope confocal, auquel en plus du faisceau d'excitation, on superpose un faisceau de déplétion (STED) mis en forme afin de préserver une zone centrale capable d'émettre de la fluorescence. (B) Toutes les molécules présentes sous le faisceau STED typiquement mis en forme d'anneau (ou « doughnut ») sont contraintes à se désexciter via une émission stimulée... (C-D) L'observation du réseau d'actine de cellules CHO (marquée par de l'Alexa 488) en microscopie confocale et STED permet d'apprécier le gain en résolution latérale (typiquement de ~ 50 nm au lieu de 250 nm), et ainsi de pouvoir observer individuellement les différentes fibres d'actines (images acquises par Siddharth Sivankutty).

requiert de mettre au point une solution tampon d'oxydo-réduction commune permettant d'optimiser au mieux les cycles des différents marqueurs organiques. Enfin, les structures cellulaires sont intrinsèquement tridimensionnelles ; or les différentes techniques SMLM ne sont super-résolues que suivant les directions transverses de l'axe optique. Des méthodes d'ingénierie de la PSF plus ou moins complexes ont donc été élaborées pour super-localiser également les fluorophores suivant la direction axiale avec une précision de l'ordre de 20 nm [12]. Des approches alternatives, plus précises mais plus lourdes à mettre en œuvre, consistent à combiner la fluorescence reçue par deux objectifs tête-bêche, éventuellement de manière interférométrique.

Approche déterministe par ingénierie de la PSF

Le concept de la microscopie STED, proposé par l'équipe de S. Hell en 1994 [4], consiste à superposer au faisceau

d'excitation conventionnelle un deuxième faisceau laser permettant de dépeupler le niveau excité par émission stimulée (figure 3A). La longueur d'onde de ce faisceau STED est en règle générale décalée vers les longueurs d'onde les plus élevées du spectre d'émission du fluorophore (encadré 2). Le faisceau STED est mis en forme afin de présenter une intensité nulle au centre, de sorte que la désexcitation par émission stimulée ne se produit qu'en périphérie du volume d'excitation, empêchant ainsi la fluorescence de se produire dans cette zone. Si l'implémentation la plus courante consiste à n'imposer un confinement que dans le plan transverse à l'axe optique (forme d'anneau ou « doughnut » dans le plan transversal) (encadré 2), la superposition de plusieurs modes de déplétion permet un confinement dans les trois directions [13]. C'est l'augmentation de l'intensité du faisceau STED qui permet de réduire la zone centrale d'émission spontanée grâce à la saturation de la déplétion (encadré 2). Le gain en résolution est théoriquement sans limite.

En pratique, pour l'imagerie d'échantillons biologiques, l'intensité du faisceau STED ($0,1-0,5 \text{ GW cm}^{-2}$) ne peut pas être trop grande au risque d'une dégradation liée à des absorptions résiduelles d'autres entités cellulaires à la longueur d'onde de déplétion. D'autre part, les fluorophores étant soumis à un grand nombre de cycles, il est préférable de privilégier ceux qui présentent une meilleure résistance au photobleaching. Une résolution transversale autour de 40-70 nm peut ainsi être obtenue [14]. On voit ainsi sur la figure 3D le gain en résolution permettant d'isoler les fibres du réseau d'actine d'une cellule, indiscernables en microscopie confocale (figure 3C). Pour l'étude de matériaux non photodégradables, comme par exemple la localisation des centres NV (« nitrogen-vacancy », défauts ponctuels composés d'un atome d'azote et d'une lacune) dans les nanodiamants, la possibilité d'utiliser de fortes puissances pour le faisceau STED permet d'atteindre une résolution transversale ultime de 5,8 nm [15].

Grâce au confinement intrinsèque du volume d'observation, l'image est obtenue directement au cours du balayage des deux faisceaux, sans nécessité de post-traitement. En ce sens, un microscope STED est essentiellement un microscope confocal super-résolu, donc compatible avec les modalités d'analyse usuelles : spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS) pour le suivi d'événements de diffusion dans des nanodomains [16], mesures résolues en temps (FLIM) pour sonder l'environnement de la sonde, etc. Comme en microscopie classique, la durée de vie peut permettre de discriminer deux populations de fluorophores aux propriétés spectrales identiques, et ainsi de réaliser des images STED de deux espèces sans modifier le dispositif [17]. Une autre approche de co-localisation consiste à choisir l'un des deux fluorophores pour son grand décalage de Stokes, ce qui permet de conserver un unique faisceau STED combiné à deux faisceaux d'excitation propres à chaque fluorophore [18].

La structuration du faisceau d'intensité centrale nulle peut également être utilisée pour induire la photoconversion réversible de protéine, nécessitant une puissance moindre ($\sim \text{kW cm}^{-2}$) et donc des temps d'observation *in vivo* accrus. Cette approche, appelée RESOLFT (« reversible saturable optical fluorescence transition ») [19], peut aussi se concevoir comme une généralisation d'une commutation entre un état ON et OFF, induite à une position connue imposée par la structuration du faisceau.

Afin d'accélérer l'acquisition des images STED et RESOLFT, notamment pour les applications sur le vivant, la parallélisation d'une multitude de faisceaux d'intensité centrale nulle de déplétion/désexcitation est tout à fait possible.

Encadré 2

Principe de la microscopie STED

(A) Un microscope STED est de conception très proche d'un microscope confocal, auquel on superpose, en plus du faisceau d'excitation, un faisceau de déplétion (STED) mis en forme afin de préserver une zone centrale capable d'émettre de la fluorescence. Toutes les molécules présentes sous le faisceau STED sont contraintes à se désexciter via une émission stimulée. La longueur d'onde à laquelle cette émission stimulée est induite est en général choisie vers les longueurs d'onde plus élevées du spectre d'émission. Typiquement pour la GFP, l'excitation se fait à 488 nm, la déplétion induit une émission stimulée à 575 nm, ce qui permet une détection de la fluorescence dans la gamme 500-570 nm.

(B) La mise en forme d'anneau permet d'améliorer la résolution latérale (X,Y). L'augmentation de la puissance du faisceau STED permet de saturer la transition et d'ajuster la zone centrale intérieure de laquelle on peut observer de l'émission de fluorescence. Les puissances en jeu ($\sim 0,1-0,5 \text{ GW cm}^{-2}$) restent cependant de plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux puissances nécessaires en microscopie multiphotonique.

(C) La vision en coupe de la zone pouvant émettre la fluorescence et du faisceau STED illustre le confinement induit pour différentes puissances du faisceau STED.

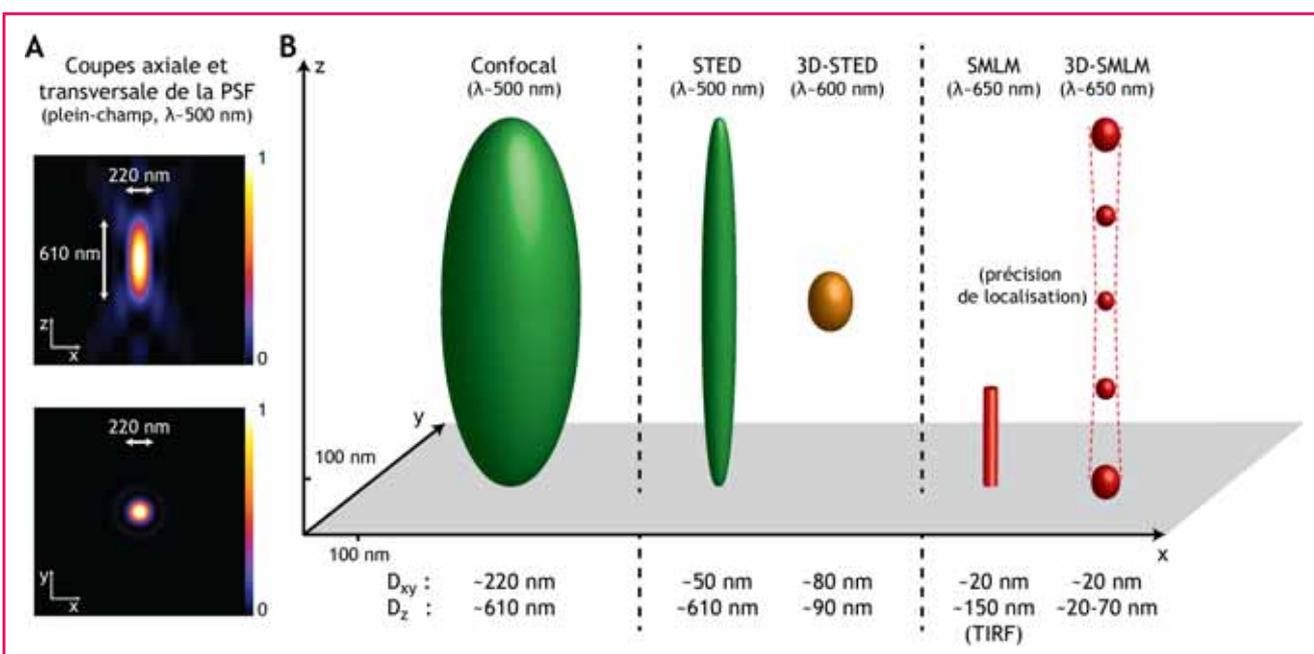
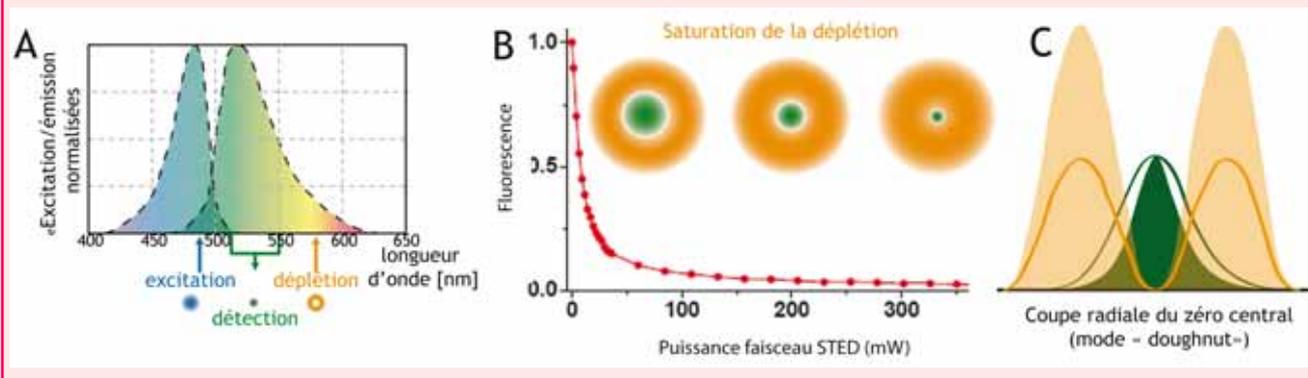


Figure 4 - (A) Simulation numérique de la répartition axiale et transversale de l'éclairage lumineux au sein du volume focal en configuration plein-champ ($\lambda = 500 \text{ nm}$; $\text{ON} = 1,4$; $n = 1,5$). (B) Résolutions spatiales typiquement accessibles grâce aux différentes approches de super-résolution, à comparer avec le volume focal en microscopie confocale. Les performances 3D-STED sont celles du système commercial vendu par Aberrior Instruments. Les performances en SMLM sont des précisions de localisation. En particulier, pour l'approche 3D-SMLM, les précisions de localisation indiquées sont celles de la méthode de la lentille cylindrique [15].

Dans ce cadre, l'équipe de S. Hell a superposé deux figures d'interférences orthogonales formant ainsi une succession en deux dimensions de franges brillantes et sombres (zones d'intensité nulle). Ce principe a permis de paralléliser 100 000 faisceaux de désexcitation RESOLFT. Cette matrice de « doughnuts » permet d'imager l'évolution de filopodes de cellules neuronales vivantes avec une résolution spatiale de $\sim 70 \text{ nm}$ et à une cadence inférieure à la seconde [20].

Applications et développements actuels

Les performances typiques de ces différentes techniques sont résumées sur la figure 4. Le gain important en résolution offert par la nanoscopie a permis, entre autres, de scruter et imaginer à l'échelle moléculaire l'agencement et la diffusion de différentes protéines/molécules présentes notamment dans les bactéries et les neurones. Les protéines PA et PC

employées en (F)PALM ont révélé une organisation en plusieurs bandes de l'ARN polymérase des bactéries *Escherichia coli* [21]. Par ailleurs, la compatibilité avec le vivant des sondes PA et PC a permis de suivre la trajectoire et quantifier la diffusion (« single particle tracking PALM », SPT-PALM) des protéines Homer, PSD95, GluA1 et GluA2 au niveau des épines dendritiques de neurones de rat [22].

Cependant, du fait de la faible brillance des sondes PA et PC, la résolution de la technique (F)PALM est moins importante que la méthode (d)STORM. Cette dernière, bien que peu compatible avec le vivant, a permis d'observer en trois dimensions un agencement périodique et unique des protéines d'actine (figure 2B), de spectrine et d'adducine au niveau du segment initial des axones des neurones de l'hippocampe de rat [23]. Cette organisation périodique a également été observée en STED [24]. Alors que les profondeurs d'imagerie des stratégies SMLM sont pour l'instant limitées à ~ 3 µm, la technique STED a rendu possible l'observation à l'échelle moléculaire des épines dendritiques de neurones situés à ~ 40 µm de profondeur du cortex d'une souris vivante [25]. Les développements actuels consistent en particulier à repousser ces limites de profondeur, mais également à atteindre des cadences et résolutions ultimes pour les observations *in vivo*.

L'optimisation du marquage est également une part cruciale de ces développements. Il faut en effet réinventer les approches de marquage de sorte que la taille du rapporteur (et de son ligand) [26], sa brillance, sa densité, rapportent l'organisation cellulaire de façon optimale. Le développement de nouvelles générations de sondes organiques, de méthodes d'immunomarquage alternatives et de nouvelles générations de protéines PC ou PA ouvre plus que jamais la voie pour les applications *in vivo*.

Références

- [1] Mérola F., Pasquier H., Erard M., Lumières sur le vivant : protéines fluorescentes et senseurs optogénétiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 23.
- [2] Dickson R.M., Cubitt A.B., Tsien R.Y., Moerner W.E., On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein, *Nature*, **1997**, 388, p. 355.
- [3] Betzig E., Patterson G.H., Sougrat R., Lindwasser O.W., Olenych S., Bonifacio J.S., Davidson M.W., Lippincott-Schwartz J., Hess H.F., Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution, *Science*, **2006**, 313, p. 1642.
- [4] Hell S.W., Wichmann J., Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy, *Optics Letters*, **1994**, 19, p. 780.
- [5] *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, J.B. Pawley (ed.), Springer, **2006**.
- [6] Axelrod D., Evanescent excitation and emission in fluorescence microscopy, *Biophysic. J.*, **2013**, 104, p. 1401.
- [7] Barroca T., Balaa K., Lévêque-Fort S., Fort E., Full-field near-field optical microscope for cell imaging, *Phys. Rev. Letters*, **2012**, 108, p. 218101.
- [8] Gustafsson M.G., Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy, *J. Microscopy*, **2000**, 198, p. 82.
- [9] Hell S.W., Far-field optical nanoscopy, *Science*, **2007**, 316, p. 1153.
- [10] Rust M.J., Bates M., Zhuang X., Stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) provides sub-diffraction-limit image resolution, *Nature Methods*, **2006**, 3, p. 793.
- [11] Van de Linde S., Löschberger A., Klein T., Heidbreder M., Wolter S., Heilemann M., Sauer M., Direct stochastic optical reconstruction microscopy with standard fluorescent probes, *Nature Protocols*, **2011**, 6, p. 991.
- [12] Hajj B., El Beheiry M., Izeddin I., Darzacq X., Dahan M., Accessing the third dimension in localization-based super-resolution microscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, p. 16340.
- [13] Wildanger D., Medda R., Kastrop L., Hell S.W., A compact STED microscope providing 3D nanoscale resolution, *J. Microscopy*, **2009**, 236, p. 35.
- [14] Hein B., Willig K.I., Hell S.W., STED nanoscopy of a fluorescent protein-labeled organelle inside a living cell, *PNAS*, **2008**, 105, p. 14271.
- [15] Rittweger E., Han K.Y., Irvine S.E., Eggeling C., Hell S.W., STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution, *Nature Photonics*, **2009**, 3, p. 144.
- [16] Leutenegger M., Ringemann C., Lasser T., Hell S.W., Eggeling C., Fluorescence correlation spectroscopy with a total internal reflection fluorescence STED microscope, *Optics Express*, **2012**, 20, p. 5243.
- [17] Moffitt J.R., Osseforth C., Michaelis J., Time-gating improves the spatial resolution of STED microscopy, *Optics Express*, **2011**, 19, p. 4242.
- [18] Bückers J., Wildanger D., Vicidomini G., Kastrop L., Hell S.W., Simultaneous multi-lifetime multi-color STED imaging for colocalization analyses, *Optics Express*, **2011**, 19, p. 3130.
- [19] Hofmann M., Eggeling C., Jakobs S., Hell S.W., Breaking the diffraction barrier in fluorescence microscopy at low light intensities by using reversibly photoswitchable proteins, *PNAS*, **2005**, 102, p. 17565.
- [20] Chmyrov A., Keller J., Grotjohann T., Ratz M., D'Este E., Jakobs S., Eggeling C., Hell S.W., Nanoscopy with more than 100,000 doughnuts, *Nature Methods*, **2013**, 10, p. 737.
- [21] Endesfelder U., Finan K., Holden S.J., Cook P.R., Kapanidis A.N., Heilemann M., Multiscale spatial organization of RNA polymerase in *Escherichia coli*, *Biophysic. J.*, **2013**, 105, p. 172.
- [22] Nair D., Hosy E., Petersen J.D., Constals A., Giannone, G., Choquet D., Sibarita J.-B., Super-resolution imaging reveals that AMPA receptors inside synapses are dynamically organized in nanodomains regulated by PSD95, *J. Neuroscience: The Official Journal of the Society for Neuroscience*, **2013**, 33, p. 13204.
- [23] Xu K., Zhong G., Zhuang X., Actin, spectrin, and associated proteins form a periodic cytoskeletal structure in axons, *Science*, **2013**, 339, p. 452.
- [24] Lukinavičius G., Reymond L., D'Este E., Masharina A., Göttfert F., Ta H., Johnsson K., Fluorogenic probes for live-cell imaging of the cytoskeleton, *Nature Methods*, **2014**, 11, p. 731.
- [25] Willig K.I., Steffens H., Gregor C., Herholt A., Rossner M.J., Hell S.W., Nanoscopy of filamentous actin in cortical dendrites of a living mouse, *Biophysic. J.*, **2013**, 106, p. L01.
- [26] Stagg F., Mitronova G.Y., Belov V.N., Wurm C.A., Jakobs S., Snap-CLIP- and halo-tag labelling of budding yeast cells, *PLOS ONE*, **2013**, 8, doi: 10.1371/journal.pone.0078745.



N. Bourg



S. Lévêque-Fort



S. Sivankutty

Nicolas Bourg est doctorant et **Sandrine Lévêque-Fort**, chargée de recherche du CNRS, à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay et au Centre de Photonique Biomédicale, Université Paris-Sud¹.

Siddharth Sivankutty a réalisé sa thèse à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay et au Centre de Photonique Biomédicale. Il est actuellement postdoctorant à l'Institut Fresnel, Marseille².

Guillaume Dupuis est maître de conférences à l'Université Paris-Sud, Centre de Photonique Biomédicale du Centre Laser de l'Université Paris-Sud (CLUPS)³.



G. Dupuis

¹ ISMO-CPBM, CNRS/Université Paris-Sud, bât. 210, F-91405 Orsay. Courriels : nicolas.bourg@u-psud.fr ; sandrine.leveque-fort@u-psud.fr

² Institut Fresnel, Université Aix-Marseille, F-13397 Marseille. Courriel : siddharth@gmail.com

³ CPBM/CLUPS, Université Paris-Sud., bât. 106 arrière, F-91405 Orsay Cedex. Courriel : guillaume.dupuis@u-psud.fr

Photodiagnostic et chirurgie guidés par la fluorescence

Serge Mordon et Geneviève Bourg-Heckly

Résumé Pour de nombreux cancers, plus le diagnostic est réalisé précocement, moins les traitements sont lourds et meilleures sont les chances de guérison. L'utilisation de méthodes optiques de diagnostic précoce, basées sur des mesures de fluorescence (photodiagnostic) repose soit sur une fluorescence naturelle, soit sur la répartition d'un marqueur fluorescent permettant de distinguer le tissu tumoral du tissu sain. En cancérologie, l'ablation chirurgicale complète de la tumeur est un des facteurs pronostiques des plus importants pour la survie du patient. Grâce à un marquage spécifique des tumeurs, il est maintenant possible de procéder à l'exérèse macroscopique la plus complète possible de la tumeur en limitant les atteintes lésionnelles sur les tissus sains. On parle alors de chirurgie guidée par la fluorescence.

Mots-clés **Fluorescence, laser, cancer, chirurgie, diagnostic.**

Abstract **Fluorescence diagnosis and fluorescence-guided surgery**
For many cancers, earlier diagnosis makes treatments less heavy and increases the chances of recovery. Fluorescence diagnosis has become an important method of investigation in clinical practice. It is used to distinguish tumor tissue from healthy tissue, thanks to differences in autofluorescence of specific proteins or in distribution of a fluorescent marker between normal and cancerous lesions. Similarly, complete surgical removal of the tumor is one of the most important prognostic factors for survival of the patient. Fluorescence-guided surgery is now proposed to perform the most complete macroscopic resection of tumors while preserving healthy tissue.

Keywords **Fluorescence, laser, light, cancer, surgery, diagnosis.**

Les marqueurs fluorescents

Le photodiagnostic et la chirurgie guidés par la fluorescence nécessitent l'emploi de marqueurs fluorescents. Il faut distinguer les marqueurs fluorescents (ou fluorophores) disposant de l'AMM (autorisation de mise sur le marché), c'est-à-dire utilisables en clinique humaine (voir *annexe 1**), de ceux faisant actuellement l'objet d'évaluations cliniques. Un fluorophore est une molécule caractérisée par son spectre d'absorption et son spectre d'émission de fluorescence, toujours décalé vers des longueurs d'onde plus grandes par rapport au spectre d'absorption. Les sources de lumière sont encore souvent des lampes xénon filtrées, mais plusieurs dispositifs cliniques ont recours à des faisceaux lasers, qui offrent faible divergence et grande intensité lumineuse.

Fluorescéine sodique

En 1871, Baeyer donna le nom de phtaléines à des colorants qu'il avait synthétisés en condensant de l'anhydride phtalique et des dérivés phénoliques. La fluorescéine sodique est isotonique à une concentration de 3,34 %, et peut ainsi être utilisée par voie injectable. C'est la présence d'une structure polycyclique qui permet la délocalisation des électrons et confère alors des propriétés de fluorescence qui font tout l'intérêt de cette molécule en clinique. La fluorescéine est utilisée principalement en ophtalmologie pour les indications classiques de l'angiographie rétinienne. La fluorescéine

sodique exposée à une lumière bleue (465-490 nm) émet une fluorescence jaune-vert (520-530 nm) [1].

Vert d'indocyanine

Le vert d'indocyanine (« indocyanine green », ICG en anglais) est une molécule de 775 daltons. Sa structure moléculaire lui confère des propriétés amphiphiles, c'est-à-dire à la fois hydrophile et hydrophobe. Le caractère amphiphile de la molécule explique sa forte affinité pour les protéines plasmatiques, en particulier envers les lipoprotéines. Son mode d'élimination hépato-biliaire traduit bien sa propriété lipophile [2]. Au tout début des années 1970, l'angiographie au vert d'indocyanine a été proposée pour l'ophtalmologie pour étudier le réseau vasculaire choroïdien et depuis représente aussi une aide diagnostique dans l'évaluation de certaines tumeurs de l'œil. En effet, le vert d'indocyanine présente la particularité d'absorber dans le proche infrarouge (780-805 nm) et d'émettre une fluorescence elle aussi dans l'infrarouge (810-835 nm), permettant de visualiser des structures tissulaires en profondeur dans la mesure où les tissus biologiques présentent une certaine transparence.

5-aminolévulinique (ALA) et protoporphyrine IX

L'acide 5-aminolévulinique (5-ALA) est un composé intermédiaire de la synthèse de l'hème. Lorsque le 5-ALA est administré de façon topique, par voie intraveineuse ou directement au sein de la lésion à des tumeurs, une production sélective

de protoporphyrine IX (PpIX) est observée au sein des tumeurs, en raison d'une activité réduite de la ferrochélatase, enzyme qui permet la chélation de l'ion ferreux dans le cycle de la porphyrine. La PpIX peut alors être utilisée comme un marqueur fluorescent ou agent photosensibilisant en thérapie photodynamique (PDT) (voir l'article de C. Frochot *et coll.* dans ce numéro [3]). Éclairée en lumière bleue (400-450 nm), elle fluoresce dans le rouge (610-660 nm). En France, deux produits sont actuellement disponibles : l'Hexvix®, qui est utilisé en urologie pour la détection des tumeurs de vessie superficielles [4], et le Gliolan®, qui est indiqué chez le patient adulte dans la visualisation des tissus malins au cours du traitement chirurgical du glioblastome (grade III et IV de l'OMS) [5].

Bleu de méthylène

Synthétisé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876, le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont le nom officiel est chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7-phénazathionium. Il possède des propriétés de fluorescence dans le rouge et le proche infrarouge (600-1 200 nm) et présente des cinétiques de captation et d'élimination différentes pour les tissus cancéreux et pour les tissus sains. Après l'injection de bleu de méthylène, il est donc possible de différencier les tissus tumoraux et de guider le chirurgien dans sa procédure chirurgicale.

Marqueurs non approuvés en clinique humaine

Le nombre de marqueurs fluorescents qui font l'objet d'études précliniques (études sur animal) est considérable et il est pratiquement impossible d'en faire une revue exhaustive. Certains sont en cours d'évaluation clinique. On peut citer par exemple ceux ciblant l'activité des protéases, et en particulier des intégrines de type $\alpha_v\beta_3$ tel l'AngioStamp™ développé par la société Fluoptics en France [6]. Cependant, l'introduction d'un nouveau marqueur fluorescent injectable à l'homme nécessite de nombreuses étapes de préclinique réglementaires et plusieurs phases de validation clinique extrêmement coûteuses.

Fluorophores endogènes et autofluorescence

L'autofluorescence résulte du recouvrement de l'émission de divers fluorophores endogènes dont les principaux sont des coenzymes cellulaires marqueurs du métabolisme, tels que les pyridines nucléotides (NAD) et les flavines (FAD, FMN), ainsi que des protéines fibreuses (collagène et élastine) formant l'essentiel de la matrice extracellulaire du tissu conjonctif. De plus le degré de vascularisation tissulaire modifie la forme du spectre d'émission par l'absorption de l'hémoglobine dont le pic se situe autour de 415 nm. L'autofluorescence tissulaire dépend donc de plusieurs paramètres : métabolisme cellulaire, structure de la matrice extracellulaire et vascularisation, qui varient selon que les tissus sont sains ou pathologiques, provoquant des modifications de l'intensité émise et du profil spectral.

Photodiagnostic

Le photodiagnostic, qui désigne les techniques à visée diagnostique utilisant la

lumière, est un domaine en plein essor dans lequel l'imagerie de fluorescence occupe une place prépondérante. La principale application médicale de l'imagerie de fluorescence est l'angiographie rétinienne. La visualisation des vaisseaux de la rétine est rendue possible grâce à l'injection intraveineuse préalable de fluorescéine sodique ou de vert d'indocyanine, qui rend fluorescents les vaisseaux rétiens. Pratiquée de longue date, elle permet à l'ophtalmologiste d'apprécier l'état de la vascularisation rétinienne, notamment en cas de rétinopathie diabétique. À côté de cette technique éprouvée, ces vingt dernières années ont vu se développer de nouvelles méthodes, notamment dans le domaine de l'endoscopie, que nous allons brièvement décrire.

Imagerie endoscopique de fluorescence

L'objectif de l'imagerie de fluorescence est la détection de lésions tumorales à un stade où elles ne sont pas encore décelables pour l'endoscopie en lumière blanche, afin de guider les biopsies et d'augmenter ainsi la sensibilité du diagnostic. La principale application de l'autofluorescence concerne la détection précoce des cancers bronchiques où la technique permet de mieux localiser les lésions précancéreuses superficielles (*figure 1*). Les différences observées entre les spectres de fluorescence des tissus sains et cancéreux sont principalement liées à l'intensité de la fluorescence provenant des acides aminés tels que tryptophane et tyrosine, d'enzymes et de coenzymes tels que NADH (nicotinamide adénine dinucléotide) et FAD (flavine adénine dinucléotide), et à celle provenant des protéines structurales des tissus biologiques tels que l'élastine et le collagène.

L'application principale liée à l'utilisation de 5-ALA-PpIX concerne la détection endoscopique des tumeurs vésicales avec l'instillation d'Hexvix® (*figure 2*). La cystoscopie de fluorescence combinée à celle en lumière blanche permet d'améliorer la détection des tumeurs superficielles et d'effectuer leur résection durant le même examen [7].

De nombreuses études cliniques ont démontré que l'imagerie endoscopique de fluorescence, endogène ou exogène, augmente significativement la sensibilité diagnostique.

Endomicroscopie

L'endoscopie diagnostique ne donne pas accès à l'échelle microscopique et ne permet pas d'explorer la profondeur de la muqueuse. La microscopie confocale fibrée ou

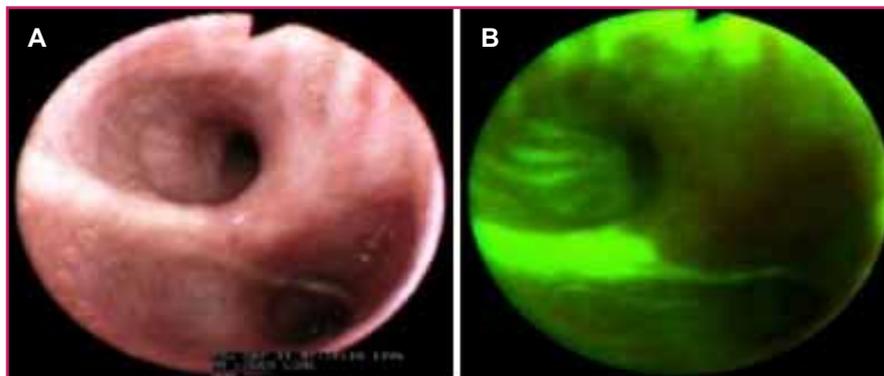


Figure 1 - Imagerie endoscopique d'autofluorescence des bronches : A) image endoscopique en lumière blanche de la paroi bronchique ; B) image correspondante en autofluorescence (fausse couleur) : le cancer *in situ* est vu comme une atténuation de l'autofluorescence. Source : Pr. Thiberville, CHU de Rouen.

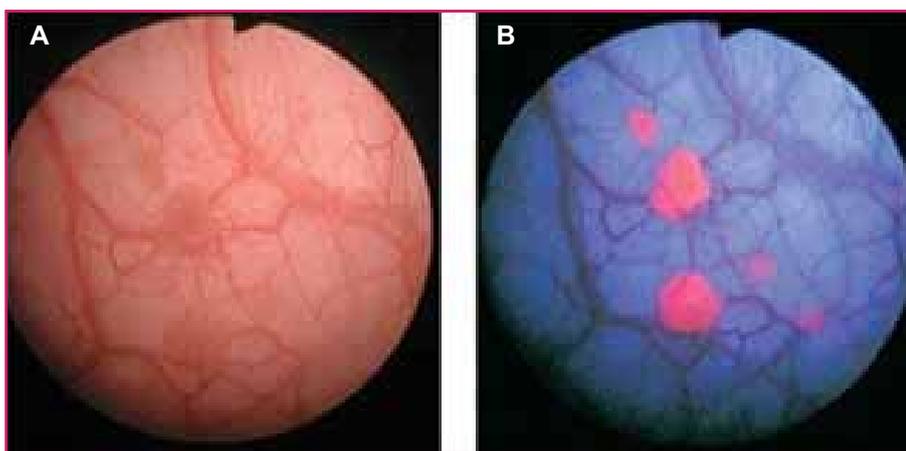


Figure 2 - Cystoscopie de fluorescence (cystoscope D-Light Karl Storz) : A) image de la paroi vésicale en lumière blanche ; B) image correspondante de fluorescence après instillation d'Hexvix®.

endomicroscopie est une modalité émergente d'imagerie dont l'ambition est de repousser ces limites en transférant les techniques de microscopie confocale de laboratoire à l'endoscopie. Elle fournit une biopsie optique, c'est-à-dire une image microscopique du tissu, *in vivo*, *in situ*, sur un champ de vue de quelques centaines de micromètres, à différents niveaux de profondeur.

La source d'excitation est obligatoirement un laser dont le faisceau, grâce à sa faible divergence, peut être aisément couplé avec une fibre optique et balayé point par point sur le champ de vue. Deux industriels sont présents sur ce secteur : l'australien Optiscan, avec un endoscope dédié à la gastroentérologie intégrant le microscope miniaturisé, et le français Mauna Kea Technologies, avec des sondes miniatures pouvant être introduites dans tout endoscope standard et amenées au contact de la muqueuse, ce qui autorise des applications plus larges (exploration des voies biliaires et de l'arbre bronchique notamment). L'endomicroscopie est évaluée dans de nombreuses études cliniques [8].

En gastro-entérologie, la fluorescéine est injectée par voie intraveineuse. Les principales indications comprennent l'aide à l'identification des néoplasies colorectales, à la détection des lésions précancéreuses dans l'œsophage en cas de reflux acides et l'exploration du système pancréatico-biliaire.

En pneumologie, la méthode, fondée sur l'autofluorescence excitée à 488 nm, permet l'exploration de l'arbre bronchique, des bronches proximales jusqu'aux alvéoles. Elle visualise la microstructure du réseau d'élastine du tissu sous-épithélial et ses altérations en regard de lésions précancéreuses et de carcinomes *in situ* [9]. Le faible diamètre de la sonde (AlveoFlex™, Mauna Kea Technologies) permet l'obtention d'une image de la structure tridimensionnelle du système alvéolaire [10] qui est remaniée dans la plupart des affections du poumon profond (fibroses, bronchite obstructive chronique).

Chirurgie guidée par la fluorescence

En cancérologie, l'ablation chirurgicale complète de la tumeur est un des facteurs pronostiques des plus importants pour la survie du patient. Pour certaines interventions, il est toutefois difficile pour le chirurgien de déterminer les marges précises de la tumeur ; il n'est guidé pour cela que par ses sens visuel et tactile et par son expérience. Même dans les

unités hautement spécialisées, 50 % des interventions sont classées comme non réussies car les échantillons excisés révèlent des marges positives à l'examen histopathologique. Des techniques d'imagerie permettant au chirurgien d'aboutir à l'exérèse la plus complète possible de la tumeur, en limitant les atteintes lésionnelles sur les tissus sains, peuvent donc se révéler particulièrement utiles.

Il existe déjà aujourd'hui plusieurs techniques d'imagerie per-opératoires. On peut citer l'échographie, la radiographie X et l'imagerie par résonance magnétique (IRM). Ces techniques fournissent une image anatomique, très utile par exemple en neurochirurgie pour la correction du « brain shift » (déplacements anatomiques du cerveau dans la boîte crânienne), ou plus généralement pour le

contrôle de l'exérèse chirurgicale. Elles présentent néanmoins des inconvénients tels que des contraintes de radioprotection (rayons X), une lourdeur de l'implémentation en bloc opératoire et un coût élevé (en particulier pour l'IRM), et une imagerie de faible qualité pour les IRM bas champs. L'utilisation de marqueurs tumoraux radioactifs, émetteurs gamma ou bêta, est proposée afin d'améliorer la visualisation des tumeurs [11]. Cependant, la sélectivité spatiale reste faible. C'est dans ce contexte que le recours à des marqueurs fluorescents, plus faciles à mettre en œuvre, présentent un intérêt pour une chirurgie guidée.

La mise en œuvre de la technique de résection chirurgicale nécessite une instrumentation dédiée qui doit répondre à toutes les contraintes réglementaires de son utilisation en clinique. Un certain nombre d'appareils actuellement utilisés en clinique sont présentés dans l'annexe 2*.

Applications cliniques

Glioblastome

La chirurgie du glioblastome (tumeur primitive du cerveau la plus fréquente et la plus agressive) constitue l'une des principales utilisations de la fluorescéine sous microscope équipé d'un filtre bleu (Blue 400) ou jaune (Yellow 560). Les études cliniques ne montrent aucune complication relative à l'administration du colorant par voie intraveineuse. Dans une récente étude, Acerbi *et coll.* [12] observent une résection complète chez plus de 80 % des patients traités. Le tissu du gliome malin (grades III et IV) synthétise et accumule les porphyrines en réponse à une administration de 5-ALA. Grâce au guidage du geste chirurgical après administration de Gliolan®, un essai à grande échelle, multicentrique de phase III sur 243 patients (*figure 3*), a permis d'observer une augmentation significative de l'incidence de résection complète (6 % contre 36 %), une amélioration de la survie sans progression à six mois (41 % contre 21 %), moins de ré-interventions, et l'apparition de détérioration neurologique retardée [13].

Cancers de la tête et du cou

Plusieurs études cliniques décrivent l'ablation guidée par fluorescence de tissus mous (thyroïde, surrénales, etc.) avec injection intraveineuse de vert d'indocyanine (ICG) [14]. La

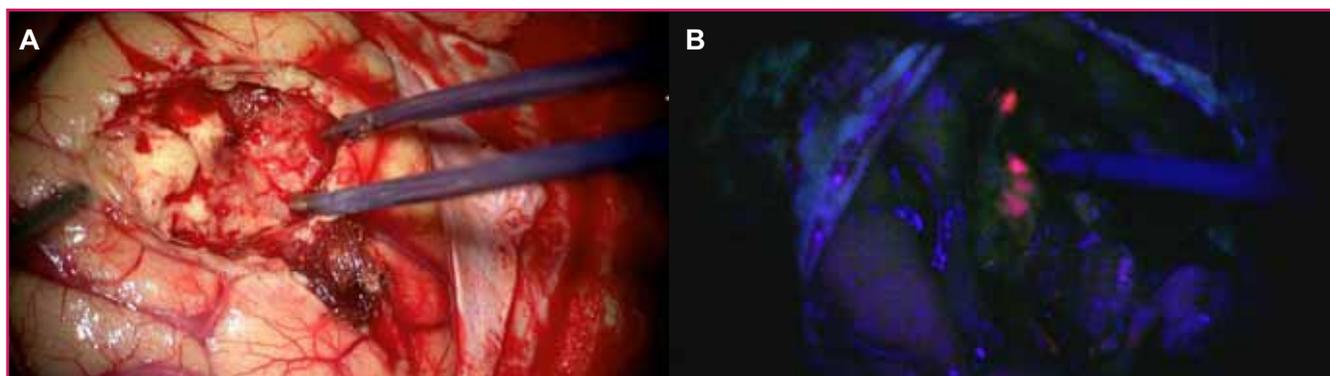


Figure 3 - Résection chirurgicale d'un glioblastome : A) image en lumière blanche ; B) image en lumière bleue. La fluorescence rose permet de visualiser la tumeur résiduelle (le patient a reçu du Gliolan® 3 heures avant l'intervention chirurgicale). Source : Pr. Reyns, CHRU de Lille.

chirurgie de cancers de la tête ou du cou bénéficie aussi de cette technique [15]. Une faible injection intraveineuse de bleu de méthylène peut aussi améliorer la chirurgie de l'adénome parathyroïdien. Chez deux patients sur douze, les adénomes parathyroïdiens n'ont pu être identifiés et réséqués que grâce à la fluorescence du bleu de méthylène [16].

Cancer du sein

Malgré les développements récents dans l'imagerie du cancer du sein préopératoire, la localisation per-opératoire du tissu tumoral est difficile, et surtout les marges de résection de la tumeur au cours de la chirurgie mammaire conservatrice sont difficiles à déterminer. Récemment, il a été montré que des lésions cancéreuses du sein non détectables par palpation pouvaient l'être par fluorescence à l'ICG, permettant ainsi une résection complète [17]. Une étude récente réalisée sur 24 patientes, après injection intraveineuse de bleu de méthylène, a permis d'améliorer la précision de la résection chirurgicale, et donc les risques de récurrence [18].

Conclusion

L'imagerie de fluorescence permet d'augmenter considérablement les performances diagnostiques des procédures endoscopiques conventionnelles. De la même manière, la chirurgie guidée par la fluorescence augmente significativement l'incidence de résection complète et conduit donc à une amélioration de la survie des patients. On peut distinguer deux axes principaux de développement pour les prochaines années : i) la mise au point de marqueurs fluorescents plus spécifiques afin de délimiter plus précisément l'étendue des lésions [19], tels que des marqueurs ciblant plus particulièrement des récepteurs spécifiquement exprimés par certaines tumeurs [20] ; ii) le développement de dispositifs plus faciles à mettre en œuvre par le chirurgien. Le dispositif d'imagerie peut être intégré à des lunettes de type Google Glass [21-22]. Certains auteurs proposent d'automatiser le geste chirurgical de résection grâce au guidage optique [23-24].

Note et références

- * Annexes téléchargeables librement à partir de la page liée à cet article sur le site www.lactualitechimique.org
- [1] Desmettre T., Devoisselle J.M., Mordon S., Propriétés de fluorescence et particularités métaboliques de la fluorescéine, *J. Fr. Ophthalmol.*, **2000**, 23, p. 821.

- [2] Desmettre T., Devoisselle J.M., Soulie-Begu S., Mordon S., Propriétés de fluorescence et particularités métaboliques du vert d'indocyanine (ICG), *J. Fr. Ophthalmol.*, **1999**, 22, p. 1003.
- [3] Frochet C. et coll., Thérapie photodynamique : état de l'art et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 46.
- [4] Jichlinski P., Guillou L., Karlsen S.J., Malmstrom P.U., Jocham D., Brennhovd B., Johansson E., Gartner T., Lange N., van den Bergh H., Leisinger H.J., Hexyl aminolevulinat fluorescence cystoscopy: new diagnostic tool for photodiagnosis of superficial bladder cancer-a multicenter study, *J. Urol.*, **2003**, 170, p. 226.
- [5] Diez Valle R., Slof J., Galvan J., Arza C., Romariz C., Vidal C., Observational, retrospective study of the effectiveness of 5-aminolevulinic acid in malignant glioma surgery in Spain (The VISIONA study), *Neurologia*, **2014**, 29, p. 131.
- [6] Dutour A., Josserand V., Jury D., Guillermet S., Decouvelaere A.V., Chotel F., Pointecouteau T., Rizo P., Coll J.L., Blay J.Y., Targeted imaging of $\alpha_3\beta_3$ expressing sarcoma tumor cells *in vivo* in pre-operative setting using near infrared: a potential tool to reduce incomplete surgical resection, *Bone*, **2014**, 62, p. 71.
- [7] Jichlinski P., Forrer M., Mizeret J., Glanzmann T., Braichotte D., Wagnieres G., Zimmer G., Guillou L., Schmidlin F., Graber P., van den Bergh H., Leisinger H.J., Clinical evaluation of a method for detecting superficial surgical transitional cell carcinoma of the bladder by light-induced fluorescence of protoporphyrin IX following the topical application of 5-aminolevulinic acid: preliminary results, *Lasers Surg. Med.*, **1997**, 20, p. 402.
- [8] Kuiper T., van den Broek F.J., van Eeden S., Wallace M.B., Buchner A.M., Meining A., van Hee K., Fockens P., Dekker E., New classification for probe-based confocal laser endomicroscopy in the colon, *Endoscopy*, **2011**, 43, p. 1076.
- [9] Thiberville L., Salaün M., Bourg-Heckly G., In-vivo confocal microendoscopy: from the proximal bronchus down to the pulmonary acinus, *European Respiratory Monograph*, **2010**, 48, p. 73.
- [10] Thiberville L., Salaün M., Lachkar S., Dominique S., Moreno-Swirc S., Vever-Bizet C., Bourg-Heckly G., Human in-vivo fluorescence microimaging of the alveolar ducts and sacs during bronchoscopy, *Eur. Respir. J.*, **2009**, 33(5), p. 974.
- [11] Ménard L., Imagerie per-opératoire pour l'assistance au traitement chirurgical du cancer, *Journées de réflexion CNRS/IN2P3*, St-François, Guadeloupe, **2010**.
- [12] Acerbi F., Broggi M., Eoli M., Anghileri E., Cavallo C., Boffano C., Cordella R., Cuppini L., Pollo B., Schiariti M., Visintini S., Orsi C., La Corte E., Broggi G., Feroli P., Is fluorescein-guided technique able to help in resection of high-grade gliomas?, *Neurosurg. Focus*, **2014**, 36, E5.
- [13] Colditz M.J., Jeffrey R.L., Aminolevulinic acid (ALA)-protoporphyrin IX fluorescence guided tumour resection. Part 1: Clinical, radiological and pathological studies, *J. Clin. Neurosci.*, **2012**, 19, p. 1471.
- [14] Manny T.B., Pompeo A.S., Hemal A.K., Robotic partial adrenalectomy using indocyanine green dye with near-infrared imaging: the initial clinical experience, *Urology*, **2013**, 82, p. 738.
- [15] Fujimaki M., Yokoyama J., Ohba S., Anzai T., Yoshii Y., Ito S., Kojima M., Ikeda K., Dynamic imaging in determining the optimum surgical time for NIR fluorescent image-guided surgery: a preliminary study, *Head Neck Oncol.*, **2012**, 4, p. 50.
- [16] van der Vorst J.R., Schaafsma B.E., Verbeek F.P., Swijnenburg R.J., Tummers Q.R., Hutteman M., Hamming J.F., Kievit J., Frangioni J.V., van de Velde C.J., Vahrmeijer A.L., Intraoperative near-infrared fluorescence imaging of parathyroid adenomas with use of low-dose methylene blue, *Head Neck*, **2014**, 36, p. 853.
- [17] Aydogan F., Ozben V., Aytac E., Yilmaz H., Cercel A., Celik V., Excision of nonpalpable breast cancer with indocyanine green fluorescence-guided occult lesion localization (IFOLL), *Breast Care (Basel)*, **2012**, 7, p. 48.

- [18] Tummers Q.R., Verbeek F.P., Schaafsma B.E., Boonstra M.C., van der Vorst J.R., Liefers G.J., van de Velde C.J., Frangioni J.V., Vahrmeijer A.L., Real-time intraoperative detection of breast cancer using near-infrared fluorescence imaging and methylene blue, *Eur. J. Surg. Oncol.*, **2014**, *40*, p. 850.
- [19] Nguyen Q.T., Tsien R.Y., Fluorescence-guided surgery with live molecular navigation: a new cutting edge, *Nat. Rev. Cancer*, **2013**, *13*, p. 653.
- [20] Kelderhouse L.E., Chelvam V., Wayua C., Mahalingam S., Poh S., Kularatne S.A., Low P.S., Development of tumor-targeted near infrared probes for fluorescence guided surgery, *Bioconj. Chem.*, **2013**, *24*, p. 1075.
- [21] Liu Y., Bauer A.Q., Akers W.J., Sudlow G., Liang K., Shen D., Berezin M.Y., Culver J.P., Achilefu S., Hands-free, wireless goggles for near-infrared fluorescence and real-time image-guided surgery, *Surgery*, **2011**, *149*, p. 689.
- [22] Shao P., Ding H., Wang J., Liu P., Ling Q., Chen J., Xu J., Zhang S., Xu R., Designing a wearable navigation system for image-guided cancer resection surgery, *Ann. Biomed. Eng.*, **2014**, *42*, p. 2228.
- [23] Liao H., Noguchi M., Maruyama T., Muragaki Y., Kobayashi E., Iseki H., Sakuma I., An integrated diagnosis and therapeutic system using intraoperative 5-aminolevulinic-acid-induced fluorescence guided robotic laser ablation for precision neurosurgery, *Med. Image Anal.*, **2012**, *16*, p. 754.
- [24] Liao H., Fujiwara K., Ando T., Maruyama T., Kobayashi E., Muragaki Y., Iseki H., Sakuma I., Automatic laser scanning ablation system for high-precision treatment of brain tumors, *Lasers Med. Sci.*, **2013**, *28*, p. 891.



S. Mordon

Serge Mordon

est directeur de l'unité Inserm 1189 « ONCO-THAI » au CHRU de Lille.

Geneviève Bourg-Heckly

est maître de conférences au Laboratoire Jean Perrin, Université Pierre et Marie Curie, Paris.



G. Bourg-Heckly

Ils sont respectivement prési-

dent et secrétaire de la Société Francophone des Lasers Médicaux*.

* Société Francophone des Lasers Médicaux, 8 rue Pastourelle, F-75003 Paris.

Courriels : serge.mordon@inserm.fr ; genevieve.bourg-heckly@upmc.fr

4 AXES DE RECHERCHE

- Chimie des hétéroéléments
- Chimie médiée par les métaux
- Chimie hétérocyclique
- Chimie des glucides

COLLABORATIONS INDUSTRIELLES

- Contrats de collaboration de recherche
- Contrats de prestations
- Possibilités de thèse CIFRE
- Transfert de technologie

LABEX SYNORG**1^{er} ensemble****de laboratoires français****de synthèse organique****appliquée au vivant**

www.labex-synorg.fr

4 LABORATOIRES

- COBRA Rouen
- LCMT Caen
- ICOA Orléans
- IMT Tours



La thérapie photodynamique : état de l'art et perspectives

Céline Frochot, Muriel Barberi-Heyob, Mireille Blanchard-Desce, Lina Bolotine, Stéphanie Bonneau, Chiara Mauriello Jimenez, Jean-Olivier Durand, Henri-Pierre Lassalle, Gilles Lemercier, Serge Mordon, Philippe Maillard, Vincent Sol, Christine Vever-Bizet et Patricia Vicendo
(GdR 3049 PHOTOMED « Médicaments Photoactivables-Photochimiothérapies »)

Résumé La thérapie photodynamique (PDT) est une méthode de traitement médical faisant appel à l'action concomitante d'une molécule photoactivable – le photosensibilisateur –, de lumière de longueur d'onde appropriée, et d'oxygène présent naturellement dans le milieu biologique. Après excitation du photosensibilisateur, un transfert d'énergie à l'oxygène permet d'engendrer la formation d'espèces réactives de l'oxygène, en particulier l'oxygène singulet particulièrement réactif, conduisant à la mort cellulaire. Cette technique se révèle être très efficace pour certains types de cancers (en particulier en dermatologie) et s'avère prometteuse dans d'autres pathologies (prostate, cerveau). Cet article rappelle brièvement le principe de la thérapie photodynamique puis présente ses dernières avancées en termes d'applications cliniques (kératoses actiniques, prostate, cancer du cerveau, rétinoblastome) et son utilisation pour des applications antibactériennes. Enfin, les perspectives de cette technique sont évoquées, avec entre autres le développement de nouvelles vésicules ou l'utilisation de rayons X comme source d'énergie pour palier les problèmes de pénétration de la lumière dans les tissus.

Mots-clés **Thérapie photodynamique, photosensibilisateur, cancer.**

Abstract **The photodynamic therapy: state of the art and perspectives**

Photodynamic therapy (PDT) is a method of medical treatment using the concomitant action of a photoactivatable molecule called the photosensitizer (PS), light, and oxygen naturally present in the biological medium. After light excitation of the photosensitizer, an energy transfer to oxygen allows to generate the formation of reactive oxygen species, especially singlet oxygen reactive leading to cell death. This technique proves to be very efficient for certain types of cancer (especially in dermatology) and is promising in other pathologies (prostate, brain). This article briefly describes the principle of PDT and then analyzes the latest advances in PDT in terms of clinical applications (actinic keratoses, prostate, brain cancer, retinoblastoma) and the use of PDT for antibacterial applications. Finally, the prospects of this technique with among others the development of new vesicles or the use of X-rays as a source of energy to overcome the problems of light penetration in tissues are presented.

Keywords **Photodynamic therapy, photosensitizer, cancer.**

Depuis l'Antiquité, la lumière est au cœur des préoccupations scientifiques. Ses vertus curatives étaient déjà connues des Égyptiens pour le traitement de maladies de la peau. La lumière est à l'origine de nombreuses thérapies parmi lesquelles la thérapie photodynamique (PDT), qui requiert de l'oxygène. La PDT est un concept basé sur une activation sélective par une lumière de médicaments appelés photosensibilisateurs (PS) tels que des dérivés des porphyrines. Ces PS, non toxiques en absence d'une excitation lumineuse, ont la capacité d'absorber une énergie lumineuse, conduisant à une transition énergétique, et de la transférer au milieu environnant, amenant à la production d'espèces oxygénées réactives (ROS), dont l'oxygène singulet, responsables de la destruction cellulaire. Il est admis que le principal agent responsable de l'effet PDT est l'oxygène singulet, même si d'autres phénomènes sont impliqués (figure 1). Du fait de leur très courte durée de vie et de leur faible distance de diffusion dans les milieux biologiques, la

réactivité de ces espèces sera limitée à leur localisation intracellulaire. La sélectivité d'action de la PDT permet, grâce à une irradiation lumineuse localisée, d'éradiquer les cellules tumorales tout en préservant les cellules saines. Les sources lumineuses utilisées peuvent être des lampes, des tubes fluorescents, des lasers, et plus récemment des diodes électroluminescentes, équipés éventuellement de diffuseurs optiques. Les propriétés de fluorescence des PS sont également un atout qui est mis à profit pour visualiser les tissus malades au cours de leur exérèse par PDT.

Le stress oxydant induit par la PDT entraîne la mort cellulaire par nécrose ou par apoptose et peut produire une variété d'effets dans les cellules immunitaires [1]. Le type de PS, sa concentration, sa localisation subcellulaire ainsi que la dose de lumière appliquée influencent les effets du traitement photodynamique [2]. Aussi, un traitement PDT à forte dose entraîne une action directe sur les cellules tumorales ainsi qu'une action indirecte en détruisant l'endothélium vasculaire.

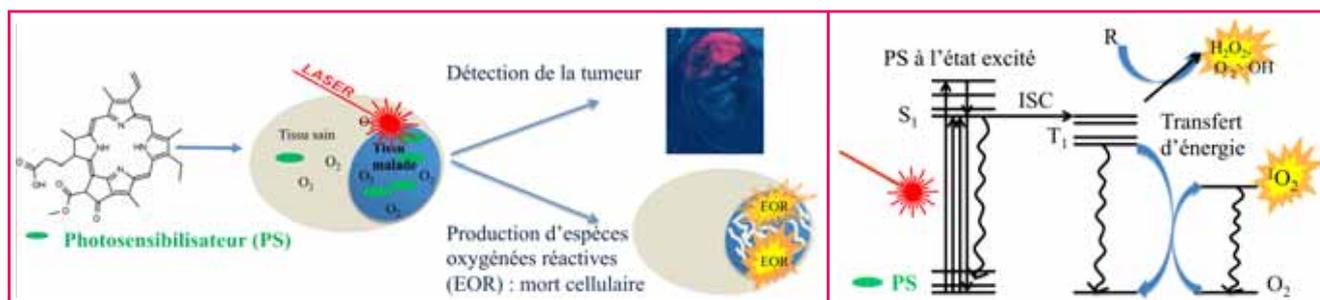


Figure 1 - Principe de la thérapie photodynamique (PDT). Après injection du photosensibilisateur et excitation par de la lumière de longueur d'onde appropriée, le PS, dans son état singulet excité, peut émettre de la fluorescence et permettre la détection de la tumeur. Dans son état triplet excité, il peut i) transférer un électron ou un hydrogène pour produire des **radicaux libres** très réactifs et/ou ii) transférer son énergie à l'oxygène et engendrer la formation d'**oxygène singulet**, espèces qui vont détruire les tissus environnants (apoptose et/ou nécrose).

Les antigènes tumoraux libérés au cours de ce traitement vont activer la réponse immunitaire antitumorale [1].

En revanche, un traitement PDT « faible dose » (c'est-à-dire avec de faibles niveaux de PS et/ou de la lumière) peut avoir des effets immunomodulateurs capables de traiter différents modèles de maladies auto-immunes ou de troubles inflammatoires, tout en gardant intacte la viabilité cellulaire. L'effet immunosuppresseur de la PDT a été noté la première fois en 1986, avec la suppression d'une réaction d'hypersensibilité de contact chez les souris préalablement exposées à un haptène (un des deux éléments constitutifs d'un antigène) [3].

Applications cliniques

La thérapie photodynamique a connu son heure de gloire médiatique dans les années 1980 lorsque plusieurs équipes cliniques, principalement aux États-Unis, au Canada et au Japon, ont montré son efficacité dans la destruction de certaines tumeurs, généralement inopérables [4]. Toutefois, malgré des autorisations de mise sur le marché (Photofrin[®], 1997 ; Foscan[®], 2002), les sites cliniques utilisant cette technique sont rares, en particulier en France.

Les raisons sont multiples : mauvaise définition des pathologies éligibles à la PDT, faible investissement des laboratoires commercialisant ces photosensibilisateurs, dosimétrie de la lumière très approximative et, dans certains cas, en particulier en dermatologie en France, un très mauvais remboursement de l'acte médical... Cependant, des sociétés continuent à investir dans ce domaine et on peut citer la mise sur le marché du Metvixia[®] et de l'Effala[®] en **dermatologie** (Galderma) [5]. En **ophtalmologie**, la PDT avec la Visudyne[®] a connu un engouement important dans le traitement des patients atteints de la forme néovasculaire (appelée encore humide ou exsudative, caractérisée par une croissance anormale de vaisseaux sanguins) de la dégénérescence maculaire liée à l'âge [6]. Cependant, depuis 2006, les injections intravitréennes d'Avastin[®], anticorps monoclonal humanisé ayant une activité anti-angiogénique, ont considérablement réduit l'utilisation de la PDT.

En **urologie**, la société française Steba-Biotech a investi des sommes considérables pour développer un nouveau PS, le Tookad[®] (actuellement en phase 3), pour le traitement du cancer de la prostate [7]. Les premières applications cliniques démontrent la faisabilité technique. La planification informatisée associée à une dosimétrie en temps réel constitue une voie de recherche incontournable pour en faciliter l'application, réduire la toxicité locale et accroître l'efficacité carcinologique. Cependant, le concept de traitement partiel ou de thérapie focale du cancer de la prostate est récent et

prête encore à controverse dans la communauté urologique en raison de la fréquence de la multifocalité tumorale. Il s'agit pour l'instant d'une option de traitement en cours d'évaluation et non encore recommandée par les sociétés savantes⁽¹⁾. Si les résultats fonctionnels des premiers essais cliniques sont encourageants, la preuve de l'efficacité carcinologique à long terme est en attente.

En **gastroentérologie**, la PDT bénéficie d'un regain d'intérêt en raison du développement des lasers à diodes (qui remplacent avantageusement les premiers lasers à colorant pompés par laser argon) et à la démonstration de son efficacité pour le traitement i) des cancers superficiels de l'œsophage chez des patients inaccessibles à un autre traitement, avec une récurrence post-radiothérapie, ii) de la dysplasie sévère en muqueuse de Barrett (l'œsophage de Barrett est un état précancéreux qui peut évoluer progressivement vers un cancer *via* une série d'étapes appelées dysplasies, pouvant être identifiées dans les biopsies examinées au microscope), et iii) du cholangiocarcinome inopérable, dans le but de prolonger la survie des patients traités palliativement par drainage biliaire. Dans ces principales indications, il est cependant important que le clinicien soit au fait des modalités d'une illumination optimale [8].

En **gynécologie**, l'intérêt de la PDT a pu être montré dans le traitement de lésions dysplasiques cervicales de bas et de haut grade après application cervicale d'une solution d'acide 5-aminolévulinique (5-ALA) [9]. La PDT appliquée à l'endomètre semble également prometteuse, en particulier dans le traitement des ménorragies fonctionnelles en période préménopausique. Le recours à une PDT locale après instillation d'ALA intra-utérine a montré que cela pourrait constituer une alternative aux traitements chirurgicaux actuellement proposés.

En **neurochirurgie**, plusieurs études rapportent des résultats encourageants en clinique humaine en utilisant la thérapie photodynamique interstitielle (iPDT) pour traiter des glioblastomes (tumeurs cérébrales) non opérables en première ligne ou bien en récurrence. Des survies supérieures à deux ans après traitement par iPDT ont été rapportées alors que la médiane de survie en cas de récurrence est estimée à trois mois [10].

En **pneumologie**, le nombre d'études sur le traitement du cancer du poumon est encore limité et la place de la PDT dans l'arsenal thérapeutique du praticien reste à démontrer [11]. Par contre, la PDT apparaît comme un traitement prometteur pour le mésothéliome pleural malin (MPM), ou cancer primitif de la plèvre. Ainsi la PDT a été testée dans des essais cliniques de phases I et II pour les patients MPM en combinaison avec la pneumonectomie extra-pleurale (PEP) ou la pleurectomie/décortication (P/D) puis une chimiothérapie intraveineuse. Les premiers travaux menés par l'équipe du professeur Friedberg

(Université de Pennsylvanie, Philadelphie, E.-U.) ont montré des résultats prometteurs avec une survie globale médiane de 31 mois [12].

En **dermatologie**, la PDT devient progressivement le traitement de référence pour les kératoses actiniques (KA, lésions précancéreuses de la peau), les carcinomes basocellulaires superficiels et la maladie de Bowen (cancer intra-épidermique, *in situ*). Elle est efficace, relativement facile à réaliser (bien que des progrès soient attendus sur les sources de lumière), bien tolérée, à moindre coût, n'engendrant aucune séquelle esthétique. Dans la littérature, des taux de réponse atteignant 90 % sont reportés pour le traitement par PDT des KA [13]. L'intérêt croissant pour cette technique est confirmé par la mise sur le marché récente de produits concurrents au Metvix®, tels que l'Ameluz® développé par la société Biofrontera.

Applications en développement

En **ophtalmologie**, des équipes françaises sont très actives pour développer de nouveaux PS pour traiter le rétinoblastome, qui est un cancer oculaire rare de l'enfant. L'approche conservatrice par chimiothérapie néo-adjuvante systémique est réservée aux formes de faible volume (hyperthermie/CarboPt). L'irradiation externe est peu utilisée (risque de sarcome, cancer qui se développe aux dépens du tissu de soutien présent dans l'organisme comme le tissu musculaire, l'os). Les chimiothérapies exposent au risque de deuxième cancer. La PDT est une alternative intéressante pour le traitement du rétinoblastome. Toutefois, il existe dans l'œil de nombreuses barrières biologiques (ex. la barrière hémato-rétinienne) qui agissent comme un filtre empêchant la distribution correcte du PS vers sa cible. Pour pallier ces inconvénients, les nanoparticules sont utilisées comme véhicule du PS capable de traverser ces barrières et éviter les inconvénients souvent dus à l'hydrophobie du PS [14].

Une autre application de la PDT est la **lutte antimicrobienne**. En effet, certains des PS possèdent un spectre d'action relativement large, une inactivation efficace de souches multirésistantes, un potentiel mutagène très faible et à ce jour, aucune forme de résistance n'a été constatée de la part des bactéries face à l'action de ces PS. Les premiers résultats ont été obtenus au début du XX^e siècle par Von Tappenier qui utilisa l'acridine orange comme premier PS vis-à-vis d'un micro-organisme : une paramécie [15]. Vers la fin des années 1980 et l'apparition des bactéries multirésistantes, des équipes de recherche se sont à nouveau intéressées à cette application. La grande majorité des PS utilisés sont de structure tétrapyrrolique, mais on peut noter également un fort intérêt pour le bleu de méthylène. En fonction de la structure chimique de ces molécules (neutres, anioniques ou cationiques), l'efficacité antimicrobienne est variable selon la nature de la bactérie. G. Jori *et coll.* ont clairement montré que les bactéries gram + étaient très sensibles à l'ensemble des PS, quelles que soient leurs structures chimiques, alors que les bactéries gram - n'étaient détruites que par l'action de composés chargés positivement [16]. Outre le large spectre d'utilisation des PS cationiques, ces molécules ont la particularité d'être beaucoup plus sélectives vis-à-vis des micro-organismes que des cellules eucaryotes. De nombreuses applications cliniques de ces PS (PACT) pour traiter des infections localisées ont émergé au niveau dentaire pour le traitement des périodontites (maladies infectieuses qui affectent les tissus de soutien de la dent). Des applications pour le traitement de sinusites chroniques, la désinfection de la trachée, d'ulcères infectés au niveau des jambes, d'infections chez les

grands brûlés et de l'acné, sont actuellement étudiées. De plus, des travaux récents ont montré l'intérêt de développer de nouveaux supports antimicrobiens à base de PS tels que des films plastiques, tissus, papier, vernis, ou encore des nanoparticules pour des applications de décontamination environnementale (PDI) [17].

Récents développements et perspectives

Nanoparticules

Un enjeu majeur en thérapie anticancéreuse réside dans le fait de tromper les mécanismes de défense de l'organisme pour apporter le médicament à sa cible biologique [18]. La question est de limiter les effets non spécifiques tout en assurant une concentration élevée au niveau de la tumeur. De nouveaux composés sont à l'étude, obtenus par la conjugaison d'un PS à une molécule d'adressage tumoral (sucres, peptides, ligands). Cependant, l'un des problèmes des PS reste leur hydrophobie qui favorise leur agrégation dans les milieux biologiques et limite leur biodisponibilité. Des stratégies d'encapsulation dans des nanoparticules ont été développées. Elles présentent l'avantage d'augmenter la pénétration tissulaire et cellulaire des PS ainsi que l'efficacité de la PDT. Ces nanovecteurs sont à l'origine du développement de plateformes théranostiques rassemblant un PS et un agent de diagnostic au sein d'une même nanoparticule. Cette combinaison d'un médicament et d'un test diagnostique est appelée le théranostic.

Les systèmes de nanovecteurs, qui assurent une bonne protection du médicament et le transportent jusqu'à sa cible, sont parmi les candidats les plus pertinents pour devenir la future génération de vecteurs anticancéreux. Les liposomes sont une stratégie de vectorisation efficace pour la PDT [19]. Plus récemment, différents types de nanoparticules organiques ou inorganiques ont rencontré certains succès. Cependant, ces vecteurs synthétiques doivent être conçus avec beaucoup de soin pour surmonter les problèmes de biocompatibilité du transporteur et de protection du médicament. Une stratégie récemment développée consiste à utiliser des microvésicules d'origine cellulaire comme plateforme de transport [20]. L'idée est de tirer parti d'un système de transport naturel pour concevoir un nanovecteur biogénique. Ces microvésicules, libérées naturellement par la plupart des cellules dans des conditions physiologiques ou sous l'effet de différents stimuli, circulent librement dans l'organisme où elles jouent le rôle de convoyeurs naturels de matériel cellulaire. Des PS peuvent emprunter ces taxis intercellulaires pour voyager d'une cellule à une autre [21] : internalisés par des cellules, ils peuvent en ressortir par l'intermédiaire de ces microvésicules, qui seront ensuite captées par d'autres cellules. Cette voie très labile de chargement a également permis de co-intérioriser des PS et des nanoparticules magnétiques, ce qui fait de ces microvésicules de véritables vecteurs multifonctions, capables d'être détectés par IRM et manipulés ou guidés par des forces magnétiques et, après libération dans les cellules tumorales, de coupler PDT et traitement par hyperthermie magnétique. Ce type de nanoplateforme furtive s'inscrit donc dans une approche théranostique anticancéreuse [22].

Excitation biphotonique

L'utilisation d'une excitation classique en PDT (c'est-à-dire reposant sur l'excitation du PS par absorption d'un photon)

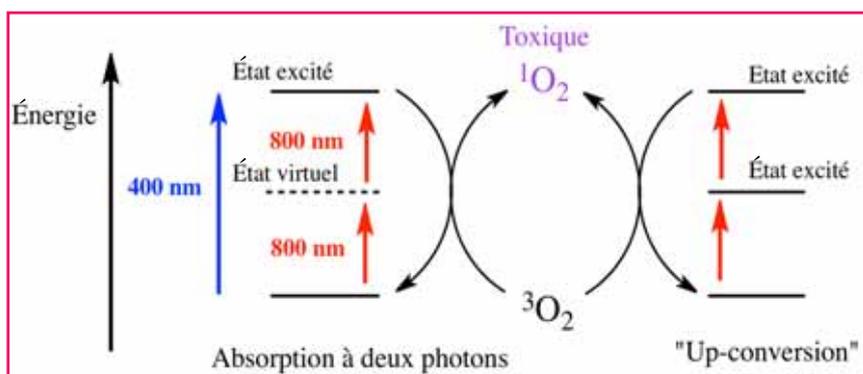


Figure 2 - Principe du phénomène d'absorption à deux photons (gauche, flèches rouges) et de l'« up-conversion » (droite). L'absorption à deux photons repose sur l'absorption simultanée de deux photons de moindre énergie (et donc de longueur d'onde plus élevée) pour conduire à l'état excité. Dans le phénomène d'« up-conversion », les deux photons ne sont pas absorbés simultanément.

présente le défaut de nécessiter l'utilisation de longueurs d'onde d'excitation situées le plus souvent dans le visible, ce qui entraîne une faible pénétration de la lumière dans les tissus (inférieure à 5 mm). La première fenêtre spectrale de relative transparence des milieux biologiques est par contre située entre 700 et 1 100 nm en raison d'une plus faible diffusion dans cette zone et de la moindre absorbance de biomolécules telles que la mélanine, l'hémoglobine et l'eau. Dans ce cadre, deux processus peuvent se révéler intéressants pour exciter un PS classiquement excité dans le visible : l'excitation à deux photons (figure 2).

Ce phénomène d'optique non linéaire, connu sous le nom d'absorption à deux photons (ADP), repose sur l'absorption *simultanée* de deux photons de moindre énergie (et donc de longueur d'onde plus élevée) pour conduire à l'état excité [23]. Cette approche a d'ailleurs démontré son intérêt par le biais d'études réalisées *in vivo* [24]. Les avantages de cette technique par rapport à la PDT classique résident en une meilleure pénétration de la lumière en milieu biologique et une importante sélectivité spatiale, minimisant le risque de détruire accidentellement des tissus sains. Dans cette optique, il est cependant nécessaire de concevoir de façon rationnelle de nouveaux PS de section efficace d'absorption à deux photons suffisamment grandes ($\sigma^{(2)}$ en GM, pour Göppert-Mayer, avec 1 GM égal à $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molécule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$) et disposant d'une bonne solubilité en milieux aqueux biologiques, photostabilité, innocuité en l'absence de lumière et capacité à traverser les membranes biologiques.

Plus récemment, des travaux ont démontré le potentiel d'édifices supramoléculaires à base de porphyrines, conduisant à des valeurs gigantesques de $\sigma^{(2)}$, typiquement de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles des PS précédents. Les complexes arène-Ru(II) ont montré leur intérêt potentiel dans le traitement du cancer et de métastases [25], là où des complexes polypyridyle du Ru(II) ont attiré une grande attention comme PS potentiels en PDT. Leurs stabilité et inertie chimique en solution, ingénierie possible pour la modularité de leurs propriétés photophysiques telles que l'ADP, ainsi que la relativement longue durée de vie de leur état excité triplet $^3\text{MLCT}$ [26] leur donnent d'indiscutables avantages comme PS potentiels en PDT excitée à deux photons. Par ailleurs, des nanoparticules hybrides de silice fonctionnalisées par des PS moléculaires présentant de fortes réponses en ADP ont également été élaborées. Ces nanoobjets ont démontré un fort potentiel en thérapie photodynamique à deux photons (2PE-PDT) *in vivo* [27].

Dans un même objectif, certaines nanoparticules dites « UCNP » (« up-converting nanoparticles ») sont capables d'émettre à plus haute énergie (c'est-à-dire dans le visible) lorsqu'elles sont excitées dans le proche infrarouge. Cette émission peut ainsi permettre d'exciter de potentiels PS dans l'environnement proche ; c'est le principe de la « up-conversion » dont une récente revue décrit les principes et applications, dont la PDT [28]. La première description d'un effet PDT effectif à partir d'UCNP a été réalisée à partir de nanoparticules $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [29].

Une variante émettant dans le bleu (NP $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, recouverte d'une couche de silice contenant le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$) a également été décrite dans une production de 1O_2 . Plus récemment encore, une validation *in vivo* a été rapportée [30].

Excitation par rayons X

Certaines nanoparticules qui profitent de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles autorisent à envisager une stratégie thérapeutique novatrice pouvant combiner PDT et radiothérapie *via* l'utilisation de scintillateurs nanoparticulaires excitables par des rayons X. Le concept consiste à utiliser des nanoparticules contenant un scintillateur qui, excité par des rayons X, peut émettre des photons à leur tour réabsorbés par le photosensibilisateur, lui-même greffé dans la matrice de la nanoparticule. Il n'est donc plus nécessaire d'utiliser une source de lumière externe pour générer l'effet photodynamique. Ce concept a été démontré par Chen et Zhang en 2006 [31]. Les récentes publications montrent que ce type de nanoscintillateurs rend envisageable l'utilisation de nanoparticules pour de la PDT, excitables par radiothérapie [32]. Ceci pourra être source de ramifications considérables en matière de thérapie anticancéreuse.

Note et références

- Association Française d'Urologie (AFU), European Association of Urology (EAU), American Urological Association (AUA).
- Agostinis P., Berg K., Cengel K.A., Foster T.H., Girotti A.W., Gollnick S.O., Hahn S.M., Hamblin M.R., Juzeniene A., Kessel D., Photodynamic therapy of cancer: an update, *CA Cancer J. Clin.*, **2011**, *61*, p. 250.
- Ratky L.G., Waterfield J.D., Hunt D.W., Photodynamic therapy in immune (non-oncological) disorders: focus on benzoporphyrin derivatives, *BioDrugs*, **2000**, *14*, p. 127.
- Elmets C.A., Bowen K.D., Immunological suppression in mice treated with hematoporphyrin derivative photoradiation, *Cancer Res.*, **1986**, *46*, p. 1608.
- Dougherty T.J., Photodynamic therapy (PDT) of malignant tumors, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **1984**, *2*, p. 83.
- Pariser D.M., Lowe N.J., Stewart D.M., Jarratt M.T., Lucky A.W., Pariser R.J. Photodynamic therapy with topical methyl aminolevulinate for actinic keratosis: results of a prospective randomized multicenter trial, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **2003**, *48*, p. 227.
- Brown G.C., Brown M.M., Campanella J., Beauchamp G.R. The cost-utility of photodynamic therapy in eyes with neovascular macular degeneration: a value-based reappraisal with 5-year data, *Am. J. Ophthalmol.*, **2005**, *140*, p. 679.
- Azzouzi A.R., Barret E., Moore C.M., Villers A., Allen C., Scherz A., Muir G., de Wildt M., Barber N.J., Lebdaï S., Emberton M., TOOKAD® soluble vascular-targeted photodynamic (VTP) therapy: determination of optimal treatment conditions and assessment of effects in patients with localised prostate cancer, *BJU Int.*, **2013**, *112*, p. 766.
- Maunoury V., Mordon S., Bulois P., Cochelard D., Boyer J., Quentin V., Barthelet M., Laugier R., Subtil C., Laquière A., Prat F., Fritsch J., Karsenti D., Boytchev I., Delcenserie R., Vinel J., Raffanel C., Bauret P., La thérapie photodynamique en gastroentérologie : quoi de neuf en 2009 ?, *Acta Endosc.*, **2009**, *39*, p. 353.
- Hillemans P., Petry K.U., Soergel P., Collinet P., Ardaens K., Gallwas J., Luyten A., Dannecker C., Efficacy and safety of hexaminolevulinate photodynamic therapy in patients with low-grade cervical intraepithelial neoplasia, *Lasers Surg. Med.*, **2014**, *46*, p. 456.

- [10] Beck T.J., Kreth F.W., Beyer W., Mehrkens J.H., Obermeier A., Stepp H., Stummer W., Baumgartner R., Interstitial photodynamic therapy of nonresectable malignant glioma recurrences using 5-aminolevulinic acid induced protoporphyrin IX, *Lasers Surg. Med.*, **2007**, *39*, p. 386.
- [11] Moghissi K., Dixon K., Is bronchoscopic photodynamic therapy a therapeutic option in lung cancer?, *Eur. Respir. J.*, **2003**, *22*, p. 535.
- [12] Du K.L., Both S., Friedberg J.S., Rengan R., Hahn S.M., Cengel K.A., Extrapleural pneumonectomy, photodynamic therapy and intensity modulated radiation therapy for the treatment of malignant pleural mesothelioma, *Cancer Biol. Ther.*, **2010**, *10*, p. 425.
- [13] Morton C.A., Szeimies R.M., Sidoroff A., Braathen L.R., European guidelines for topical photodynamic therapy part 1: treatment delivery and current indications - actinic keratoses, Bowen's disease, basal cell carcinoma, *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.*, **2013**, *27*, p. 536.
- [14] Gallud A., Da Silva A., Maynadier M., Basile I., Fontanel S., Lemaire C., Maillard P., Blanchard-Desce M., Mongin O., Morère A., Durand J.-O., Raehm L., Garcia M., Gary-Bobo M., Functionalized nanoparticles for drug delivery, one- and two-photon photodynamic therapy as a promising treatment of retinoblastoma, *J. Clin. Exp. Ophthalmol.*, **2013**, *4*(4), open-access (<http://dx.doi.org/10.4172/2155-9570.1000288>).
- [15] Von Tappener H., Über die Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Infusorien nach Versuchen von O. Raab, *Muench. Med. Wochenschr.*, **1900**, *47*, p. 5.
- [16] Jori G., Fabris C., Soncin M., Ferro S., Coppellotti O., Dei D., Fantetti L., Chiti G., Roncucci G., Photodynamic therapy in the treatment of microbial infections: basic principles and perspectives applications, *Lasers Surg. Med.*, **2006**, *38*, p. 468.
- [17] Ringot C., Sol V., Barriere M., Saad N., Bressollier P., Granet R., Couleaud P., Frochot C., Krausz P., Triazinyl porphyrin-based photoactive cotton fabrics: preparation, characterization, and antibacterial activity, *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, p. 1716.
- [18] Sanhai W.R., Sakamoto J.H., Canady R., Ferrari M., Seven challenges for nanomedicine, *Nat. Nanotechnology*, **2008**, *3*, p. 242.
- [19] Derycke A.S.L., De Witte P.A.M., Liposomes for photodynamic therapy, *Advanced Drug Delivery Rev.*, **2004**, *56*, p. 17.
- [20] Bechet D., Couleaud P., Frochot C., Viriot M.L., Barberi-Heyob M., Nanoparticles for photodynamic therapy agent delivery, *Trends in Biotechnology*, **2008**, *26*, p. 612.
- [21] Ratajczak J., Wysoczynski M., Hayek F., Janowska-Wieczorek A., Ratajczak M., Membrane-derived microvesicles: important and underappreciated mediators of cell-to-cell communication, *Leukemia*, **2006**, *20*, p. 1487.
- [22] Silva A.K.A., Luciani N., Gazeau F., Aubertin K., Bonneau S., Chauvierre C., Letourneur D., Wilhelm C., Cell microvesicles for magnetic drug targeting, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2015**, *11*, p. 645.
- [23] He G.S., Tan L.-S., Zheng Q., Prasad P.N., Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 1245.
- [24] Collins H.A., Khurana M., Moriyma E.H., Mariampillai A., Dahlstedt E., Balaz M., Kuimova M.K., Drobizhev M., Yang V.X.D., Phillips D., Rebane A., Wilson B.C., Anderson H.L., Blood-vessel closure using photosensitizers engineered for two-photon excitation, *Nature Photonics*, **2008**, *2*, p. 420.
- [25] Scolaro C., Bergamo A., Brescacin L., Delfino R., Cocchiello M., Laurenczy G., Geldbach T.J., Sava G., Dyson P.J., *In vitro* and *in vivo* evaluation of ruthenium(II)-arene PTA complexes, *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, p. 4161.
- [26] Girardot C., Lemerrier G., Mulatier J.-C., Chauvin J., Baldeck P.L., Andraud C., Novel ruthenium(II) and zinc(II) complexes for two-photon absorption related applications, *Dalton Trans.*, **2007**, p. 3421.
- [27] Gary-Bobo M., Mir Y., Rouxel C., Brevet D., Basile I., Maynadier M., Vaillant O., Mongin O., Blanchard-Desce M., Morère A., Garcia M., Durand J.-O., Raehm L., Mannose-functionalized mesoporous silica nanoparticles for efficient two-photon photodynamic therapy of solid tumors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 11425.
- [28] Chen G., Qiu H., Prasad P.N., Chen X., Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 5161.
- [29] Zhang P., Steelant W., Kumar M., Scholfield M., Versatil photosensitizers for photodynamic therapy at infrared excitation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 4526.
- [30] Muhammad I.N., Gnanasammandhan M.K., Zhang J., Ho P.C., Mahendran R., Zhang Y., *In vivo* photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanostructures, *Nature Medicine*, **2012**, *18*, p. 1580.
- [31] Chen W., Zhang J., Using nanoparticles to enable simultaneous radiation and photodynamic therapies for cancer treatment, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2006**, *6*, p. 1159.
- [32] Bulin A.L., Truillet C., Chouikrat R., Lux F., Frochot C., Amans D., Ledoux G., Tillement O., Perriat, P., Barberi-Heyob M., Dujardin C., X-ray induced singlet oxygen activation with nanoscintillator coupled porphyrins, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, p. 21583.



C. Frochot



M. Barberi-Heyob



M. Blanchard-Desce



L. Bolotine



S. Bonneau



C. Mauriello Jimenez



J.-O. Durand



H.P. Lassalle



G. Lemerrier



S. Mordon



P. Maillard



V. Sol



C. Vever-Bizet



P. Vicendo

Céline Frochot est directrice de recherche CNRS au LRGP UMR 7274 CNRS/Université de Lorraine¹.

Muriel Barberi-Heyob est professeur au Centre de recherche en automatique de Nancy (CRAN) UMR 7039 CNRS/Université de Lorraine².

Mireille Blanchard-Desce est directrice de recherche CNRS à l'ISLM de l'Université de Bordeaux³.

Lina Bolotine est maître de conférence et praticien hospitalier, et **Henri-Pierre Lassalle**, maître de conférences, au CRAN UMR 7039 CNRS/Université de Lorraine⁴.

Stéphanie Bonneau est maître de conférences et **Christine Vever-Bizet**, chargée de recherche CNRS, au Laboratoire Jean Perrin, UMR 8237 UPMC/CNRS, Paris⁵.
Chiara Mauriello Jimenez est doctorante et **Jean-Olivier Durand**, directeur de recherche CNRS, au Laboratoire de Chimie moléculaire et organisation du solide, UMR 5253, Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), Université de Montpellier⁶.

Gilles Lemerrier est professeur à l'Institut de Chimie moléculaire de Reims, UMR 7312 CNRS/ICMR⁷.

Serge Mordon est directeur de recherche Inserm et directeur de l'unité Inserm 1189 « ONCO-THAI » au CHRU de Lille⁸.

Philippe Maillard est directeur de recherche CNRS à l'Unité CMIB, UMR 9187-U1196 CNRS, Institut Curie-Recherche, Orsay⁹.

Vincent Sol est professeur au Laboratoire de chimie des substances naturelles, EA 1069, Département de chimie, Faculté des sciences et techniques de Limoges¹⁰.

Patricia Vicendo est directrice de recherche CNRS à l'IMRCP, UMR 5623 CNRS/UPS, Université Paul Sabatier, Toulouse¹¹.

¹ LRGP, UMR 7274 CNRS/Université de Lorraine, ENSIC, 1 rue Grandville, F-54000 Nancy. Courriel : celine.frochot@univ-lorraine.fr

² CRAN UMR 7039 CNRS, Université de Lorraine, Site CRAN, Faculté de médecine, 9 avenue de la Forêt de Haye, BP 184, F-54505 Vandœuvre-lès-Nancy. Courriel : muriel.barberi@univ-lorraine.fr

³ ISLM, Bât. A12, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex. Courriel : mireille.blanchard-desce@u-bordeaux1.fr

⁴ CRAN UMR 7039 CNRS/Université de Lorraine, Institut de Cancérologie de Lorraine, 6 avenue de Bourgogne, CS 30519, F-54519 Vandœuvre-lès-Nancy. Courriels : lina.bolotine@univ-lorraine.fr ; henri-pierre.lassalle@univ-lorraine.fr

⁵ Laboratoire Jean Perrin, UMR 8237 UPMC/CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, Case Courrier 114, F-75252 Paris Cedex 5.

Courriels : stephanie.bonneau@upmc.fr ; christine.vever-bizet@upmc.fr

⁶ Chimie Moléculaire et Organisation du Solide, UMR 5253 cc 1701, Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), Université de Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05. Courriels : chiara.mauriello-jimenez@etud.univ-montp2.fr ; durand@univ-montp2.fr

⁷ Institut de Chimie Moléculaire de Reims, UMR 7312 CNRS/ICMR, CP 44, UFR des Sciences exactes et naturelles, BP 1039, F-51687 Reims Cedex 2.

Courriel : gilles.lemerrier@univ-reims.fr

⁸ INSERM U1189, ONCO-THAI, 1 avenue Oscar Lambret, F-59037 Lille Cedex. Courriel : serge.mordon@inserm.fr

⁹ Unité CMIB, UMR 9187-U1196 CNRS, Institut Curie-Recherche, Bât. 112, Rue H. Becquerel, Centre Universitaire, F-91405 Orsay.

Courriel : philippe.maillard@curie.fr

¹⁰ Laboratoire de Chimie des substances naturelles, EA 1069, Université de Limoges, Département de Chimie, Faculté des sciences et techniques, 123 avenue Albert Thomas, F-87060 Limoges Cedex. Courriel : Vincent.Sol@unilim.fr

¹¹ IMRCP, UMR 5623 CNRS/UPS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse. Courriel : vicendo@chimie.ups-tlse.fr

Moins de matière, plus de watts

Les nouvelles filières photovoltaïques à très haut rendement

Negar Naghavi, Anne-Laure Joudrier et Jean-François Guillemoles

Résumé Dans le contexte du développement du photovoltaïque à grande échelle, la question de la soutenabilité des filières technologiques prend de l'importance. Celle-ci dépend, entre autres, des quantités de matière et d'énergie mises en œuvre, de la durée de vie des matériaux, des rendements, etc. Dans tous ces domaines, la chimie peut apporter des solutions originales, ce qu'illustre cet article à travers quelques exemples tirés des matériaux en couches minces et des matériaux pour la manipulation de la lumière.

Mots-clés Énergie solaire, matériaux.

Abstract **More watts with less: trends in high efficiency photovoltaics**
In the context of large scale deployment of solar energy, sustainability issues have to be considered. They involve scrutiny over the manufacturing processes (material and energy use), the lifetime of the components, their efficiency, etc. In all these domains, chemistry has the potential to provide key solutions as illustrated in this article through thin film solar cells technologies and light-managing materials.

Keywords Solar energy, materials.

Les dispositifs photovoltaïques ont fait d'impressionnants progrès dans les années récentes, tant en performances qu'en déploiement [1-3]. Ils produisent aujourd'hui une énergie dont le coût se rapproche rapidement de celui des autres énergies. Les rendements du photovoltaïque (PV) sont actuellement compris entre 10 et 20 % pour des dispositifs commerciaux les plus courants. En termes de déploiement, c'est aussi très impressionnant puisque l'on approche actuellement des 200 GW installés dans le monde. L'électricité photovoltaïque est maintenant compétitive économiquement dans de nombreuses régions, à commencer par les plus ensoleillées – mais aussi dans des pays comme l'Allemagne – et elle offre un service adapté à de nombreux besoins.

Pour autant, contrairement à ce que l'on lit parfois, la ressource n'est pas gratuite : il faut de la place pour collecter l'énergie (avec occasionnellement un conflit d'usage de l'espace), ainsi que des capteurs et de l'électronique pour convertir l'énergie lumineuse en électricité utilisable directement ou injectable sur le réseau. L'augmentation de l'efficacité répond à des questions de coût et d'empreinte écologique. À noter que l'énergie grise (énergie nécessaire à la fabrication) des capteurs photovoltaïques représente 5 à 10 % de l'énergie qu'ils délivreront dans des conditions moyennes d'utilisation.

La conversion photovoltaïque comme réaction électrochimique

La compréhension de la conversion photovoltaïque s'appuie sur la thermodynamique classique qui régit la conversion d'énergie et la mécanique quantique. Si l'on se réfère au rendement de Carnot, le rendement maximum de

conversion de l'énergie solaire (ratio entre le travail utilisable et l'énergie collectée) est très élevé : ~ 95 %. Mais si l'on prend en compte les effets quantiques, et surtout si l'on considère le rendement à puissance maximum (la ressource étant gratuite, il vaut mieux avoir un système fonctionnant à puissance maximum, donc en acceptant davantage de dissipation, plutôt qu'à rendement maximum où la dissipation est minimale), le rendement limite diminue, tout en restant très respectable (~ 87 %) [4]. Les cellules solaires ordinaires sont en réalité encore très loin de cet optimum. Cela aussi est dû au caractère quantique des photons (et des électrons). Les cellules ordinaires, qui utilisent des semi-conducteurs sous forme de jonctions p/n, ne peuvent en effet utiliser que les photons absorbés par le semi-conducteur, qui doivent avoir une énergie suffisante pour déclencher la transition d'un électron d'un niveau bas en énergie vers un niveau plus élevé. Mais elles ne peuvent utiliser qu'une partie de l'énergie de ces photons, car la fraction d'énergie supérieure au seuil d'absorption est perdue en chaleur. Enfin, une fraction des paires (électrons-trous) photo-induites par les excitations électroniques se perd inévitablement par recombinaison avant d'être collectée par les électrodes. Au final, le spectre solaire comportant des photons d'énergies très diverses, on ne peut espérer récupérer guère plus de 30 % de l'énergie incidente dans des conditions standards, même avec le meilleur semi-conducteur du monde : c'est la limite théorique dite de Shockley-Queisser [5].

Les cellules solaires procèdent en fait à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique : la promotion d'électrons des niveaux de valence (HOMO) vers la bande de conduction (LUMO) par absorption de photons a pour effet de générer un potentiel électrochimique interne au semi-conducteur, tout à fait analogue à celui que l'on

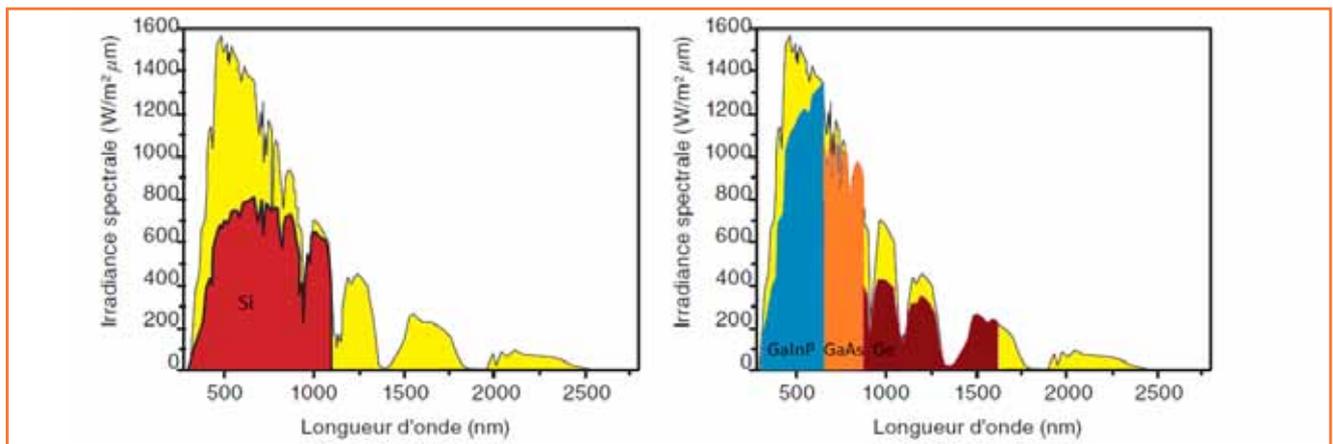


Figure 1 - La surface jaune représente le flux d'énergie solaire par intervalle de longueur d'onde. La surface en rouge à gauche en donne la fraction convertie par une photodiode au silicium ; à droite : la fraction convertie par chacune des cellules dans le cas d'une triple jonction GaInP/GaAs/Ge. Dans ce dernier cas, la fraction totale du spectre solaire convertie est bien plus importante.

retrouve dans une cellule électrochimique et qui constitue la force électromotrice de la conversion photovoltaïque.

Aujourd'hui, les meilleures technologies basées sur le principe de la jonction p/n ont des rendements de conversion proches de 29 % (c'est-à-dire tout près de la limite théorique de ce type de dispositifs !). On peut faire mieux en utilisant des systèmes multijonctions, c'est-à-dire pour lesquels le spectre solaire est partitionné en domaines spectraux, chacun étant converti par une cellule solaire (par exemple p/n) optimisée pour la région spectrale en question de façon à limiter la fraction d'énergie dissipée en chaleur, ce qui est illustré figure 1.

Dans les trois à cinq ans à venir, les cellules multijonctions pourraient se rapprocher des 50 % de rendement, au moins en laboratoire, en jouant à la fois sur le nombre de jonctions semi-conductrices et sur la concentration utilisée. Ces systèmes risquent par contre de croître fortement en complexité et pourraient donc être difficilement utilisables à grande échelle.

Les cellules solaires en couches minces à haut rendement : les chalcogénures

Les cellules solaires en couches minces, souvent désignées comme cellules de deuxième génération, regroupent la filière du silicium amorphe, celle du tellure de cadmium

(CdTe) et celle à base d'alliages de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, noté CIGS). Actuellement, dans l'univers des couches minces, la technologie CIGS est considérée comme celle qui présente le meilleur potentiel en termes de rendement, avec des rendements record en cellules de 21,7 % et en modules de 17,8 % sur des surfaces de 0,09 m² et 15,7 % sur 1,1 m², très proches de ceux du silicium polycristallin.

La chimie a joué un rôle particulièrement important dans les progrès de la filière CIGS au niveau des matériaux semi-conducteurs, de la métallurgie et des technologies en couches minces. En effet, la mise au point a été réalisée grâce à la collaboration de nombreux chercheurs spécialistes d'une famille de matériaux que l'on appelle les chalcopyrites (par référence au minéral CuFeS_2). On utilise la dénomination commune CIGS pour l'ensemble des chalcopyrites de la famille des ternaires (CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2) et alliages dérivés de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Le CIGS est un matériau polycristallin, rempli de défauts et de joints de grains. Les spécialistes du photovoltaïque n'y auraient pas accordé le moindre intérêt quelques années auparavant, pourtant, grâce à la compréhension de la chimie de ces matériaux et de leurs interfaces très complexes, le système fonctionne très bien.

La figure 2 montre la structure de base des cellules CIGS. L'empilement de couches commence par le contact arrière métallique de molybdène déposé sur verre par pulvérisation cathodique. La couche de CIGS où l'indium a été partiellement

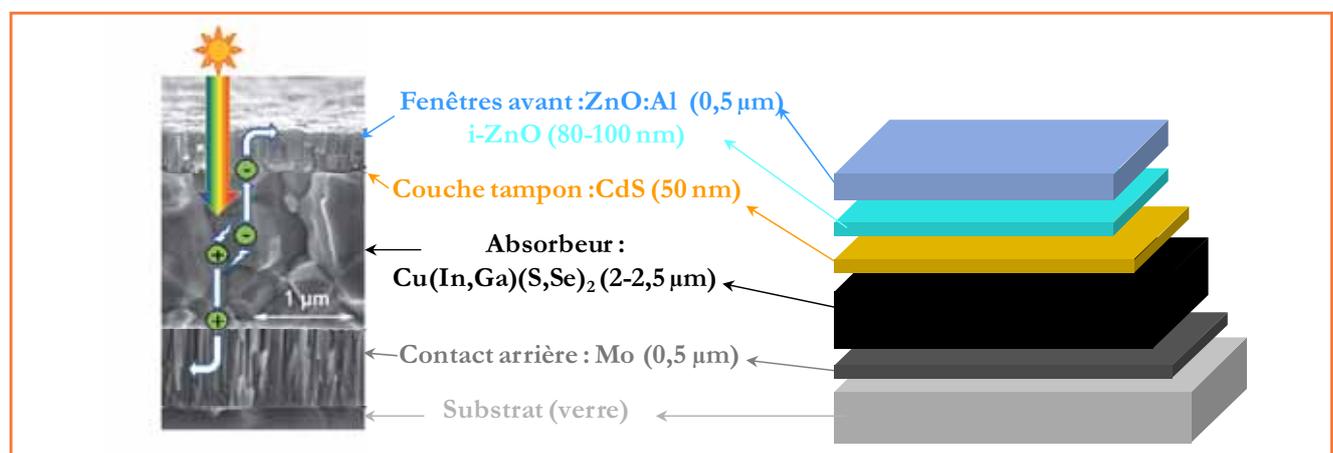


Figure 2 - Schéma d'une cellule solaire de type verre/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al.

remplacé par du gallium, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS), est déposée ensuite par co-évaporation sous ultraviolet en général, à des températures de substrats d'environ $550\text{ }^\circ\text{C}$, à partir de sources élémentaires. La substitution de l'indium par du gallium permet de faire varier la largeur de bande interdite entre 1 eV (pour $x = 0$) et $1,7\text{ eV}$ (pour $x = 1$). La composition la plus efficace est $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$, pour $x = 0,3$, avec une bande interdite de $1,15\text{ eV}$, ce qui en fait un matériau absorbeur le plus proche du silicium cristallin en termes de bande interdite ($1,1\text{ eV}$). Une couche interfaciale (dite « couche tampon ») de CdS, ou de plus en plus de ZnS, de type n d'une cinquantaine de nanomètres est ensuite déposée par dépôt chimique en solution. Elle permet d'adapter l'interface entre le CIGS et les couches de ZnO (oxyde de zinc) non dopé (i-ZnO) et d'oxyde transparent conducteur de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) de type n que l'on dépose ensuite par pulvérisation cathodique pour prendre le contact avant, tout en laissant passer un maximum de lumière qui sera ensuite absorbée par le CIGS.

Actuellement, de nombreuses recherches portent sur la diminution des coûts de fabrication des cellules solaires à base de CIGS, avec par exemple la mise au point des dépôts atmosphériques qui constituent l'un des leviers pour abaisser le coût de production. En effet, la filière CIGS développée en France, particulièrement au sein de la société NEXCIS, fait appel à une technologie de production du CIGS basée sur l'électrolyse, au lieu des technologies classiques de dépôt à partir de procédés sous vide. Dans le même esprit, la société américaine IBM travaille sur la mise en place d'une filière basée sur la sérigraphie. Ces méthodes, particulièrement bien adaptées aux grandes surfaces, sont rendues possibles grâce à la tolérance exceptionnelle du CIGS aux défauts structuraux et chimiques, contrairement au silicium.

Un autre avantage de la technologie CIGS est qu'elle permet de fabriquer aisément des modules sur des supports souples, d'un poids plus faible que pour le verre, souples d'utilisation, de mise en œuvre et de transport. Un avantage majeur réside également dans leur coût, potentiellement très faible, qui en fait des supports de choix pour le futur.

Le succès de la filière CIGS, qui atteint aujourd'hui la maturité technologique et amorce son développement industriel, démontre la pertinence stratégique des matériaux chalcogénures pour une conversion photovoltaïque compétitive et à haut rendement. Toutefois, le potentiel de cette filière est encore largement inexploité et la marge de progression en matière d'innovation est très importante. On peut noter par exemple le développement d'une filière couche mince à base de l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, noté CZTS, qui s'apparente à la filière $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), mais sans les éléments rares indium et gallium. Enfin, une autre des tendances fortes qui se dessine est d'aller vers des couches de CIGS de plus en plus minces ($< 500\text{ nm}$) et faisant de plus en plus appel aux techniques les plus avancées d'ingénierie optique.

La chimie de la manipulation de la lumière

Concentrateurs solaires luminescents

La concentration du flux solaire incident permet de diminuer la quantité de matériau photovoltaïque souvent rare et onéreux, mais également d'augmenter le rendement de la cellule. Un système de concentration optique non imageant

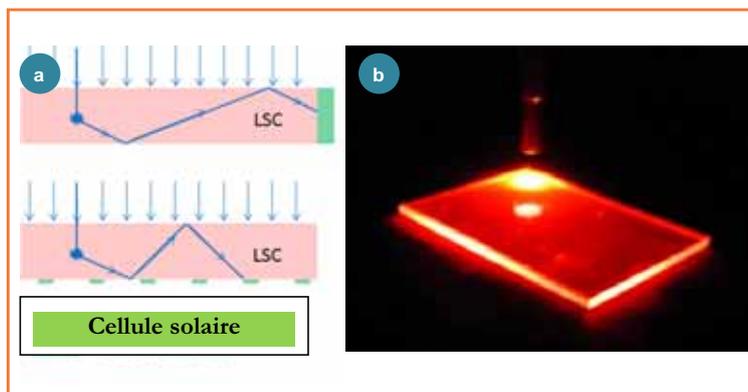


Figure 3 - (a) Principe du concentrateur solaire luminescent (LSC) : la lumière incidente entre dans le LSC et est absorbée par un luminophore. La lumière est ensuite réémise à une longueur d'onde plus grande. Une certaine fraction de la lumière réémise reste piégée dans le LSC du fait des réflexions internes totales, pour atteindre finalement la cellule, placée sur les côtés ou en face arrière du LSC [6]. (b) Photographie de LSC éclairé par une LED. L'effet guide d'onde est bien visible sur les bords (© F. Proise, IRDEP).

et particulièrement intéressant suscite depuis ces dernières années de nombreuses recherches : le concentrateur solaire luminescent (ou LSC, « luminescent solar concentrator »). Capable de concentrer à la fois les composantes directe et diffuse de la lumière, il ne nécessite pas de système de suivi de la course du Soleil et est de ce fait peu coûteux.

Le concentrateur solaire luminescent peut être défini comme une cavité piégeant la lumière jusqu'à ce que, par jeu de réflexions internes totales, les photons atteignent la cellule photovoltaïque. Cette cavité est généralement constituée d'une matrice (en polymère, PMMA par exemple) dopée par une molécule fluorescente. Cette dernière absorbe les photons incidents puis les réémet vers des longueurs d'onde plus grandes de manière isotrope, permettant la réflexion interne totale sur les faces du LSC. Différentes structures sont possibles de façon à assurer le meilleur piégeage : la configuration généralement proposée place les cellules sur les côtés de la cavité, mais les modélisations et résultats obtenus montrent que la disposition en face arrière est tout aussi performante (figure 3) [6].

Les molécules organiques fluorescentes efficaces pour les LSC appartiennent principalement aux familles des rhodamines, coumarines, pérylènes, naphthalimides [7] (figure 4).

Pour améliorer l'absorption et ainsi le rendement du dispositif, il a été démontré que l'adjonction en face avant d'un filtre photonique 3D (ou cristal photonique, ou encore PBS pour « photonic band stop ») permettait de réduire les pertes et d'augmenter le piégeage des photons présents dans le cône d'échappement sous l'angle critique. Un cristal photonique, à l'instar d'un cristal atomique qui diffracte les fonctions d'onde électronique pour former des bandes occupées et des bandes d'énergie interdites, diffracte lui les ondes électromagnétiques dans un arrangement périodique de matériaux présentant un contraste d'indices optiques structurés à l'échelle micrométrique. Il permet de faire des filtres optiques dont le comportement (passant ou non) est ajustable en longueur d'onde et en direction de propagation. Des cristaux photoniques de type opale ou opale inverse sont de bons candidats pour remplir cette fonction de PBS. Pour les cellules solaires, différentes structures périodiques sont étudiées : réseaux de trous, de plots, empilement de nanoparticules...

L'opale, cristal naturel, est composée de nanoparticules de silice monodisperses, dont l'empilement périodique cubique face centrée présente un gap dans le domaine du

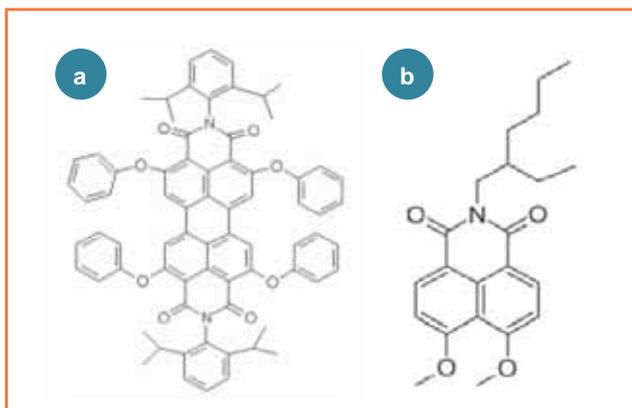


Figure 4 - Exemples de fluorophores utilisés dans les LSC : (a) acide pérylène 1,8,7,12-tétraphénoxy-3,4,9,10-tétracarboxylique bis-(2',6'-diisopropylanilide) qui donne une couleur rouge ; (b) 4,5-diméthoxy-N-(2-éthyl hexyl) naphthalimide qui donne une couleur bleu-violet.

visible, la longueur d'onde dépendant principalement du diamètre des particules. Les opales peuvent être créées artificiellement au laboratoire et déposées ensuite sur la face avant du LSC (par « spin-coating », « dip-coating », sédimentation...) [8-9].

Up- et down-conversion

La principale limite au rendement des cellules photovoltaïques est l'inadéquation entre le spectre du rayonnement solaire incident et le spectre d'absorption de la cellule. Pour améliorer le rendement de conversion lumière/courant électrique, il est donc nécessaire de créer, à partir du rayonnement solaire, un rayonnement secondaire qui soit adapté à la sensibilité spectrale des cellules. La conversion de photons a donc pour but de « modifier » le spectre solaire, de façon à optimiser l'absorption des cellules solaires, en limitant ainsi les pertes par thermalisation et par réflexion. Deux phénomènes de conversion de fréquence peuvent être exploités, communément appelés « up-conversion » et « down-conversion ». L'up-conversion (UC) consiste à combiner deux photons de faible énergie afin d'obtenir un photon plus énergétique. Au contraire, la down-conversion (DC) permet d'obtenir deux photons de moindre énergie à partir d'un photon très énergétique (figure 5).

Dans le cas de l'up-conversion, le matériau « up-converter » est placé derrière une cellule bifaciale conventionnelle

[10] de façon à ce que les photons non absorbés par la cellule soient convertis par le matériau up-converter. Un miroir réfléchit ces nouveaux photons vers la cellule. Dans le cas de la down-conversion, la couche DC est placée sur la face avant de la cellule solaire et permet la conversion d'un photon ultraviolet en plusieurs photons visibles.

Cependant, comme la section efficace des terres rares utilisées reste étroite et que l'efficacité n'est donc vraiment améliorée que sous concentration, les résonances plasmoniques se sont révélées intéressantes pour exalter davantage le phénomène [12]. Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est très supérieure à la taille de la particule, tous les électrons libres de la bande de conduction soumis au même champ oscillent collectivement et en phase. Lorsque cette fréquence d'oscillation correspond à celle de l'onde incidente, il se produit un phénomène de résonance, appelé aussi résonance de plasmon de surface (RPS). Il semble alors intéressant de réaliser le couplage entre une couche de matériau up-converter et des nanoparticules métalliques dont la résonance plasmonique correspond à la longueur d'onde des photons réémis par le matériau UC.

Dans le cas de $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, des nanoparticules d'or périodiquement réparties ont permis d'exalter d'un facteur $\times 400$ l'intensité UC obtenue par rapport à l'effet obtenu avec la couche UC seule [13] (figure 6).

Conclusion

Nous avons vu que le processus de conversion photovoltaïque était en fait un processus électrochimique. La recherche de matériaux efficaces, stables, et basés sur des éléments abondants et non toxiques nécessite de faire appel à divers domaines de la chimie, de la chimie du solide aux sciences des interfaces. L'économie d'atomes est aussi un objectif très important.

Enfin, les matériaux fluorescents offrent des opportunités pour la manipulation des photons permettant d'envisager une augmentation significative des rendements de conversion.

Dans un futur plus ou moins éloigné, nous saurons probablement fabriquer des cellules solaires ayant un rendement à 80 % de la limite théorique, donc à plus de 60 % de rendement de conversion, utilisant des quantités de matériaux actifs très faibles (des densités de $6 \text{ MW}/\text{cm}^3$ sont atteignables) et durables. Dans tous ces domaines, la chimie a et aura toute sa place.

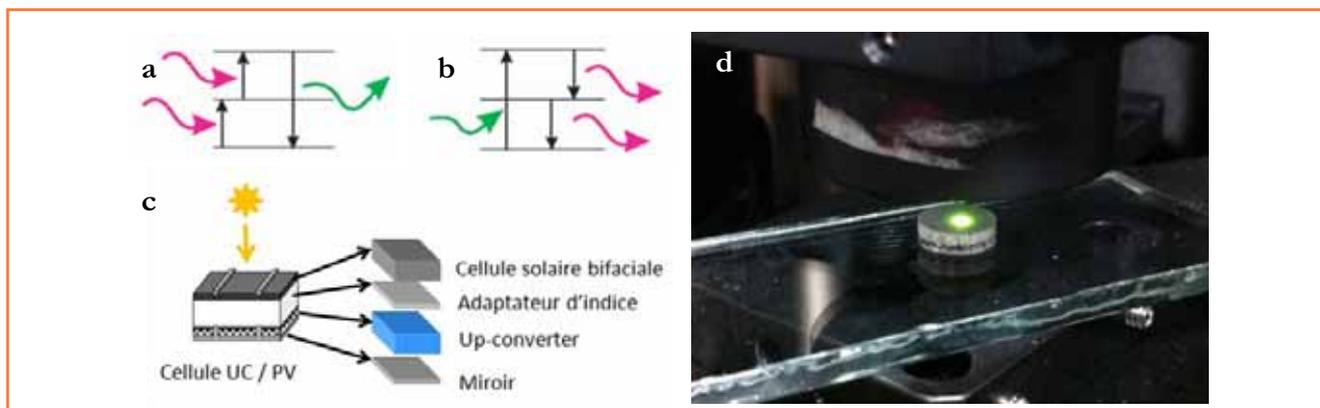


Figure 5 - Principe de (a) l'up-conversion et (b) de la down-conversion. (c) Dispositif photovoltaïque couplé au matériau up-converter. (d) Échantillon de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, $\lambda_{\text{excitation}} = 1,55 \mu\text{m}$, $\lambda_{\text{émission}} = 550 \text{ nm}$. Les études de ces dernières années ont montré que les oxydes et fluorures dopés aux terres rares, notamment erbium et ytterbium, étaient bien adaptés pour les conversions de fréquence, $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ étant considéré comme le plus efficace et présentant les meilleurs rendements actuels [11].

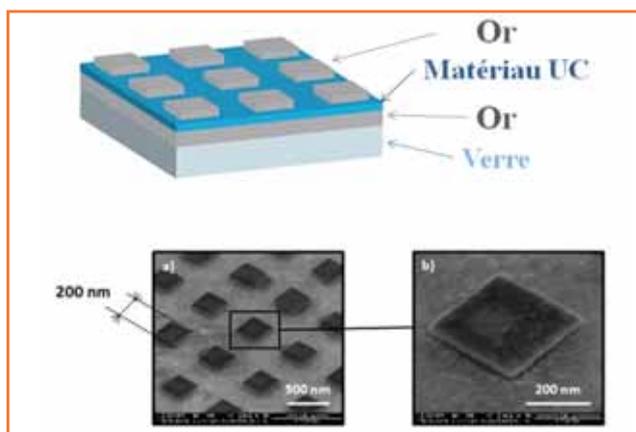


Figure 6 - Structures plasmoniques composées d'un miroir en or, d'une couche de matériau UC en $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ et de nanoparticules d'or [13].

Références

- [1] Paire M., Guillemoles J.-F., Lincot D., Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, *La Recherche*, **2013**, 472, p. 52.
- [2] Lincot D., Guillemoles J.-F., Roca I., Cabarrocas P., Escoubas L., Slaoui A., L'électricité fille du Soleil, *Dossier n° 69, Pour la Science*, **2010**.
- [3] Guillemoles J.-F., Slaoui A., Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque : mythe ou réalité, *L'Act. Chim.*, **2009**, 331, p. 41.
- [4] Guillemoles J.-F., Demain, le photovoltaïque : les révolutions anticipées, in Dossier photovoltaïque, Equer B. (ed.), *Reflets de la Physique*, **2007**, p. 28.
- [5] Shockley W., Queisser H.J., Detailed balance limit of efficiency of P-N junction solar cells, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32(3), p. 510.
- [6] Proise F., *Study and realisation of micro/nano photovoltaic cells and their concentration systems*, Thèse Université Paris 6, **2014**.
- [7] Debije M.G., Verbunt P.P.C., Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy for the built environment, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, p. 12.
- [8] Razo D.A.S., Garrone E., Geobaldo F., Descrovi E., Chiodoni A., Giorgis F., A version of Stober synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals, *J. Nanopart. Res.*, **2008**, 10(3), p. 1225.
- [9] Waterhouse G.I.N., Waterland M.R., Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization, *Polyhedron*, **2007**, 26, p. 356.
- [10] van Sark W.G.J.H.M., de Wild J., Rath J.K., Meijerink A., Schropp R.E.I., Upconversion in solar cells, *Nanoscale Research Letters*, **2013**, 8, p. 81.
- [11] Lian H., Hou Z., Shang M., Geng D., Zhang Y., Lin J., Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells, *Energy*, **2013**, 57, p. 270.
- [12] Atwater H.A., Polman A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, **2010**, 9, p. 205.
- [13] Andriamiadamanana C., *Addition de photons dans des couches nanostructurées pour des applications en photovoltaïque*, Thèse, Université Paris 6, **2012**.



N. Naghavi



J.-F. Guillemoles



A.-L. Joudrier

Negar Naghavi est directrice de recherche et **Jean-François Guillemoles**, directeur de recherche, au CNRS à l'Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP)*. Jean-François Guillemoles est également directeur de NextPV, Laboratoire International Associé entre le CNRS, l'Université de Bordeaux et l'Université de Tokyo, où il est actuellement en poste.

Anne-Laure Joudrier est maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). Elle effectue ses recherches à l'IRDEP*, principalement sur les matériaux pour l'optique et le photovoltaïque (cristaux photoniques, up-conversion, LSC).

* IRDEP, UMR 7174 CNRS/EDF/ENSCP, EDF R & D, 6 quai Watier, F-78401 Chatou Cedex.
Courriels : negar.naghavi@chimie-paristech.fr ; anne-laure.joudrier@chimie-paristech.fr ; jf-guillemoles@chimie-paristech.fr




Spectrophotomètres UV-Visible
UV-2600/2700

Prenez une longueur d'onde d'avance

Grâce à son réseau exclusif Lo-Ray-Light, la nouvelle série UV-2600/2700 présente un **taux de lumière parasite extrêmement bas** offrant ainsi une **grande plage de linéarité de mesure**.

De plus son **design compact** (réduction de 28% de ses dimensions comparées au modèle antérieur) vous offre un gain de place important dans le laboratoire.

Enfin le logiciel de validation intégré permet un suivi automatisé de l'instrument suivant les GLP/GMP et les normes EPI/ASTM.

UV-2600 : L'évolution spectrale
Couplé à la nouvelle sphère ISR-2600Plus, l'UV-2600 peut effectuer des mesures de 185 à 1400 nm. Vous pourrez ainsi répondre à toutes vos demandes d'analyses actuelles et futures jusqu'au **proche infrarouge**.

UV-2700 : Linéarité maximale
Grâce à son double monochromateur, l'UV-2700 peut lire les absorbances au-delà de 8.0 Abs. Vous pourrez ainsi **limiter vos dilutions** et mesurer vos échantillons **solides les plus opaques**.

www.shimadzu.fr



Cellules photovoltaïques organiques et hybrides

Évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite

Pierre Audebert, Emmanuelle Deleporte, Jacky Even, Claudine Katan et Fabrice Odobel

Résumé

Dans le domaine de la fabrication de modules solaires photovoltaïques, visant à convertir l'énergie du Soleil en électricité, le Graal demeure encore aujourd'hui le développement d'une technologie qui allie faible coût, efficacité et longévité. Cet article traite des progrès récents dans trois filières qui sont *a priori* à bas coût : les cellules organiques, les cellules à colorant, et la filière émergente des cellules à pérovskite qui rencontre actuellement un engouement considérable. Sans exhaustivité, l'historique et les architectures de cellules solaires organiques et hybrides sont rappelées avant d'aborder les dernières avancées effectuées dans chaque secteur. Le principal enjeu de la filière tout organique et de celle à composés photosensibles reste l'élaboration de nouvelles molécules ou nanostructures plus performantes et d'accès synthétique aisé. Toutefois, la synergie des constituants d'un dispositif photovoltaïque est telle que l'ingénierie moléculaire doit s'appuyer sur une vision intégrée. Ce constat s'applique aussi à la filière la plus récente issue des matériaux pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Malgré une évolution sans précédent des rendements de photoconversion, le manque de compréhension des mécanismes sous-jacents à l'origine de leurs performances dans les cellules photovoltaïques est prégnant. La bonne connaissance de la chimie de ces matériaux acquise ces vingt dernières années couplée à des concepts de physique du solide devrait corriger ce déficit et contribuer à lever les verrous technologiques.

Mots-clés

Photovoltaïque, cellules solaires, sensibilisateur, colorant, pérovskites.

Abstract

Organic and hybrid solar cells: recent developments and rise of a new perovskite-based generation

One of the major challenges related to the design, development and manufacture of photovoltaic devices remains the ability to deliver low-cost, efficient and stable technologies for solar-to-electricity conversion. This paper summarises recent progresses made within three sectors that are most likely to afford cheap production costs: organic cells, dye sensitised solar cells (DSSC), and perovskite cells. The latter has recently opened a new route and attracts currently a tremendous research effort. Each section includes a brief historical overview and the basic concepts of organic and DSSC architectures are given. Next, the latest developments for each of the three types of cell technology are discussed. One of the main concerns in both all organic and dye sensitised photovoltaic devices is advanced design of molecular systems combining high-performance with ease of processing. However, in a photovoltaic device the synergy between individual components calls for an integrated approach. The same holds for the new class of solar cells based on mixed organic-inorganic halide perovskites. It happens that despite the outstanding improvement in cell performance in terms of conversion efficiency made within a couple of years, there is still need for fundamental understanding of what makes hybrid perovskites so successful in that respect. Knowledge gained by more than two decades of active research in materials chemistry and solid-state physics concepts should be combined to solve technological bottlenecks.

Keywords

Photovoltaics, organic solar cells, dye sensitized solar cells, perovskite solar cells.

L'enjeu principal du photovoltaïque est assurément le développement de technologies à bas coût. Des progrès considérables ont été réalisés récemment dans les filières des cellules à colorant (DSSC, pour « dye-sensitized solar cell »), tout organique (OPV, pour « organic photovoltaic ») et tout dernièrement à pérovskite. Les atouts majeurs de ces filières sont le faible coût du dispositif, des matières premières et des technologies employées pour les fabriquer. La légèreté de ces cellules, leur compatibilité avec des substrats flexibles alliés à une couleur modifiable à façon facilitent

leur intégration dans les produits commerciaux, comparativement aux cellules à base de silicium. Un autre avantage spécifique des DSSC est leur rendement quasi constant en condition de lumière diffuse, quel que soit l'angle d'incidence du rayonnement solaire. De plus, les performances ne chutent pas lorsque la température s'élève au-dessus de l'ambiante. Grâce à ces propriétés uniques, la quantité d'énergie produite est significativement supérieure à celle de cellules silicium à rendement équivalent, ces paramètres variant fortement au cours d'une journée et des saisons.

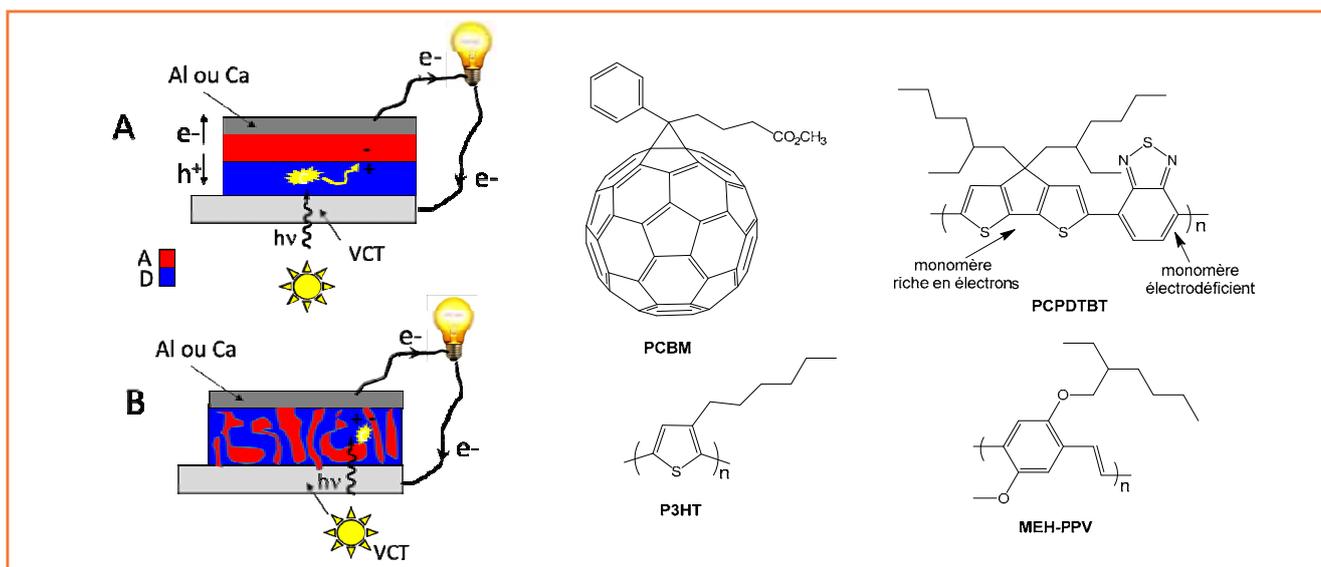


Figure 1 - À gauche : structure schématique d'une cellule tout organique (OPV) avec jonction planaire (A) et à hétérojonction volumique (B) (VCT : verre conducteur transparent). À droite : constituants de ces cellules.

Cellules tout organique (OPV)

Une cellule organique est composée d'au moins deux composés organiques : un donneur d'électron (D) qui absorbe généralement la lumière solaire et un accepteur d'électron (A) pris en sandwich entre deux électrodes conductrices (figure 1). Après absorption d'un photon lumineux, le donneur passe à l'état excité (D^*). Si D^* est en contact avec A, il se désactive en lui transférant un électron pour donner l'état à charges séparées D^+/A^- . Lorsque D^* est éloigné de A, l'énergie électronique stockée sur D^* peut diffuser vers un autre donneur (distances ≤ 10 nm) et potentiellement atteindre un accepteur, sinon D^* se désexcite sans produire d'électricité. Lorsque l'état D^+/A^- est formé, les charges doivent migrer jusqu'aux électrodes pour être ensuite collectées dans le circuit électrique extérieur. Il apparaît donc que D et A doivent également être de bons conducteurs électroniques. Le donneur assure le transport des charges positives alors que l'accepteur conduit les électrons à la cathode. Le rendement est le rapport entre l'énergie électrique recueillie aux bornes de la cellule et l'énergie des photons absorbés dans le même temps.

D'un point de vue historique, les premières cellules solaires organiques apparaissent dans les années 1970. En 1986, une équipe américaine a réussi à atteindre un rendement de photoconversion symbolique proche de 1 % avec des petites molécules [1]. Au milieu des années 1990, l'engouement pour l'OPV s'accroît avec la hausse des rendements (2-4 %) obtenue en associant un accepteur dérivé du fullerène, le [6,6]-phényl- C_{60} -butanoate de méthyle (PCBM), et un polymère donneur, le polyhexylthiophène (P3HT) ou le phénylènevinylène (MEH-PPV) (figure 1). Jusqu'en 1995, l'architecture des cellules était de type planaire avec une superposition de couches d'accepteurs au-dessus du donneur (figure 1A). Dans cette configuration, la surface de contact D/A est réduite, limitant la probabilité de rencontre entre D^* et A avant la désexcitation de D^* . La réalisation d'hétérojonctions volumiques, où D et A forment un réseau 3D interpénétré (figure 1B), constitue une avancée notable qui repose sur le décuplement de la surface de contact entre D

et A, favorisant la création d'états D^+/A^- . Cependant, l'obtention de morphologies optimales reste encore un défi majeur dans ce domaine. En effet, les conditions de dépôt pour générer des domaines nanométriques ou les lois qui régissent l'organisation interne du mélange D/A ne sont approchées que de manière empirique.

Parmi les matériaux actifs, la plus grande variation moléculaire se situe au niveau du donneur d'électron. Fréquemment, le PCBM joue le rôle d'accepteur (figure 1), avec l'avantage d'être soluble dans les solvants organiques, facilitant le dépôt par induction centrifuge ou impression. Au début des années 2000, l'utilisation fructueuse du P3HT ou du MEH-PPV (figure 1) comme donneur a axé l'effort de recherche vers les polymères. La maturation des techniques de fabrication des cellules a permis d'améliorer les rendements, mais ceux-ci ont vite saturé autour de 5 % avec le mélange P3HT/PCBM. Le remplacement du P3HT par des polymères à plus faible bande interdite (< 2 eV) a constitué une autre rupture importante. Ceci permet d'élargir la plage de collecte de la lumière solaire et ainsi d'augmenter la quantité de courant débité. Pour ce faire, la stratégie la plus courante consiste à développer des copolymères comportant en alternance des monomères riches et pauvres en électrons (par ex. PCPDTBT, figure 1), créant ainsi des bandes d'absorption de type transfert de charge particulièrement adaptées pour ce type d'application.

À partir de 2008, les performances ont subitement suivi une évolution régulière (0,5 %/an) pour atteindre 8 % en 2011. Parallèlement, les petites molécules ont regagné du terrain grâce à leurs synthèses reproductibles, celles des polymères l'étant moins à cause d'une dispersion de tailles (indice de polymolécularité). En outre, les petites molécules offrent généralement des coefficients d'absorption plus élevés que les polymères. L'ingénierie de donneurs de faible poids moléculaire a permis de dépasser la barre des 9 %.

Le principal point faible de la filière OPV reste l'instabilité du dispositif. Elle résulte de la photodégradation du matériau actif, de l'évolution de la nanomorphologie interne du mélange D/A et de la corrosion des électrodes, notamment celle de la cathode qui s'oxyde au contact de l'humidité et

de l'oxygène ambiants. Dans la structure directe classique, l'électrode conductrice transparente (ECT) – généralement un verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'indium – collecte les charges positives (cathode) alors qu'un film de métal facilement oxydable (Al ou Ca) récolte les électrons (anode). En 2003, l'idée d'inverser le rôle des électrodes émerge, l'ECT joue le rôle d'anode pour extraire les lacunes électroniques et la cathode faite d'un métal difficilement oxydable (Au ou Ag) est placée dans la partie supérieure de la cellule (cellule dite inverse). Cette configuration limite la corrosion et a permis de réaliser des cellules véritablement stables à l'air. La stabilisation de la nanomorphologie au sein de l'hétérojonction volumique peut être accrue en réticulant les constituants A et/ou D après leur dépôt [2]. L'introduction de fonctions chimiques activables soit thermiquement (thermoréticulation) soit par irradiation UV (photoréticulation), permet de créer des liaisons entre constituants et de geler irréversiblement la structure interne des matériaux. Des gains de stabilité appréciables ont pu être atteints par cette stratégie.

Alors que les cellules au silicium atteignent des rendements de photoconversion de 20 à 25 %, ceux de la filière OPV restent autour de 10-11 %, freinant leur compétitivité. Le concept de cellule-tandem ouvre de nouvelles perspectives pour l'OPV, à l'instar des autres filières, avec un rendement théorique (~ 43 %) supérieur à celui des cellules simples (33 %). Il tire parti de l'association de deux cellules ayant des spectres d'absorption complémentaires, offrant ainsi une absorption sur une gamme plus large du spectre solaire. Les cellules-tandem OPV regroupent deux cellules simples en un seul empilement monolithique, chaque cellule comportant un couple D/A distinct. Comparé aux technologies à semi-conducteurs inorganiques, leur réalisation n'est pas particulièrement délicate. Dans une cellule-tandem, les tensions de circuit ouvert (V_{oc}) s'additionnent alors que le courant est limité par le couple D/A qui débite le moins. Aujourd'hui, le rendement de photoconversion expérimental record en tandem est de 12 % et 11,1 %, respectivement avec de petites molécules et des polymères.

Cellules hybrides à colorant

Les cellules hybrides à colorants (DSSC) constituent une autre technologie attrayante pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques à bas coût. Cette filière voit le jour suite aux

travaux pionniers de O'Regan et Grätzel publiés en 1991 [3], qui démontrent que l'utilisation de films mésoporeux de TiO_2 offre une surface spécifique d'immobilisation des colorants beaucoup plus grande que celle des configurations standards. Ceci améliore la collecte de la lumière incidente et exalte l'absorbance de l'électrode.

Une cellule à colorant est composée d'un film de nanoparticules d'un semi-conducteur de type n (SC-n), généralement du TiO_2 , qui est déposé sur une ECT (*figure 2*) [4]. Une monocouche de colorant, couramment appelé photosensibilisateur (S), est chimisorbée à la surface du SC-n pour rendre ce dernier photoactif dans le spectre visible. De plus, la cellule comporte une contre-électrode composée d'une ECT sur laquelle sont déposées des nanoparticules de platine. Un électrolyte, contenant le couple iode/triiodure solubilisé dans un solvant organique, est inséré entre les deux électrodes. Le principe de fonctionnement repose sur l'injection d'un électron dans la bande de conduction du SC-n depuis l'état excité du colorant (S^*). Le colorant s'oxyde ainsi en S^+ et l'électron injecté diffuse entre les nanoparticules de TiO_2 . Il rejoint ECT puis passe dans le circuit électrique externe. Le colorant oxydé (S^+) est régénéré par l'ion iode (I^-) qui s'oxyde en triiodure (I_3^-). À la contre-électrode, les électrons réduisent l'ion triiodure en iode. Le dispositif est autorégénératif et produit de l'électricité sous éclairage sans consommation de réactifs.

Jusqu'au début des années 2000, les complexes polypyridines de ruthénium, tel le colorant N3 (*figure 2*), constituaient les photosensibilisateurs les plus étudiés car les plus efficaces, avec des rendements de 10 % dès 1993 [4-5]. Cependant, le ruthénium est un élément toxique, rare et donc onéreux, à l'encontre de l'objectif à bas coût, et les complexes de ruthénium présentent une bande d'absorption peu intense. Les recherches se sont donc tournées vers l'exploration de colorants sans métal noble, potentiellement moins chers et plus absorbants dans le spectre visible. En 2010, le C219 (*figure 2*), premier colorant sans métal noble, permet d'atteindre un rendement de 10,3 % [6]. En 2011, un analogue de la chlorophylle, une porphyrine de zinc, conduit à 12,3 %, détrônant les 11,4 % du meilleur complexe de ruthénium [4]. À ce jour, le record d'environ 13 % est détenu par la porphyrine SM315 (*figure 2*) [7].

Ces rendements records n'ont pu être obtenus qu'en modifiant l'électrolyte, en remplaçant le médiateur redox

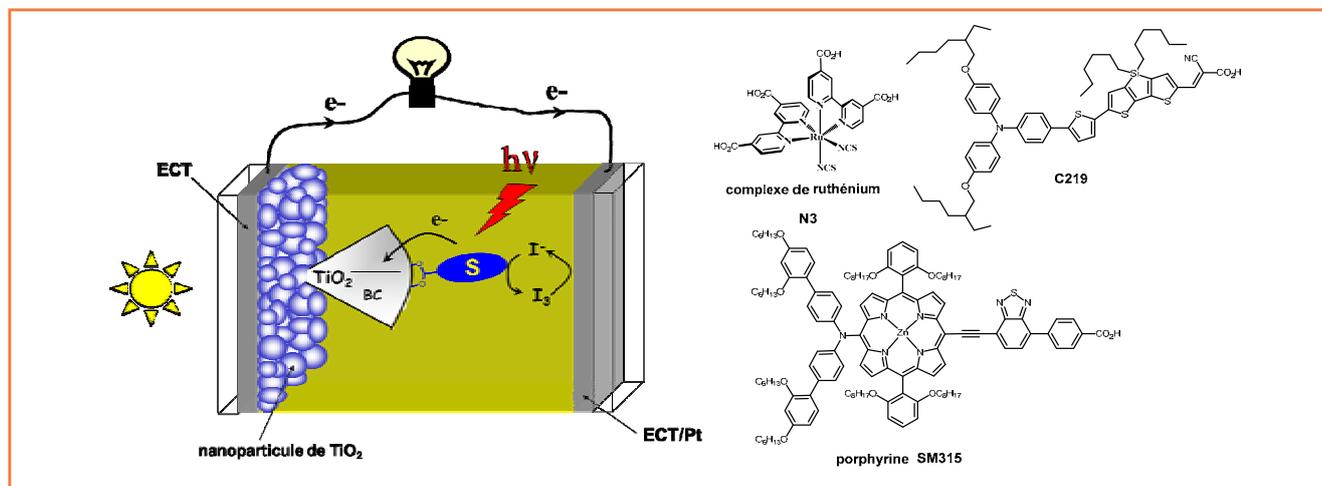


Figure 2 - Structure schématique d'une cellule hybride à colorant (DSSC) (gauche) et exemples de sensibilisateurs (S) performants (droite) (ECT : électrode conductrice transparente).

iodure/triiodure par des complexes de cobalt [8]. Ces derniers ont une absorbance plus faible, diminuant l'effet de filtre interne. Ceci améliore la collecte des photons par le colorant. L'atout majeur des complexes de cobalt réside dans leur valeur de tension ouverte (V_{oc}) qui est plus élevée (> 900 mV) que celle du couple iodure/triiodure (≈ 700 mV). S'affranchir du médiateur à base d'iode a été un autre enjeu des recherches sur les cellules à colorant, mais il s'est avéré très délicat suite aux pertes importantes induites par les recombinaisons de charge entre les électrons injectés dans le semi-conducteur (SC) et la plupart des médiateurs. L'avantage du couple iodure/triiodure provient d'une réduction très lente à la surface de TiO_2 . Dans le cas des complexes de cobalt, la parade la plus simple et la plus efficace consiste à utiliser des colorants très couvrants qui protègent la surface du SC de l'approche du médiateur. Le colorant SM315 est un exemple typique (figure 2), l'étendue de son groupe trisarylamine substitué par des chaînes éther gêne l'approche du médiateur. La substitution de l'électrolyte liquide à base d'iode par un conducteur solide ou peu volatil a été un autre défi important. En effet, le scellement étanche de la cellule est délicat avec un électrolyte composé d'un solvant organique du fait de sa forte tension de vapeur. Deux solutions distinctes ont été apportées. Premièrement, l'utilisation d'un conducteur électronique solide, telle une petite molécule, dont l'infiltration dans les pores du réseau fractal de TiO_2 est relativement efficace. Pour cette application, les trisarylamines à base de spirofluorène sont des composés phares. Ils ont permis d'atteindre un rendement de 7,2 % avec une bonne stabilité dans le temps [9]. La seconde stratégie consiste à remplacer le solvant organique de l'électrolyte par un liquide ionique dont la tension de vapeur est quasi nulle. Actuellement, les cellules à colorant commerciales utilisent ce type d'électrolyte.

À l'instar de la filière OPV, la conception de cellules-tandem à colorant a également été explorée. La contre-électrode de platine est remplacée par une photocathode, constituée d'un semi-conducteur de type p (SC-p : le plus utilisé est NiO) sensibilisé par un autre colorant que celui greffé sur la photoanode (électrode de TiO_2 sensibilisée) [10]. Le principe de fonctionnement de ces photocathodes est opposé à celui d'une cellule conventionnelle de type Grätzel. En effet, le colorant photoexcité devient un oxydant puissant et se réduit en S^- en recevant un électron de la bande de valence du SC-p. Cette nouvelle génération de cellules à colorant est récente et a fait l'objet de peu de travaux. Le rendement maximal (2,5 %) reste donc très en retrait de celui des cellules de Grätzel classiques (13 %). De ce fait, le principal verrou des cellules-tandem à colorant réside dans la faible performance de la photocathode. Toutefois, aucun argument scientifique ne permet de conclure que ces photocathodes seraient intrinsèquement moins efficaces que les photoanodes de TiO_2 . Les processus à l'origine des pertes d'énergie dans les photocathodes ont été clairement identifiés et correspondent essentiellement à des réactions de recombinaison de charges qu'il devrait être possible de maîtriser [10].

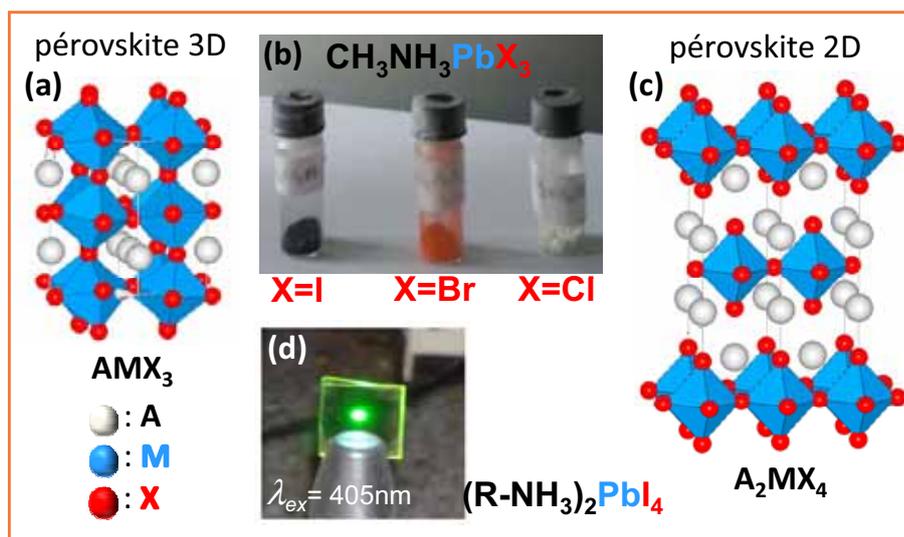


Figure 3 - Structure (a) et poudres (b) de pérovskites hybrides 3D ; structure (c) et photoluminescence (d) de pérovskites hybrides 2D.

Cellules à pérovskite

Synthèse

A priori, les pérovskites hybrides sont très faciles à synthétiser. Si M désigne le cation métallique divalent (typiquement le plomb ou l'étain), A le sel d'ammonium et X l'halogénure, les pérovskites 3D répondent à la formule AMX_3 et les pérovskites 2D à la formule A_2MX_4 (figure 3). Le rapport stœchiométrique métal/ammonium vaut respectivement 1 et 2. Pour obtenir une solution de pérovskites, il suffit de mélanger dans un solvant adapté l'halogénure ($X^- = I^-$), le sel métallique et celui d'ammonium, avec la stœchiométrie souhaitée. Toutefois, le choix du solvant est important ! En effet, la plupart des halogénures de métaux lourds sont très insolubles dans les solvants usuels. La présence d'un ou de deux ions halogénures supplémentaires permet de dissoudre ces sels, en formant un complexe de coordination de formule $MX_3(Solv)^-$ ($Solv$: molécule de solvant) ou $MX_4(Solv)^{2-}$ respectivement, qui sont solubles dans plusieurs solvants organiques polaires. On préfère en général des mélanges à base d'alcools dans le cas des 3D, et le diméthylformamide ou l'acétonitrile dans le cas des 2D. La cinétique de dissolution de l'halogénure métallique et sa solubilité sont également des paramètres cruciaux car la formation du complexe implique une réaction en solution. Ainsi, l'halogénure métallique doit jouir d'une solubilité significative dans le milieu.

La synthèse du matériau lui-même est effectuée en général par « dip-coating » (dépôt par trempage) ou « spin-coating » (dépôt sur support tournant), le solide se formant spontanément au cours de l'évaporation du solvant [11]. Parfois elle requiert une étape de chauffage (*i.e.* 60 °C pour les dépôts de 2D sur substrats optiques ou 100-110 °C pour les 3D sur TiO_2) permettant une meilleure cristallisation. Même si aujourd'hui la croissance de cristaux de pérovskites hybrides est déjà bien documentée, avec une grande richesse structurale allant d'octaèdres isolés (0D) aux réseaux d'octaèdres 3D selon la stœchiométrie [12], des progrès restent attendus. Récemment, des monocristaux 2D ont été obtenus par diffusion lente d'un non-solvant dans une solution de pérovskites [11]. Ce n'est que fin 2014 que l'on a su faire croître un

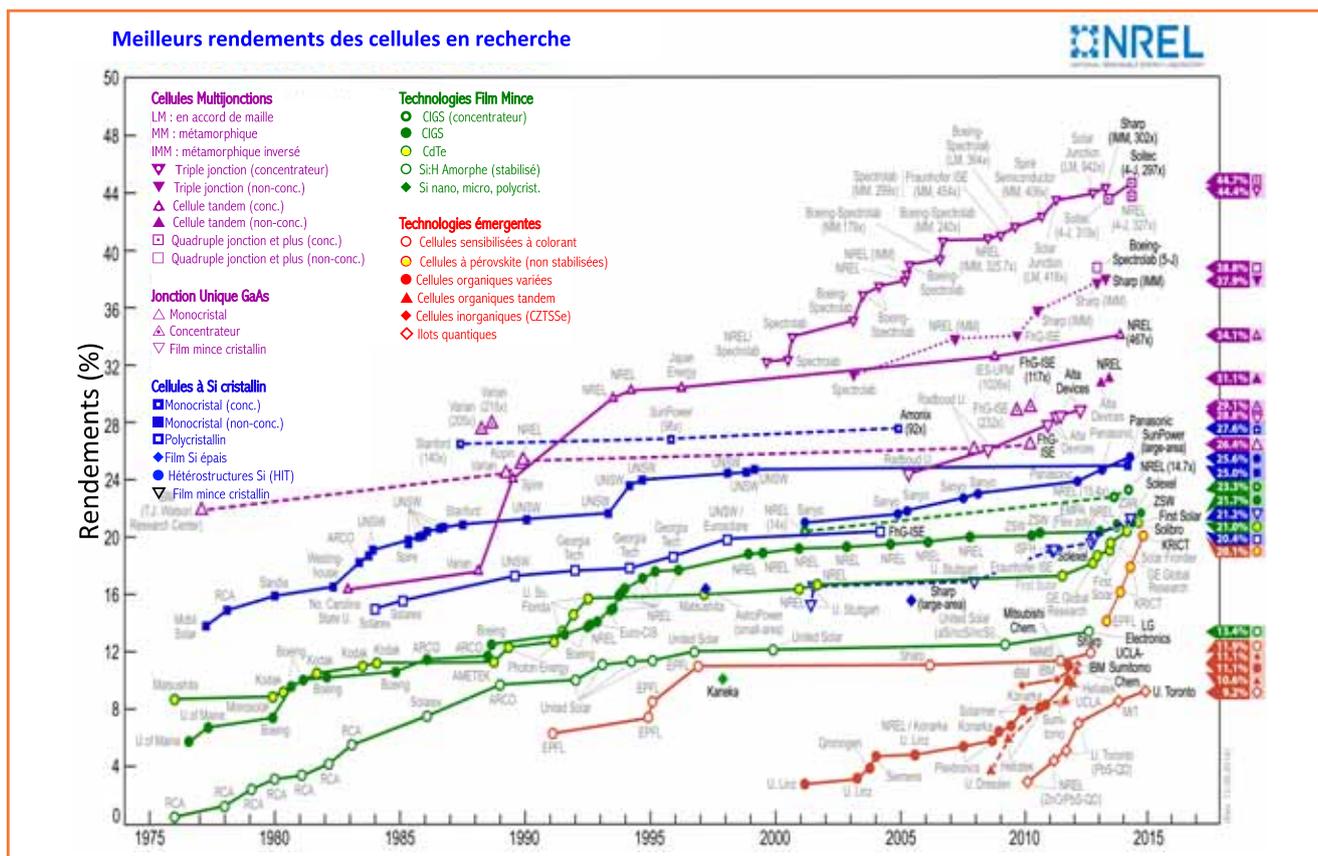


Figure 4 - Évolution des rendements de conversion recensés et certifiés par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) pour les principales filières du photovoltaïque. En rouge : DSSC et pérovskites. En vert : films minces de Si-H. En bleu : Si monocristallin. En mauve : cellules multijonctions (traduit d'après [20], voir le pdf donné dans la référence pour une version grand format de la figure en anglais).

monocristal de $10 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$ du matériau phare pour le photovoltaïque [13], le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (figure 3ab).

Historique récent des pérovskites hybrides pour le photovoltaïque

Les pérovskites hybrides en couches (figure 3c) ont longtemps occupé le devant de la scène, notamment pour leur forte luminescence à l'ambiante (figure 3d), mais aussi pour la versatilité et simplicité offertes en termes d'élaboration. Papavassiliou et Mitzi ont été les pionniers du domaine, dès le début des années 1990, avec de très belles études systématiques pour le premier [14], alors que le second s'est davantage tourné vers l'élaboration de matériaux et la fabrication de composants microélectroniques de démonstration [15]. La réalisation de transistors à effet de champ à base de pérovskites en couches est certainement la réalisation la plus remarquable de la période 1995-2005. À cette époque, les pérovskites à base d'étain ont été privilégiées, notamment en raison d'un bon transport de charges positives, facilité par un dopage naturel ou intentionnel. En 2006, démarre l'incorporation de pérovskites hybrides en couches à l'intérieur de cavités optiques en vue d'exalter l'interaction lumière matière [16].

L'histoire des pérovskites hybrides 3D (figure 3ab) pour le photovoltaïque démarre dans l'anonymat le plus total par l'étude publiée en 2009 par l'équipe de Tsutomu Miyasaka (Toin University of Yokohama) [17]. Elle s'accélère brutalement au milieu de l'année 2012 sous l'impulsion conjointe de deux équipes : l'équipe de Michael Grätzel (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) associée à celle de Nam-Gyu Park, et

l'équipe d'Henry Snaith (Oxford) associée à celle de Tsutomu Miyasaka [18-19]. Les rendements photovoltaïques atteignent très rapidement 10 %, puis 15 % l'année suivante. Ces progrès reposent à la fois sur de nouveaux procédés d'élaboration et de dépôt des pérovskites hybrides 3D (en deux étapes sur substrat TiO_2 nanoporeux ou par co-pulvérisation des deux réactifs en phase vapeur), mais aussi sur de nouvelles architectures de cellules solaires. Les pérovskites hybrides sont désormais déposées en couches épaisses (typiquement quelques 100 nm). Cette évolution amène le National Renewable Energy Laboratory (NREL) à définir les cellules à pérovskite comme une filière photovoltaïque distincte des cellules à colorant mi-2013 [20-21] (figure 4). Les performances continuent d'évoluer, dépassant la barre des 20 % à la fin de l'année 2014. Il est fort possible que cette progression ralentisse désormais car certains paramètres tels que la tension de circuit ouvert ($V_{oc} = 1,13 \text{ V}$) atteignent des niveaux comparables à ceux des semi-conducteurs classiques. On considère en effet que la valeur limite de V_{oc} est donnée par l'énergie du gap électronique moins 0,4 eV, soit 1,15 eV pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. En dehors de l'optimisation des rendements, de sérieux problèmes doivent encore être résolus : la fiabilité des dispositifs, la reproductibilité des procédés, les phénomènes d'hystérésis électrique ou encore le vieillissement des cellules. La problématique de la présence du plomb, si elle est loin d'être spécifique aux cellules pérovskites, n'en demeure pas moins une préoccupation forte, notamment dans l'hypothèse d'une interdiction absolue de son usage par la communauté européenne. Des solutions existent mais les études qui sont apparues en 2014 restent pour l'instant au stade d'ébauches.

L'architecture des cellules pérovskites est prometteuse à plusieurs égards car elle peut se décliner sous différentes formes. Les cellules pérovskites apparues en 2012 font désormais partie de la catégorie des cellules en films minces à bas coût, des études montrant que ces matériaux présentent un potentiel pour des applications industrielles sur substrat flexible ou en verre, avec pour ces derniers l'espoir d'une intégration aux vitrages de bâtiments. De nombreux laboratoires considèrent également l'association de cellules pérovskites à d'autres cellules (silicium, CIGS pour cuivre, indium, gallium et sélénium...) pour mieux couvrir le spectre solaire. La durée de vie des composants est là aussi le principal obstacle à franchir [21].

Pérovskites hybrides sous l'angle d'un changement de paradigme

Au départ, peu de travaux théoriques ont accompagné les développements expérimentaux réalisés dans cette filière. Les concepts de physique des solides, introduits en 2012 pour expliquer les propriétés optoélectroniques de pérovskites hybrides en couche, se sont révélés d'emblée être une approche fructueuse pour les pérovskites hybrides 3D [22]. Les résultats expérimentaux ont en effet très rapidement révélé que si les propriétés d'absorption de la lumière sont inférieures à celles des colorants utilisés dans les DSSC, l'absorbance totale de la cellule peut être supérieure en raison des fortes épaisseurs de matériau qu'il est possible de déposer. Une telle approche est en principe impossible dans le cas des cellules de Grätzel, car les porteurs de charge ont une diffusion très limitée. Ceci rend indispensable la présence de contacts sélectifs au voisinage immédiat du colorant. Par ailleurs, les paires électrons-trous restant fortement corrélées (excitons) dans les cellules de Grätzel, il est nécessaire de jouer sur des effets de surface pour les séparer. La grande mobilité des porteurs de charge mesurée dans les pérovskites hybrides (inférieure à celle de semi-conducteurs III-V, mais supérieure au silicium amorphe) est au contraire directement reliée à leur déplacement sur le réseau pérovskite inorganique, donnant ainsi des masses effectives faibles. Le fort couplage spin-orbite en bande de conduction joue un rôle essentiel dans ce sens. Des travaux théoriques ont aussi prédit un effet de découplage géant des états de spins sous l'effet d'une perte de symétrie d'inversion, qui pourrait avoir des applications dans d'autres domaines comme la spintronique [23]. Les grandes mobilités des porteurs sont par ailleurs accentuées par la faible quantité de défauts profonds susceptibles de capter les porteurs photo-créés. L'analyse fine d'anciens travaux de physiciens du solide suggère que les paires électrons-trous initialement créées sont très rapidement affaiblies à température ambiante, notamment par la rotation rapide des cations organiques qui réduisent ainsi les interactions électrostatiques [24]. Les analyses expérimentales détaillées en cours actuellement permettront d'appréhender bientôt l'ensemble de leurs propriétés photophysiques [25]. Le mot « hybride » prend alors tout son sens, tant les parties inorganiques et organiques coopèrent pour conférer à ces matériaux les propriétés exceptionnelles qu'on leur connaît désormais.

Conclusions et perspectives

L'avenir du photovoltaïque dépend essentiellement de la rapidité à laquelle les technologies à bas coût arrivent sur le

marché. Les cellules présentées dans cet article ont de réels atouts pour relever ce défi car toutes trois sont potentiellement bon marché. Les cellules DSSC possèdent l'avantage d'être relativement stables alors que les cellules OPV sont potentiellement plus simples à fabriquer, offrant l'espoir d'une production très haut débit. Les cellules à pérovskite ont atteint des rendements exceptionnels en très peu de temps (figure 4), mais des progrès sont nécessaires, notamment en termes de stabilité.

Une cellule photovoltaïque est en fait un dispositif complexe. Par exemple, pour une cellule DSSC, les constituants individuels n'ont pas nécessairement les bonnes propriétés : colorant photochimiquement instable (par ex. N3, figure 2), TiO_2 faiblement conducteur. Pourtant l'assemblage colorant/ TiO_2 est très stable et l'électrode poreuse de TiO_2 peut conduire à des photocourants $> 30 \text{ mA/cm}^2$. Il résulte de ce constat que l'optimisation du dispositif ne peut se faire à partir de chaque constituant pris séparément, mais doit être réalisée au niveau global, car les performances des éléments sont étroitement liées entre elles. Cette constatation explique pourquoi les ruptures dans ce domaine sont difficilement prévisibles. L'exemple des cellules à pérovskite en est une belle illustration. Leur utilisation sous forme de nanocristaux en tant que colorants inorganiques dans les DSSC a posé des problèmes de stabilité en présence de l'électrolyte liquide. En modifiant la configuration de la cellule, on a découvert que la structure poreuse du semi-conducteur TiO_2 n'était pas nécessaire et que le TiO_2 pouvait même être remplacé par un oxyde isolant tel que l'alumine sans perte des performances !

Pour les technologies OPV et DSSC, les voies d'améliorations porteront vraisemblablement sur la découverte de nouveaux colorants avec des molécules plus performantes et d'accès synthétique aisé. Pour les cellules à pérovskite, filière moins mature mais non moins performante, la marge de progression reste significative et continuera de bénéficier du savoir-faire d'autres filières et d'une meilleure compréhension des phénomènes à l'origine de leur adéquation pour le photovoltaïque. Le remplacement du plomb par un élément non toxique est certes un enjeu, mais la présence du plomb pourrait aussi être un atout pour le recyclage de batteries de voitures ou de nos anciens écrans. Finalement, le développement de cellules-tandem, alliant ces technologies à bas coût entre elles, devrait également porter ses fruits. En raison de l'effort de recherche important dans chacune de ces filières, il est raisonnable d'attendre que l'une ou plusieurs de ces technologies atteigne prochainement le stade du développement commercial, pour véritablement accroître la quantité d'électricité produite par voie solaire sur la planète bleue.

Références

- [1] Tang C.W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, p. 183.
- [2] Wantz G., Derue L., Dautel O., Rivaton A., Hudhomme P., Dagron-Lartigau C., Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking, *Polym. Int.*, **2014**, 63, p. 1346.
- [3] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, **1991**, 353, p. 737.
- [4] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, p. 6595.
- [5] Polo A.S., Itokazu M.K., Murakami Iha N.Y., Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, p. 1343.
- [6] Zeng W., Cao Y., Bai Y., Wang Y., Shi Y., Zhang M., Wang F., Pan C., Wang P., Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 1915.

- [7] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod-Basile F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin Md K., Grätzel M., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chem.*, **2014**, 6, p. 242.
- [8] Wang M., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, p. 9394.
- [9] Burschka J., Dualeh A., Kessler F., Baranoff E., Cevey-Ha N.-L., Yi C., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 18042.
- [10] Odobel F., Pellegrin Y., Recent advances in the sensitization of wide-band-gap nanostructured p-type semiconductors. Photovoltaic and photocatalytic applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, p. 2551.
- [11] Zhang S., Audebert P., Wei Y., Choueiry A.A., Lanty G., Bréhier A., Galmiche L., Clavier G., Boissière C., Lauret J.-S., Deleporte E., Preparations and characterizations of luminescent two dimensional organic-inorganic perovskite semiconductors, *Materials*, **2010**, 3, p. 3385.
- [12] Mercier N., Louvain N., Bi W., Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, p. 720.
- [13] Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X., Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Cryst. Eng. Comm.*, **2015**, 17, p. 665.
- [14] Papavassiliou G.C., Three- and low-dimensional inorganic semiconductors, *Prog. Solid St. Chem.*, **1997**, 25, p. 125.
- [15] Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D., Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film-effect transistors, *Science*, **1999**, 286, p. 945.
- [16] Wei Y., Lauret J.-S., Galmiche L., Audebert P., Deleporte E., Strong exciton-photon coupling in microcavities containing new fluorophenethylamine based perovskite compounds, *Opt. Exp.*, **2012**, 20, p. 10399.
- [17] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 6050.
- [18] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J., Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites, *Science*, **2012**, 338, p. 643.
- [19] Kim H.-S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.G., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, **2012**, 2, p. 591.
- [20] www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [21] Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J., The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **2014**, 8, p. 506.
- [22] Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C., Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, p. 2999.
- [23] Katan C., Pedesseau L., Kepenekian M., Rolland A., Even J., Interplay of spin-orbit coupling and lattice distortion in metal substituted 3D tri-chloride hybrid perovskites, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, p. 9232.
- [24] Even J., Pedesseau L., Katan C., Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, p. 11566.
- [25] Fang H.H., Raissa R., Abdu-Aguye M., Adjoktase S., Blake G.R., Even J., Loi M.A., Photophysics of organic-inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25, p. 2378.



P. Audebert



E. Deleporte



J. Even



C. Katan

Pierre Audebert est professeur au laboratoire de Photo-physique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM), UMR 8531 CNRS/ENS Cachan¹.

Emmanuelle Deleporte est professeur au Laboratoire Aimé Cotton (LAC), UMR 9188 CNRS/ENS Cachan/Université Paris-Sud².

Jacky Even est professeur au laboratoire Fonctions optiques pour les technologies de l'information (FOTON), UMR 6082 CNRS/INSA de Rennes³.

Claudine Katan est chargée de recherche CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR), UMR 6226 CNRS/Université de Rennes⁴.

Fabrice Odobel est directeur de recherche CNRS au laboratoire de Chimie et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM), UMR 6230 CNRS/Université de Nantes⁵.



F. Odobel

¹ PPSM, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94230 Cachan.

Courriel : audebert@ppsm.ens-cachan.fr

² LAC, Bât. 505, Campus d'Orsay, F-91405 Orsay.

Courriel : Emmanuelle.Deleporte@ens-cachan.fr

³ FOTON, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 70839, F-35708 Rennes Cedex 7.

Courriel : jacky.even@insa-rennes.fr

⁴ ISCR, Campus de Beaulieu, Bât. 10B, Case 1009, F-35042 Rennes Cedex.

Courriel : claudine.katan@univ-rennes1.fr

⁵ CEISAM, Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes, BP 92208, 2 rue de la

Houssinière, F-44322 Nantes Cedex 3.

Courriel : fabrice.odobel@univ-nantes.fr



CENTRE NATIONAL D'ÉVALUATION DE PHOTOPROTECTION

UN CENTRE DE RECHERCHE AU SERVICE DE L'INDUSTRIE DES POLYMÈRES ET MATÉRIAUX COMPOSITES

(Recherche sous contrat avec clause de confidentialité, éligible au Crédit Impôt Recherche, certification CRT et ISO 9001)

Analyses de défaillances (liées au processus, à la formulation, ...)

Études de durabilité

- vieillissements climatiques, thermiques ou sous fatigue dynamique
- prédiction et planification de durées de vie en usage
- méthodes accélérées et suivi par analyse physico-chimique non destructive
- maîtrise des agents de protection (anti-oxydants, absorbeurs UV, ...) et des agents pro-dégradants (cas des polymères oxo-biodégradables)

- vieillissement biologique (biodégradations)

Mesures de propriétés initiales

- perméabilités aux gaz et à la vapeur d'eau
- analyses thermiques (taux de cristallinité, taux de charges, Tg, ...)
- propriétés physiques (choc, dureté, traction, flexion, compression, ...)
- analyses de films multicouches (nombre de couches, épaisseur, caractérisation, ...)
- analyses d'œuvres d'art (pigments, liants, vernis, ...)

Expertises physico-chimiques au profil des entreprises ou des sociétés d'assurance (sapiteur)

<http://www.cnep-ubp.com>

Les carburants solaires

Photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques

Nicolas Kaeffer, Nicolas Queyriaux, Murielle Chavarot-Kerlidou, Marc Fontecave et Vincent Artero

Résumé L'avenir énergétique de nos sociétés modernes repose sur notre capacité à développer des solutions durables de production de carburants à partir de ressources abondantes comme l'eau et le dioxyde de carbone. Dans ce contexte, la photosynthèse, développée par certains organismes vivants pour produire leur biomasse et alimenter leur métabolisme, donne les clés pour concevoir de nouveaux systèmes photocatalytiques à base d'éléments abondants : c'est la photosynthèse artificielle. Cette discipline transverse associe, autour de concepts d'électro- et de photochimie, chimie moléculaire, biochimie et (nano)sciences des matériaux pour permettre le stockage d'énergie solaire sous forme d'énergie chimique (dihydrogène ou hydrocarbures, par exemple).

Mots-clés Hydrogène, photocatalyse, catalyse bio-inspirée, photosynthèse.

Abstract **Artificial photosynthesis and photoelectrochemical processes for the production of solar fuels**
The production of solar fuels from sunlight, water and carbon dioxide, all three being abundant and renewable resources, is an appealing solution to the energetic challenge of our society. Photosynthesis, the process developed by nature to convert sunlight into biomass, is an inspiration for the design of new and sustainable photocatalytic systems based on Earth-abundant elements, as a way to store solar energy into chemical energy. This field is called artificial photosynthesis and develops at the interface between synthetic chemistry, biochemistry and materials science.

Keywords Hydrogen, photocatalysis, bioinspired catalysis, photosynthesis

Le rayonnement solaire constitue sans nul doute la source d'énergie renouvelable la plus abondante sur Terre. Elle est cependant intermittente et inégalement répartie à la surface du globe. Bien que la technologie photovoltaïque permette de la convertir efficacement en électricité, la production de carburants, emmagasinant l'énergie collectée sous forme de liaisons chimiques, constitue la seule voie permettant d'envisager le stockage énergétique des énergies renouvelables à l'échelle du térajoule. Certains projets, tels que la plateforme MYRTE en Corse, visent ainsi à l'évaluation du couplage de technologies photovoltaïques avec l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène (H_2). Ce gaz est un vecteur énergétique prometteur, facilement reconvertible en électricité grâce aux technologies de piles à combustible. L'hydrogène peut également être utilisé pour produire méthanol ou méthane à partir de dioxyde de carbone. Une installation de 6 MW couplant électrolyse et méthanation vient ainsi d'être installée à Werlte en Basse Saxe (Allemagne) par ETOGAS pour Audi.

Alternativement, le développement de technologies de conversion directe de l'énergie solaire en carburants (sans passer par la production intermédiaire d'électricité) permettrait sans doute de réduire les coûts tout en autorisant le stockage massif et durable de l'énergie solaire. C'est d'ailleurs la solution développée par le monde vivant : les plantes, lors de la photosynthèse, utilisent la lumière pour

synthétiser directement des molécules à haute valeur énergétique, telles que les sucres, par réduction du CO_2 couplée à l'oxydation de l'eau (voir encadré).

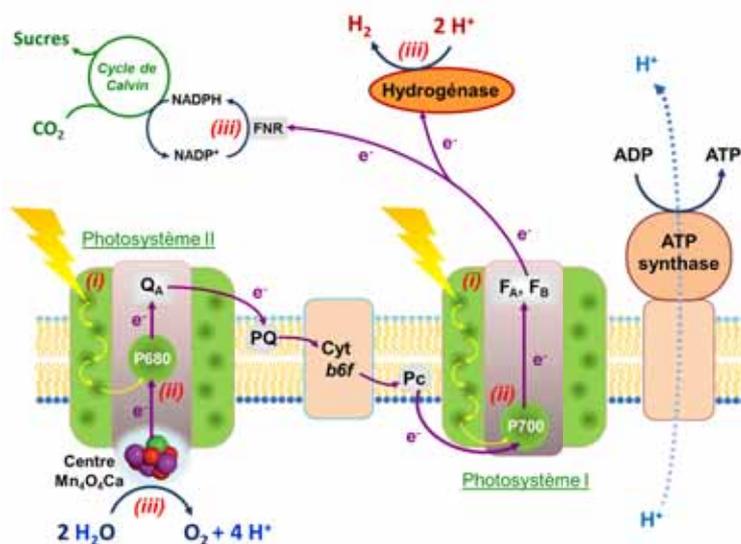
Photosynthèse artificielle

Le processus photosynthétique a depuis longtemps fasciné les chimistes qui ont essayé d'en reproduire les étapes-clés [1]. La production d'hydrogène par photodécomposition directe de l'eau constitue la cible privilégiée de ces recherches. Cependant, la production de méthane, de carburants liquides (acide formique, méthanol) ou de gaz de synthèse ($CO + H_2$) via la photoréduction directe du CO_2 , mais aussi via sa réduction électrochimique, est également une alternative d'actualité, précédemment illustrée dans *L'Actualité Chimique* [2].

De manière générale, un système photosynthétique artificiel doit être capable (i) d'absorber des photons, idéalement dans le spectre visible (représentant 40 % de l'énergie solaire incidente) ; (ii) de convertir l'énergie de ces photons en potentiel électrochimique par un processus de séparation de charges photo-induit ; et (iii) d'utiliser ce potentiel électrochimique pour oxyder l'eau et réduire les protons ou le CO_2 à travers des processus catalytiques multi-électroniques (les notations (i)-(iii) renvoient aux indications de l'encadré). Les deux premières étapes de ce processus sont réalisées par

La photosynthèse naturelle

Les étapes clés de la photosynthèse sont l'absorption de la lumière – notée (i) sur la *figure* et dans le texte qui suit –, la conversion de l'énergie des photons absorbés en potentiel électrochimique par un processus de séparation de charges (ii), et l'utilisation de ce potentiel électrochimique pour réaliser des réactions catalytiques au niveau de sites enzymatiques (iii). Une fraction des photons solaires du spectre visible est d'abord absorbée (i) par des photosensibilisateurs moléculaires (carotènes et chlorophylles, voir l'article de J.P. Renault et B. Valeur dans ce numéro [16]) enfouis dans le photosystème II (PSII), un complexe protéique comprenant plusieurs dizaines de protéines, de lipides et autres cofacteurs [1]. Au niveau d'une paire spéciale de chlorophylles (P680), cette absorption d'énergie produit *in fine* une paire « électron-trou », stabilisée par un mécanisme de séparation de charges très efficace et très rapide (ii). Il en est ainsi pour chaque photon absorbé. Lorsque quatre équivalents oxydants (les « trous ») se sont accumulés sur le site catalytique du PSII, un complexe de manganèse et de calcium (Mn_4O_4Ca), ce dernier est alors capable d'oxyder deux molécules d'eau en dioxygène (iii). Les électrons excités sont de leur côté rapidement éloignés du site où se déroule l'oxydation de l'eau *via* une cascade de transferts d'électrons, impliquant divers centres redox comme des quinones (Q_A , PQ), le cytochrome b6f (renfermant un hème) ou la plastocyanine (Pc, une protéine à cuivre). Ces électrons atteignent alors le photosystème I (PSI), capable de leur redonner de l'énergie *via* un mécanisme (i)-(ii) similaire à celui décrit plus haut pour le PSII. Les électrons ré-énergisés par le PSI ont un potentiel redox suffisant pour réduire un cofacteur biologique, le cation du nicotinamide adénine dinucléotide phosphate ($NADP^+$), en NADPH au niveau d'une enzyme (iii), la ferredoxine-NADP réductase (FNR). Le NADPH fournit le pouvoir réducteur au cycle de Calvin qui transforme le gaz CO_2 en sucres. Certaines microalgues et cyanobactéries photosynthétiques, dans des conditions très particulières leur permettant d'équilibrer leur métabolisme énergétique, sont également capables de réduire les protons en hydrogène (iii) grâce à l'intervention de métallo-enzymes, les hydrogénases (voir l'autre article sur la photosynthèse artificielle dans ce numéro [17]).



un (ou plusieurs) photosensibilisateur(s), qu'il faut combiner à des catalyseurs spécifiques capables de réaliser la dernière étape.

Il existe à ce jour une grande variété de systèmes photosynthétiques artificiels décrits dans la littérature, sans qu'il soit possible d'identifier avec certitude celui qui aboutira à une application technologique viable. Alors que certains d'entre eux exploitent la grande efficacité de biomolécules (enzymes et photosystèmes), d'autres tirent parti de l'ingénierie moléculaire pour combiner colorants synthétiques et catalyseurs bio-inspirés. Enfin, les matériaux inorganiques constituent des motifs particulièrement stables, qu'il s'agisse de semi-conducteurs absorbant la lumière ou de films et nanoparticules catalytiques. Nous décrivons ci-après quelques-uns de ces systèmes présentant une activité photocatalytique, soit pour l'oxydation de l'eau, soit pour la production d'hydrogène ou la réduction du CO_2 .

Constructions biochimiques

Compte tenu de la grande efficacité des systèmes biologiques, il paraît logique d'exploiter les biomolécules isolées pour les intégrer dans des dispositifs. Ainsi le photosystème II (PSII), pour l'oxydation de l'eau, ou une construction biochimique résultant de la fusion du photosystème I (PSI) et d'une enzyme hydrogénase, pour la réduction des protons, ont pu

être immobilisés sur des surfaces d'électrodes à base d'or ou d'oxydes métalliques conducteurs transparents comme l'oxyde d'étain et d'indium (ITO) [1]. Ces électrodes souffrent cependant d'une stabilité modeste, inhérente à la nature biologique des catalyseurs, et délivrent de faibles courants sous irradiation, car la taille des édifices protéiques ne permet pas une grande densité de greffage.

Systèmes photochimiques synthétiques

Si les approches de chimie moléculaire développées initialement ont essentiellement visé à reproduire les étapes de capture de la lumière et de séparation de charges, on voit se développer depuis une dizaine d'années des dispositifs supramoléculaires combinant les fonctions de capture de lumière, de séparation de charges et de catalyse. Ils comprennent généralement un donneur ou un accepteur sacrificiel d'électrons, un photosensibilisateur (PS) et un catalyseur. En 2008, un tel système photocatalytique supramoléculaire de production d'hydrogène a ainsi été élaboré par notre équipe en couplant un photosensibilisateur métallo-organique et un catalyseur à base de cobalt appelé cobaloxime (*figure 1A*) [3]. Sous l'effet de la lumière, une paire excitée « électron-trou » est créée au niveau du motif photosensible à base de ruthénium. La triéthylamine, consommée dans cette opération, va rapidement fournir des électrons pour

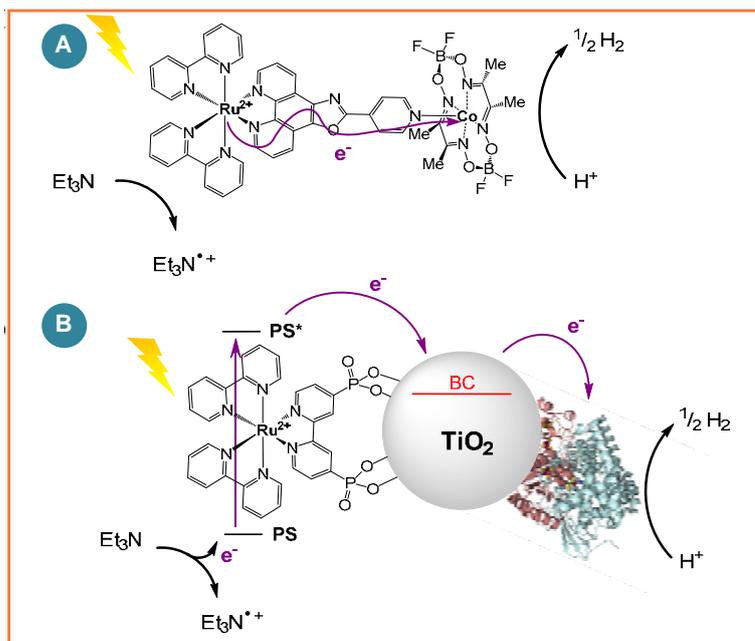


Figure 1 - Systèmes photocatalytiques de production d'hydrogène de type supramoléculaire synthétique (A), ou de type bio-hybride (B), en présence de triéthylamine agissant comme donneur d'électrons sacrificiel.

comblent le trou ainsi généré et évitent la recombinaison de la paire « électron-trou », puis l'électron est transféré vers le catalyseur pour réduire les protons en hydrogène. Dans le même esprit, des systèmes photocatalytiques hybrides ont été préparés par E. Reisner et F. Armstrong (figure 1B) [4]. Le mécanisme d'absorption des photons et de séparation des charges est là encore effectué par un complexe de ruthénium, mais les électrons sont transférés à une hydrogénase *via* une

particule d'oxyde de titane (TiO_2) sur laquelle l'enzyme et le photosensibilisateur sont co-greffés.

Des constructions similaires ont été développées pour la photo-oxydation de l'eau. Dans l'exemple montré sur la figure 2, issu des travaux de D. Gust, T. et A. Moore [5], un photosensibilisateur de la même famille est immobilisé sur une électrode à base de TiO_2 , qui sert à extraire les électrons photogénérés. L'équivalent oxydant (un « trou ») est alors transféré vers une nanoparticule d'oxyde d'iridium (IrO_x), qui catalyse l'oxydation de l'eau en oxygène. Les systèmes naturels optimisent ces transferts électroniques en couplant transfert de proton et transfert d'électron, pour stabiliser les intermédiaires réactionnels. Au sein du PSII, une paire d'acides aminés tyrosine-histidine positionnée entre la partie photosensible et le centre de dégagement de l'oxygène permet un tel couplage lors des transferts photo-induits successifs (figure 2, en encadré). Lors de ce transfert, l'oxydation de la fonction phénol d'une tyrosine par la paire spéciale est assistée par le transfert d'un proton sur une histidine adjacente pour donner le radical phénoxy stable, limitant ainsi les recombinaisons de charges. Cet intermédiaire radicalaire peut ensuite être réduit par le centre $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$ pour régénérer, après re-protonation, la tyrosine de départ. Pour reproduire ce mécanisme, l'équipe de D. Gust, T. et A. Moore a élaboré un médiateur incorporant des fonctions phénol et imidazole, facilitant ainsi le transfert électronique entre photosensibilisateur et catalyseur [5].

Semi-conducteurs et nanoparticules

L'absorption de lumière et la séparation des charges (figure 3) peuvent être réalisées par d'autres photosensibilisateurs moléculaires, notamment purement organiques, mais également par de nombreux matériaux inorganiques semi-

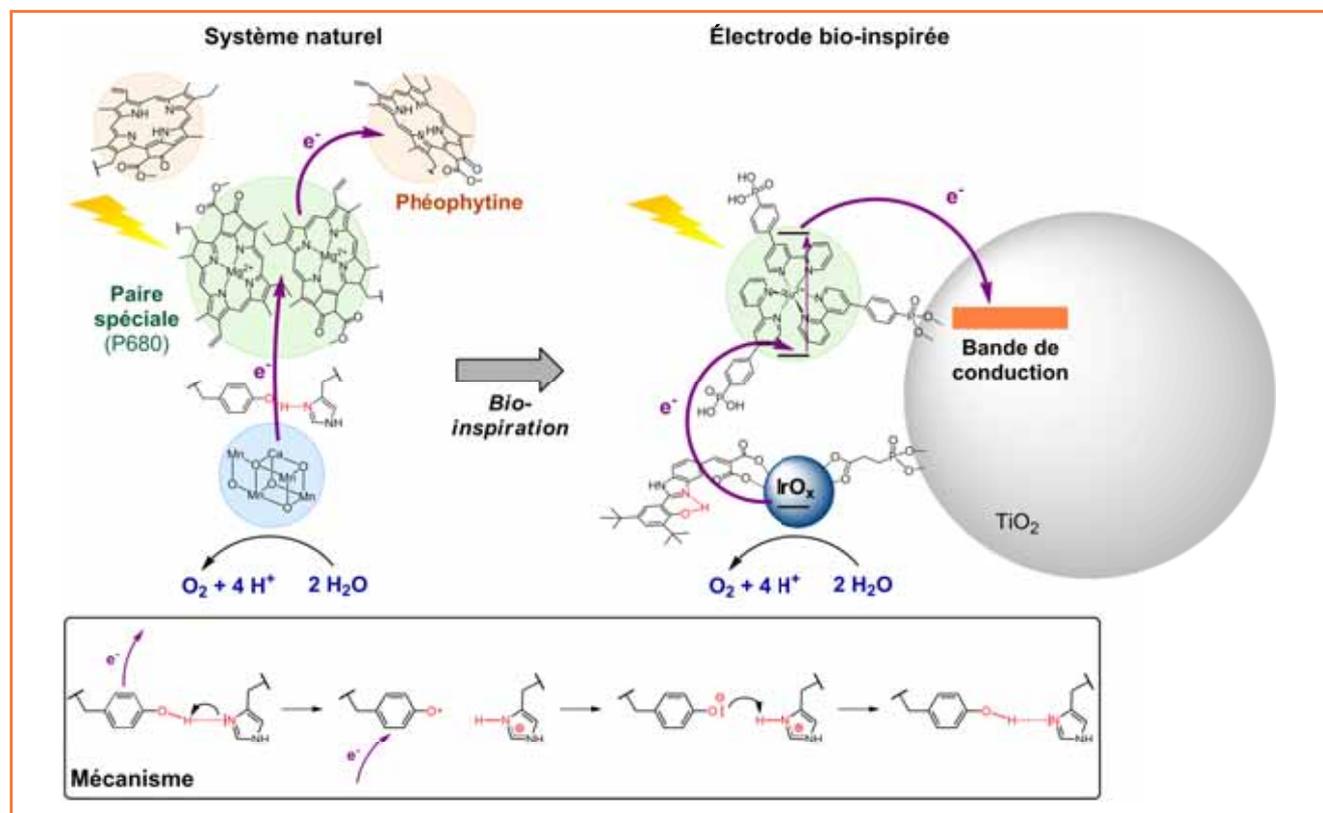


Figure 2 - Structure du système naturel et de la photo-anode bio-inspirée développée par l'équipe de D. Gust, T. et A. Moore. En encadré : mécanisme du transfert d'électron couplé au transfert de proton *via* le couple Tyr-His.

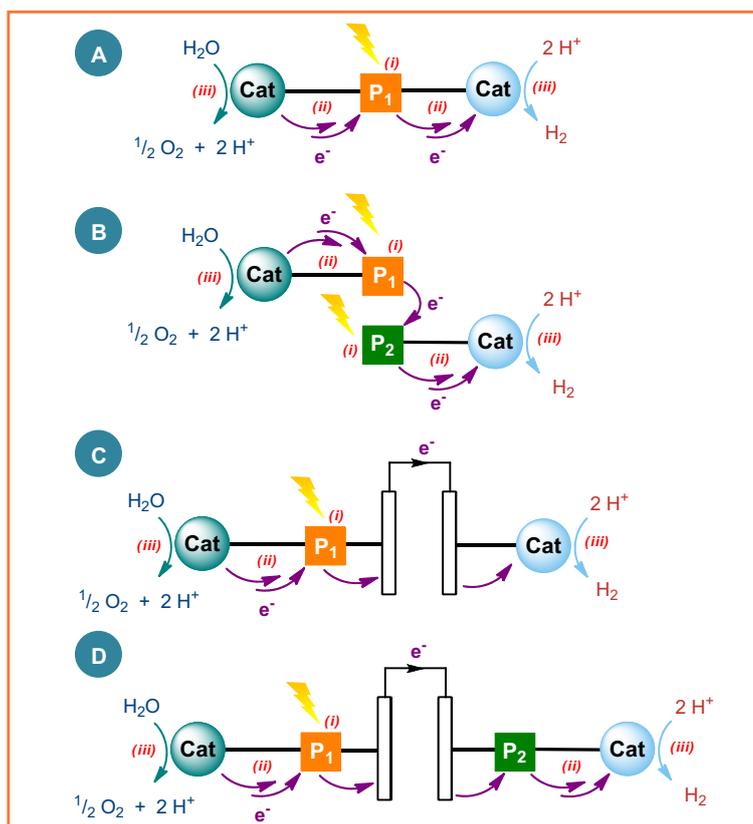


Figure 3 - Systèmes photosynthétiques artificiels : principe de fonctionnement et architectures possibles pour la construction de dispositifs. Cat : catalyseur ; P₁, P₂ : photosensibilisateurs.

conducteurs, TiO₂, WO₃, InP (figure 4), GaInP₂ (figure 5) ou Cu₂O, absorbant les photons grâce à une transition électronique dans la bande interdite localisée entre leur bande de valence et leur bande de conduction (BV et BC, figure 4).

De la même manière, à côté de catalyseurs (bio)moléculaires tels ceux montrés sur la figure 1, l'oxyde d'iridium, utilisé dans l'exemple précédent sous forme de nanoparticules inorganiques (figure 2), est un catalyseur efficace pour l'oxydation de l'eau. D'autres oxydes, renfermant des métaux plus abondants comme le cobalt, se révèlent également prometteurs pour cette réaction, alors que le sulfure de molybdène ou des alliages Ni-Mo possèdent par exemple des propriétés intéressantes pour la production d'hydrogène.

Intégration en systèmes fonctionnels

L'objectif ultime de la photosynthèse artificielle est l'intégration des systèmes décrits ci-dessus dans des dispositifs technologiques opérationnels. Diverses architectures, schématisées sur la figure 3, sont possibles.

On peut tout d'abord envisager que les photocatalyseurs soient simplement solubilisés ou suspendus dans un milieu aqueux (figures 3A et B). Des études technico-économiques ont montré que cette solution correspondait aux coûts de mise en œuvre et d'exploitation les plus faibles. Cependant, dans le cas de la production d'hydrogène, elle conduirait à un mélange stœchiométrique explosif avec l'oxygène. Sur les figures 3C et D sont décrits des dispositifs où les espèces actives sont immobilisées sur des électrodes (comme sur la figure 2) et où dégagement d'oxygène et production de carburants ont lieu dans deux compartiments distincts d'une cellule photo-électrochimique, séparés par une

membrane permettant la migration des protons. Quelle que soit l'architecture choisie, il est thermodynamiquement possible de n'intégrer qu'un seul photosensibilisateur (figures 3A et C), puisque l'énergie d'un photon de lumière visible est supérieure aux 1,23 eV requis pour la décomposition de l'eau. Cependant, il faut à la fois que le potentiel redox de l'électron photogénéré soit plus négatif que ceux des couples H⁺/H₂ ou CO₂/carburant et que le potentiel du trou photo-induit soit plus positif que celui du couple O₂/H₂O. Il faut enfin compenser les pertes énergétiques qui accompagnent inévitablement chaque transfert électronique ainsi que les surtensions nécessaires pour réaliser les réactions multi-électroniques, très contraintes sur le plan cinétique. Pour toutes ces raisons, il est plus courant d'utiliser deux motifs photosensibles, comme sur les figures 3B et D. C'est d'ailleurs ce que font les organismes photosynthétiques qui utilisent deux photosystèmes, PSI et PSII. S'il faut maintenant absorber huit, et non plus quatre, photons pour décomposer une molécule d'eau, la perte résultante en rendement de conversion énergétique peut être partiellement compensée en utilisant, au sein d'une telle cellule tandem, deux photosensibilisateurs qui absorbent des parties distinctes du spectre solaire. Les dispositifs suivants illustrent ces diverses approches.

Décomposition de l'eau par des suspensions colloïdales

Dès 1981, M. Grätzel a montré que l'on pouvait décomposer l'eau en utilisant une suspension colloïdale de particules de TiO₂ en présence d'un complexe de ruthénium [6]. Des nanoparticules de platine co-déposées sur les particules de TiO₂ assurent la production d'hydrogène tandis que l'oxydation de l'eau est réalisée par des nanoparticules d'oxyde de ruthénium (figure 4A). Alors que la

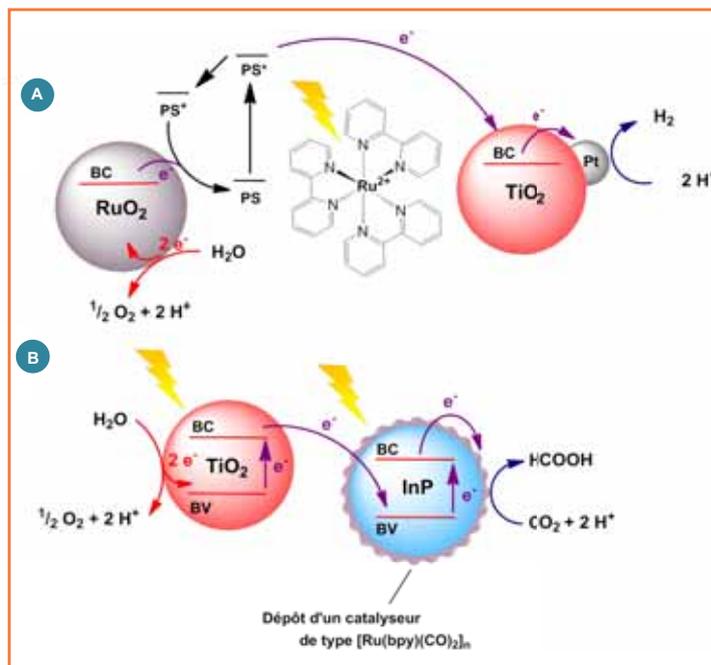


Figure 4 - Transferts d'électrons dans des suspensions colloïdales pour la production photocatalytique d'hydrogène après absorption de la lumière par un photosensibilisateur moléculaire PS (A) et pour la production d'acide formique par réduction de CO₂ après absorption de la lumière par des particules de TiO₂ et InP (B). Le donneur d'électrons est H₂O, oxydé en O₂.

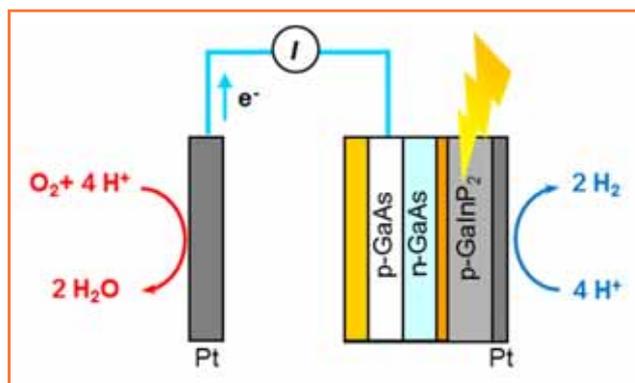


Figure 5 - Architecture de la cellule photo-électrochimique développée par Turner [10] pour la photodissociation de l'eau.

photosensibilisation du dioxyde de titane a depuis gagné ses lettres de noblesse avec le développement des cellules à colorants (voir l'article sur les cellules hybrides dans ce numéro [7]), ce système précurseur a par la suite inspiré les travaux présentés sur les figures 1B et 2. Actuellement, c'est surtout au Japon que sont développés de tels systèmes. Dans l'exemple de la figure 4B [8], deux matériaux semi-conducteurs sont combinés : TiO_2 et le phosphore d'indium (InP), interfacé avec un catalyseur polymère à liaison métal-métal de type $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2]_n$ développé depuis des années par l'équipe d'A. Deronzier [9]. Ce système reproduit ainsi le processus de photosynthèse en couplant oxydation de l'eau et réduction du gaz CO_2 en acide formique.

Cellules photo-électrochimiques

La première cellule photo-électrochimique a été décrite par A. Fujishima et K. Honda en 1972 [10]. Son architecture correspond à celle de la figure 3C. Une photo-anode de TiO_2 absorbe le rayonnement lumineux, sépare les charges et oxyde l'eau. Les électrons photogénérés sont utilisés pour produire de l'hydrogène au niveau d'une électrode de platine. La limitation principale de ce dispositif vient du fait que seul le rayonnement ultraviolet est absorbé et que le rendement de conversion énergétique est faible. D'autres cellules ont été développées par la suite utilisant des matériaux semi-conducteurs absorbant dans le spectre visible. Un exemple a été récemment décrit par E. Reisner qui associe, selon une architecture de type 4 D (figure 3), une photocathode de production d'hydrogène formée du semi-conducteur Cu_2O combiné à de l'oxyde de nickel agissant comme catalyseur et une photo-anode à base d'oxyde de tungstène [11].

Cellules monolithiques intégrant des éléments photovoltaïques

Une dernière solution consiste à intégrer des jonctions entre matériaux semi-conducteurs de type *p* et *n* pour produire tout ou partie du potentiel nécessaire pour réaliser les réactions catalytiques désirées. La cellule décrite par J. Turner en 1998 possède un rendement de conversion, intégré sur tout le spectre solaire, de 12,4 % [12]. Cette cellule renferme une jonction *p/n* qui fournit un photopotential supplémentaire à une photocathode à base d' InGaP_2 recouverte d'un film de platine (figure 5).

Du fait des ressources limitées en métaux précieux, le platine présent dans un grand nombre de dispositifs photo-électrochimiques, s'il permet de faire la preuve du concept,

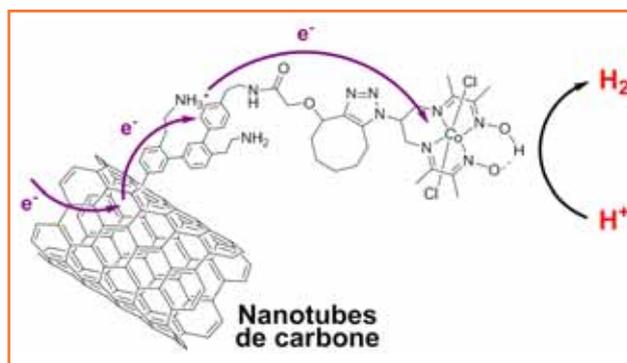


Figure 6 - Structure de l'électrode moléculaire développée à Grenoble pour la production d'hydrogène, à base de nanotubes de carbone portant le complexe diimine-dioxime de cobalt [13].

reste un problème pour un développement à grande échelle de cette technologie. Son remplacement par des catalyseurs non nobles est possible, là encore dans une démarche bio-inspirée. Notre équipe a par exemple montré que le greffage covalent de complexes de nickel ou de cobalt sur des nanotubes de carbone permettait de préparer des matériaux d'électrodes actifs pour la production d'hydrogène avec de faibles surtensions en milieu aqueux. La figure 6 montre la structure d'un tel matériau moléculaire intégrant un complexe diimine-dioxime de cobalt et qui pourrait être intégré comme cathode dans un dispositif de type 4 C (figure 3) [13].

Les catalyseurs totalement inorganiques peuvent aussi être exploités dans ce contexte. E. Miller [14], puis plus récemment D. Nocera [15], ont combiné une cellule photovoltaïque multi-jonctions, capable de générer un photopotential de 1,7 V, avec un alliage à base de molybdène à la cathode et un oxyde métallique à l'anode. De fait, ces cellules monolithiques, qui fonctionnent par couplage entre photovoltaïque et électrolyse, développent des rendements supérieurs à 5 % lorsqu'elles sont associées à un concentrateur optique du flux solaire. Malgré le coût élevé des modules photovoltaïques qu'ils contiennent, de tels dispositifs présentant des rendements voisins de 5 à 10 % seraient économiquement viables si leur stabilité atteignait les dix ans en fonctionnement.

Conclusion

La photosynthèse artificielle est un champ de recherches en pleine expansion avec des efforts financiers et humains considérables dans les plus grands centres de recherche mondiaux aux États-Unis, en Asie (notamment au Japon) et en Europe. La diversité des approches développées à l'interface entre chimie de synthèse, chimie des protéines et science des matériaux, s'appuyant sur les concepts et les méthodes de la photochimie et de la catalyse et couplées à la montée en puissance des nanosciences, a d'ores et déjà permis d'obtenir des dispositifs pleinement fonctionnels mais dont la stabilité en opération reste limitée. Aujourd'hui, les efforts combinés en chimie moléculaire, pour élaborer des catalyseurs et des photosensibilisateurs plus efficaces et plus stables, et en science des matériaux, pour développer entre autres des substrats à forte surface spécifique, offrent de belles perspectives. La solution viendra probablement d'actions concertées à l'échelle internationale. Par exemple, le Solar Fuel Institute (SOFI), récemment créé, vise à promouvoir les collaborations entre acteurs du monde académique et industriels, tout en impliquant des investisseurs,

afin de permettre le développement rapide d'une technologie mature de conversion de l'énergie solaire en carburant.

Références

- [1] Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Artificial photosynthesis: from molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells, *Photochem. Photobiol.*, **2011**, *87*, p. 946.
- [2] Elgrishi N., Artero V., Fontecave M., Activation du dioxyde de carbone : enzymes, catalyseurs bioinspirés et photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, **2012**, *371-372*, p. 95.
- [3] Fihri A., Artero V., Razavet M., Baffert C., Leibl W., Fontecave M., Cobaloxime-based photocatalytic devices for hydrogen production, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 564.
- [4] Reisner E., Powell D.J., Cavazza C., Fontecilla-Camps J.C., Armstrong F.A., Visible light-driven H₂ production by hydrogenases attached to dye-sensitized TiO₂ nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 18457.
- [5] Zhao Y., Swierk J.R., Megiato J.D. Jr, Sherman B., Youngblood W.J., Qin D., Lentz D.M., Moore A.L., Moore T.A., Gust D., Mallouk T.E., Improving the efficiency of water splitting in dye-sensitized solar cells by using a biomimetic electron transfer mediator, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2012**, *109*, p. 15612.
- [6] Borgarello E., Kiwi J., Pelizzetti E., Visca M., Graetzel M., Sustained water cleavage by visible-light, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 6324.
- [7] Audebert P., Deleporte E., Even J., Katan C., Odobel F., Cellules photovoltaïques organiques et hybrides : évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 56.
- [8] a) Sato S., Arai T., Morikawa T., Uemura K., Suzuki T.M., Tanaka H., Kajino T., Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 15240 ; b) Maeda K., Higashi M., Lu D.L., Abe R., Domen K., Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 5858.
- [9] Deronzier A., Chardon-Noblat S., La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone, une solution d'avenir pour la chimie durable ?, *L'Act. Chim.*, **2012**, *371-372*, p. 84.
- [10] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **1972**, *238*, p. 37.
- [11] Lin C.Y., Lai Y.H., Mersch D., Reisner E., Cu₂O vertical bar NiO_x nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, p. 3482.
- [12] Khaselev O., Turner J.A., A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting, *Science*, **1998**, *280*, p. 425.
- [13] Andreiadis E.S., Jacques P.-A., Tran P.D., Leyris A., Chavarot-Kerlidou M., Jousset B., Matheron M., Pécaut J., Palacin S., Fontecave M., Artero V., Molecular engineering of a cobalt-based electrocatalytic nanomaterial for H₂ evolution under fully aqueous conditions, *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, p. 48.
- [14] Rocheleau R.E., Miller E.L., Misra A., High-efficiency photoelectrochemical hydrogen production using multijunction amorphous silicon photoelectrodes, *Energy Fuels*, **1998**, *12*, p. 3.
- [15] Nocera D.G., The artificial leaf, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 767.
- [16] Renoult J.P., Valeur B., Les couleurs de la vie : mécanismes de production, fonctions et diversité, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 12.
- [17] Cornet J.-F., Aukauloo A., Gloaguen F., Leibl W., Ingénierie de la photosynthèse artificielle : verrous et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 69.



N. Kaeffer



N. Queyriaux



M. Chavarot-Kerlidou



V. Artero

Nicolas Kaeffer et **Nicolas Queyriaux** sont docteurs, **Murielle Chavarot-Kerlidou**, chargée de recherche, et **Vincent Artero** (auteur correspondant), chercheur, au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux*.

Marc Fontecave est professeur au Collège de France, directeur du Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques** et membre du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux*.



M. Fontecave

* Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, UMR 5249 Université Grenoble Alpes/CNRS/CEA, CEA-Grenoble iRTSV/LCBM, Bât. K', 17 avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.

Courriels : nicolas.kaeffer@cea.fr ; nicolas.queyriaux@cea.fr ; murielle.chavarot-kerlidou@cea.fr ; marc.fontecave@cea.fr ; vincent.artero@cea.fr

** Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, UMR 8229 Collège de France/CNRS/Université P. et M. Curie, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05.

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !

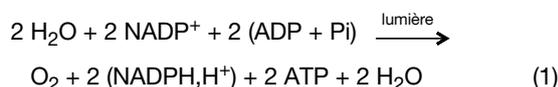
Ingénierie de la photosynthèse artificielle

Verrous et perspectives

Jean-François Cornet, Ally Aukauloo, Frédéric Gloaguen et Winfried Leibl

- Résumé** La photosynthèse artificielle est une voie prometteuse pour obtenir des carburants stockables à partir d'énergie solaire et d'eau, voire aussi de CO₂. Sa mise en œuvre nécessitera néanmoins de surmonter de nombreux verrous, relevant autant de la chimie et de la physique fondamentales que de l'ingénierie. Cet article fait le point sur l'ensemble des problématiques concernées, de l'échelle moléculaire à l'échelle du procédé, de façon intégrée. Il examine sous quelles conditions des performances énergétiques et cinétiques élevées pourront un jour être atteintes et ouvrir ainsi la voie au déploiement industriel à grande échelle de ces procédés de conversion de l'énergie solaire.
- Mots-clés** **Photosynthèse artificielle, photocatalyse, catalyseurs bio-inspirés, carburants solaires, génie des photoréacteurs, génie des cellules photo-électrochimiques.**
- Abstract** **Artificial photosynthesis engineering: bottlenecks and future**
Artificial photosynthesis is a promising route towards fuel synthesis from solar energy, water and CO₂. Nevertheless, fundamental chemical, physical and engineering scientific challenges need to be overcome to reach an industrial application level in the future. This article is aimed at reviewing the main bottlenecks, from molecular to process engineering scales through an integrative approach. The necessary conditions leading to high energetic and kinetic performances of such processes are scrutinized and criteria for a large scale deployment of these solar energy conversion technologies are discussed.
- Keywords** **Artificial photosynthesis, photocatalysis, bio-inspired catalysts, solar fuels, photoreactor and photo-electrochemical cells engineering.**

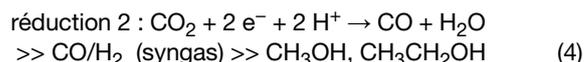
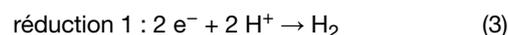
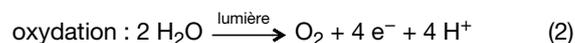
L'épuisement annoncé des énergies fossiles et le réchauffement climatique associé à la poursuite de leur utilisation obligent aujourd'hui l'humanité à développer de nouveaux procédés de conversion de l'énergie à partir de sources renouvelables, produisant si possible des vecteurs stockables en complément de l'électricité. Or la seule source renouvelable capable de répondre potentiellement aux dizaines de térawatts consommés est l'énergie solaire. Celle-ci est justement convertie par la photosynthèse naturelle (voir l'article de N. Kaeffer *et coll.* dans ce numéro [1]) qui valorise le dioxyde de carbone (CO₂) en réalisant la photolyse de l'eau selon :



avec une efficacité remarquable, proche de l'optimum thermodynamique (60 % d'efficacité énergétique par rapport au rayonnement UVA/visible incident sous conditions idéales pour la réaction (1), où Pi représente le phosphate inorganique HPO₄²⁻). Malheureusement, l'anabolisme associé à la réduction du CO₂ en biomasse conduit à une très forte diminution de cette efficacité.

On peut néanmoins envisager atteindre des performances élevées dans le cadre plus simple de la photosynthèse artificielle qui s'inspire de la réaction (1) et qui consiste à produire directement des vecteurs énergétiques stockables

par un processus photocatalytique à partir de photons (énergie rayonnante). Ces carburants sont des composés chimiques avec un potentiel énergétique qui peut être libéré par une réaction avec le dioxygène de l'air, soit par un processus de combustion (chaleur) ou dans une pile à combustible (électricité). Ils sont produits par une réaction chimique de réduction qui nécessite des électrons et des protons (idéalement à partir de la photolyse de l'eau). Le vecteur en théorie le plus simple à obtenir est le dihydrogène H₂, mais il est aussi possible d'utiliser les électrons et les protons générés par l'oxydation de l'eau pour réduire le CO₂ en méthane, gaz de synthèse ou alcools simples utilisables comme combustibles :



La réaction (2), couplée avec les réactions (3) et/ou (4), nécessite de mettre en œuvre des énergies ΔE₀ comprises entre 1,2 et 1,5 eV (correspondant à des différences de potentiels électrochimiques, donc ici de l'énergie lumineuse à fournir pour rendre possibles les réactions), c'est-à-dire thermodynamiquement parfaitement accessibles avec des photons du spectre UVA/visible (1,8 à 3,5 eV) du Soleil qui représentent environ la moitié du spectre énergétique total reçu sur Terre (qui s'étend de 0,4 à 4,1 eV).

Si les perspectives d'efficacité énergétique de ces procédés sont élevées, leur mise en œuvre est aujourd'hui confrontée à de nombreuses difficultés scientifiques et techniques qui ne pourront être surmontées que par des consortiums pluridisciplinaires permettant de développer une approche intégrative attaquant les deux verrous majeurs qui sont :

- le développement de (photo)catalyseurs efficaces (donc associés à des chromophores adaptés au domaine visible), stables, peu coûteux, fonctionnant à des potentiels électrochimiques adaptés pour la photolyse de l'eau, la réduction des protons et/ou du CO_2 et utilisables soit sur des surfaces (électrodes), soit en solution aqueuse ;
- le développement de technologies efficaces, propres et sûres, permettant la mise en œuvre des processus photocatalytiques avec des productivités volumiques et des efficacités énergétiques élevées, comparables aux autres technologies solaires aujourd'hui développées industriellement.

Cet article vise à présenter un état des lieux, à la fois sur les aspects fondamentaux de la catalyse (notamment bio-inspirée) dans un contexte intégré au procédé associé, mais également sur les récentes avancées en modélisation qui permettent d'entrevoir à terme des photoprocédés efficaces et optimisés pour lesquels on annoncera les performances potentielles maximales sur des bases physiques claires et comparables aux procédés solaires concurrents.

Une difficulté majeure incontournable : la photocatalyse de l'oxydation de l'eau

Comme nous venons de le voir, la source idéale d'électrons et de protons pour synthétiser un carburant est l'eau (réaction (2)) car elle est abondante et que c'est aussi la ressource utilisée par la photosynthèse naturelle oxygénée [1]. Hélas, l'oxydation de l'eau est une réaction difficile qui nécessite un oxydant fort et des catalyseurs spécifiques.

Idéalement, un catalyseur doit être efficace, peu cher et robuste. La grande difficulté est de satisfaire simultanément à ces trois exigences. Par exemple, on connaît des catalyseurs pour l'oxydation de l'eau relativement efficaces et très stables mais qui emploient des métaux rares comme l'iridium ou le ruthénium [2]. D'autres matériaux à base de métaux abondants comme des oxydes de fer, de cobalt ou de manganèse [3] sont souvent peu stables ou actifs seulement dans certaines conditions, en particulier de pH, et ils offrent peu de possibilités pour une optimisation raisonnée. L'efficacité d'un catalyseur est principalement déterminée par sa capacité de permettre une vitesse de réaction appréciable pour une faible surtension, qui est la différence entre le potentiel thermodynamique de la réaction et le potentiel électrochimique auquel se produit la catalyse.

L'optimisation de l'efficacité et de la stabilité des catalyseurs d'oxydation de l'eau est l'objet de nombreuses études, en particulier pour des catalyseurs moléculaires et bio-inspirés. La chimie de synthèse offre des possibilités de variation quasi infinies pour s'approcher du but recherché, mais la synthèse doit être guidée dans ses choix par les résultats d'une caractérisation fonctionnelle (électrochimie, RPE, spectroscopies d'émission et d'absorption résolues en temps) poussée permettant la compréhension des mécanismes en

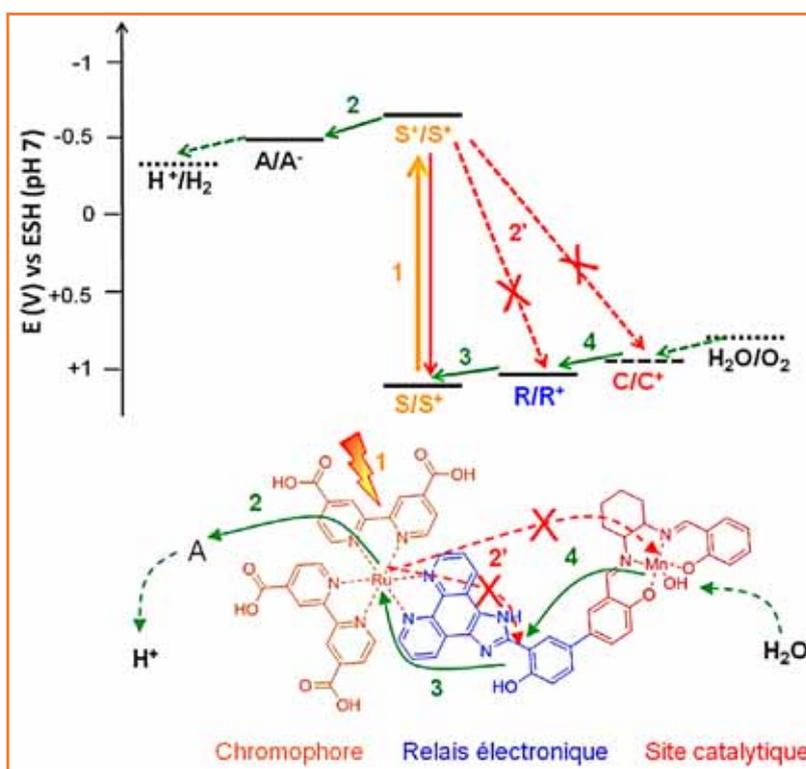


Figure 1 - Schéma énergétique simplifié (en haut) et séquences (en bas) du transfert d'électron photo-induit d'un photocatalyseur moléculaire pour l'oxydation de l'eau en O_2 . L'état excité S^* du chromophore (S) cède un électron à un accepteur d'électron (A). Le pouvoir oxydant de l'espèce S^+ oxyde, par l'intermédiaire d'un relais R, un catalyseur C qui accumule les quatre degrés d'oxydation nécessaires pour la catalyse de l'oxydation de l'eau en O_2 .

Les flèches indiquent les réactions productives (flèches vertes) et non productives (flèches rouges). En haut à gauche : échelle des potentiels électrochimiques de chaque couple oxydoréducteur (la référence est prise à pH = 7, donc le couple H^+/H_2 vaut - 420 mV).

jeu [4] et l'identification des étapes limitantes. Les photocatalyseurs moléculaires, composés au moins d'un chromophore et d'un site catalytique, offrent la possibilité de déclencher de façon synchrone la séquence réactionnelle par des impulsions lumineuses courtes, permettant ainsi non seulement de suivre des états transitoires, mais aussi d'avancer le cycle catalytique électron par électron. Rappelons que l'étape charnière de l'oxydation de l'eau est la formation d'une liaison $\text{O}=\text{O}$ à partir de deux molécules H_2O activées, « déshabillées » de deux protons et de deux électrons chacune. Cette réaction à quatre électrons nécessite l'absorption d'au moins quatre photons successifs. Pour un bon fonctionnement, chaque état excité ainsi formé doit conduire à une séparation de charge avec un bon rendement quantique, et quatre charges doivent être accumulées et stockées sur le site actif sans dégradation de ce dernier ni intervention de réactions parasites.

La figure 1 montre les contraintes énergétiques pour la conception d'un photocatalyseur efficace. L'enjeu est d'ajuster le potentiel de tous les composants pour permettre l'activation des sites catalytiques sans trop de perte d'énergie. Ceci est particulièrement important pour le catalyseur d'oxydation de l'eau dont les quatre étapes d'activation par extraction d'électron doivent se passer dans une étroite fenêtre de potentiel. Un autre aspect essentiel est d'éviter les processus de recombinaison de charges, énergétiquement très favorables, qui risquent d'annihiler l'accumulation de charges sur le site catalytique. Cela équivaut à assurer une directionnalité du transfert d'électron (de droite vers la gauche dans la

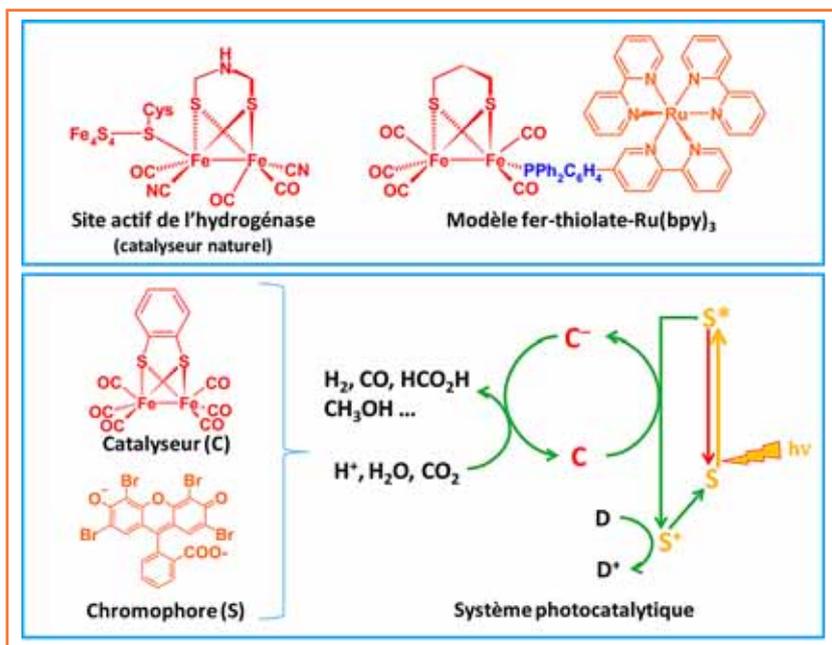


Figure 2 - Catalyseurs fer-thiolate ($C = [Fe_2(\mu-bdt)(CO)_6]$) pour la réduction de l'eau, inspirés du site actif de l'hydrogénase fer-fer (en haut à gauche), utilisés en association avec un chromophore ($S = \text{éosine ou } [Ru(bpy)_3]^{2+}$) et un donneur sacrificiel d'électrons ($D = Et_3N$) dans un système photocatalytique de production de H_2 . En utilisant un autre type de catalyseur, comme $[Mn(bpy)(CO)_3Br]$, il est envisageable de produire CO , HCO_2H ou même CH_3OH à partir de CO_2 .

figure 1) via des optimisations cinétiques. Une stratégie prometteuse est d'augmenter la distance entre le chromophore et le site catalytique et d'introduire un « relais électronique », un groupe redox, qui, dans son état fondamental, peut être donneur mais pas accepteur d'électron. La vitesse de la réaction 2, en compétition avec les réactions 2' (figure 1) peut être optimisée par le greffage du chromophore, via des groupes carboxyliques ou phosphonates (figure 1) à des nanoparticules de semi-conducteurs de type n, comme le dioxyde de titane. Dans un tel système, TiO_2 agit comme accepteur d'électron avec une injection d'électrons ultra-rapide du chromophore excité vers la bande de conduction. Mis sur une électrode, un tel ensemble représente une photoanode pour une cellule photo-électrochimique [1].

Actuellement, le plus grand défi est la conception de catalyseurs performants. Un certain nombre de complexes sont connus pour avoir des propriétés électrocatalytiques. Cependant, leur activation par la lumière solaire est moins évidente qu'il n'y paraît car les mécanismes catalytiques ne sont pas forcément les mêmes. Certes, le flux des photons solaires étant relativement faible (voir plus loin la notion de limitation physique), des vitesses de catalyse modestes (quelques cycles par seconde) sont acceptables à condition de pouvoir accumuler et stocker les charges multiples sur ce laps de temps, ce qui représente un défi considérable.

Autre difficulté d'importance : la catalyse de la réduction des protons et/ou du dioxyde de carbone

Nous avons vu que la photo-oxydation de l'eau reste encore l'étape limitante dans le processus global de production de combustibles à partir d'énergie solaire. De ce fait, de nombreuses études sur la photosynthèse artificielle se sont focalisées sur la réduction photocatalytique de H^+ et CO_2

(réactions 3 et 4) en associant un catalyseur et un chromophore moléculaires avec un donneur sacrificiel d'électrons (figure 2). Cependant, avant de songer à l'optimisation d'un tel système à l'échelle du procédé, deux principaux challenges restent à relever à l'échelle moléculaire : (i) le développement de catalyseurs et de chromophores stables ne contenant pas de métaux nobles ; et (ii) la possibilité d'utiliser l'eau comme solvant et source de protons.

Catalyseurs moléculaires de la réduction des protons en dihydrogène

Nous présentons ici l'approche biomimétique, et tout particulièrement les avancées significatives réalisées avec les complexes organométalliques fer-thiolate de type $[Fe_2(\mu-SR)_2(CO)_6]$ qui sont des modèles simplifiés du site actif de l'enzyme hydrogénase fer-fer (figure 2) [5-6]. En protégeant le catalyseur fer-thiolate dans un dendrimère, Yu *et coll.* ont été capables de produire 22 000 moles de H_2 par mole de catalyseur en 8 h dans un mélange acétone/eau contenant un excès de chromophore à base d'iridium et de la triéthylamine comme donneur sacrificiel d'électrons [7]. Bien que l'observation d'une production importante de H_2 soit encourageante, elle passe par l'utilisation d'un large excès de chromophore à base de métal noble (comme le chromophore à base de ruthénium présenté figure 2). C'est à cette limitation que s'est attaqué avec succès le groupe de Beller en développant un chromophore basé sur un complexe du cuivre [7].

Au Laboratoire de Chimie et Électrochimie Moléculaires et Chimie Analytique, nous avons développé des catalyseurs robustes de la réduction des protons en synthétisant des complexes fer-thiolate pour lesquels les bas degrés d'oxydation Fe^0Fe^I et Fe^0Fe^0 sont stables. Ainsi, le dérivé $[Fe_2(\mu-bdt)(CO)_6]$ ($bdt = S_2C_6H_4$, figure 2) présente une réduction électrochimique réversible et une activité catalytique significative à un potentiel peu négatif dans les solvants organiques. De plus, l'activité catalytique est conservée une fois ce dérivé fer-thiolate dispersé dans une solution aqueuse micellaire de sodium dodécylsulfate (SDS) [8]. Ces résultats nous ont permis de construire l'un des rares exemples de système photocatalytique sans métal noble et fonctionnant dans l'eau [8-9]. En associant $[Fe_2(\mu-bdt)(CO)_6]$ comme catalyseur, l'éosine Y comme chromophore et la triéthylamine comme donneur sacrificiel (figure 2), la production atteint 117 moles de H_2 par mole de catalyseur en 4,5 h, ce qui correspond à environ $0,1 \text{ mol}_{H_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (moles de H_2 produites par unité de surface éclairée et par heure, unité de vitesse surfacique), sous flux solaire simulé dans le dispositif expérimental. Cette valeur n'est que d'un ordre de grandeur inférieure aux performances maximales envisagées à l'échelle du procédé (voir la fin de l'article), ce qui montre que l'on n'est pas loin d'obtenir des catalyseurs de réduction opérationnels sur le plan cinétique. En présence d'un large excès de chromophore, le système produit H_2 pendant plus de 30 h jusqu'à dégradation complète du chromophore, ce qui souligne la stabilité du catalyseur sous irradiation.

En conclusion, une chimie riche et une synthèse facile font des complexes fer-thiolate une famille de catalyseurs très polyvalents, dont l'utilisation est parfaitement envisageable à l'échelle du procédé dans des systèmes

électro- et photocatalytiques de production renouvelable de H₂.

Catalyseurs moléculaires de la réduction du dioxyde de carbone

La réduction du CO₂ sur des électrodes métalliques est bien connue ; cependant, en milieux aqueux, cette réaction s'accompagne généralement d'un fort dégagement de H₂, réduisant ainsi le rendement énergétique global du processus. Pour pallier cet inconvénient, de nombreuses équipes ont cherché dès les années 1980 à développer des catalyseurs moléculaires à base de métaux de transition réputés plus sélectifs [10]. Bien qu'il n'existe à ce jour aucun système artificiel combinant un couple catalyseur/chromophore basé sur des métaux de transition abondants permettant de réduire efficacement le CO₂, certains exemples récents sont encourageants. Suite aux travaux du groupe de Deronzier sur le complexe Mn(bpy)(CO)₃Br [10], Ishitani *et coll.* ont réalisé un système photocatalytique réduisant efficacement le CO₂ en HCO₂H en couplant ce catalyseur avec [Ru(bpy)₃]²⁺ comme chromophore et la triéthanolamine comme donneur sacrificiel (*figure 2*) [11]. Par une autre approche, Chang *et coll.* ont développé des catalyseurs comportant un ion Ni²⁺ chélaté par deux ligands carbène-pyridine. Associé à un chromophore à base d'iridium et à la triéthylamine comme donneur sacrificiel, ce catalyseur réduit le CO₂ en CO dans CH₃CN avec une efficacité sans précédent, produisant 98 000 moles de CO par mole de catalyseur en 7 h [12].

Peu de catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO₂ sont à la fois efficaces et stables. Par ailleurs, l'approche biomimétique, si prolifique pour la réduction des protons, n'a quasiment pas été développée pour la réduction du CO₂. Rappelons qu'il n'y a pas de réduction directe de CO₂ au cours de la photosynthèse naturelle, mais qu'il existe des enzymes capables de réduire CO₂ en CO ou HCO₂H [13]. Dans tous les cas, ces pistes devront être explorées en développant autant que possible une approche intégrée à l'échelle moléculaire et du procédé.

Dernière difficulté : la mise en œuvre efficace de la photosynthèse artificielle au sein de procédés industriels

Compte tenu de la nature photoréactive de la photosynthèse artificielle, sa mise en œuvre technologique est complexe, mais présente en conséquence de nombreux degrés de liberté et possibilités d'optimisations mettant en jeu une grande richesse disciplinaire (chimie, physique, énergétique et génie des procédés, automatique).

On peut mettre en œuvre la photosynthèse artificielle dans essentiellement deux types de technologies solaires : les photoréacteurs, où les catalyseurs sont en suspension dans la phase aqueuse ou dissous en phase homogène, et les cellules photo-électrochimiques, où les catalyseurs sont déposés ou greffés sur des électrodes (ces deux technologies seront traitées ensemble dans cet article pour raison de simplicité). Or, si le pari de la catalyse est un jour réussi (voir parties précédentes et [1]), ces technologies fonctionneront toutes en limitation physique par le transfert de rayonnement, c'est-à-dire que leurs performances maximales seront contrôlées par la densité de flux lumineux incidente et la façon dont le rayonnement est distribué au sein du procédé.

La limitation physique impose d'abord une limite de **vitesse de production surfacique** $\langle s_f \rangle$ (qui mesure la

vitesse de production ramenée à l'unité de surface de captation, voir *figure 3*) qui est proportionnelle [14] à l'**efficacité énergétique** du procédé $\langle \eta_{th} \rangle$ (qui représente ici le rapport de l'énergie stockée chimiquement dans le carburant sur l'énergie lumineuse incidente, voir *figure 3*) et qui caractérise la conversion du rayonnement solaire UVA/visible en énergie physico-chimique (si la limite thermodynamique est d'environ 60 %, on espère plus raisonnablement atteindre autour de 40 % en photosynthèse artificielle). Néanmoins, les performances réellement atteintes dépendront de la capacité des physiciens et ingénieurs à concevoir des technologies permettant de se rapprocher de cet idéal ; c'est-à-dire, d'optimiser toutes les étapes de conversion ou de transport de l'énergie dans les nombreux processus à l'œuvre (*i.e.* minimiser les irréversibilités comme critère de design) en tenant compte des variations rapides et importantes du flux lumineux solaire. En particulier, dans la plupart des technologies, les processus mis en œuvre en photosynthèse artificielle voient leur efficacité énergétique diminuer lorsque la densité de flux lumineux augmente (notamment en plein Soleil), ce qui peut amener à concevoir des dispositifs à dilution du rayonnement solaire [14-15].

Cette limitation impose aussi de façon plus subtile, une limite de **vitesse de production volumétrique** $\langle r_i \rangle$ (qui représente la vitesse de production en carburant par unité de volume d'installation, voir *figure 3*), également très importante puisque plus les volumes en jeu sont importants, plus il faut d'énergie pour agiter et faire circuler les fluides. Dans ce cas, les performances volumiques dépendent essentiellement du design du procédé, donc de la capacité des physiciens et des ingénieurs à concevoir des technologies à haute surface spécifique éclairée par captation directe ou par éclairage volumique interne indirect [14]. On sait aujourd'hui estimer que les meilleures technologies de photoréacteurs pourraient permettre d'atteindre des vitesses volumétriques d'environ 20 m³ H₂ m⁻³ réacteur h⁻¹ en moyenne annuelle dans les zones les plus ensoleillées de la planète.

Malheureusement, les performances cinétiques et énergétiques que nous venons de discuter varient souvent en sens inverse, en raison de processus de couplage non linéaires avec le champ de radiation (les rendements quantiques ou énergétiques dépendent eux-mêmes du champ de radiation), ce qui nécessite de trouver des optimums de fonctionnement. Dans tous les cas (performances surfacique ou volumique), la conception optimisée ne suffit pas ; il faut également contrôler le champ de radiation au plus près d'une situation optimale dépendant de la géométrie, des conditions aux limites (densité de flux incidente, réflectivités, interfaces...), ainsi que de la concentration en espèces absorbantes et de leurs propriétés radiatives en réacteur [16], ou des propriétés optiques et de la nanostructuration des électrodes en cellule photo-électrochimique [17]. Enfin, il faut disposer de lois de commande fiables et robustes permettant de contrôler ces procédés près de l'optimum compte tenu des conditions d'irradiation très changeantes typiques du solaire, avec par ailleurs des dynamiques réactionnelles relativement lentes.

Tous les objectifs évoqués ci-dessus ne peuvent être atteints à terme que si l'on dispose de modèles de connaissance génériques, donc réifiés (c'est-à-dire dont les paramètres sont obtenus de façon prédictive). Ils sont les seuls capables de fournir des réponses définitives à terme sur les meilleures performances cinétiques et énergétiques qui pourront être atteintes en ingénierie de la photosynthèse artificielle et sur son éventuelle compétitivité dans un mix énergétique renouvelable. C'est ce à quoi s'attèlent les auteurs

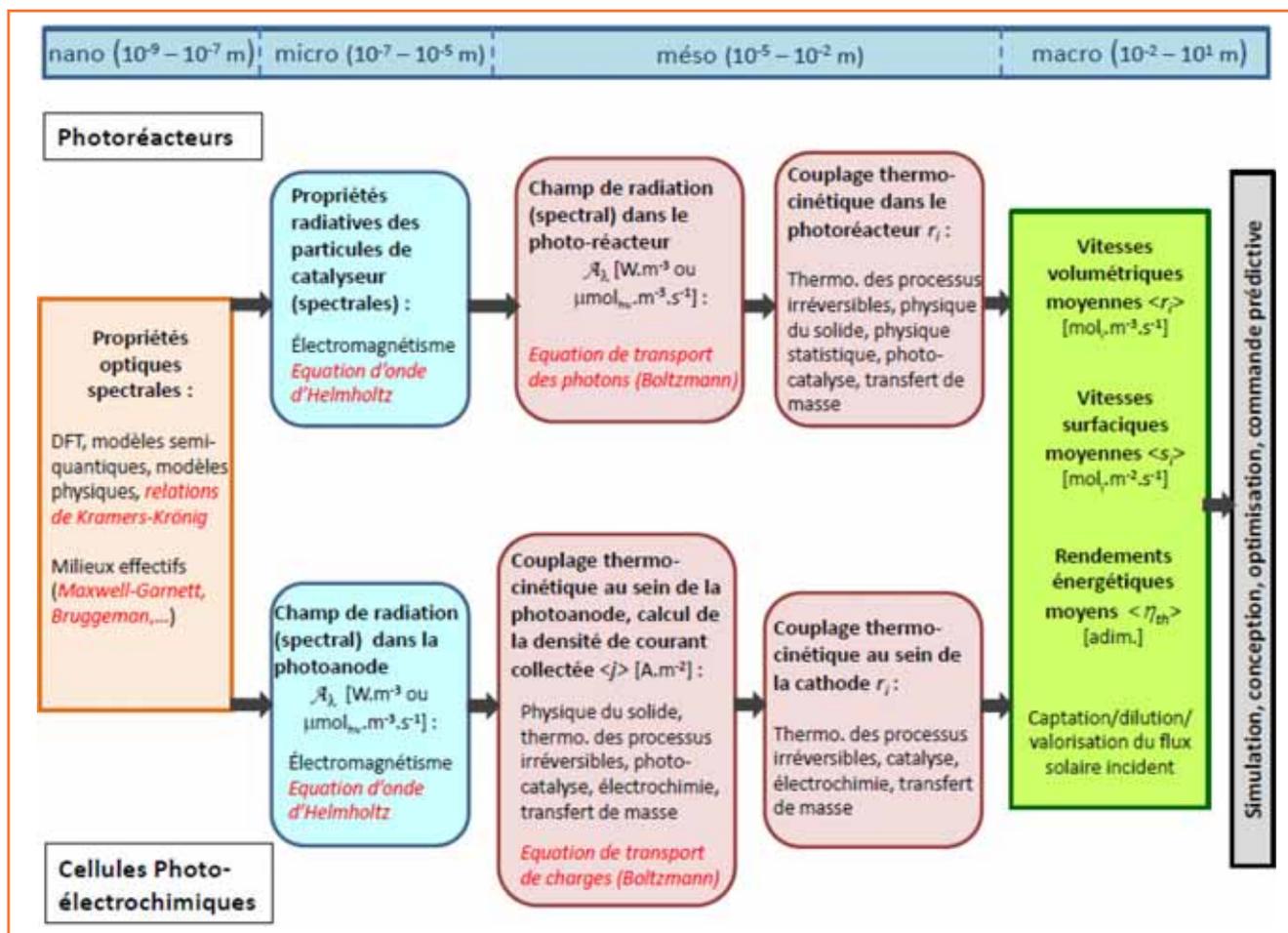


Figure 3 - Architecture multi-échelle et principaux champs d'investigation en physique, énergétique et génie des procédés dans l'élaboration de modèles de connaissance réifiés pour la simulation, la conception et l'optimisation des procédés de production de carburants par photosynthèse artificielle.

En gras sont mentionnées les principales étapes de l'élaboration des modèles en regard de leur échelle de description (en haut), ainsi que les principales grandeurs observables (définies dans le texte) avec notamment la nécessité de connaître le champ de radiation local A_λ dans le procédé (la vitesse d'absorption de l'énergie lumineuse en tout point). Les principales spécialités nécessaires au développement des modèles sont également mentionnées à chaque échelle considérée. En rouge sont mentionnés les noms des principales équations connues et identifiées utilisées dans les modèles mathématiques.

de cet article, avec d'autres équipes françaises regroupées au sein de l'axe « Photoprocédés » de la fédération CNRS FedEsol dans lequel sont abordées les dimensions physique, énergétique et procédé de l'architecture des modèles (voir la figure 3 décrivant les principales étapes en jeu dans les modèles mathématiques développés). L'enjeu est considérable puisqu'une conception et un fonctionnement optimisés peuvent **faire gagner un facteur 10 à 100 sur les performances cinétiques et énergétiques à l'échelle du procédé**, et ainsi se rapprocher des valeurs optimales discutées plus haut, même à l'échelle industrielle.

Pour terminer, comme nous l'avons mentionné en introduction, il faut se souvenir que la photosynthèse n'utilise au mieux que 50 % de l'énergie du spectre solaire total reçu sur la Terre. Ainsi, les performances énergétiques annoncées plus haut doivent être divisées par deux pour être comparées aux autres technologies. Une réponse possible consiste à concevoir des **procédés hybrides** au sein desquels on sera capable, sur la même surface de captation unitaire, de séparer le rayonnement UVA/visible du rayonnement IR après l'avoir concentré, puis de diluer de façon optimisée le rayonnement photoréactif et de convertir le rayonnement IR en énergie utile au procédé photoréactif de transformation. Cette

technologie hybride pourrait atteindre des efficacités énergétiques globales de l'ordre de 30 %, permettant d'obtenir par exemple des vitesses de production surfaciques d'environ 1 à 2 moles H_2 $m^{-2} h^{-1}$ (soit autour de 0,4 $m^3 H_2$ $m^{-2} j^{-1}$ ou encore 1,3 kWh $m^{-2} j^{-1}$ si l'on utilise le pouvoir calorifique de l'hydrogène pour cette dernière conversion) en moyenne annuelle dans les zones les plus ensoleillées de la planète, et serait donc à terme parfaitement compétitive avec les autres technologies solaires produisant de l'électricité, vecteur énergétique difficilement stockable...

Conclusions et perspectives

Nous avons tenté dans cet article de montrer et d'analyser où se trouvent les marges de progrès pour espérer accéder à une véritable mise en œuvre industrielle de la photosynthèse artificielle. Les perspectives d'arriver un jour à produire des combustibles à partir d'eau, de CO_2 et d'énergie solaire avec des efficacités intéressantes sont réelles, mais pour cela, il faut relever de nombreux défis, aux interfaces de la science fondamentale (catalyse efficace et bon marché, nanostructuration, stabilité, thermodynamique...) et de l'ingénierie (design minimisant la production d'entropie, extrapolation,

optimisation, commande...) pour gagner ensemble plusieurs ordres de grandeur (puissances de dix) sur les performances et faire baisser les coûts des installations.

Ces avancées sur la photosynthèse artificielle permettant de stocker des combustibles et/ou de recycler le CO₂ sont nécessaires car nous n'aurons pas les réponses pour demain aux attentes sociétales avec seulement de la production d'électricité éolienne et photovoltaïque. Pour cela, il faut arriver à faire fonctionner dès maintenant la pluridisciplinarité entre sciences fondamentales et sciences de l'ingénieur, car c'est la seule façon, face à un tel défi, d'avancer plus efficacement vers des solutions d'avenir dans un délai raisonnable.

Références

- [1] Kaeffer N., Queyriaux N., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 63.
- [2] Kárkás M.D., Verho O., Johnston E.V., Akermark B., Artificial photosynthesis: molecular systems for catalytic water oxidation, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 11863.
- [3] Galan-Mascaros J.R., Water oxidation at electrodes modified with earth-abundant transition-metal catalysts, *ChemElectroChem*, **2015**, 2, p. 37.
- [4] Herrero C., Quaranta A., Fallahpour R., Leibl W., Aukauloo A., Identification of the different mechanisms of activation of a [Ru(ppy)(bpy)(OH₂)²⁺] catalyst by modified ruthenium sensitizers in supramolecular complexes, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 9605.
- [5] Gloaguen F., Rauchfuss T.B., Small molecule mimics of hydrogenases: hydrides and redox, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, p. 100.
- [6] Wang F., Wang W.-G., Wang H.-Y., Si G., Tung C.-H., Wu L.-Z., Artificial photosynthetic systems based on [FeFe]-hydrogenase mimics: the road to high efficiency for light-driven hydrogen evolution, *ACS Catal.*, **2012**, 2, p. 407.
- [7] a) Yu T., Zeng Y., Chen J., Li Y.-Y., Yang G., Li Y., Exceptional dendrimer-based mimics of diiron hydrogenase for the photochemical production of hydrogen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 5631 ; b) Luo S.-P., Mejía E., Friedrich A., Pazidis A., Junge H., Surkus A.-E., Jackstell R., Denuora S., Gladiali S., Lochbrunner S., Beller M., Photocatalytic water reduction with copper-based photosensitizers: a noble-metal-free system, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 419.
- [8] Quentel F., Passard G., Gloaguen F., Electrochemical hydrogen production in aqueous micellar solution by a diiron benzenedithiolate complex relevant to [FeFe] hydrogenases, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, p. 7757.
- [9] Orain C., Quentel F., Gloaguen F., Photocatalytic hydrogen production using models of the iron-iron hydrogenase active site dispersed in micellar solution, *ChemSusChem*, **2014**, 7, p. 638.
- [10] Deronzier A., Chardon-Noblat S., La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone : une solution d'avenir pour la chimie durable ?, *L'Act. Chim.*, **2013**, 371-372, p. 84.
- [11] Takeda H., Koizumi H., Okamoto K., Ishitani O., Photocatalytic CO₂ reduction using a Mn complex as a catalyst, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p. 1491.
- [12] Thoi V.S., Kornienko N., Margarit C.G., Yang P., Chang C.J., Visible-light photoredox catalysis: selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide by a nickel N-heterocyclic carbene-isoquinoline complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 14413.
- [13] Elgrishi N., Artero V., Fontecave M., Activation du dioxyde de carbone : enzyme, catalyseurs bio-inspirés et photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, **2013**, 371-372, p. 95.
- [14] Cornet J.-F., Calculation of optimal design and ideal productivities of volumetrically-lightened photobioreactors using the constructal approach, *Chem. Eng. Sci.*, **2010**, 65, p. 985.
- [15] Cornet J.-F., Lafon P., Joyard F., Goetz V., Plantard G., Garcia R., *Solar photobioreactor with controlled volume flux dilution*, Brevet international, **2012**, n° WO/2012/069622.
- [16] Dauchet J., Blanco S., Cornet J.-F., El Hafi M., Eymet V., Fournier R., The practice of recent radiative transfer Monte Carlo advances and its contribution to the field of micro-organisms cultivation in photobioreactors, *JQSRT*, **2013**, 128, p. 52.
- [17] Burkhard G.F., Hoke E.T., Mc Gehee M.D., Accounting for interference, scattering and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, p. 3293.



J.-F. Cornet



A. Aukauloo



F. Gloaguen



W. Leibl

Jean-François Cornet (*auteur correspondant*) est professeur en énergétique et génie des procédés à l'ENS de Chimie de Clermont-Ferrand. Il effectue sa recherche à l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand et coordonne actuellement l'axe « Photoprocédés » de la fédération de recherche CNRS sur le solaire FédEsol¹.

Ally Aukauloo est professeur à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Saclay, et consultant scientifique au CEA de Saclay².

Frédéric Gloaguen est directeur de recherche du CNRS au Laboratoire de Chimie et Électrochimie Moléculaires et Chimie Analytique à Brest³.

Winfried Leibl est directeur de recherche et chef du Laboratoire de Photocatalyse et Biohydrogène au CEA⁴.

¹ Institut Pascal, UMR CNRS 6602, Campus scientifique des Cézeaux, 24 avenue des Landais, Bât. Polytech, F-63174 Aubière Cedex.

Courriel : j-francois.cornet@enscm.fr

² ICMMO, UMR 8182 CNRS/Université Paris-Saclay, Bât. 420, F-91405 Orsay.

Courriel : ally.aukauloo@u-psud.fr

³ CEMCA, UMR 6521 CNRS/Université Bretagne Occidentale, 6 avenue Le Gorgeu, F-29238 Brest.

Courriel : frederic.gloaguen@univ-brest.fr

⁴ Laboratoire de Photocatalyse et Biohydrogène, UMR 9198 Université Paris-Saclay/CNRS/CEA, iBiTecS/LMB, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette.

Courriel : winfried.leibl@cea.fr



La photolyse des pesticides sur les feuilles

Comprendre les réactions afin d'améliorer l'efficacité des traitements phytosanitaires

Claire Richard, Alexandra ter Halle, Pascal de Sainte-Claire et Mohamad Sleiman

Résumé La lumière du jour accélère la perte par évaporation et provoque la photodégradation des molécules actives utilisées dans les traitements phytosanitaires. Cette dégradation induite par l'absorption du rayonnement solaire par les molécules actives a lieu à la surface des végétaux juste après leur pulvérisation. Il est important d'étudier ces réactions qui entraînent une baisse de l'efficacité des traitements chimiques du fait de la disparition prématurée des pesticides afin d'optimiser les formulations ou de rendre les molécules actives moins photosensibles. Pour illustrer ces phénomènes, quelques exemples sont présentés dans cet article.

Mots-clés Végétaux, cire épicuticulaire, rayonnement solaire, phototransformation, photoproduits, traitements phytosanitaires.

Abstract **Photolysis of pesticides on leaves: toward the understanding of these reactions for improving the efficacy of phytosanitary treatments**

Solar light enhances the loss by evaporation and may cause the photodegradation of light-absorbing active ingredients used in phytosanitary treatments. This degradation occurs at the surface of leaves after application and leads to a reduction of the treatments efficacy. It is important to study and better understand these reactions because of the early pesticides dissipation, to improve pesticides composition or modify their chemical structure making them less photosensitive. This paper gives some examples of such photoreactivity.

Keywords Leaves, epicuticular wax, solar light, phototransformation, photoproducts, phytosanitary treatments.

L'utilisation massive de pesticides (herbicides, fongicides ou insecticides) sur les cultures conduit inévitablement à une pollution chimique des différents compartiments environnementaux, notamment des eaux de surface et du sol. Face à ce problème sanitaire, le Grenelle de l'environnement (2007) a élaboré le plan Ecophyto 2018 qui vise en particulier à une réduction significative de leur usage. Pour y parvenir, il est essentiel de limiter les pertes en matières actives entre le moment où elles sont pulvérisées sur les cultures et celui où elles remplissent leur fonction. Plusieurs phénomènes concourent à la dissipation de la matière active : le lessivage par l'eau de pluie ou la rosée du matin, la volatilisation favorisée par le vent, la métabolisation par la plante elle-même une fois que la molécule est entrée au sein de la plante, et enfin la photolyse accentuée par le fait que les feuilles se tournent naturellement vers le Soleil pour intercepter le maximum de lumière (*figure 1*).

Beaucoup de matières actives absorbent le rayonnement solaire, c'est-à-dire les photons de longueur d'onde supérieure à 290-295 nm, pendant leur temps de résidence à la surface des feuilles et sont ainsi susceptibles de se transformer chimiquement et de perdre leurs propriétés biologiques [1]. Cette photolyse conduit non seulement à une dissipation prématurée de la matière active, mais elle génère en outre de nouvelles molécules, appelées photoproduits, qui sont éventuellement indésirables et dont on ne sait généralement que peu de chose sur le plan toxicologique. L'objectif de nos recherches est de documenter cette question. Nous cherchons à évaluer et à

comprendre la photodégradabilité des matières actives dans les conditions les plus proches possibles des conditions réelles en champ, c'est-à-dire lorsque la matière active est sous forme de dépôt sec à la surface des feuilles.

La surface des feuilles, un milieu réactionnel tout à fait particulier

La surface des feuilles est recouverte d'un mince film de cuticule mesurant entre 0,1 et 10 μm d'épaisseur. Elle est constituée de cutine, un polymère insoluble dans l'eau à base d'hydroxyacides comprenant 16 à 18 atomes de carbone, et de cires, mélanges complexes de composés aliphatiques à longues chaînes, substitués ou non par des fonctions alcool, acide, ester, auxquels s'ajoutent des substances minoritaires telles que triterpènes, stéroïdes et flavonoïdes [2]. La cuticule est donc une barrière hydrophobe. La diffusion des herbicides à travers cette barrière cuticulaire est nécessaire puisqu'ils doivent pénétrer dans la plante pour atteindre leur cible biologique, alors que les fongicides et les insecticides sont formulés afin de rester plus en surface.

On peut considérer que les matières actives sont exposées à la lumière solaire et donc susceptibles d'être photolysées tant qu'elles sont tout à fait en surface, voire dans la couche de cire épicuticulaire, c'est-à-dire la couche la plus externe de la cuticule. Mais lorsqu'elles ont pénétré plus profondément dans la cuticule et atteint les cellules, elles sont protégées de la

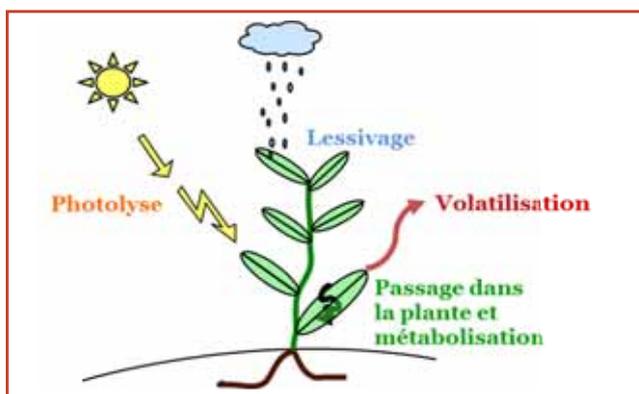


Figure 1 - Voies de dissipation et photolyse des matières actives sur les plantes.

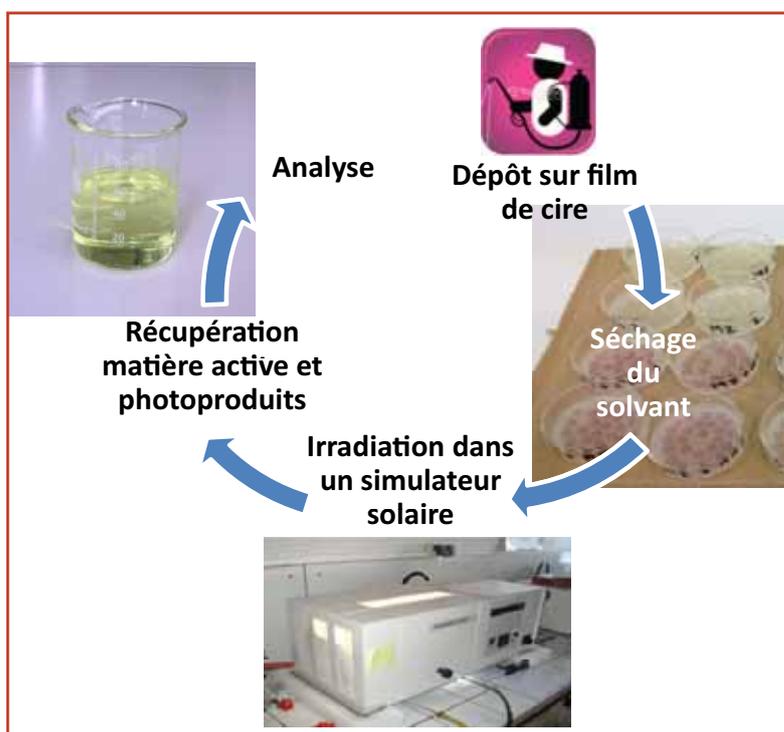


Figure 2 - Protocole expérimental pour les études de photodégradabilité des matières actives.

lumière. Pour mimer en laboratoire cette couche épicuticulaire, on utilise de la paraffine que l'on peut aisément travailler pour obtenir des films minces. La matière active, seule ou dans sa formulation commerciale, est déposée sous forme de gouttes à la surface du film, puis après séchage complet du solvant, elle est mise à irradier dans une enceinte délivrant un rayonnement dont la distribution spectrale est proche de celui effectivement reçu à la surface de la Terre. La disparition de la matière active et la formation de ses photoproduits sont ensuite suivies par spectrophotométrie et/ou chromatographie après récupération par rinçage du film avec un solvant approprié (figure 2).

Photolyse de la sulcotrione, un herbicide très photodégradable sous forme protonée

La sulcotrione est un herbicide de la famille des tricétones introduite en 1993. Sa photolyse dépend

beaucoup du milieu dans lequel elle se trouve (figure 3). Dans l'eau à pH neutre, c'est-à-dire dans un milieu ressemblant aux eaux de surface continentales, la molécule se photolyse très lentement, la durée de demi-vie étant de quelques dizaines de jours. La principale réaction est une photohydrolyse avec formation de l'acide 2-chloro-4-méthylthiobutanoïque [3]. À sec sur de la cire, dans des conditions identiques à celles prévalant lorsque la sulcotrione est pulvérisée sur les plantes, la photolyse est beaucoup plus rapide. La durée de demi-vie (temps au bout duquel la moitié est décomposée) n'excède pas quelques heures et la principale réaction est l'élimination de HCl accompagnée d'une cyclisation avec formation du xanthène-1,9-dione-3,4-dihydro-6-méthylsulfonyl [4] (figure 3). Ces différences de photoréactivité sont dues à des différences dans l'état de protonation de la molécule dont le pKa est de 3,1. L'hydrogène acide est porté par l'atome de carbone situé en position α

des trois carbonyles. À pH neutre, la molécule est sous forme anionique alors qu'elle est partiellement protonée lorsqu'elle est déposée sur la cire à très forte concentration. Or la photocyclisation ne se produit qu'à partir de la forme protonée. Des essais en conditions réelles ont été menés afin de valider les résultats de laboratoire [5]. Des prélèvements de feuilles de maïs ont été effectués dans un champ traité avec du Mikado[®] qui est la formulation commerciale de la sulcotrione. Les feuilles ont été rincées et les solutions de rinçage analysées par chromatographie. Une heure après le traitement au Mikado[®], le produit de photocyclisation est déjà détecté. Le lendemain, il ne reste plus que 10 % de sulcotrione et le produit de photocyclisation atteint presque 25 % du bilan chimique.

Photoréactivité du chlorothalonil, un fongicide phototoxique

Le chlorothalonil (1,3-dicyano-tétrachloro benzène) est une molécule chlorée très peu soluble dans l'eau. L'étude de sa photochimie en milieu apolaire nous a permis de mettre à jour d'étonnantes propriétés de sensibilisateur. Après absorption de la lumière par le chlorothalonil, l'état excité triplet est peuplé avec un rendement quantique proche de 1. Cet état excité est extrêmement oxydant et se révèle capable d'arracher des atomes d'hydrogène à des solvants tels que les alcanes, ce qui conduit à sa photoréduction. De plus, l'état excité triplet réagit avec l'oxygène de l'air et génère de l'oxygène singulet avec un rendement également proche de 1 (figure 4) [6]. Cette forme d'oxygène est bien connue pour son fort pouvoir oxydant à l'égard des molécules ou des espèces vivantes, si bien que le chlorothalonil

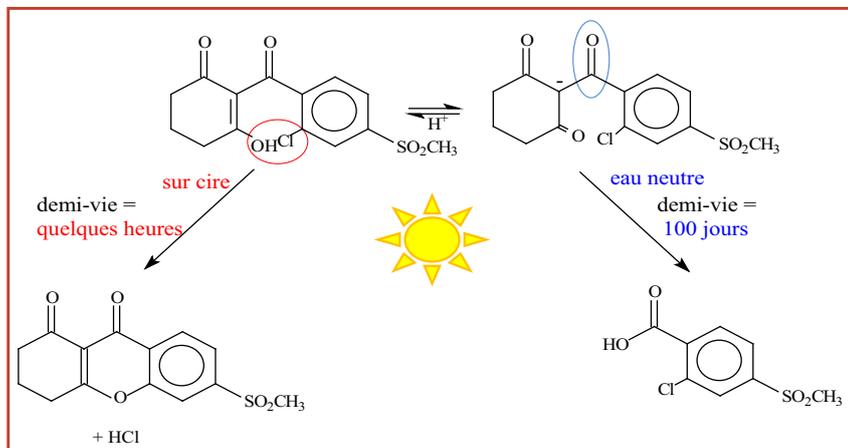


Figure 3 - Photolyse de la sulcotrione en fonction du milieu. Dans l'eau, il se forme de l'acide 2-chloro-4-méthylthiobutanoïque et sur cire, du xanthène-1,9-dione-3,4-dihydro-6-méthylsulfonyl.

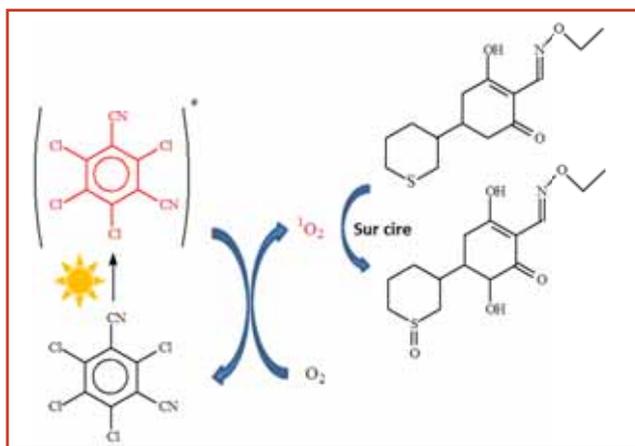


Figure 4 - Production d'oxygène singlet à partir du chlorothalonil et oxydation de la cycloxydime par l'oxygène singlet.

est phototoxique. La réactivité photochimique tout à fait singulière du chlorothalonil a deux conséquences sur le plan pratique. La première concerne l'effet des différents adjuvants contenus dans la composition commerciale ; ceux-ci contiennent dans leurs structures des atomes d'hydrogène plus ou moins labiles susceptibles d'être arrachés par le triplet. En conséquence, on peut s'attendre à ce que la présence de ces adjuvants accélère la photoréduction du chlorothalonil. Il a effectivement été vérifié que le chlorothalonil formulé disparaît plus vite sous irradiation que la molécule à l'état pur. De plus, si le chlorothalonil est pulvérisé en mélange avec d'autres molécules actives, ce qui est maintenant fréquent, il peut accélérer leur photooxydation. Ceci a pu être démontré dans le cas particulier de la cycloxydime, un herbicide de la famille des triétones (figure 5). Lorsqu'elle est appliquée dans sa formulation Stratos® à 0,22 µg/cm² sur film de paraffine (correspondant à 200 g/ha pour la dose agricole) et irradiée dans le simulateur solaire réglé à une puissance de 500 W/m², la cycloxydime se photolyse déjà assez rapidement à l'air. La réaction majoritaire est la rupture de la liaison N-O avec formation de l'imine. En présence d'air et du chlorothalonil formulé (Fongil®) ajouté à 20 g/ha, ce qui ne représente que 1,3 % de la dose normalement utilisée pour ce fongicide, la durée de vie de la cycloxydime se trouve réduite de 30 %. Enfin, en présence de Fongil® à 150 g/ha, soit 10 % de la dose normale de traitement, la durée de vie est réduite de 71 % (figure 5). Le chlorothalonil accroît donc considérablement la vitesse de photodégradation de la cycloxydime. L'analyse des photoproduits de réaction a permis de plus de mettre en évidence un nouveau mécanisme de réaction avec une double oxydation de la cycloxydime au niveau de l'atome de soufre et du cycle dicétonique [7].

Conclusion

Ces travaux démontrent que la lumière solaire peut fortement accélérer la dissipation des produits phytosanitaires pendant le traitement des cultures et ainsi affecter les traitements eux-mêmes. Négliger ces réactions photochimiques, c'est augmenter indirectement les risques de pollution chimique diffuse. Les études de photodégradabilité des pesticides sur les plantes mériteraient donc de constituer un volet du plan Ecophyto 2018. Une autre des conclusions marquantes est relative au choix des conditions expérimentales pour les tests en laboratoire. Il est essentiel que les pesticides soient irradiés dans des milieux proches de ceux qu'ils rencontrent sur et dans les feuilles. Menées dans ces conditions, ces études peuvent apporter des pistes pour réduire la dissipation et la

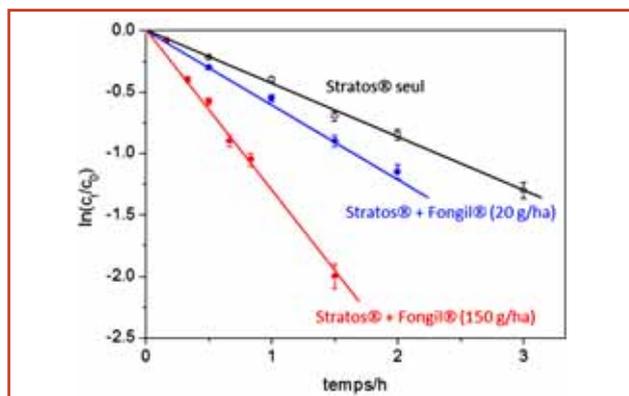


Figure 5 - Effet accélérateur du chlorothalonil sous forme Fongil® sur la photolyse de la cycloxydime sous forme Stratos® (200 g/ha). Les cinétiques de disparition sont du premier ordre. La durée de demi-vie de la cycloxydime est de 1,7 h en l'absence de chlorothalonil, de 1,2 h en présence de 20 g/ha de Fongil® et de 0,5 h en présence de 150 g/ha de Fongil®.

photogradation des matières actives, *via* une meilleure compréhension des réactions et des éventuels effets mutuels entre molécules.

Références

- [1] Katagi T., Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2004**, 182, p. 1.
- [2] Biology of the plant cuticle, *Annual Plant Reviews*, M. Riederer, C. Müller (eds), Blackwell Publishing, **2006**, vol. 23.
- [3] Chaabane H., Vulliet E., Calvayrac C., Coste C.M., Cooper J.F., Behaviour of sulcotrione and mesotrione in two soils, *Pest. Manag. Sci.*, **2008**, 64, p. 86.
- [4] ter Halle A., Drcova D., Richard C., Phototransformation of the herbicide sulcotrione on maize cuticular wax, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, p. 2989.
- [5] ter Halle A., Piquet A., Richard C., An actual scenario demonstrating sulcotrione photodegradation on maize leaves after spraying, *Environ. Chem.*, **2007**, 4, p. 256.
- [6] Bouchama S., de Sainte-Claire P., Arzoumanian E., Oliveros E., Boukhamh A., Richard C., Photoreactivity of chlorothalonil in aqueous solution, *Environ. Sci.: Processes and Impacts*, **2014**, 16, p. 839.
- [7] Monadjemi S., Richard C., Chlorothalonil an efficient sensitizer able to promote the photooxidation of the herbicide cycloxydim on wax leave model, *J. Agric. Food Chem.*, **2014**, 62, p. 4846.



C. Richard



P. de Sainte-Claire



M. Sleiman



A. ter Halle

Claire Richard (*auteur correspondant*) est directrice de recherche au CNRS et **Pascal de Sainte-Claire** et **Mohamad Sleiman** sont maîtres de conférences à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)*.

Alexandra ter Halle est chargée de recherche au CNRS, Laboratoire des IMRCP, Université Paul Sabatier**.

* Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296 CNRS/Université Blaise Pascal/ ENSCCF, 24 avenue des Landais, BP 80026, F-63171 Aubière Cedex.
Courriel : claire.richard@univ-bpclermont.fr ; pascal.de_sainte-claire@ensccf.fr ; mohamad.sleiman@ensccf.fr

** Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR 5623, Université Paul Sabatier, Bât. 2R1, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.
Courriel : ter-halle@chimie.ups-tlse.fr

Bases de la photocatalyse hétérogène

De la théorie aux applications environnementales

Jean-Marie Herrmann

Résumé Les mécanismes physico-chimiques fondamentaux de la photocatalyse sont l'absorption des photons UV, la génération de photo-électrons et de photo-trous, l'adsorption des réactifs, et la proportionnalité de la vitesse de réaction à la masse de catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface. L'oxyde TiO_2 (anatase) reste le meilleur photocatalyseur et le seul apte à des applications environnementales. Lors du traitement de l'eau, les polluants inorganiques sont oxydés à leur degré maximal d'oxydation où ils deviennent des anions inoffensifs. Les polluants organiques (produits chimiques variés, pesticides, colorants, explosifs, solvants, carburants, médicaments...) sont totalement minéralisés en CO_2 et H_2O . La potabilisation de l'eau est obtenue par détoxification et par désinfection (dégradation des bactéries et virus). Le traitement de l'air se fait soit en intérieur – atmosphères confinées avec l'élimination de composés organiques volatils, gaz malodorants ou toxiques, bactéries... –, soit en extérieur par photocatalyse solaire – élimination des gaz émis principalement par l'industrie agroalimentaire, souvent très odoriférante (lagunes d'huileries d'olives, laiteries, fromageries, moutarderies, stockage des boues de papeterie).

Mots-clés Photocatalyse, mécanismes réactionnels, traitement de l'air, purification de l'eau, chimie verte.

Abstract From the bases of heterogeneous photocatalysis to its environmental applications

The fundamentals of photocatalysis are the absorption of UV-photons, the generation of photo-électrons and holes, the adsorption of the reactants, and the proportionality of the reaction rate to the mass of catalyst, the photon flux and the surface coverage of the reactants. TiO_2 (anatase) remains the best photocatalyst for environmental applications. For water treatment, inorganic pollutants are oxidized to their highest harmless oxidation degree. The organic pollutants (chemicals, pesticides, dyes, colorants, explosives, solvents...) are totally mineralized into CO_2 and H_2O . Water potabilization is obtained by detoxification and disinfection (degradation of bacteria and virus). Air treatment can be performed either in confined atmospheres with the elimination of volatile organic compounds, odors, toxic gases, bacteria..., or outside by solar photocatalysis with the elimination of odors emitted by food industries.

Keywords Photocatalysis, reaction mechanisms, air treatment, water purification, green chemistry.

La photocatalyse hétérogène est une science récente, où le qualificatif « hétérogène » signifie que le catalyseur est solide tandis que le milieu fluidique où il travaille peut être soit gazeux, soit liquide, voire aqueux. Historiquement, la photocatalyse est née en Europe vers 1960. Basée exclusivement sur ZnO en Angleterre et en Allemagne [1-2], la photocatalyse à base de TiO_2 est née à l'Institut de Recherches sur la Catalyse du CNRS (devenu IRCÉLYON en 2007) [3] où, sous l'impulsion du professeur S.J. Teichner, furent établis les mécanismes physico-chimiques fondamentaux : absorption des photons UV, génération de photo-électrons et photo-trous, adsorption des réactifs, proportionnalité de la vitesse de réaction à la masse de catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface [4-5]. Comme elle opère autour de la température ambiante ($-40 < T < +80$ °C), elle présente un intérêt environnemental en liaison avec les principaux des douze principes de la chimie verte [6]. Également, l'abondance des sources de TiO_2 et son absence de toxicité en font un matériau inégalable de ce point de vue.

Principes fondamentaux de la photocatalyse [4-5]

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique, thermodynamiquement possible mais cinétiquement très lente, voire impossible, sans jamais être lui-même modifié. Un catalyseur solide est soumis à la règle en cinq étapes du génie chimique : 1) transfert des réactifs dans la phase fluide (liquide ou gazeuse) ; 2) adsorption des réactifs à la surface du catalyseur ; 3) réaction en phase adsorbée (à la surface du catalyseur) ; 4) désorption des produits finals ; 5) évacuation de ces produits.

La photocatalyse consiste à activer le solide, qui est le dioxyde de titane TiO_2 exclusivement sous sa forme anatase, avec de la lumière adaptée (donc des photons) et non plus par apport de chaleur (donc de phonons). L'activation photonique de ce semi-conducteur consiste à exciter un électron dit de la « bande de valence », et à le faire passer par effet quantique dans la « bande de conduction » de plus haute énergie à travers une « zone interdite », dite bande

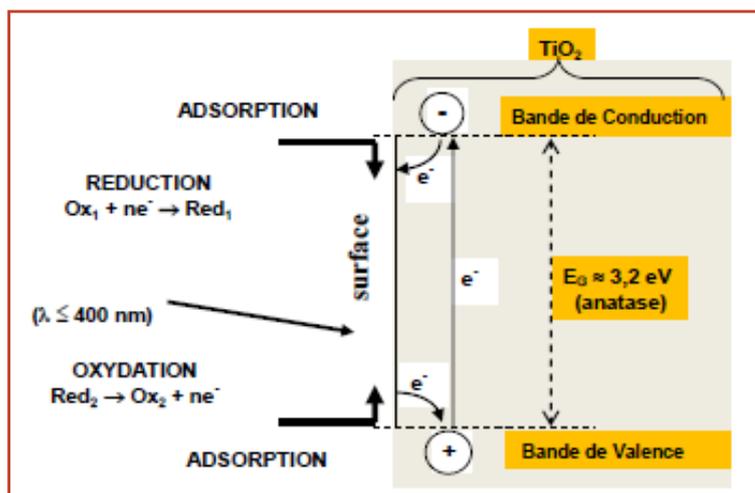


Figure 1 - Diagramme de bandes de TiO_2 excité à la longueur d'onde de $\lambda < 400 \text{ nm}$. Il est à noter que toutes les réactions redox photocatalytiques ont lieu en phase adsorbée à la surface du catalyseur.

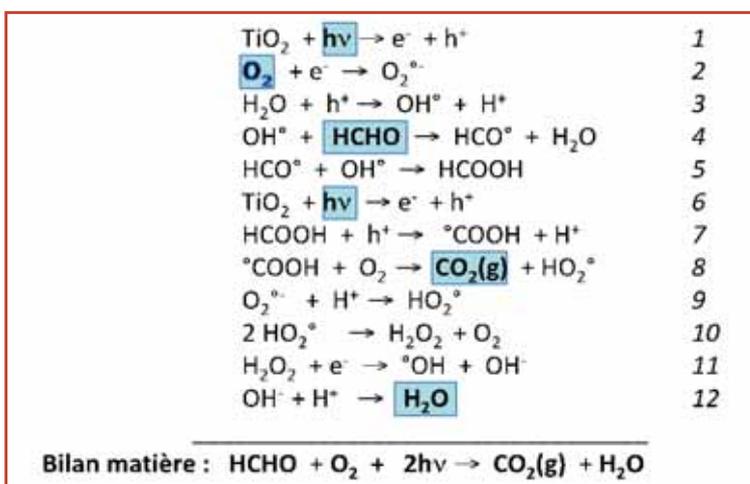
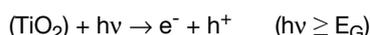


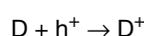
Figure 2 - Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du formaldéhyde HCHO en présence de TiO_2 .

Les points en exposant indiquent des radicaux libres qui, comme tous les autres intermédiaires réactionnels, moléculaires ou ioniques, sont consommés pour une équation bilan finale simple. Réactifs et produits finals sont indiqués par un carré bleu.

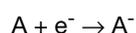
interdite, d'énergie E_G (« gap »). L'énergie photonique $h\nu$ doit être supérieure ou égale à E_G . Pour TiO_2 avec $E_G = 3,2 \text{ eV}$, on est contraint de faire absorber des photons dans le proche UV (UV-A). Le départ d'un électron de la bande de valence y crée un « trou » h^+ (« hole »), qui se comporte comme une véritable charge positive virtuelle par saut en sens inverse d'un électron, de trou en trou. Le solide est devenu photoconducteur (figure 1) :



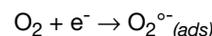
C'est le trou h^+ qui est réellement l'espèce oxydante fondamentale en photocatalyse. Un réactif D à caractère donneur se trouvant à la surface cède un électron au solide en comblant un trou h^+ :



À l'opposé, l'autre réactif A doit avoir un caractère accepteur d'électron :



Les réactifs ionosorbés A^- et D^+ réagissent ensuite dans des mécanismes réactionnels plus ou moins complexes. En général, à l'air ambiant, A est l'oxygène moléculaire O_2 :

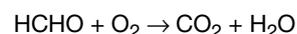


Il est important de remarquer aussi que, dans un tel système, le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet -}$ (ou sa forme acide HO_2^\bullet), qui sont formés à partir de l'espèce très réductrice e^- , peuvent être en fait oxydants, ou se dismuter en donnant le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , qui peut se comporter également en oxydant vis-à-vis de D. Ainsi, grâce à O_2 , les deux voies issues de e^- et h^+ conduisent à l'oxydation avec deux équivalents pour un seul photon.

Rappel des fondamentaux de la photocatalyse

Depuis les années 1990, la littérature en photocatalyse a connu un essor exponentiel, mais bon nombre d'articles, venant de différentes sous-disciplines, ignorent souvent les mécanismes réels de la catalyse hétérogène et encombrant la bibliographie. Nombre d'articles citent des résultats très exaltants sur des solides exotiques ou dopés, se révélant actifs même en lumière visible. En fait, leur choix favori de test catalytique est la décoloration d'un colorant, test qui peut être erroné dès l'origine : la décoloration n'est alors absolument pas photocatalytique mais photochimique ou photo-induite par absorption directe de la lumière (visible) par le colorant. Chaque étude devrait d'abord s'assurer que sans TiO_2 , le colorant ne se dégrade pas photochimiquement. Puis l'étude doit comporter la détermination 1) du nombre de rotations (en anglais « turn over number » ou TON), 2) de la fréquence de rotations (« turn over frequency » ou TOF en s^{-1}), 3) du rendement quantique (grandeur doublement cinétique, égale au rapport de la vitesse de réaction en molécules converties par seconde au flux photonique incident, en photons efficaces absorbés par seconde), et enfin 4) du bilan matière.

Pour illustrer ces exigences, voici détaillé sur la figure 2 un exemple de mécanisme réactionnel d'une réaction photocatalytique effective, l'oxydation du formaldéhyde HCHO, composé organique volatil (COV) le plus courant dans les atmosphères urbaines :



Cette réaction globale bimoléculaire, apparemment simple, se décompose en fait en douze étapes élémentaires, se déroulant toutes en phase adsorbée. Il est à noter (1) que les deux agents oxydants sont le trou h^+ et l'oxygène via la formation de $\text{O}_2^{\bullet -}$ après capture de e^- , chaque photon absorbé produisant deux équivalents d'oxydation, (2) que l'eau est indispensable au mécanisme réactionnel pour la formation de radicaux craquants $^\bullet\text{OH}$ et de protons, (3) que de nombreux intermédiaires réactionnels sont de nature radicalaire résultant des réactions de neutralisation des charges électriques photo-induites, et (4) que deux photons sont nécessaires pour dégrader une seule molécule HCHO en CO_2 (soit 4 équivalents), avec pour conséquence un rendement quantique théorique maximal égal à 50 %. En réalité, une partie des paires ($e^- - h^+$) se recombinaient avant de réagir, ce qui diminue d'autant le rendement. Les recherches actuelles portent justement sur une capture efficace de e^- et h^+ avant recombinaison.

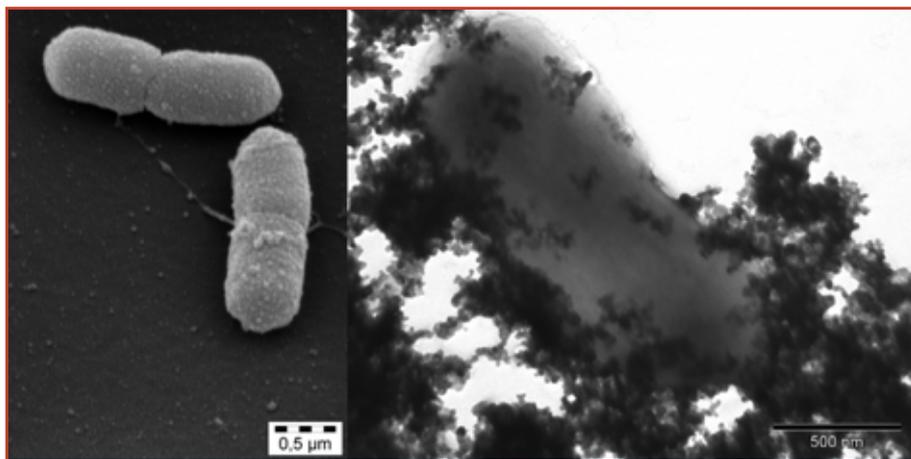


Figure 3 - Désinfection de l'eau contenant la bactérie *Escherichia coli*, représentée avant (à gauche) et pendant (à droite) la dégradation photocatalytique par TiO_2 en suspension aqueuse irradiée sous UV.

On notera que TiO_2 Degussa P-25 est constitué de particules nanométriques (32 nm), agglomérées en agrégats submicroniques fortement adhérents à la membrane externe du micro-organisme.

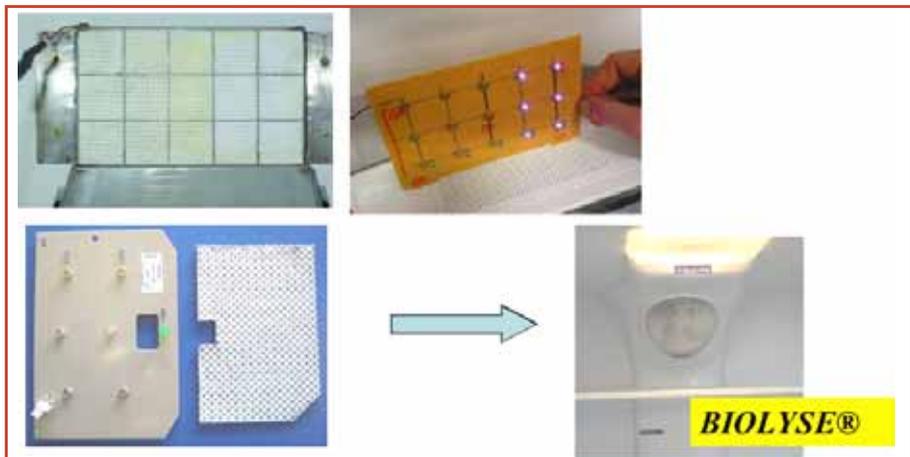
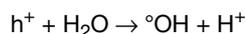
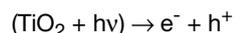


Figure 4 - Procédé Biolyse® d'élimination photocatalytique des odeurs dans un réfrigérateur domestique. En haut à gauche, filtre-papier Ahlstrom® exploratoire, supportant TiO_2 seul, partiellement illuminé par six LED UV sur quinze présentées en haut à droite. La partie illuminée est restée blanche (autonettoyante), l'autre reste polluée. En bas à gauche : papier-filtre rigide Ahlstrom® définitivement choisi, supportant TiO_2 associé à du charbon actif (pour absorber les pics de pollution) et introduit dans le système de circulation d'air du réfrigérateur. Aspect final du dispositif commercialisé en bas à droite [7-8].

Applications environnementales

L'oxyde TiO_2 (anatase) reste le meilleur photocatalyseur et le seul apte à des applications environnementales, grâce à la création d'espèces oxydantes craquantes et non sélectives, les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ (2^{e} agents les plus oxydants après le fluor) selon :



Lors du traitement de l'eau, les polluants inorganiques sont oxydés à leur degré maximal d'oxydation où ils deviennent des anions inoffensifs (même si à forte concentration, les nitrates – et sulfates et carbonates – sont souvent liés avec de la « pollution ») : les ions sulfure, sulfite, thiosulfate passent à l'état de sulfate, tolérable à l'état de traces ; les ions ammonium et nitrite sont oxydés en nitrate ; les ions

phosphite en phosphate et le cyanure en carbonate. Pour les polluants organiques dans l'eau (produits chimiques variés, tels que pesticides, explosifs, solvants, carburants, médicaments...), on obtient ainsi leur minéralisation totale en H_2O et CO_2 qui se désorbe spontanément. C'est le domaine principal de la décontamination photocatalytique de l'eau. Un autre exemple important, compatible avec la « chimie verte », est la totale dégradation des colorants dans l'eau, dont la moitié des colorants artificiels sont de la famille des azoïques, avec un ou plusieurs chaînons azoïques $-\text{N}=\text{N}-$. Ces molécules peuvent être non seulement décolorées et totalement minéralisées en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, mais de plus, tous les groupes azoïques $-\text{N}=\text{N}-$ sont transformés en azote gazeux avec une sélectivité de 100 % en N_2 . C'est le cas typique d'une réaction « environmentally friendly » en chimie verte [6].

La potabilisation de l'eau implique deux requis : la détoxification (décrite ci-dessus) et la désinfection. Cette dernière a été évaluée avec la dégradation photocatalytique, grâce aux radicaux oxydants, de bactéries telles que *Escherichia coli* ou *Streptococcus faecalis* (figure 3).

Le traitement de l'air intérieur en atmosphères confinées d'air concerne l'élimination, à l'aide de sources de lumière dans le proche UV, des COV, odeurs, gaz toxiques... dans des bureaux, ateliers, sous-marins, salles froides, salles blanches de micro-électronique ou d'hôpitaux, etc. Pour des raisons de génie des procédés, valables aussi pour le traitement d'eau, le photocatalyseur doit être déposé sur un support fixe et photorésistant, ce qui a été fait sur des papiers spéciaux de la firme Ahlstrom. L'élimination d'odeurs et de bactéries a été réalisée avec succès dans des réfrigérateurs domestiques, donnant lieu à un premier brevet en 2005 [7], suivi du lance-

ment d'une première série de 40 000 unités, puis d'une autre de 70 000 [8] (figure 4). Il est à noter avec amusement que le marketing a choisi unilatéralement le nom de Biolyse® alors que le système est purement physico-chimique, le seul aspect « bio » étant l'élimination de micro-organismes présents dans le courant d'air interne.

Le traitement de l'air extérieur fait appel à la photocatalyse solaire (baptisée héliophotocatalyse par l'auteur) pour laquelle la lumière UV artificielle peut être avantageusement remplacée par la lumière UV-A solaire qui représente 3 à 5 % du spectre énergétique total du Soleil selon les latitudes et l'altitude. Il concerne l'élimination des odeurs émises principalement par l'industrie agroalimentaire, souvent très odoriférante. Le photocatalyseur TiO_2 est déposé sur un support fixe constitué de papiers spéciaux Ahlstrom®, formant des couvertures poreuses disposées au-dessus des bassins ou lagunes de traitement biologique des eaux usées (figure 5). Pendant que le traitement biologique purifie l'eau des



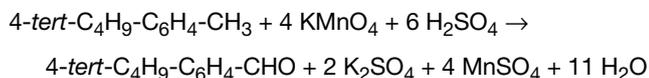
Figure 5 - Pose d'une bâche de papier Ahlstrom® avec dépôt de TiO_2 associé à du charbon actif, tendue au-dessus du bassin biologique d'une moutarderie de Bourgogne pour l'élimination photocatalytique solaire des odeurs émises par le traitement biologique. À gauche : bassin et cadre de support. À droite : bassin recouvert de la bâche.

lagunes et bassins fortement pollués, la photocatalyse en période diurne élimine les odeurs dégagées. Pour des raisons d'alternance entre le jour et la nuit, le photocatalyseur TiO_2 est associé à du charbon actif. La nuit, c'est le charbon actif, co-déposé et associé à TiO_2 , qui prend le relais en captant les odeurs par adsorption avant de les transférer le jour suivant à TiO_2 sous l'action d'un fort gradient de concentration entre les deux composés solides associés.

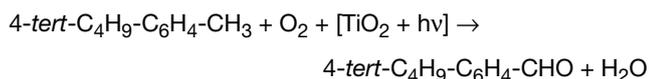
Ce système a été appliqué avec succès à des bassins d'industries alimentaires (lagunes d'huileries d'olives, laiteries, fromageries, moutarderie (figure 5), ainsi qu'au stockage des boues de papeterie. Ce procédé permet de réduire les plaintes récurrentes du voisinage.

Photocatalyse et chimie fine (chimie verte) [5]

Ce domaine particulier de la photocatalyse est fort peu étudié actuellement. Il concerne des réactions d'oxydation ménagée en phase organique pure anhydre pour éviter la formation des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ craquants non sélectifs au profit de l'espèce atomique sélective O^* [5]. Par exemple, dans l'industrie des parfums, l'intermédiaire de synthèse 4-*tert*-butylbenzaldéhyde est préparé selon la réaction redox :



Par contraste, la même oxydation sélective est obtenue par photocatalyse anhydre selon la réaction :



Cette réaction est typique de la chimie verte avec une sélectivité de 100 %, l'emploi d'un réactif gratuit (l'oxygène de l'air) et d'un catalyseur bon marché et recyclable, l'absence de solvant et de sous-produits inorganiques finals, l'usage de conditions douces (température ambiante, absence du milieu acide fort concentré qu'il faudrait ensuite neutraliser), et enfin une grande sécurité de procédé avec arrêt immédiat de la réaction dès l'arrêt de l'irradiation UV.

Cet ensemble de propriétés est en parfait accord avec les principes de la chimie verte.

Ainsi, en cette Année internationale de la lumière, la photocatalyse hétérogène se révèle comme une science au carrefour de la physique et de la chimie [9], puisant son mode d'activation dans l'usage de photons efficaces avec de multiples applications environnementales.

Références

- [1] Romero-Rossi F., Stone F.S., The reactions of oxygen at dark and irradiated zinc oxide surface, *Actes 2 Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, Tome II*, p. 1481.
- [2] Doerfler W., Haufler K., Heterogeneous photocatalysis II: the mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces, *J. Catal.*, **1964**, 3, p. 156.
- [3] Formenti M., Juillet F., Teichner S.J., Photo-oxydation ménagée des paraffines et oléfines sur anatase à température ambiante, *C.R. Acad. Sci.*, **1970**, 270, p. 138.
- [4] Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, **2005**, 34, p. 49.
- [5] Herrmann J.M., Génie photocatalytique, in *Génie des Procédés durables : du Concept à la Concrétisation industrielle*, Poux M., Gourdon C., Cognet P. (eds), Dunod, **2010**, Chap. 12, p. 335.
- [6] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**, p. 30.
- [7] Guillard C., Herrmann J.M., Chevrier J.P., Bertrand C., Philibert E., Dispositif de traitement des odeurs notamment dans les réfrigérateurs, Brevet français n° 0403448, 1^{er} avril **2004**, suivi du lancement d'une première série de 40 000 unités.
- [8] Guillard C., Herrmann J.M., Chevrier J.P., Bertrand C., Philibert E., Air flow treatment device, in particular for a refrigerator, Brevet international n° WO2005/097302 A1, 20 oct. **2005**, suivi du lancement d'une deuxième série de 70 000 unités.
- [9] Herrmann J.M., True heterogeneous photocatalysis (invited paper), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Springer, **2012**, 19, p. 3655.



Jean-Marie Herrmann

est directeur de recherche émérite au CNRS, IRCELYON, UMR 5256 CNRS/Université Lyon 1*.

* IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex.
Courriel : jean-marie.herrmann@ircelyon.univ-lyon1.fr

Le nuage, réacteur photochimique capable de modifier la composition de l'atmosphère ?

Marcello Brigante et Gilles Mailhot

Résumé Les nuages jouent un rôle important dans la physico-chimie de l'atmosphère et la capacité oxydante de ce milieu. En effet, la gouttelette de nuage est riche en composés chimiques qui, sous irradiation solaire, conduisent à la formation d'espèces très réactives telles que le radical hydroxyle (HO^\bullet). La production de radicaux hydroxyles a été mesurée dans la phase aqueuse du nuage prélevée au sommet du puy de Dôme avec l'utilisation d'une sonde chimique et par des mesures de spectroscopie de fluorescence. L'impact des radicaux hydroxyles sur le devenir des acides carboxyliques a été étudié dans des solutions mimant la composition chimique du nuage et des voies de dégradation ont été proposées. L'irradiation en laboratoire d'eau de nuage montre que certains acides carboxyliques tels que les acides acétique et formique sont formés au cours de l'irradiation grâce à la réactivité du radical hydroxyle.

Mots-clés Réactions photochimiques, capacité oxydante, chimie radicalaire, radical hydroxyle.

Abstract **Cloud: a photochemical reactor able to modify the composition of the atmosphere?**

Clouds play a significant role in the physical chemistry of the atmosphere and its oxidizing capacity. Indeed, a cloud droplet is rich in compounds that, under solar irradiation, lead to the formation of highly reactive species such as hydroxyl radical (HO^\bullet). The production of hydroxyl radicals was measured in the aqueous phase of the cloud, that was sampled at the top of the puy de Dôme with the use of a chemical probe and fluorescence spectroscopy measurements. The impact of hydroxyl radicals on the fate of carboxylic acids was investigated in aqueous solutions that mimic the chemical composition of the cloud and degradation pathways have been proposed. Irradiation in laboratory of cloud water shows that some carboxylic acids such as acetic and formic acids are formed during the irradiation due to the reactivity of hydroxyl radicals.

Keywords Photochemical reactions, oxidant capacity, radical chemistry, hydroxyl radical.

L'atmosphère peut être considérée comme un immense réacteur photochimique entourant notre planète dans lequel l'excitation de certaines espèces chimiques par le rayonnement solaire constitue le processus d'activation de l'ensemble de la chimie atmosphérique. Ces réactions photochimiques sont connues depuis longtemps puisque dès les années 1920, Chapman avait établi la formation photochimique de l'ozone dans la stratosphère à partir de la photodissociation du dioxygène [1]. Dans le même ordre d'idée, les études pour quantifier les facteurs contribuant à la pollution oxydante remontent à de nombreuses années. En effet, depuis les épisodes de « smog » photochimique à Los Angeles ou à Londres dans les années 1950, les scientifiques ont mis en œuvre de nombreuses expériences, d'abord en laboratoire puis sur le terrain et enfin en modélisant les phénomènes majeurs afin de mieux les comprendre. Les principaux objectifs à terme sont de fournir des bases scientifiques permettant ensuite aux décideurs de limiter le plus efficacement possible les causes de pollution et d'en atténuer les effets et nuisances sur l'environnement et la santé.

Cependant, ces efforts se sont concentrés principalement sur la photochimie et plus généralement la chimie en

phase gazeuse. En revanche, les processus chimiques atmosphériques en phase aqueuse ont été essentiellement étudiés pour faire face à des situations de crise (pluies acides ou encore trou dans la couche d'ozone stratosphérique). Pourtant, étant donné leur capacité à capter et dissoudre une grande partie des composés gazeux et particulaires, les gouttelettes des nuages sont un des milieux les plus concentrés et réactifs de l'atmosphère, et donc un lieu privilégié de l'interaction entre les constituants les plus divers. Quoique considérés comme des réacteurs chimiques extrêmement efficaces, le rôle général des nuages dans la composition chimique de l'atmosphère planétaire est cependant encore mal connu. Sur ce constat, l'équipe Photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand travaille depuis plus de dix ans sur les phénomènes photochimiques présents dans la phase aqueuse des nuages, le but étant d'évaluer les impacts sur la capacité oxydante de l'atmosphère, et donc sur sa composition et plus généralement sur la pollution atmosphérique et le changement climatique. Les études sont menées parallèlement en laboratoire mais aussi sur site à travers des prélèvements de la phase aqueuse des nuages effectués au sommet du puy de Dôme (figure 1).



Figure 1 - Le sommet du puy de Dôme où sont réalisés les prélèvements des eaux de nuage.

Composition chimique de la phase aqueuse des nuages

Depuis 2001, la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme est analysée et caractérisée par la mesure de paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, potentiel d'oxydoréduction) et de la concentration d'espèces inorganiques et organiques ainsi que du carbone organique total (TOC) [2]. Les prélèvements sont effectués avec un impacteur à nuage. Il s'agit d'un prélèvement par aspiration où les gouttelettes de nuage viennent s'impacter sur une plaque et tombent dans un réservoir de collecte. Nous obtenons en moyenne 50 mL d'eau de nuage en 2 heures de collecte. Les analyses sont effectuées immédiatement après la collecte [2].

Ces eaux de nuage présentent généralement un caractère acide avec des pH compris entre 3,8 et 7,6 et une valeur moyenne égale à 5,2. Parmi les composés inorganiques les plus abondants provenant de multiples sources, on peut citer les anions nitrate et sulfate et le cation ammonium, dont les concentrations varient de 35 à 260 μM , de 20 à 50 μM , et de 50 à 200 μM , respectivement. En ce qui concerne les composés organiques, la concentration en carbone organique total peut atteindre 25 mgC L^{-1} (2 mM en carbone). En termes de spéciation, les composés organiques majoritaires qui ont été identifiés sont des acides carboxyliques (acétique, formique, oxalique, succinique et malonique, du plus concentré au moins concentré) et, à un degré moindre en termes de concentration, des aldéhydes (majoritairement le formaldéhyde, l'hydroxyacétaldéhyde, l'acétaldéhyde et le glyoxal). Cependant, il est important de noter que la contribution des acides carboxyliques et des aldéhydes représentent seulement, en moyenne, respectivement environ 11 % et un peu plus de 1 % du carbone organique total. La faible contribution des acides carboxyliques et des aldéhydes montre la complexité de la composition organique de la phase aqueuse des nuages, et donc la présence d'une multitude d'autres composés organiques non identifiés de manière récurrente (plus de 6 000 composés organiques différents ont été identifiés dans ce milieu). Tous ces composés, qui par oxydation vont conduire à la formation d'acides

carboxyliques, restent difficiles à identifier du fait de leur grande variabilité d'un nuage à l'autre et de leur très faibles concentrations. Avancer dans la spéciation du carbone organique dans ce milieu reste un des grands défis des chimistes de l'atmosphère pour les années à venir.

En tant que photochimistes, nous nous sommes aussi intéressés aux concentrations en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et en ions fer (ferrique et ferreux) qui sont deux sources photochimiques en phase aqueuse du radical hydroxyle (HO^\bullet), connu pour être l'oxydant principal dans l'atmosphère. Les concentrations en fer dissous sont comprises entre 0,1 et 9,1 μM avec une moyenne de 1,8 μM , et environ 70 % du fer est présent sous forme de Fe(II). Les concentrations en peroxyde d'hydrogène sont comprises entre 0,3 et 18,8 μM avec une moyenne de 6,6 μM .

Après cette description rapide de la phase aqueuse des nuages, nous allons nous intéresser à sa réactivité photochimique, et plus particulièrement au radical hydroxyle.

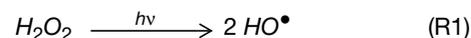
Réactivité photochimique de la phase aqueuse des nuages

L'étude de la réactivité de la phase aqueuse des nuages a donc été centrée sur le radical HO^\bullet qui est considéré comme l'oxydant majoritaire de l'atmosphère par toute la communauté scientifique. Les voies de formation de ce radical sont essentiellement dues à des réactions photochimiques faisant intervenir des composés comme le fer, le peroxyde d'hydrogène ou encore les ions nitrate et nitrite.

Détermination de la concentration des radicaux hydroxyles

Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la quantification des radicaux hydroxyles et avons mis au point une technique d'analyse en utilisant l'acide téréphtalique (TA) comme sonde [3]. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres qui utilisent comme sonde du benzène, de l'acide hydroxyméthanesulfonique, du 1-propanol ou encore du diméthylsulfoxyde. En effet, le TA (molécule non fluorescente) est non toxique, non volatil et réagit avec les radicaux hydroxyles en donnant, par substitution d'un atome H, un produit, l'acide 2-hydroxytéréphtalique (TAOH), avec un rendement de ~ 25 % (figure 2). La quantification du TAOH se fait par spectroscopie de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{ém}} = 420 \text{ nm}$). Les autres produits de la réaction entre TA et les radicaux hydroxyles sont des dérivés qui ne présentent pas de fluorescence aux longueurs d'onde utilisées pour l'analyse.

Les différents paramètres pouvant influencer cette réaction ont été étudiés en laboratoire en suivant la formation de TAOH par spectroscopie de fluorescence. Nous avons irradié des solutions en présence de 2 mM de TA et de peroxyde d'hydrogène. Sous irradiation, le peroxyde d'hydrogène est photolysé en deux radicaux hydroxyles (R1) qui vont réagir avec TA pour former le produit fluorescent (TAOH), qui est donc suivi par spectroscopie de fluorescence (figure 3) :



Les eaux de nuage collectées et additionnées de TA (2 mM) sont irradiées avec une lampe au xénon équipée d'un filtre Pyrex (pour couper les longueurs d'onde inférieures à

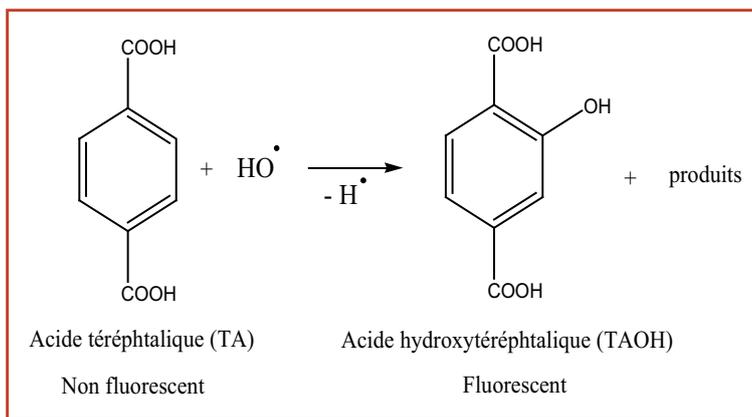


Figure 2 - Schéma de la réaction entre la sonde chimique et les radicaux hydroxyles. Les autres produits formés non fluorescents sont le radical H^\bullet et des produits d'ouverture du noyau aromatique. Les rendements de formation du TAOH peuvent varier de 20 à 30 % avec le pH quand celui-ci varie de 4,0 à 8,0 respectivement.

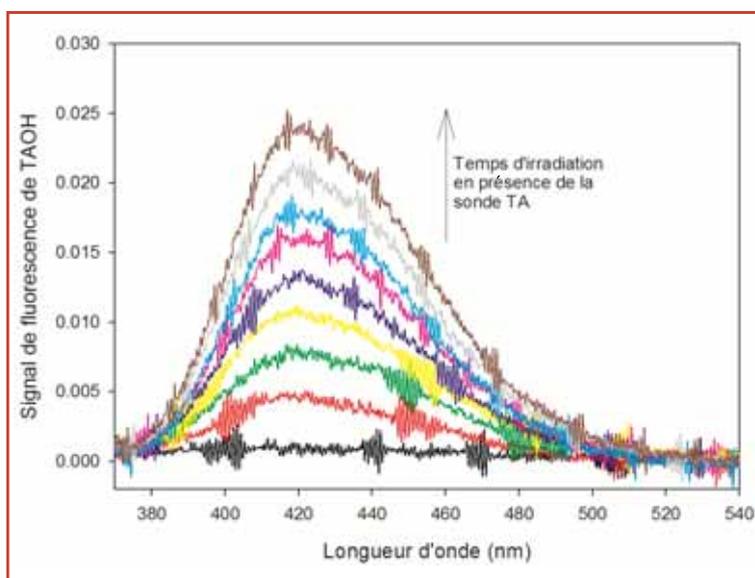


Figure 3 - Augmentation du signal de fluorescence de l'acide 2-hydroxytéréphtalique (TAOH) suite à la réaction de l'acide téréphtalique (TA) avec le radical hydroxyle.

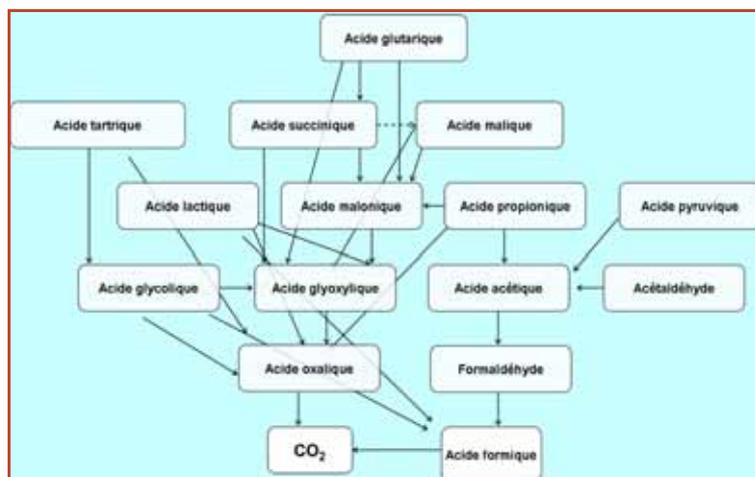
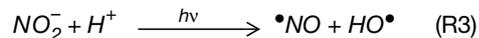
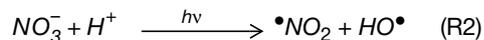


Figure 4 - Schéma général de la transformation des acides carboxyliques et des aldéhydes basé sur l'étude de leurs réactions avec le radical hydroxyle [5]. L'acide glutarique, di-acide en C5, a la chaîne carbonée la plus longue.

290 nm) dont le spectre d'émission est proche de celui du Soleil. Dans l'eau du nuage, la formation des radicaux hydroxyles pendant l'irradiation est attribuée principalement à la photolyse du peroxyde d'hydrogène, mais aussi des nitrites et des nitrates dont la voie de transformation principale est représentée par les réactions R2 et R3 :



Grâce à cette technique, nous avons pu mesurer les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans différentes eaux de nuage qui varient entre 0,1 et $6,5 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$, et quantifier l'importance des composés chimiques connus pour être des sources photochimiques de ces radicaux. Cette mesure représente une estimation de la formation totale de radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse du nuage. Nous avons donc estimé la contribution de H_2O_2 et des ions nitrate/nitrite dans la formation totale des radicaux hydroxyles, montrant que ces sources contribuent à plus de 70 % de la production totale des radicaux HO^\bullet .

Les ions du fer n'ont pas été pris en compte car nous avons une grande stabilité du rapport $Fe(II)/Fe(\text{total})$ dans nos prélèvements, mais également une très faible réactivité photochimique des différentes espèces de fer lors de nos expériences de laboratoire [4]. De plus, au regard des bonnes corrélations observées entre le fer et la matière organique dans les échantillons d'eaux de nuage, on suppose que le fer est majoritairement piégé dans des composés organiques macromoléculaires diminuant fortement sa réactivité photochimique.

Impact sur la composition chimique de la phase aqueuse des nuages

La transformation de plusieurs composés chimiques a été suivie dans la phase aqueuse des nuages. Du fait de leur concentration la plus abondante parmi les nombreux composés chimiques identifiés dans ce milieu, nous avons focalisé nos études sur le devenir des acides carboxyliques, eux-mêmes résultant vraisemblablement de l'oxydation par HO^\bullet d'autres molécules comme des hydrocarbures ou des alcools.

Dans un premier temps, nous avons analysé la réactivité du radical HO^\bullet sur sept acides monocarboxyliques et six acides dicarboxyliques, composés présents dans le milieu nuageux. Ce travail a permis de proposer les différentes voies réactionnelles pour passer de l'acide glutarique (acide dicarboxylique en C5) jusqu'à la complète minéralisation en CO_2 et d'expliquer en détail les mécanismes de transformation des différents acides [5]. La figure 4 présente le schéma de dégradation qui résume l'évolution de ces composés. On remarque que la dégradation des acides carboxyliques conduit très majoritairement à la formation d'autres acides carboxyliques avec une chaîne carbonée plus courte. Ce processus de raccourcissement de chaîne est particulièrement observé avec les acides dicarboxyliques. En effet, la dégradation de l'acide glutarique conduit à la formation de l'acide succinique (C4), puis de l'acide malonique (C3) et enfin de l'acide oxalique (C2) en passant par l'acide glyoxylique.

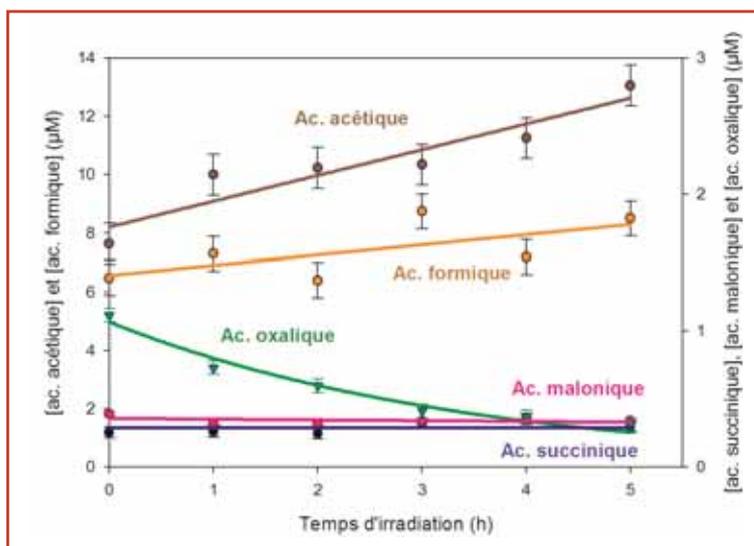


Figure 5 - Évolution de la concentration en acides carboxyliques pendant l'irradiation de l'eau du nuage en présence de H_2O_2 .

Cependant, il est important de noter que l'expérience avec l'acide formique conduit à la transformation en CO_2 mais aussi à la formation d'acide oxalique qui représente 1 % de l'acide formique dégradé. Même si cette voie ne représente qu'un faible pourcentage, cela suggère la possible formation de composés de plus haut poids moléculaire *via* des mécanismes de condensation radicalaire, comme cela a été déjà montré dans différentes études [6-8]. Une attention particulière sera portée sur cette dualité des mécanismes d'oxydation *via* HO^\bullet qui peuvent soit conduire à des composés oxydés de plus petite taille, ou au contraire à des composés de plus haut poids moléculaire.

Dans un deuxième temps, nos recherches ont été focalisées sur cette réactivité des acides carboxyliques, mais directement dans des échantillons naturels d'eau de nuage. Pour cela, des irradiations dans un photoréacteur avec une lampe polychromatique mimant parfaitement la partie UV du spectre solaire ont été menées. Ces irradiations d'eau de nuage ont conduit systématiquement à la formation d'acide acétique et d'acide formique qui sont les deux acides carboxyliques les plus abondants présents dans ce milieu, composés quasi-terminaux des voies d'oxydation de la matière organique. Cette formation est donc très probablement due à l'oxydation des composés organiques de plus haut poids moléculaire et plus généralement de la matière organique présente dans ce milieu.

Les mêmes expériences ont été répétées en dopant les échantillons d'eau de nuage avec du peroxyde d'hydrogène qui est l'une des principales sources photochimiques du radical hydroxyle dans ce milieu. Les résultats montrent qu'en présence de H_2O_2 la formation de l'acide acétique et de l'acide formique est augmentée et que plus la concentration en H_2O_2 est forte, plus cette formation est importante (figure 5). D'autres acides, comme l'acide oxalique, voient leur concentration diminuée au cours de l'irradiation, sa transformation due également à la photolyse directe étant plus importante que sa formation par oxydation des composés organiques de plus haut poids moléculaire. Enfin, l'acide succinique et l'acide malonique présentent une quasi-stabilité montrant un équilibre apparent entre leurs processus de formation et leur transformation par oxydation *via* le radical hydroxyle (figure 5). L'évolution de la concentration des

différents acides carboxyliques dépendra du rapport entre les processus conduisant à leur formation et ceux conduisant à leur transformation. Ces expériences confirment que le radical hydroxyle est majoritairement impliqué dans la photochimie de la phase aqueuse atmosphérique, et qu'il peut donc être considéré comme le principal oxydant responsable de la transformation de la matière organique présente dans l'eau atmosphérique.

Conclusion

L'ensemble de ces travaux démontrent l'importance du radical HO^\bullet dans ce milieu, radical produit très majoritairement *via* des processus photochimiques. En effet, ils mettent en évidence l'importance de la photochimie qui va jouer un rôle primordial sur la composition de la phase aqueuse des nuages, et par conséquent plus globalement sur la composition chimique de l'atmosphère. Ces études montrent ainsi que les gouttelettes de nuage représentent une multitude de réacteurs photochimiques et donc que la lumière a bien un impact important sur deux préoccupations qui touchent notre société, la pollution atmosphérique et le changement climatique.

Références

- [1] Chapman S., Discussion of memoirs: on a theory of upper-atmospheric ozone, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, **1932**, *58*, p. 11.
- [2] Deguillaume L., Charbouillot T., Joly M., Vaitilingom M., Parazols M., Marinoni A., Amato P., Delort A.M., Vinatier V., Flossmann A., Chaumerliac N., Pichon J.M., Houdier S., Laj P., Sellegri K., Colomb A., Brigante M., Mailhot G., Classification of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of their physicochemical properties, *Atmos. Chem. Phys.*, **2014**, *14*, p. 485.
- [3] Charbouillot T., Brigante M., Mailhot G., Maddigapu P.R., Minero C., Vione D., Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media, *J. Photochem. Photobiol.*, **2011**, *A222*, p. 70.
- [4] Parazols M., Marinoni A., Amato P., Abida O., Laj P., Mailhot G., Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station, *J. Atmos. Chem.*, **2006**, *54*, p. 267.
- [5] Charbouillot T., Gorini S., Voyard G., Parazols M., Brigante M., Deguillaume L., Delort A.-M., Mailhot G., Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: formation, fate and reactivity, *Atmos. Environ.*, **2012**, *56*, p. 1.
- [6] Carlton A.G., Turpin B.J., Altieri K.E., Seitzinger S., Reff A., Lim H.-J., Ervens B., Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, **2007**, *41*, p. 7588.
- [7] Lim Y.B., Tan Y., Perri M.J., Seitzinger S.P., Turpin B.J., Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, *10*, p. 10521.
- [8] Tan Y., Lim Y.B., Altieri K.E., Seitzinger S.P., Turpin B.J., Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, *12*, p. 801.



M. Brigante

Marcello Brigante est maître de conférences à l'Université Blaise Pascal et Gilles Mailhot, directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand*.



G. Mailhot

* Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296 CNRS/ENSCCF/Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, F-63171 Aubière.
Courriels : marcello.brigante@univ-bpclermont.fr ; gilles.mailhot@univ-bpclermont.fr

L'ozone stratosphérique

Rôles complexes du Soleil et des activités humaines dans son équilibre

Sophie Godin-Beekmann

Résumé Les réactions photochimiques induites par le rayonnement solaire jouent un rôle central dans la chimie de l'atmosphère : elles représentent la principale source d'espèces radicalaires et permettent d'initier des cycles de réactions chimiques complexes. Ces cycles régissent l'abondance de milliers d'espèces chimiques présentes dans l'atmosphère et notamment celle de l'ozone qui joue un rôle déterminant dans l'atmosphère terrestre du fait de ses propriétés chimiques et radiatives. Cet article présente ces mécanismes photochimiques et se focalise sur un phénomène d'importance sociétale : la destruction catalytique de l'ozone stratosphérique en région polaire.

Mots-clés Ozone, cycles catalytiques, stratosphère, trou d'ozone.

Abstract **Stratospheric ozone: complex interplay of the Sun and human activities in its global balance** Photochemical reactions induced by solar radiation play a central role in the atmosphere. They generate very reactive radical species that initiate complex chemical cycles, which drive the abundance of thousands of chemical species in the atmosphere, including that of ozone. Due to its radiative and chemical properties, this constituent is one of the most important species in the Earth's atmosphere. This article presents atmospheric photochemical mechanisms and focuses on a phenomenon of societal importance: the catalytical destruction of stratospheric ozone in the polar region.

Keywords Ozone, catalytic cycles, stratosphere, ozone hole.

En plus de son rôle essentiel au maintien de la vie sur Terre via la photosynthèse, le rayonnement solaire est le moteur de nombreux processus atmosphériques. Il est à l'origine de la circulation atmosphérique de grande échelle, liée aux différences d'ensoleillement entre équateur et pôles. Dans la troposphère (région atmosphérique entre la surface et 10-16 km suivant la latitude), le rayonnement infrarouge émis par la Terre pour contrebalancer l'apport d'énergie liée au Soleil et son piégeage par certains gaz atmosphériques induit l'effet de serre qui permet de maintenir une température moyenne à la surface de l'ordre de 15 °C au lieu de -18 °C en son absence. Au sein de l'atmosphère, le Soleil gouverne les processus physiques dans les nuages ainsi que les processus chimiques qui déterminent la composition atmosphérique.

Composée majoritairement d'azote et d'oxygène, l'atmosphère terrestre comprend un certain nombre d'espèces minoritaires importantes pour les écosystèmes, telles que le dioxyde de carbone, acteur majeur de l'effet de serre additionnel lié aux activités humaines, ou bien l'ozone, constituant remarquable en raison de ses propriétés chimiques et radiatives. Bien que très minoritaire (son abondance relative maximale est de l'ordre de huit molécules par million de molécules d'air, soit 8×10^{-6}), ce constituant joue un rôle central dans l'atmosphère terrestre. La distribution verticale d'ozone dans l'atmosphère est représentée sur la *figure 1*. Dans la haute atmosphère, l'ozone est un gaz vital qui protège la vie sur Terre en filtrant le rayonnement ultraviolet (UV) du Soleil,

destructeur pour les organismes vivants. L'ozone est le principal gaz atmosphérique absorbant dans le domaine des UV-B (entre 280 et 315 nm). Du fait de l'absorption du rayonnement ultraviolet, l'ozone est aussi responsable du gradient positif de la température dans la stratosphère (région située au-dessus de la troposphère et jusque vers 50 km d'altitude), jouant ainsi un rôle important dans le système climatique terrestre. À basse altitude, le caractère fortement oxydant de l'ozone en fait, malgré sa faible abondance relative généralement inférieure à 10^{-7} , un poison nuisible au bon fonctionnement du vivant. L'ozone est donc préjudiciable ou bénéfique à la vie sur Terre suivant sa localisation en altitude.

Malgré son rôle central dans l'atmosphère terrestre, l'équilibre de l'ozone est fragile. Il est régi par des processus chimiques complexes dont les principaux acteurs sont le rayonnement solaire et des espèces chimiques émises dans l'atmosphère, qui pour certaines ont une abondance de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de l'ozone. L'objectif de cet article est de présenter ces mécanismes photochimiques, en se focalisant sur un phénomène particulier d'importance sociétale : la destruction catalytique de l'ozone stratosphérique en région polaire.

Processus photochimiques dans l'atmosphère

En dehors des activités humaines, la composition chimique de l'atmosphère est déterminée dans une large

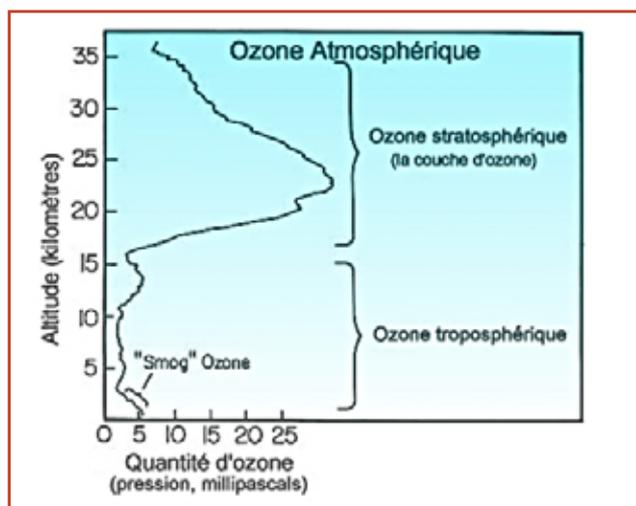


Figure 1 - Distribution verticale de la pression partielle d'ozone en fonction de l'altitude.

mesure par l'activité biologique des écosystèmes terrestres et des océans. Ainsi la formation de l'oxygène moléculaire dans l'atmosphère est due à l'apparition d'organismes vivants et aux mécanismes de respiration et de photosynthèse. La photolyse de l'oxygène dans la haute atmosphère a conduit à l'apparition de l'ozone, constituant composé de trois atomes d'oxygène, qui du fait de ses propriétés d'absorption du rayonnement ultraviolet solaire, a permis le développement d'organismes multicellulaires en dehors des océans. C'est donc la formation de l'ozone qui a permis aux premiers animaux et végétaux terrestres d'apparaître à la surface des continents. La présence de constituants minoritaires dans l'atmosphère est liée à la notion de cycles biogéochimiques qui peut se résumer brièvement de la façon suivante : des constituants sources sont émis dans l'atmosphère au niveau des continents ou des océans. Suivant leur réactivité chimique, ces constituants vont être engagés dans des processus chimiques complexes qui font apparaître d'autres composés encore plus minoritaires. Des mécanismes d'élimination tels que le lessivage par les pluies ou le dépôt sec au sol assurent ensuite la fermeture du cycle. Un constituant émis dans l'atmosphère n'y restera donc que pendant un temps fini et sa durée de vie est déterminée par des processus physico-chimiques dans lesquels le rayonnement solaire joue un rôle central. Ce rayonnement, dont la puissance au sommet de l'atmosphère est de l'ordre de $1\,370\text{ W m}^{-2}$, est la principale source d'énergie du système Terre [1]. Répartie sur l'ensemble du système Terre, la puissance du rayonnement solaire, principalement fourni sous forme de radiations dans les domaines ultraviolet, visible et proche infrarouge, est de 342 W m^{-2} en moyenne. Avant d'atteindre la surface de la Terre, une partie de ce rayonnement (25 %) est absorbée par les constituants atmosphériques et une autre partie (23 %) est diffusée par les particules et molécules atmosphériques et réfléchiée par les nuages.

Le rayonnement solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer est représenté sur la figure 2, avec les principales bandes d'absorption des constituants atmosphériques. La disponibilité du rayonnement solaire aux fréquences d'absorption des constituants atmosphériques gouverne les réactions photochimiques. Ces réactions représentent la principale source d'espèces radicalaires. Ces composés, qui possèdent un électron non apparié dans leur couche de valence, sont les acteurs essentiels des

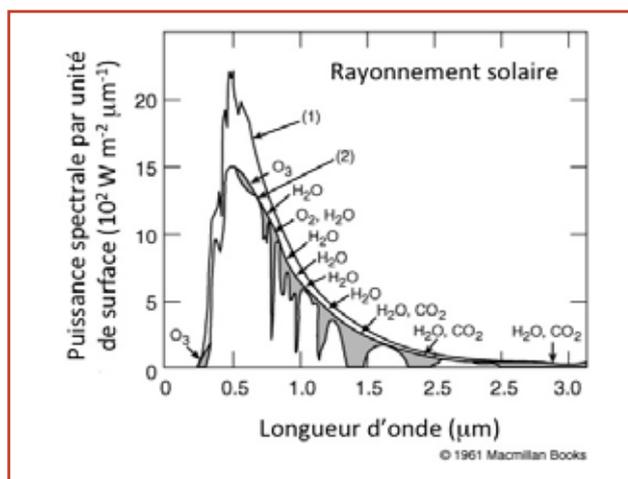


Figure 2 - Rayonnement solaire en fonction de la longueur d'onde : (1) au sommet de l'atmosphère et (2) au niveau de la mer dans des conditions de ciel clair. Les régions grisées représentent les bandes d'absorption des principaux gaz atmosphériques (d'après [1]).

transformations chimiques en phase gazeuse dans l'atmosphère. Parmi ceux-ci, le plus réactif est le radical hydroxyle OH^\bullet , qui malgré sa très faible abondance, caractérisée par des rapports de mélange de l'ordre de 10^{-14} en moyenne globale, joue un rôle essentiel dans la chimie de la basse atmosphère. Ce radical est capable d'oxyder la plupart des espèces émises dans l'atmosphère, les transformant en constituants plus facilement éliminables via leur dissolution dans les pluies ou par dépôt à la surface. Le radical OH^\bullet est ainsi considéré comme le « détergent » de la basse atmosphère. Seuls quelques constituants ne réagissent pas du tout ou réagissent très lentement avec OH^\bullet . Il s'agit en particulier de certains gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO_2) ou l'oxyde nitreux (N_2O) ou bien les chlorofluorocarbures qui jouent un rôle dans la destruction de l'ozone stratosphérique.

Destruction de l'ozone stratosphérique en région polaire

La présence d'une couche d'ozone à haute altitude dans l'atmosphère a été établie au début du XX^e siècle à partir de l'observation du rayonnement ultraviolet solaire. Cette présence a ensuite été théorisée en 1930 par Chapman [2], qui a proposé un cycle de réactions chimiques pour expliquer la formation de l'ozone. Le mécanisme de Chapman est le premier mécanisme réactionnel introduit en chimie de l'atmosphère. Selon ce mécanisme, représenté sur la figure 3, l'ozone est produit à tout instant par la photodissociation de l'oxygène moléculaire par le rayonnement solaire ultraviolet, suivie de la recombinaison des atomes d'oxygène produits avec les molécules d'oxygène avoisinantes. L'ozone est dissocié rapidement par le rayonnement ultraviolet et réagit avec l'oxygène atomique pour reformer de l'oxygène moléculaire. Les mesures du profil vertical (en altitude) de la concentration d'ozone ont montré dès les années 1940-1950 que les valeurs théoriques issues du mécanisme de Chapman étaient nettement supérieures aux valeurs observées. La réaction de photodissociation de l'oxygène étant relativement bien contrainte par les données spectroscopiques, il est apparu que d'autres processus de destruction de l'ozone devaient être pris en compte pour rendre compte des observations.

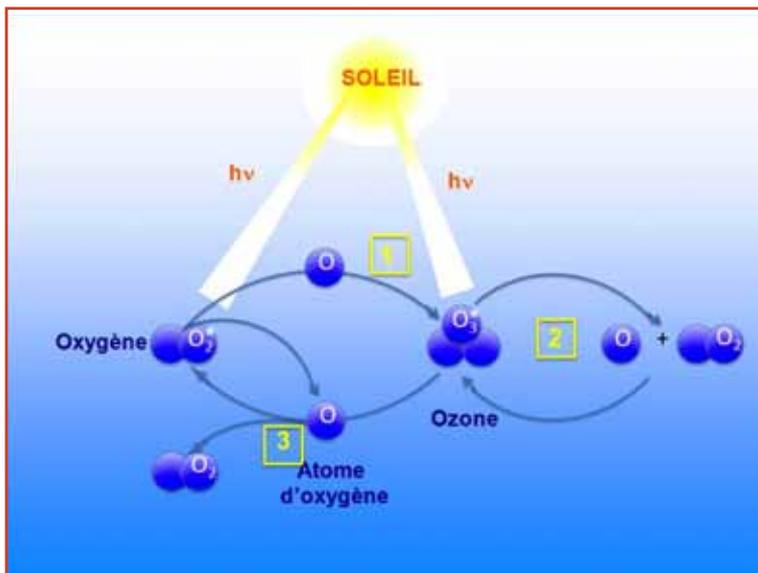


Figure 3 - Représentation du cycle historique de Chapman [2] : (1) les molécules d'oxygène sont photodissociées et donnent deux atomes d'oxygène (réaction lente) ; (2) le rayonnement UV photodissocie l'ozone tandis que les atomes et molécules d'oxygène se recombinent (réactions rapides) ; (3) l'ozone réagit avec un atome d'oxygène pour former deux molécules d'oxygène (réaction lente).

moins réactives ou éliminées par transport vers la troposphère. Suivant l'altitude, on estime ainsi de 1 000 à 10 000 le nombre de cycles que les différents couples de composés réactifs peuvent accomplir avant de disparaître dans les espèces réservoir.

Les principaux cycles catalytiques de ce type dans la stratosphère font intervenir des radicaux libres tels que les composés hydrogénés (OH^\bullet , HO_2^\bullet), azotés (NO , NO_2), chlorés (Cl^\bullet , ClO^\bullet) et bromés (Br^\bullet , BrO^\bullet). Les principaux constituants source de ces composés sont respectivement le méthane et la vapeur d'eau, l'oxyde nitreux (N_2O), les chlorofluorocarbures (CFC) produits industriellement, le chlorure de méthyle (CH_3Cl), seule source naturelle de chlore dans la stratosphère, le bromure de méthyle (CH_3Br) et les halons, ces derniers étant des composés bromés également produits industriellement. Après leur émission dans l'atmosphère, ces constituants source ont une durée de vie suffisamment longue pour pénétrer dans la stratosphère, au-dessus de 10-15 km d'altitude, où ils sont décomposés par le rayonnement solaire ultraviolet plus puissant à cette altitude, et où ils forment des constituants impliqués dans les cycles de destruction de l'ozone. La figure 4 illustre de façon schématique l'ensemble de ces cycles dans la stratosphère.

Ces cycles catalytiques expliquent pourquoi des composés, dont l'abondance relative est de trois ordres de grandeur inférieure à celle de l'ozone, déjà de l'ordre de 10^{-6} , peuvent avoir un impact sur cet élément, si important pour la vie sur Terre. La compréhension progressive du bilan de l'ozone dans la stratosphère, établie entre les années 1950, avec l'introduction des composés hydrogénés, et les années 1970-1980, avec celle en dernier lieu des composés chlorés et bromés, a permis de mesurer la fragilité de l'équilibre de l'ozone. La menace sur cet équilibre, liée à la perspective, finalement non réalisée, de l'émission d'oxydes d'azote par une flotte d'avions supersoniques volant dans la stratosphère, et celle, réelle, de chlorofluorocarbures (CFC) produits par l'industrie chimique et libérant massivement des constituants chlorés dans la stratosphère, a été identifiée dans les années 1960 et 1970. Mais c'est la découverte du trou d'ozone au-dessus de l'Antarctique au début des années 1980 [3], qui a permis de confirmer de façon indiscutable l'impact des activités humaines sur l'équilibre de l'ozone.

Pour comprendre ce phénomène, correspondant à une disparition quasi totale pendant le printemps austral des molécules

d'ozone vers 20 km d'altitude, à un niveau où leur abondance est maximale (figure 5), il a fallu faire appel à la chimie en phase hétérogène, modifiant ainsi radicalement la compréhension antérieure de l'équilibre de l'ozone, fondée jusqu'à uniquement sur les processus de chimie homogène en phase gazeuse [4]. Avant la découverte du trou d'ozone, on était en effet arrivé à la conclusion que l'influence des composés halogénés sur l'évolution de l'ozone stratosphérique était maximale vers 40 km, soit bien au-dessus de l'altitude de son maximum de concentration [5].

Les campagnes de mesures effectuées dès 1987 ont montré que la destruction de l'ozone se déroulait en deux

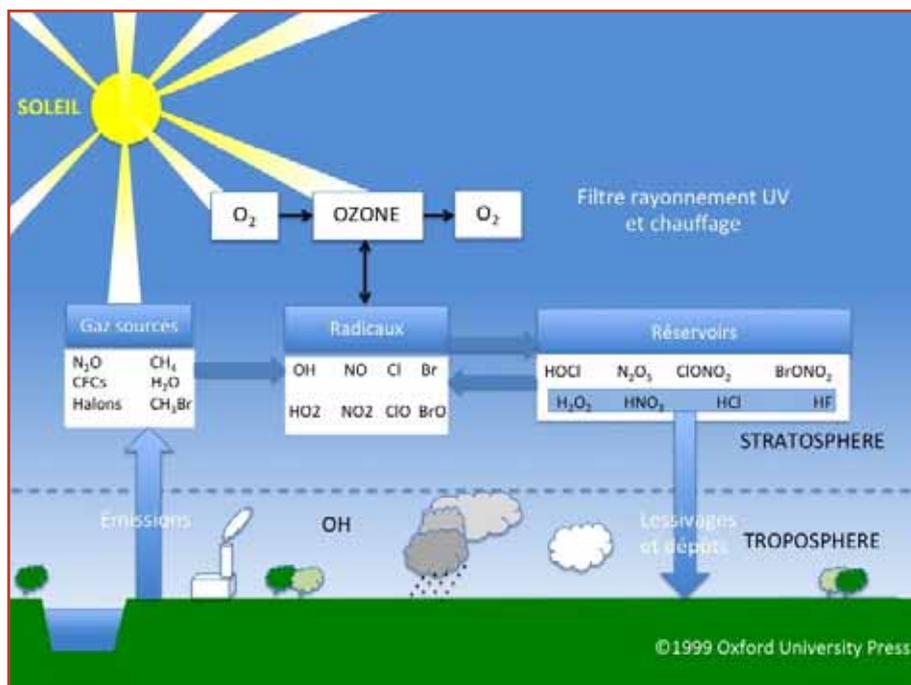
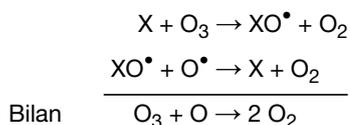


Figure 4 - Représentation schématique des cycles catalytiques pilotant l'équilibre de l'ozone dans la stratosphère (d'après [1]).

À l'heure actuelle, il est établi que la production d'ozone est compensée par des réactions de destruction faisant intervenir un grand nombre d'espèces par le biais de cycles catalytiques qui régénèrent le constituant initial réagissant avec l'ozone. Ces cycles ont pour forme :



Après un certain nombre de cycles, les espèces X et XO^\bullet sont séquestrées temporairement dans des espèces réservoir

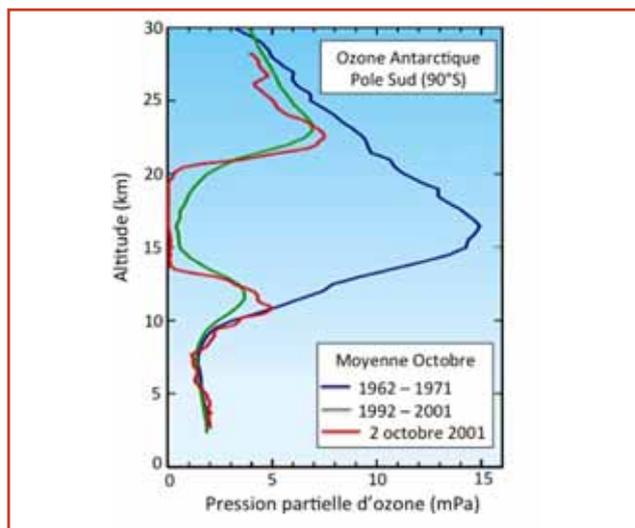


Figure 5 - Distribution verticale (en altitude) de l'abondance d'ozone (en pression partielle) pendant la période du trou d'ozone polaire (courbe verte : moyenne 1992-2001 ; courbe rouge : le 2 octobre 2001) comparée à la distribution verticale observée dans les années 1967-1971 (courbe bleue), avant l'apparition du trou d'ozone (d'après [7]).

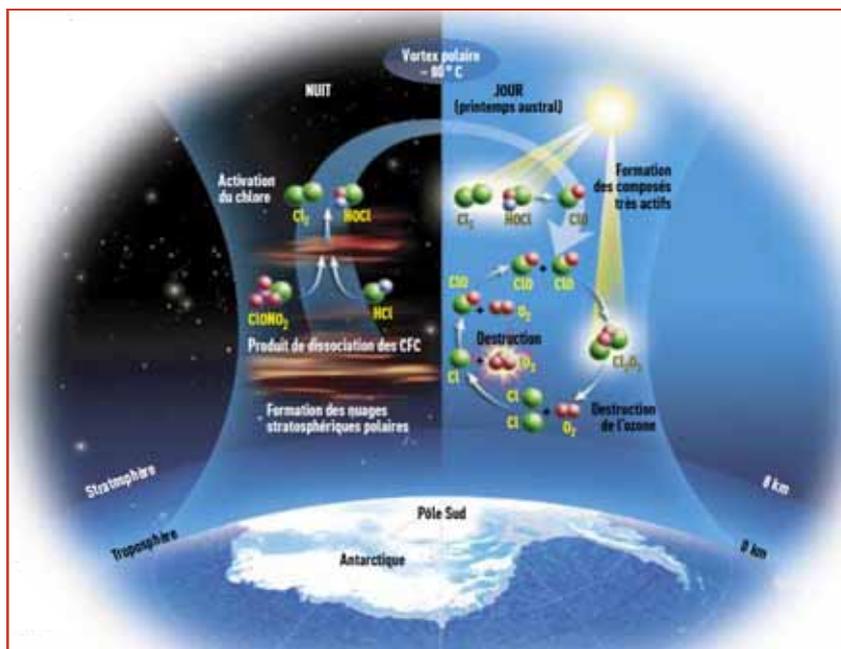


Figure 6 - Représentation schématique de la destruction d'ozone stratosphérique en Antarctique avec à gauche, la phase d'activation des composés chlorés pendant la nuit polaire, et à droite, la phase de destruction avec les cycles catalytiques de destruction pendant le printemps austral (d'après [8]). © Sylvie Dessert.

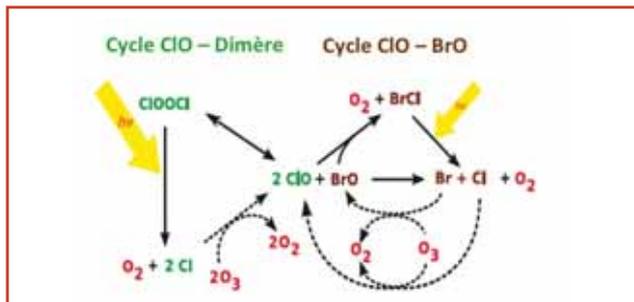


Figure 7 - Principaux cycles de destruction de l'ozone polaire : cycle ClO et dimère (ClOOCI) et cycle ClO + BrO.

phases, résumées sur la *figure 6*. Une première phase d'activation des composés chlorés vis-à-vis de la destruction d'ozone a lieu pendant la nuit polaire, et une deuxième phase correspond à la destruction photocatalytique de l'ozone proprement dite, dès la réapparition du Soleil au-dessus de l'horizon. La phase d'activation commence dès la fin de l'automne austral, en mai et juin, lorsque le Soleil disparaît progressivement au-dessus du continent antarctique. Cette disparition entraîne la formation du vortex polaire, une ceinture de vents d'ouest très intenses, qui isole les masses d'air polaires des régions avoisinantes. Le fort refroidissement radiatif de la stratosphère polaire lui permet alors d'atteindre des températures très faibles (inférieures à $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$), propices à l'apparition de nuages stratosphériques polaires, formés de particules solides ou liquides composées d'eau, d'acide sulfurique et d'acide nitrique. À la surface de ces particules, des réactions chimiques en phase hétérogène, c'est-à-dire faisant intervenir les phases solides/liquides et gazeuses, transforment les composés chlorés issus de la dissociation des CFC, majoritairement l'acide chlorhydrique (HCl) et le nitrate de chlore (ClONO_2), peu réactifs à cette altitude, en composés plus actifs. Dès la réapparition du Soleil au-dessus du pôle à la fin du mois d'août, ces composés forment en grande quantité du monoxyde de chlore (ClO^{\bullet}) qui, sous l'action du rayonnement solaire, initie des cycles catalytiques extrêmement efficaces vis-à-vis de la destruction de l'ozone. Les deux principaux cycles sont représentés sur la *figure 7*.

Le premier cycle fait intervenir un composé très rare dans la stratosphère, le dimère du monoxyde de chlore (ClOOCI). Après la phase d'activation, la concentration du monoxyde de chlore (ClO^{\bullet}) dans la stratosphère antarctique est multipliée par environ 50. Elle devient alors tellement abondante que ce composé réagit avec lui-même pour former le dimère ClOOCI . La photolyse de ce dimère entraîne la formation de chlore atomique qui réagit avec l'ozone pour former une molécule d'oxygène et du monoxyde de chlore, initiant ainsi à nouveau le cycle de destruction.

Dans le second cycle, le monoxyde de chlore réagit avec le monoxyde de brome (BrO^{\bullet}) pour former une molécule d'oxygène et deux atomes de chlore et de brome ou bien une molécule d'oxygène et le constituant BrCl . Ce dernier constituant est alors photodissocié pour former deux atomes de chlore et de brome. Ces atomes réagissent ensuite avec l'ozone pour former une molécule d'oxygène et du monoxyde de brome ou de chlore, ré-initiant le processus.

L'efficacité de ces cycles de destruction est telle que l'ozone est détruit au rythme de plusieurs pour cent par jour dans le courant du mois de septembre, ce qui aboutit à la disparition quasi complète de l'ozone entre 15 et 20 km d'altitude. Au mois d'octobre, la stratosphère antarctique se réchauffe progressivement et les réactions de destruction d'ozone s'interrompent, mais le trou d'ozone reste confiné à l'intérieur du vortex polaire (*figure 8*). C'est seulement à la fin du printemps polaire, vers le mois de novembre, que le vortex polaire se désagrège, entraînant la dilution des masses d'air appauvries en ozone dans tout l'hémisphère sud.

L'apparition du trou d'ozone dans les années 1980 est liée à une augmentation très importante de l'abondance des composés chlorés dans la stratosphère entre les années

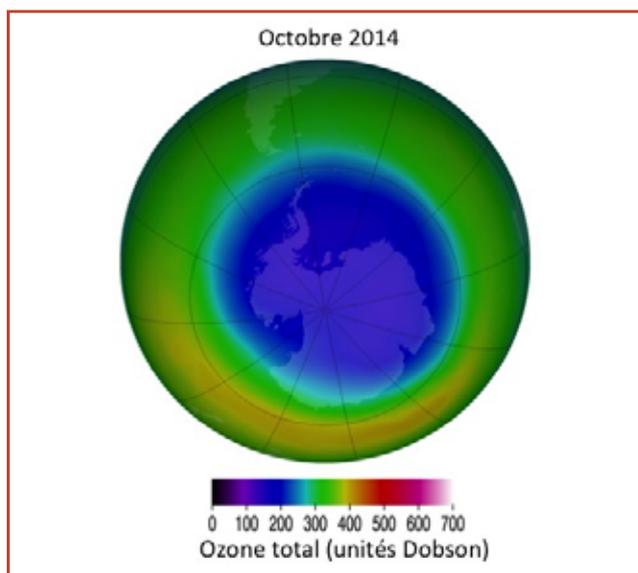


Figure 8 - Contenu total moyen d'ozone au-dessus de l'Antarctique en octobre 2014. La région bleutée montre le trou d'ozone. D'après Ozone Hole Watch : <http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov>.

1960 et les années 1980, leur concentration étant multipliée par 5, du fait des nombreuses applications des CFC. Le trou d'ozone antarctique reste un phénomène saisonnier récurrent dans l'hémisphère sud. Il perdurera tant que les CFC et les halons subsisteront dans la stratosphère. Compte tenu de leur très longue durée de vie dans l'atmosphère, l'évacuation

de ces gaz devrait prendre plusieurs décennies et ce phénomène ne disparaîtra pas avant 2050 [6].

Références

- [1] *Atmospheric Chemistry and Global Change*, G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S. Tyndall (eds), Oxford University Press, 1999.
- [2] Chapman S., On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere, *Philos. Mag.*, 1930, 10, p. 369.
- [3] Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D., Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 1985, 35, p. 207.
- [4] Solomon S., Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history, *Reviews of Geophysics*, 1999, 37, p. 275.
- [5] World Meteorological Organization, Atmospheric Ozone, WMO, Report 16, 1985.
- [6] World Meteorological Organisation, Global Ozone Research and Monitoring Project, Scientific Assessment of Ozone Depletion, WMO, Report 55, 2014.
- [7] Twenty questions and answers about the ozone layer: 2006 update, http://ozone.unep.org/Assessment_Panels/SAP/Scientific_Assessment_2006/Twenty_Questions.pdf
- [8] Godin-Beekmann S., Comment rétablir la couche d'ozone ?, *Les dossiers de La Recherche* « Le défi climatique : maîtriser le réchauffement », 2008, 31, p. 83.



Sophie Godin-Beekmann

est directrice de recherche au CNRS et directrice de l'Observatoire de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS/Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines*.

* Observatoire de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 11 boulevard d'Alembert, F-78200 Guyancourt.
Courriel : sophie.godin-beekmann@latmos.ipsi.fr

Institut de Chimie Radicalaire – UMR7273

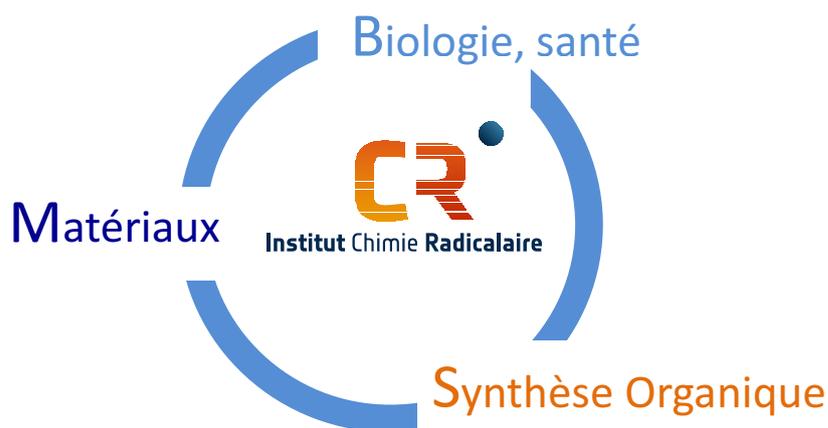


<http://icr-amu.cnrs.fr>

120 personnes - 8 équipes
(80 permanents)
Marseille - FRANCE

Etude, synthèse et utilisation des espèces radicalaires aux interfaces

...de la biologie, de la synthèse organique et des matériaux



polymères de spécialités RPE Synthèse
stress-oxydant radicalaux Spectrométrie de masse
Chimie thérapeutique physico-chimie nitroxydes
Chimie théorique RMN-PDN supramoléculaire

Quand la chimie fait la lumière

Des OLED pour la visualisation et l'éclairage

Bernard Geffroy et Laurence Vignau

Résumé Le développement technologique des diodes électroluminescentes organiques (OLED) a débuté vers le milieu des années 1980. Les matériaux électroluminescents utilisés dans les OLED sont constitués de molécules ou de polymères π -conjugués dont la couleur d'émission peut être choisie par ingénierie chimique. Les OLED sont d'ores et déjà utilisées dans les écrans de visualisation et le seront prochainement comme source d'éclairage basse consommation.

Mots-clés OLED, écrans de visualisation, source d'éclairage, électronique organique.

Abstract **When chemistry is light: OLEDs for displays and lighting**
Technological development of organic light emitting diodes (OLEDs) has started in the mid-1980s. Electroluminescent materials used in OLEDs consist of π -conjugated molecules or polymers whose emission color can be tuned by chemical engineering. OLEDs have already entered the mass production market as display technologies and in the near future they will be used as new low consumption solid-state lighting sources.

Keywords OLEDs, displays, solid-state lighting, organic electronics.

Sous certaines conditions, la matière peut émettre de la lumière de manière non purement thermique lorsqu'elle est traversée par un courant électrique : on parle alors d'électroluminescence. L'électroluminescence a d'abord été observée dans du carbure de silicium en 1907 par H.J. Round [1] et en 1923 par O.V. Lossev [2]. La seconde observation a été rapportée par G. Destriau en 1936 qui observa une émission lumineuse par du sulfure de zinc (ZnS) dopé par du cuivre après application d'un champ électrique alternatif [3]. Notons que ces deux observations proviennent de deux causes distinctes : l'effet Destriau est basé sur l'émission lumineuse d'un phosphore par l'action d'un champ électrique intense (environ 1,5 MV/cm), généralement alternatif à travers un diélectrique, alors que l'effet rapporté par Round puis Lossev correspond à l'électroluminescence par l'injection directe de charges par les contacts électriques. Ce dernier effet est à la base du développement des diodes électroluminescentes (en anglais « light-emitting diodes », LED).

Une LED est constituée d'une jonction de matériaux semi-conducteurs dopés n et p appelée « jonction PN » et polarisée en direct (figure 1). Dans une LED, le courant injecté est converti en photons provenant de la recombinaison des électrons et des trous. Cela conduit à des gains d'efficacité lumineuse par rapport à d'autres sources de lumière où une grande part de l'électricité est convertie en chaleur. Les LED fonctionnent sous quelques volts, permettant ainsi de fabriquer des sources de lumière dites basse consommation. Jusque dans les années 1990, elles étaient principalement utilisées comme indicateurs lumineux (dans les appareils électroniques par exemple). Mais depuis l'invention des LED bleues à base de semi-conducteurs à nitrure de gallium, il est possible de produire de la

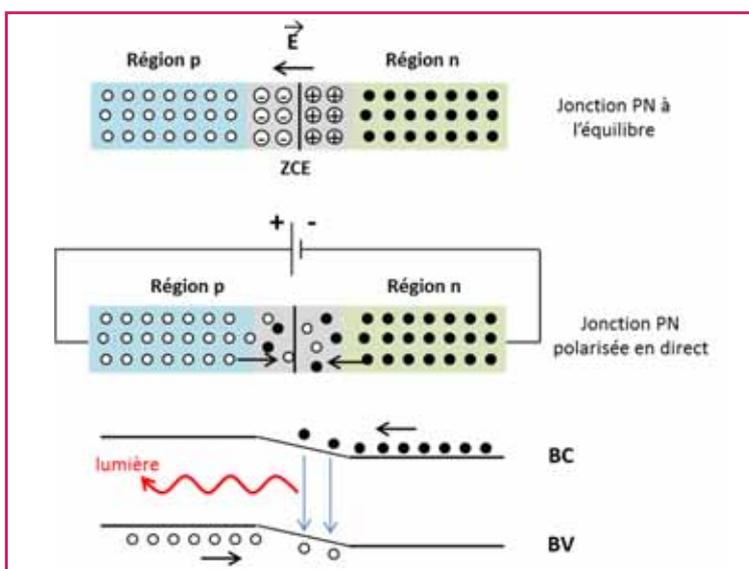


Figure 1 - Schéma d'une jonction PN. Lorsqu'un semi-conducteur dopé N est mis en contact avec un semi-conducteur dopé P, les trous (majoritaires dans la zone P et symbolisés par des cercles creux) ont tendance à diffuser vers la zone N où ils se recombinent avec des électrons (majoritaires dans la zone N et symbolisés par des cercles pleins), et inversement, créant des ions fixes dans le réseau. Ces ions, négatifs dans la région P et positifs dans la région N, vont donner naissance à un champ électrique qui a tendance à s'opposer au mouvement des porteurs majoritaires mais qui accélère les minoritaires. À l'équilibre, il existe donc une zone sans charge mobile, appelée zone de charge d'espace (ZCE) ainsi qu'une barrière de potentiel dont la hauteur correspond à la différence entre les niveaux d'énergie de l'accepteur et du donneur. Lorsque la jonction est polarisée en direct, le champ externe créé par le générateur s'oppose au champ interne. La hauteur de la barrière de potentiel diminue et dès que le champ externe dépasse le champ interne, un courant des majoritaires s'établit à travers la jonction, rendant possible la création de paires électrons-trous et, suite à la recombinaison, d'une émission de lumière.



Figure 2 - Comparaison entre a) une diode électroluminescente inorganique ou LED, qui est une source ponctuelle, et b) une diode électroluminescente organique ou OLED qui est une source de lumière étendue, car toute la surface du film organique émet de la lumière (portrait de Charlot). Par ailleurs, une OLED a l'avantage de pouvoir être réalisée sur un support flexible et elle peut être relativement transparente dans l'état éteint.

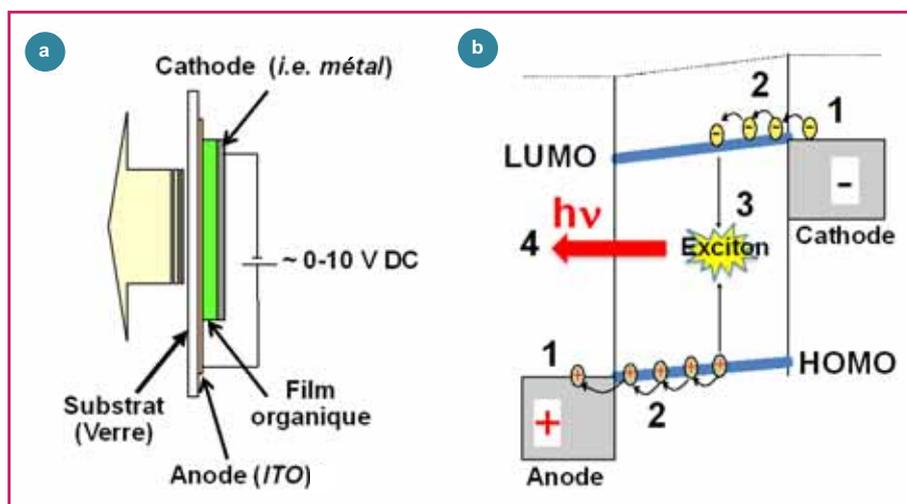


Figure 3 - Structure et principe de fonctionnement d'une OLED. a) La structure de base d'une OLED est constituée d'un film mince organique (en vert) déposé entre deux électrodes. L'anode est transparente afin de laisser passer la lumière émise (flèche) et généralement à base d'ITO (« indium tin oxide ») déposé sur du verre, et la cathode est constituée d'un métal. b) Lorsqu'une tension de quelques volts est appliquée entre l'anode et la cathode, des charges sont injectées dans le matériau organique, des trous à partir de l'anode dans l'orbitale moléculaire HOMO et des électrons à partir de la cathode dans l'orbitale moléculaire LUMO (1). Les charges sont ensuite transportées dans la couche organique (2) par sauts successifs de molécule en molécule et lorsque deux charges de signes opposés se trouvent sur la même molécule, elles se recombinent et forment un exciton (3). La position de la zone de recombinaison dépend de la mobilité respective des deux types de charge dans le matériau organique. Après une légère diffusion, l'exciton émet un photon (4) dont la longueur d'onde dépend des niveaux énergétiques (HOMO-LUMO) de la molécule.

lumière blanche (combinaison de LED bleue et de phosphore jaune) et les LED sont actuellement considérées comme la source d'éclairage du XXI^e siècle. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel de physique décerné en 2014 à Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura [4].

Au milieu des années 1980 se développe une technologie complémentaire basée sur l'électroluminescence de films organiques et appelée technologie OLED (« organic light-emitting diodes »). De la même manière que les LED, les OLED comportent des matériaux semi-conducteurs qui convertissent

le courant électrique en lumière. Cependant, alors que les LED sont des sources de lumière ponctuelles, les OLED émettent de la lumière sur une grande surface correspondant à la taille du dépôt de la couche organique sur le substrat (figure 2). Par ailleurs, les OLED peuvent être déposées aisément sur un substrat flexible comme le plastique ou l'acier.

La suite de cet article sera consacrée aux diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques qui représentent un véritable terrain de jeu pour le chimiste désireux dompter la lumière et ses multiples couleurs.

Les OLED ou LED du chimiste

Bien que les premières études sur l'électroluminescence organique datent du début des années 1960, le véritable essor des OLED apparaît en 1987 lorsque Tang et Van Slyke d'Eastman-Kodak démontrent qu'en équilibrant les densités de courant d'électrons et de trous, il est possible d'obtenir une émission intense de lumière sous une faible tension [5]. Pour ce faire, ils conçoivent une diode bicouche où les fonctions de transport de charges et d'émission sont assurées par des matériaux organiques différents. Par ailleurs, les électrodes sont judicieusement choisies de manière à injecter efficacement les électrons et les trous. Avec un tel dispositif, ils obtiennent pour la première fois une luminance dans le vert supérieure à 1 000 cd/m² pour une tension de quelques volts (1 candela (cd) vaut 1 lumen par stéradian). Une nouvelle étape décisive est franchie lorsqu'en 1990 des chercheurs de l'Université de Cambridge découvrent l'électroluminescence dans le poly(para-phénylènevinylène) (PPV), un polymère π -conjugué alternant simples et doubles liaisons carbone-carbone [6]. L'importance de ces deux premières démonstrations a suscité par la suite un grand nombre de travaux, tant dans les laboratoires universitaires que dans le monde industriel. En effet, les matériaux organiques sont peu coûteux et faciles à mettre en œuvre, avantages importants pour une production de masse.

La structure de base d'une OLED est présentée sur la figure 3. L'épaisseur de la couche organique est typiquement comprise

entre 100 et 200 nm afin d'éviter d'utiliser de trop fortes tensions de fonctionnement car les matériaux organiques possèdent une faible conductivité électrique. Afin d'améliorer le rendement d'émission et ainsi augmenter la durée de vie des dispositifs, des empilements plus complexes ont été réalisés pouvant comporter de dix à quinze couches différentes [7].

Pour fabriquer des dispositifs électroluminescents, deux classes de matériaux sont utilisées : les « petites » molécules (SM-OLED) et les polymères (PLED). La principale différence entre ces deux classes réside dans la manière de déposer les

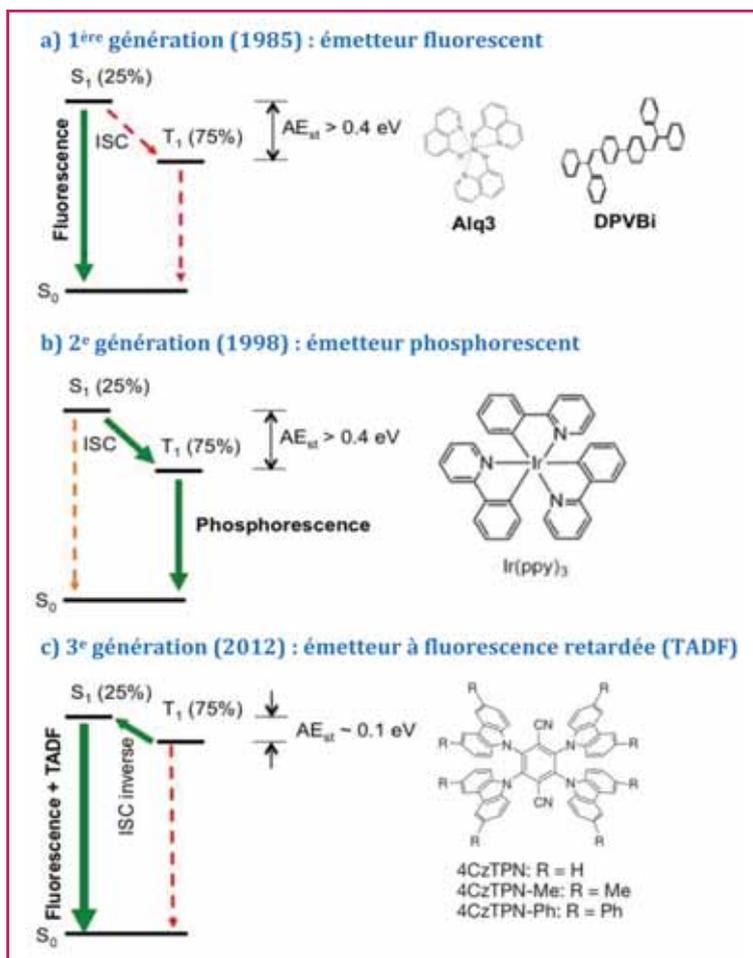


Figure 4 - Trois générations successives de matériaux luminescents (a, b et c). S_1 , T_1 et S_0 correspondent respectivement à l'état excité singulet, l'état excité triplet et l'état fondamental de la molécule émettrice. La flèche verte correspond au mode de désexcitation le plus probable et la rouge au mode de désexcitation peu probable. ISC (« inter system crossing ») correspond au passage d'un état singulet vers un état triplet. Des exemples typiques de molécules dans chaque cas sont présentés sur la droite.

films minces : alors que pour les petites molécules les films sont réalisés par évaporation sous vide, les polymères sont mis en œuvre à partir de solutions. Bien que les dispositifs OLED commerciaux soient principalement basés sur les techniques de dépôt en phase vapeur, d'importants efforts de R & D sont actuellement en cours pour développer un procédé de fabrication à partir de matériaux en solution, moins énergivore et moins coûteux. La robustesse dans le temps des matériaux organiques est également recherchée.

L'électroluminescence dans les OLED implique les quatre étapes suivantes (figure 3) :

- injection d'électrons et de trous respectivement par la cathode et par l'anode ;
- transport des charges dans le matériau sous forme d'espèces chargées, appelées polarons p+ et p- (un polaron est une charge électrique (électron ou trou) localisée couplée à un champ de polarisation) ;
- recombinaison des porteurs de charge en un état excité neutre appelé exciton ;
- désactivation de l'exciton avec émission de photons.

La couleur du photon émis dépend de la différence énergétique entre les orbitales frontières HOMO (« highest occupied molecular orbital ») et LUMO (« lowest unoccupied molecular orbital ») de la molécule émettrice. En modifiant la structure de la molécule, et par conséquent le niveau

énergétique des orbitales frontières, le chimiste peut choisir la couleur d'émission.

Trois générations de matériaux développées par les chimistes

Les matériaux électroluminescents utilisés dans les OLED sont constitués de molécules ou macromolécules π -conjuguées, c'est-à-dire comportant une alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone. Ces matériaux se comportent comme des semi-conducteurs avec un gap HOMO-LUMO compris entre 1,5 et 3 eV. Trois générations successives de matériaux π -conjugués ont été développées par les chimistes durant les trente dernières années (figure 4). La première génération d'OLED utilisait des matériaux organiques fluorescents correspondant à la désexcitation de l'exciton singulet [5-6]. Le rendement quantique interne (IQE) maximal est dans ce cas de 25 % car la molécule possède un état singulet (S_1) pour trois états triplets (T_1). La seconde génération était basée sur l'émission par phosphorescence correspondant à la désexcitation à partir des états triplets de la molécule. L'utilisation de complexes organométalliques contenant un atome lourd comme l'iridium ou le platine favorise le transfert électronique de l'état singulet vers l'état triplet, de sorte que tous les excitons générés peuvent émettre par phosphorescence et que l'IQE peut alors atteindre 100 % [8-9]. Cependant, l'emploi de tels complexes organométalliques reste très onéreux et une troisième génération de matériaux pouvant également conduire à un IQE de 100 % est apparue récemment [10]. Elle est basée sur la désexcitation par fluorescence retardée activée thermiquement (figure 4c). Dans ce cas, les molécules possèdent un faible écart énergétique entre l'état singulet S_1 et l'état triplet T_1 et une longue durée de vie de l'état T_1 permettant ainsi un échange thermiquement activé de l'électron de T_1 vers S_1 .

Les OLED mettent de la couleur

La couleur de la lumière émise par les OLED est caractérisée par son spectre d'électroluminescence, ses coordonnées chromatiques (x;y), sa température de couleur corrélée (CCT) et son indice de rendu des couleurs (CRI) pour le cas particulier des OLED blanches. Les coordonnées chromatiques correspondent à un système colorimétrique basé sur la perception de la couleur par l'œil humain et défini par la Commission internationale de l'éclairage (CIE). La CCT est définie comme la température d'un corps noir théorique chauffé entre 2 000 et 10 000 K, qui aurait dans le domaine du visible un spectre d'émission similaire à la couleur considérée.

Pour des applications en visualisation, il est nécessaire de développer d'une part des matériaux émetteurs efficaces dans le bleu, le vert et le rouge, d'autre part une technologie spécifique de réalisation des pixels de couleur différente. Il existe différentes solutions industrielles pour la réalisation d'un écran trichrome comme indiqué (figure 5) : les dépôts successifs d'émetteurs rouge, vert et bleu ; l'utilisation de convertisseurs de lumière, constitués d'un film de matériau absorbant la couleur bleue et réémettant du vert ou du rouge ; le filtrage d'une émission blanche par des filtres colorés. La première technique est la plus largement utilisée pour réaliser les écrans commerciaux OLED à base de « petites molécules » grâce à sa facilité de mise en œuvre.

La réalisation de diodes blanches, désignées par le terme WOLED (« white organic light-emitting diode »), a connu un

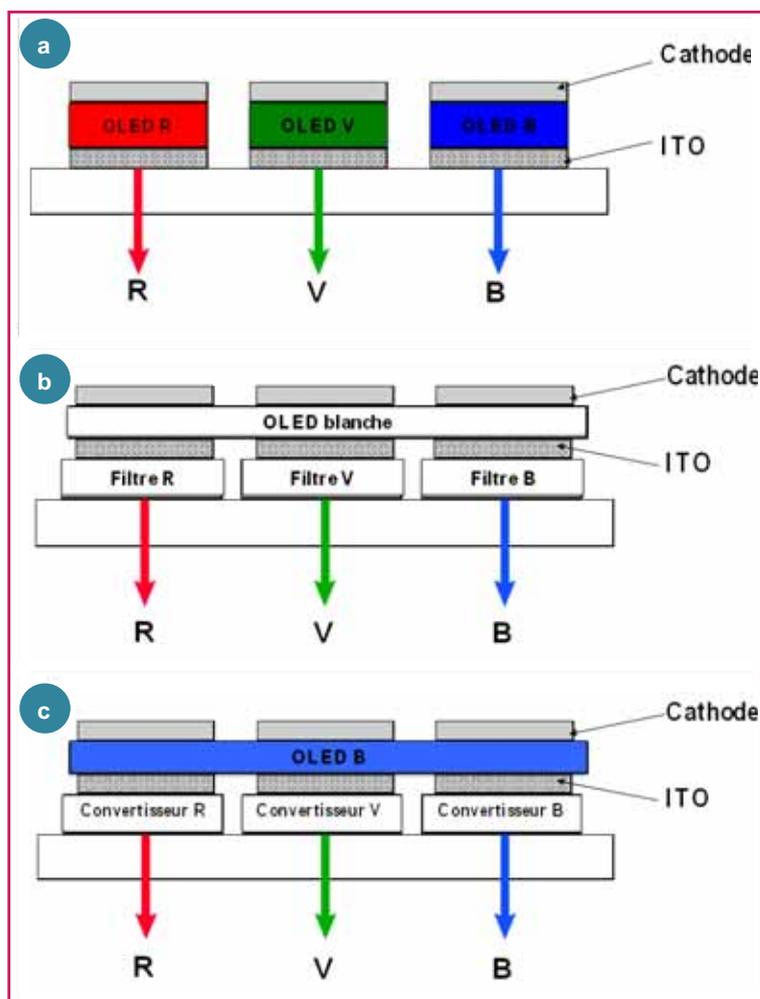


Figure 5 - Solutions utilisées pour la réalisation d'un écran trichrome : a) dépôts successifs émetteurs rouge, vert et bleu ; b) filtrage d'une émission blanche par des filtres colorés ; c) utilisation de convertisseurs de lumière (du bleu vers le vert et le rouge). Chaque pixel de l'écran est constitué de trois OLED dont on peut moduler l'intensité d'émission de manière indépendante pour former le point image. Les deux dernières solutions ne nécessitent pas un dépôt sélectif des matériaux organiques. Actuellement, seules les solutions a) et b) sont utilisées dans l'industrie pour la fabrication des écrans de télévision.

essor important ces dernières années en vue de leurs applications dans le domaine de l'éclairage. Afin d'obtenir de la lumière blanche, deux approches peuvent être utilisées : le mélange des couleurs (rouge, vert et bleu) dans un système monocouche ou multicouche et la conversion de couleur à partir du bleu.

Conclusions

Les OLED constituent une réalité dans le domaine de la visualisation avec des écrans de télévision commercialisés. Le futur laisse d'ores et déjà entrevoir la réalisation d'écrans souples ou conformables comme par exemple l'écran de 77" pliable (LG EG9900). Le développement de l'éclairage OLED est aujourd'hui en plein essor, avec une efficacité record de 131 lm/W annoncée récemment par Konika Minolta. Ces applications illustrent comment la chimie peut intervenir pour faire briller encore davantage notre vie quotidienne.

Références

- [1] Round H.J., A note on carborundum, *Electrical World*, **1907**, 49, p. 309.
- [2] Lossev O.V., Luminous carborundum detector and detection effect and oscillations with crystals, *Philosophical Magazine*, **1928**, 6, p. 1024.
- [3] Destriau G., Recherches sur les scintillations des sulfures de zinc aux rayons alpha, *J. Chim. Phys.*, **1936**, 33, p. 587.
- [4] www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/Nobel 2014.
- [5] Tang C.W., Van Slyke S.A., Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, p. 913.
- [6] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **1990**, 347, p. 539.
- [7] Geffroy B., Le Roy P., Prat C., Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies, *Polym. Int.*, **2006**, 55, p. 572.
- [8] O'Brien D.F., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R., Improved energy transfer in electrophosphorescent devices, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, p. 442.
- [9] Adachi C., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R., Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, p. 5048.
- [10] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature*, **2012**, 492, p. 234.



B. Geffroy

Bernard Geffroy

est ingénieur au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), UMR 3685 CNRS/NIMBE au CEA Saclay*.

Laurence Vignau

est professeur au Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS), Bordeaux**.



L. Vignau

* LICSEN, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : bernard.geffroy@polytechnique.edu

** IMS, Site ENSCBP, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac Cedex.
Courriel : laurence.vignau@ims-bordeaux.fr


La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?
Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !
<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>

La lumière sur les nanomatériaux au service de la lumière

Eléna Ishow, Mireille Blanchard-Desce et Dario M. Bassani

- Résumé** Les nanomatériaux sont définis par des dimensions proches des longueurs d'onde de la lumière visible. De ce fait, ils interagissent spontanément avec les ondes électromagnétiques pour donner lieu à des phénomènes d'interférence, d'absorption ou d'émission qui peuvent être inhabituels en vue de leur composition chimique. À l'instar des papillons qui utilisent la nanostructuration de la surface de leurs ailes pour générer une variété de couleurs, les scientifiques commencent à maîtriser ces phénomènes et à les utiliser pour façonner la lumière à leur gré. Parmi les nombreuses applications possibles, cet article décrit celles traitant de la bio-imagerie et de la conversion de la lumière pour les dispositifs photovoltaïques.
- Mots-clés** **Photoluminescence, nanoparticules à base de petites molécules organiques, bio-imagerie, cellules photovoltaïques.**
- Abstract** **Light on nanomaterials serving light**
Nanomaterials have structural dimensions whose size is near the wavelength of visible light. Because of this, they spontaneously interact with electromagnetic waves to give rise to interference phenomena, or enhanced absorption and emission of light that may be considered unusual in view of their chemical composition. For example, the striking colors of butterfly wings are due to the nanoscale structuration of their surface rather than to colored pigments. Scientists have started mastering and using these phenomena to shape light in new ways, thus opening new prospects for the use of light in many fields. Among the many possible applications, this article presents recent advances in bio-imaging and light conversion in solar cells.
- Keywords** **Photoluminescence, fluorescent organic nanoparticles (FONs), bio-imaging, solar cells.**

Nouveaux nanomatériaux pour la photonique et la bio-imagerie

La visualisation *in vitro* de cellules, d'organismes biologiques ou encore de tissus, et la compréhension des interactions et des mécanismes développés impliquent de nos jours le recours systématique à des marqueurs émettant de la lumière [1-2]. L'incursion de la lumière comme outil dans le monde vivant est telle qu'une très vaste panoplie de systèmes moléculaires sensibles à l'environnement (pH, polarité, viscosité, force ionique, ions) et bioconjugués (protéines, anticorps, nucléotides, sucres...) est désormais mise à disposition des biologistes pour sonder, quantifier ou activer des processus biologiques grâce à des techniques de microscopie optique toujours plus sensibles et résolues spatialement [3-4].

Aux côtés des sondes moléculaires classiquement employées (fluorophores et protéines fluorescentes), les nanoparticules photoactives se sont récemment imposées pour pallier les limitations rencontrées en termes de photostabilité, de détection combinée (multiplexage) et de suivi thérapeutique *in vivo* [5]. Ces nanoparticules sont en effet caractérisées par des brillances sous excitation à un photon $\epsilon\phi_f$ et à deux photons $\sigma\phi_f$ (où ϵ et σ désignent respectivement le coefficient d'absorption molaire et la section efficace d'absorption à deux photons à une longueur d'onde donnée, et ϕ_f se réfère au rendement quantique de fluorescence du composé en solution) supérieure respectivement à $10^6 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$ et 10^6 GM (avec $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ particle}^{-1}$), soit plus de trois à quatre ordres de grandeurs plus élevées que celles de leurs

homologues moléculaires, les rendant moins sensibles au photoblanchiment et permettant de réduire l'intensité de la lumière de sonde, et de ce fait le signal d'autofluorescence parasite émis par les chromophores naturels (*figure 1*).

De plus, leurs dimensions nanométriques – de l'ordre de quelques nm à quelques centaines de nm tout au plus –, bien inférieures à celles d'une cellule ou d'une bactérie ($> 1\text{-}10 \mu\text{m}$), ouvrent la voie vers de nouveaux mécanismes d'internalisation (de type endocytose, médiée ou non par des récepteurs de type clathrine ou cavéoline) et de pénétration des tissus cancéreux par effet EPR (« enhanced permeability and retention »). L'incorporation additionnelle par greffage ou par dopage de substances actives et de fonctions de vectorisation transforme alors ces nanoparticules, caractérisées par un contraste élevé et une accumulation sélective, en véritables outils thérapeutiques pour tracer avec fiabilité la biodistribution des principes actifs administrés après extraction et excitation des organes ou illumination au travers de tissus peu épais ($< 3\text{-}4 \text{ mm}$).

Originellement, deux types de nano-architectures ont été développés [6] : d'une part des nanoparticules inorganiques « massives » de quelques nm de diamètre, intrinsèquement émissives comme les puits quantiques (« quantum dots », notés QD), les oxydes de terres rares (notamment à base d'ytterbium Yb^{3+}), les nanodiamants et plus récemment les nanoparticules de silicium, et d'autre part les nanomatrices et les nanocapsules à base de silice, de polymères (nanolatex), de dendrimères, de phospholipides ou de surfactants (vésicules, micelles) fonctionnalisées par des luminophores de différentes

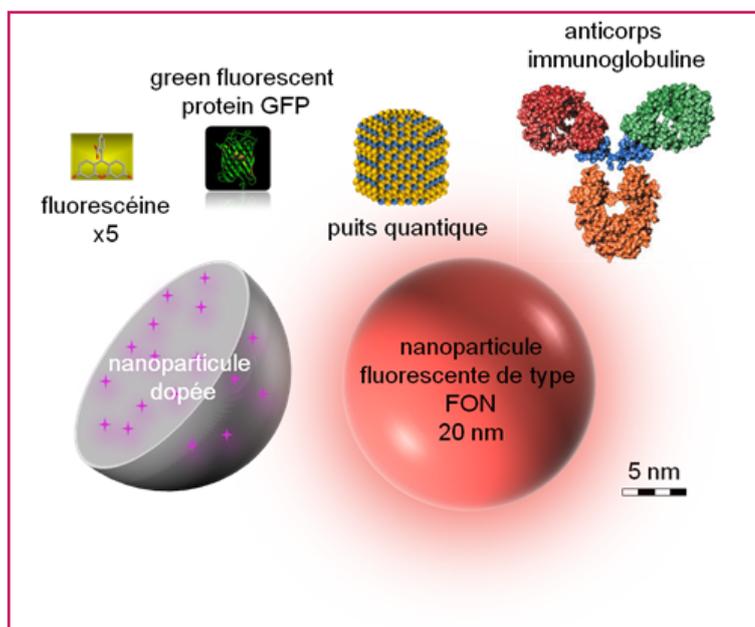


Figure 1 - Dimensions comparées de labels fluorescents moléculaires et de nanoparticules émissives avec celle d'un anticorps.

natures (complexes phosphorescents, molécules fluorescentes ou encore nanoparticules inorganiques émissives).

Si la première famille présente une photostabilité élevée et un signal d'émission étroit permettant une détection aisée, elle requiert néanmoins des étapes conséquentes de fonctionnalisation pour assurer une stabilité colloïdale élevée en milieu physiologique, éviter des phénomènes de désactivation non radiative par les molécules d'eau et limiter les problèmes de cytotoxicité engendrée par la présence de métaux lourds. Les nanomatrices et nanocapsules sont, quant à elles, caractérisées par une biocompatibilité supérieure et génèrent une faible mortalité cellulaire. Néanmoins, les luminophores y sont physiquement dilués du fait même de leur incorporation et peuvent subir des phénomènes indésirables de relargage conduisant à des signaux erronés.

Une troisième famille, les nanoparticules organiques fluorescentes (FON : « fluorescent organic nanoparticles »), issue de matériaux élaborés pour des applications en optique non linéaire et en électroluminescence organique, a récemment vu le jour pour répondre à ces limitations [7-9]. Ces nanoparticules reposent sur l'auto-assemblage de polymères semi-conducteurs ou de petites molécules organiques hydrophobes à fort transfert de charge. Elles sont caractérisées par un potentiel de surface naturellement très négatif (< -30 mV), d'où une faible agrégation en milieu aqueux. Leur émission élevée à l'état solide est aisément modulée par le degré de conjugaison des squelettes moléculaires retenus et résulte d'une démultiplication du motif fluorescent (jusqu'à 10^5 unités). Leurs caractéristiques structurales sont avantageusement complétées de propriétés d'imagerie multiphotonique et multimodale développées ci-après [10-11].

Lego moléculaire « interactif » pour accéder à des nanoparticules moléculaires ultrabrillantes accordables et répondant aux enjeux de l'imagerie biologique

La création de nanoparticules fluorescentes à base de colorants organiques (FON) ouvre des perspectives très

intéressantes dans le domaine de l'imagerie biomédicale [12-13]. En effet, en jouant sur leur composition, c'est-à-dire sur la nature des briques moléculaires (*i.e.* molécules dites chromophores qui les composent), il est possible d'obtenir des nanoparticules lumineuses *hyperbrillantes* dont l'émission peut être modulée du visible jusqu'au proche infrarouge [11, 14-16]. Contrairement aux quantum dots (QD), leur couleur ne dépend pas de leur taille, ce qui offre la possibilité d'accéder à une palette de nanoparticules tout-organiques de même taille et émettant à des longueurs d'onde différentes, ouvrant ainsi la voie à l'imagerie multicolore.

Cette approche repose à la fois sur une véritable ingénierie moléculaire des briques moléculaires et sur l'exploitation des effets de confinement ultime des colorants au sein de ces nanoparticules « pures ». Cet effet, qui est en général évité dans les nanoparticules tout-organiques à base de polymères ou de lipides, peut être ici avantageusement exploité pour modifier et moduler les réponses des sous-unités chromophoriques de la nanoparticule *via* des effets d'interaction (notamment électrostatique) favorisés par la forte proximité. Il s'agit donc d'un véritable jeu de Lego[®] interactif dans lequel non seulement la nature des briques joue un rôle, mais leur assemblage module leur couleur et leur brillance.

Il faut également souligner que la fabrication de ces nano-objets est particulièrement simple et rapide et répond à plusieurs critères de la chimie verte : le protocole de préparation implique le plus souvent des solvants inoffensifs (eau notamment), et ne nécessite ni chauffage ni refroidissement ou même activation. Enfin, la taille des nanoparticules peut être facilement modulée (typiquement de 10 à quelques centaines de nm de diamètre), tout en conservant la couleur d'émission. Il s'agit là encore d'une différence majeure par rapport aux QD.

Dans cet exercice de Lego[®] moléculaire, le choix et le design des briques moléculaires jouent donc un rôle très important car ils permettent d'influer sur les propriétés de photoluminescence des FON (brillance, couleur). De façon tout à fait frappante, l'ingénierie moléculaire des sous-unités chromophoriques constituant les nanoparticules permet également de moduler leurs propriétés de surface dans une véritable dimension « bottom-up » de l'approche. Les propriétés de surface sont particulièrement importantes car elles déterminent la stabilité (particulièrement la stabilité colloïdale) des nanoparticules et influent fortement sur leur devenir en milieu biologique, paramètre crucial pour une utilisation en imagerie biomédicale [14].

Ainsi, des nanoparticules ultra-brillantes biocompatibles ont pu être obtenues et utilisées en imagerie *in vivo* chez le petit animal pour réaliser une véritable angiographie ultrasensible du *Xenopus* (imagerie des microvaisseaux sanguins du têtard de Xénope, modèle utilisé en biologie du développement), sans aucun effet toxique avéré (*figure 2*). Au-delà de la prouesse en termes de résolution et de sensibilité, ces résultats démontrent que la voie organique basée sur l'assemblage spontané de chromophores spécialement conçus en amont constitue une piste extrêmement prometteuse pour l'imagerie biomédicale.

Un autre critère très important pour l'utilisation de ces nanoparticules en imagerie du vivant concerne leur photostabilité. Un des atouts majeurs des QD, à l'origine avec leur forte brillance de leur grande popularité pour l'imagerie biologique, est leur incontestable avantage – par rapport aux fluorophores organiques notamment – en termes de résistance au photoblanchiment sous forte irradiation lumineuse.



Figure 2 - Angiographie (à droite) du système vasculaire alimentant les muscles de la queue du têtard de *Xenopus laevis* (à gauche) par microscopie de fluorescence biphotonique (excitation à 820 nm) après injection intracardiaque de nanoparticules ultrabrillantes à base de chromophores (d'après [14]).

Ceci constitue notamment un atout majeur pour ce qui relève de l'imagerie de molécules ou de particules uniques. Or nous avons montré qu'il était possible d'accéder à des nanoparticules tout-organiques à base de chromophores présentant également une photostabilité exaltée [16]. Cette propriété majeure a permis de réaliser un *suivi spatiotemporel de particules uniques*, ouvrant la voie à une imagerie dynamique de molécules uniques. Cet aspect est particulièrement prometteur pour l'imagerie du vivant car il permet d'espérer atteindre une visualisation – à l'échelle moléculaire – de processus dynamiques collectifs impliqués dans le fonctionnement cellulaire.

En résumé, le confinement au sein des nanoparticules de chromophores spécialement conçus pour accéder à des nanoparticules luminescentes combinant brillance, biocompatibilité et photostabilité accrue constitue une illustration frappante du potentiel de la *nanophotonique moléculaire* pour l'imagerie biologique. La dimension d'assemblage à l'échelle nanométrique de modules chromophoriques qui « se voient et se parlent » ouvre des perspectives tout à fait attractives, tant du point de vue des applications en imagerie biologique que dans le domaine des matériaux.

Ainsi il est possible d'amplifier l'émission de lumière dans des nanoparticules moléculaires *bicomposants*, c'est-à-dire constituées d'un cœur et d'une coque différente (figure 3). Le choix de paires de chromophores « intelligents » complémentaires (colorants de type dipolaire) permet en effet de réaliser de façon extrêmement efficace un processus de transfert d'énergie de la coque de la nanoparticule vers le cœur, mais également d'amplifier de manière notable l'émission de luminescence [17]. Cet effet d'exaltation de la luminescence est

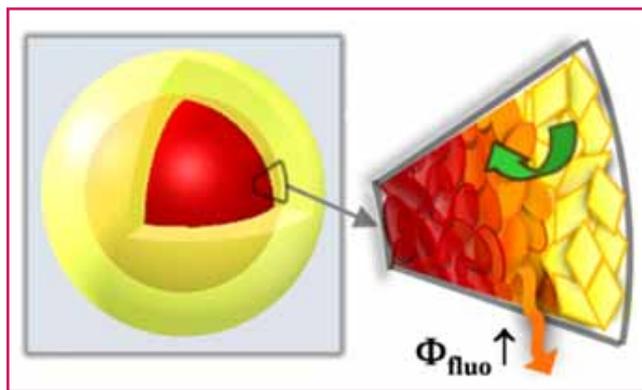


Figure 3 - Exaltation de la luminescence dans des nanoparticules organiques cœur-coque préparées à partir d'un duo adapté de chromophores (jaune et rouge) complémentaires (d'après [17]).

lié à la création de champs électriques localisés à la nano-interface entre cœur et coque, et n'est pas sans rappeler les effets de plasmonique jusqu'ici réservés aux nanomatériaux constitués de métaux nobles. Les potentialités de la chimie moléculaire à dépasser ses frontières n'ont donc pas fini de surprendre !

Nanomatériaux pour la conversion de l'énergie

La conversion de l'énergie est un vaste domaine de recherche qui revêt une importance particulière dès que l'on s'intéresse au problème de l'approvisionnement en énergie de l'humanité. Ce point est traité en profondeur dans les quatre articles du chapitre « Énergie » de ce numéro spécial (p. 51-74), et nous nous intéressons ici à l'utilisation de nouveaux matériaux pour « façonner » la lumière afin d'en extraire le maximum d'énergie. Nous sommes déjà bien habitués à véhiculer et à transformer à souhait les formes d'énergies courantes telles l'électricité et la chaleur, mais comment stocker ou transformer la lumière ? Nous verrons que les scientifiques ont su faire preuve de grande ingéniosité pour arriver à manipuler la lumière [18].

Une méthode très simple pour changer l'énergie des photons d'un flux, par exemple en déplaçant la longueur d'onde vers les énergies plus basses, est d'utiliser la différence entre la lumière absorbée par une molécule luminescente et celle émise. Ceci repose sur le fait que tout système absorbe à des énergies plus élevées que celles auxquelles il émet en raison de la relaxation vibrationnelle de l'état excité. La différence énergétique entre la lumière absorbée et celle émise, connue comme le déplacement de Stokes, est facilement compréhensible en examinant un diagramme de Jablonski-Perrin (figure 4A). Bien que trivial en apparence, le fait de convertir de la lumière UV en lumière visible peut contribuer à augmenter l'efficacité et la longévité des cellules solaires. En effet, les UV ont le double inconvénient de ne pas être transmis par les protections en verre ou en plastique et d'être potentiellement dommageables pour les cellules solaires à base de composés organiques.

En sens inverse, réussir à créer de la lumière visible bleue à partir de lumière rouge peut sembler une gageure, mais cela permettrait d'augmenter considérablement le rendement des cellules solaires de nouvelle génération qui absorbent peu aux longueurs d'onde de plus faible énergie (rouges) émises par le Soleil. Les systèmes les plus communs utilisent un cristal optique capable de mélanger deux faisceaux pour en générer un nouveau dont la fréquence est la somme de celles des faisceaux entrants mais dont l'intensité est plus faible. Cependant, ces systèmes sont chers, de faible rendement, et ne sont pas adaptés aux applications sur grandes surfaces tels les panneaux solaires. Pour parvenir au même résultat, il est possible d'utiliser des molécules pour emmagasiner l'énergie des photons, le temps de l'échanger entre chromophores. Dans des systèmes bien choisis, tels ceux initialement proposés par Castellano *et coll.* [19], l'absorption de lumière infrarouge par des complexes organométalliques permet de générer une concentration d'états triplets suffisante pour que l'annihilation triplet-triplet en singulet devienne efficace. Celle-ci produit un état excité à plus haute énergie capable de sensibiliser un fluorophore tel l'anthracène, qui émet une lumière bleue (figure 4B). Depuis, l'équipe de Ziessel (Université de Strasbourg) a pu lever une limitation importante de cette approche en proposant des luminophores permettant de mieux

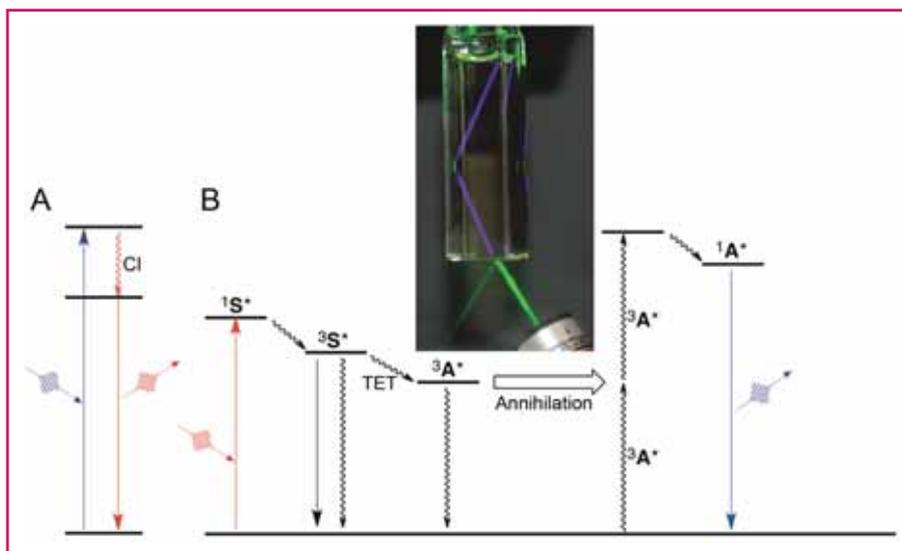


Figure 4 - Conversion de l'énergie lumineuse : (A) un photon de plus haute énergie (bleu) est absorbé et réémis en photon de plus basse énergie (rouge) après un phénomène de conversion interne (CI) qui dissipe une partie de l'énergie. Plus contre-intuitif, deux photons de plus basse énergie peuvent être convertis en un seul de plus haute énergie par un système chimique (B). Ceci est visible à l'œil nu grâce à un laser pointeur vert dont le faisceau devient bleu en traversant une cellule contenant de l'antracène. Photo reproduite de [19] avec l'aimable autorisation d'Elsevier.

ajuster la longueur d'onde de la lumière émise [20]. Un système tout-organique, sans photosensibilisateur triplet à base de métaux de transition, a même été décrit récemment [21], et l'extension vers des systèmes polymères est en bonne voie [19].

L'utilisation de matériaux de dimensions nanométriques est une voie prometteuse pour améliorer le rendement des cellules solaires organiques qui est généralisable car elle ne dépend pas de la nature chimique des composés utilisés. Dans cette approche, des nanoparticules métalliques sont incorporées à la couche active pour augmenter le nombre de photons absorbés par la cellule et favoriser la dissociation des excitons en charges libres. Ce double effet provient de l'exaltation du champ électromagnétique en proximité des nanoparticules métalliques qui favorise la dissociation des états excités et la dispersion de la lumière par ces nanoparticules, ce qui a pour effet d'augmenter la longueur du parcours moyen du faisceau lumineux dans la couche active de la cellule. L'exaltation du champ électromagnétique entre des nanoparticules a été étudiée par les chercheurs de l'Institut Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence qui ont trouvé une augmentation de 50 % en lumière absorbée dans des couches minces, dès lors qu'elles incorporent des nanoparticules d'argent de 40 nm [22].

Références

- [1] Vendrell M., Zhai D.T., Er J.C., Chang Y.T., Combinatorial strategies in fluorescent probe development, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, p. 4391.
- [2] Berezin M.Y., Achilefu S., Fluorescence lifetime measurements and biological imaging, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 2641.
- [3] Stender A.S., Marchuk K., Liu C., Sander S., Meyer M.W., Smith E.A., Neupane B., Wang G., Li J., Cheng J.-X., Huang B., Fang N., Single cell optical imaging and spectroscopy, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 2469.
- [4] Sapsford K.E., Algar W.R., Berti L., Gemmill K.B., Casey B.J., Oh E., Stewart M.H., Medintz I.L., Functionalizing nanoparticles with biological molecules: developing chemistries that facilitate nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 1904.
- [5] Jokerst J.V., Gambhir S.S., Molecular imaging with theranostic nanoparticles, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, p. 1050.
- [6] Lim E.-K., Kim T., Paik S., Haam S., Huh Y.-M., Lee K., Nanomaterials for theranostics: recent advances and future challenges, *Chem. Rev.*, **2014**, *115*, p. 327.
- [7] Fischer I., Kaeser A., Peters-Gombs M.A.M., Schenning A.P.H.J., Fluorescent-conjugated polymer dots versus self-assembled small-molecule nanoparticles: what's the difference?, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 10928.
- [8] Wu C., Chiu D.T., Highly fluorescent semiconducting polymer dots for biology and medicine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 3086.
- [9] Ishow E., Brosseau A., Clavier G., Nakatani K., Tauc P., Fiorini-Debuisschert C., Neveu S., Sandre O., Leautic A., Multicolor emission of small molecule-based amorphous thin films and nanoparticles with a single excitation wavelength, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 6597.
- [10] Lee D.-E., Koo H., Sun I.-C., Ryu J.H., Kim K., Kwon I.C., Multifunctional nanoparticles for multimodal imaging and theragnosis, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 2656.
- [11] Faucon A., Maldiney T., Clément O., Hulin P., Nedelec S., Robard M., Gautier N., De Meulenaere E., Clays K., Orlando T., Lascialfari A., Fiorini-Debuisschert C., Fresnais J., Ishow E., Highly cohesive dual nanoassemblies for complementary multiscale bioimaging, *J. Mater. Chem. B*, **2014**, *2*, p. 7747.
- [12] Fery-Forgues S., Fluorescent organic nanocrystals and non-doped nanoparticles for biological applications, *Nanoscale*, **2013**, *5*, p. 8428.
- [13] Patra A., Chandaluri C.G., Radhakrishnan T.P., Optical materials based on molecular nanoparticles, *Nanoscale*, **2012**, *4*, p. 343.
- [14] Parthasarathy V., Fery-Forgues S., Campioli E., Recher G., Terenziani F., Blanchard-Desce M., Dipolar versus octupolar triphenylamine-based fluorescent organic nanoparticles as brilliant one- and two-photon emitters for (bio)imaging purpose, *Small*, **2011**, *7*, p. 3219.
- [15] Amro K., Daniel J., Clermont G., Bsaibess T., Pucheault M., Genin E., Vaultier M., Blanchard-Desce M., A new route towards fluorescent organic nanoparticles with red-shifted emission and increased colloidal stability, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, p. 1903.
- [16] Genin E., Gao Z., Varela J.A., Daniel J., Bsaibess T., Gosse I., Groc L., Cognet L., Blanchard-Desce M., "Hyper-bright" near-infrared emitting fluorescent organic nanoparticles for single particle tracking, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, p. 2258.
- [17] Campioli E., Rouxel C., Campanini M., Nasi L., Blanchard-Desce M., Terenziani F., Enforcing luminescence at organic nanointerfaces: luminescence spatial confinement and amplification in molecular-based core-shell nanoparticles, *Small*, **2013**, *9*, p. 1982.
- [18] Wong K.-T., Bassani D.M., Energy transfer in supramolecular materials for new applications in photonics and electronics, *NPG Asia Mat.*, **2014**, *6*, p. 116.
- [19] Singh-Rachford T.N., Castellano F.N., Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, p. 2560.
- [20] Singh-Rachford T.N., Haefele A., Ziesler R., Castellano F.N., Boron dipyrromethene chromophores: next generation triplet acceptors/annihilators for low power upconversion schemes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 16164.
- [21] Cui X.N., Charaf-Eddin A., Wang J.S., Le Guennic B., Zhao J.Z., Jacquemin D., Perylene-derived triplet acceptors with optimized excited state energy levels for triplet-triplet annihilation assisted upconversion, *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, p. 2038.
- [22] Duche D., Torchio P., Escoubas L., Monestier F., Simon J.J., Flory F., Mathian G., Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2009**, *93*, p. 1377.



E. Ishow



M. Blanchard-Desce



D.M. Bassani

Eléna Ishow est professeur au Laboratoire CEISAM, CNRS UMR 6230, Université de Nantes*.

Mireille Blanchard-Desce et **Dario M. Bassani** sont directeurs de recherche au CNRS à l'UMR 5255 CNRS/Institut des Sciences moléculaires, Université de Bordeaux**.

* Laboratoire CEISAM, CNRS UMR 6230, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes Cedex.
Courriel : elena.ishow@univ-nantes.fr

** Institut des Sciences moléculaires, UMR 5255 CNRS/ISM, Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence.
Courriels : mireille.blanchard-desce@u-bordeaux.fr ; d.bassani@ism.u-bordeaux1.fr

N'est pas Prométhée ou Mary Shelley qui veut

Une petite histoire de la stéréophotolithographie...

Jean-Claude André

Résumé	La lumière permet la photo-polymérisation d'un monomère liquide. Si l'on sait absorber celle-ci dans les trois dimensions, on peut réaliser un objet concret ; tel a été le concept de base de la stéréophotolithographie développé en 1984, qui conduit aujourd'hui à un marché considérable (5 milliards €/an) dans des domaines non envisagés à cette époque.
Mots-clés	Stéréophotolithographie, photo-polymérisation, histoire, brevets.
Abstract	Is that possible to be Prometheus or Mary Shelley? A short story of the stereophotolithography Light is able to induce the photo-polymerization of a liquid monomer. If we are able to be clever enough for achieving a space-resolved absorption, it is possible to create a real 3D object. This basic concept of the stereophotolithography has been developed since 1984 leading to an exponential market (about 5 billions €/year) in emerging fields not yet explored at that time.
Keywords	Stereophotolithography, photo-polymerization, history, patents.

Si de nombreux progrès ont été réalisés dans le domaine de l'informatique, les aspects actionneur et mise en forme des matériaux sont encore un peu en décalage pour réaliser des formes personnalisées, ou en vue d'applications biomédicales, etc. Il y a donc des entrées pour des pièces actives dans un marché considérable à l'échelle du monde. D'autres applications moins futuristes se mettent déjà en place à partir de procédés encore « rustiques » de fabrication de pièces passives, dans des domaines très variés.

Ces réalisations d'objets sans machine-outil (celle qui enlève de la matière) se développent de plus en plus à partir de procédés dits de « fabrication additive ». Le procédé utilisant de la lumière développé dans les années 1980 à Nancy reposait sur la connaissance des coordonnées de l'objet à créer, mémorisées dans un ordinateur pilotant des miroirs galvanométriques et l'ordonnancement du déplacement de la lumière pour transformer un oligomère liquide en un solide par polymérisation d'une couche, « voxel » après « voxel ». L'ajout d'une deuxième couche, puis d'une troisième, etc. permettait de créer ainsi la pièce prototype. Cette base sert de concept fondateur des technologies de fabrication additive (figure 1).

En 1984, basée sur l'idée de jouer sur un processus à un photon avec une amplification liée à la réaction radicalaire en chaînes, la photo-polymérisation d'un monomère liquide en un solide se produit là où la lumière atteint la surface, pour autant que l'énergie lumineuse absorbée dépasse un certain seuil. Pour ce qui concerne la pénétration de la lumière, il convient de disposer d'une épaisseur optique μ légèrement plus grande que celle de la couche placée sur l'objet en construction et d'adapter la puissance du laser pour polymériser le fluide en profondeur afin de relier aussi les couches entre elles.

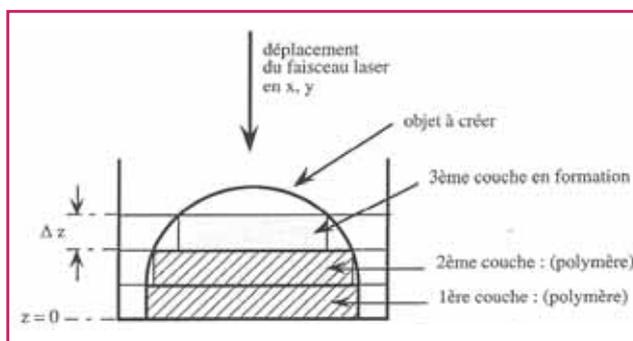


Figure 1 - Schéma historique du principe de réalisation d'un objet couche par couche.

Mais tout n'est pas si simple dans la vraie vie ! Grâce à des masques, de premières expérimentations ont été tentées, en utilisant des monomères acryliques linéaires : le polymère formé étant soluble dans le fluide qui lui avait donné naissance, l'échec avait été cuisant... D'où l'idée d'utiliser des monomères multifonctionnels conduisant à un matériau insoluble dans son monomère. L'enthousiasme dura tant que furent réalisés par masquage des objets convexes (à base plus large que la partie qui était en construction, comme sur la figure 1).

Mais la réalisation, en éclairage modeste, d'un petit pont avec son tablier enjambant du liquide s'est traduite par deux piles reliées par un volume imprécis : le polymère du tablier plus dense que le monomère « coulait » durant la transformation !... Ainsi, deux difficultés ont été cernées, celle de l'augmentation de la densité du photo-produit par rapport au précurseur (provoquant ainsi un retrait) et celle de la nécessité

de placer « au bon endroit » des supports transitoires (quitte à les ébarber ensuite) pour que la pièce devienne réalisable... (figure 2).

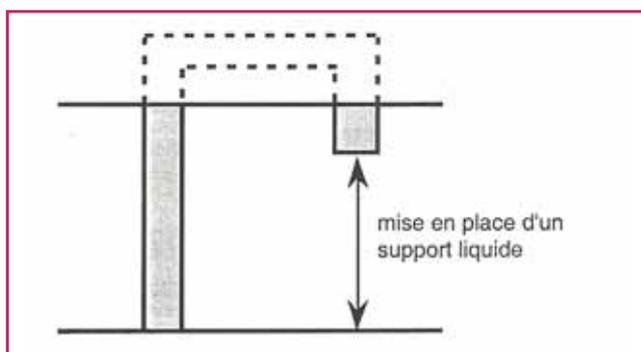


Figure 2 - Illustration de la difficulté de construire un objet solide sans support.

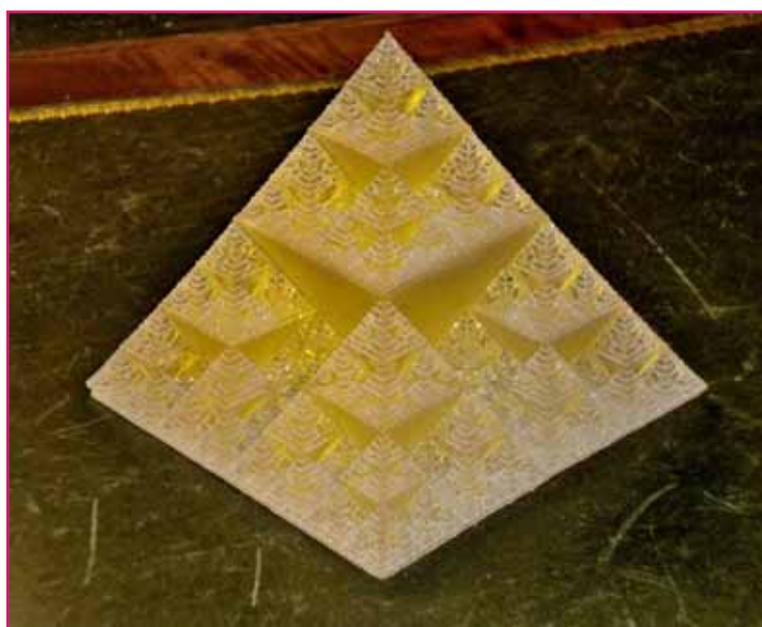


Figure 3 - Exemple d'objet non réalisable par des voies classiques : une pyramide fractale.

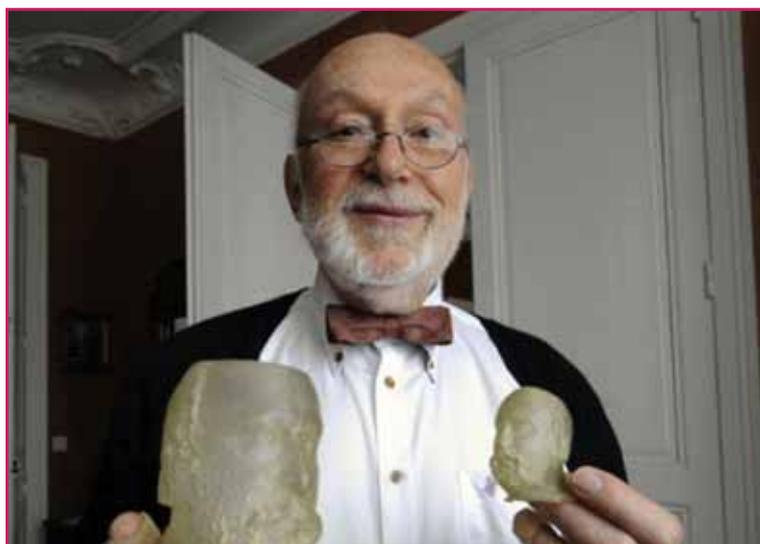


Figure 4 - Photo de l'auteur tenant des bustes-portraits réalisés par stéréophotolithographie (photo Vosges-Matin, DR).

Il y avait donc nécessité de faire un travail d'ingénierie en exploitant tout ce qui était accessible dans notre « boîte à outils ». Jouer sur le procédé, le choix des sources lumineuses et la conduite optimisée des faisceaux lumineux, les matériaux et leurs formulations, le choix des amorceurs photochimiques, la commande informatisée des miroirs galvanométriques, puis piloter la réalisation d'une pièce (avec ses supports) ont relevé d'un exercice d'acrobatie intellectuelle qui a dépassé un peu l'interdisciplinarité « classique », parce que les soutiens disciplinaires (humains et financiers) ont été dispensés avec modération, mais pas uniquement... L'activité relevait du « bricolage » et, au moins au début, était très artisanale, mais il s'est agi d'une recherche « apprenante ». Ainsi fut fait avec des lasers ultraviolets, visibles ou infrarouges. Des pièces de plus en plus complexes commencèrent à sortir pour notre plus grande satisfaction (c'était magique !) et plus d'une vingtaine de brevets furent déposés [1-2] (pour le premier, quinze jours seulement avant nos concurrents américains, en particulier Charles Hull à l'origine de la société 3D Systèmes qui regroupe environ 700 personnes [3]).

Ce procédé de « photocopieuse 3D » à partir d'un fichier numérique était attractif pour les milieux socioéconomiques, souhaitant réaliser des pièces prototypes coûteuses, complexes, et impossibles à réaliser autrement (figure 3). Aujourd'hui, le marché annuel est de plusieurs milliards d'euros... Plus ludique, on peut aussi, d'après des données numériques, reproduire un buste, comme celui de l'auteur (figure 4). Mais peu de responsables y ont cru au moment où cette opération a pris corps, ce qui fait que le savoir-faire qui aurait pu être, au moins en partie, français n'est pratiquement plus présent sur le territoire national. Même les start-up que nous avons soutenues grâce à notre transfert technologique ont été rachetées par l'industriel américain qui avait breveté quinze jours après nous... Petite leçon amère pour le soutien à la créativité et pour l'industrialisation issue de la recherche !

Où en est-on aujourd'hui ? Où va-t-on ?

Les démarches d'innovation de fabrication additive, considérée comme l'une des dix innovations majeures du XXI^e siècle et objet de recherche toujours intensive aujourd'hui, s'orientent dans différentes directions que toute personne un peu curieuse peut trouver par centaines et sans difficulté sur Internet (mots-clés : stéréophotolithographie, fabrication additive, additive fabrication, imprimantes 3D, 3D printing...), tant le nombre de sites consacrés à la fabrication additive, technologie révéralée en particulier par le président des États-Unis et par Jean-Claude Bernier [4], est élevé (avec possibilité d'aller tout simplement sur le site de l'Association Française de Prototypage Rapide (AFPR) [5]) :

- Procédés améliorés : optimisation du trajet du faisceau laser, racleurs, monomères à faible retrait, biocompatibles pour des applications en médecine, etc. ;
- Mise en place dans le fluide réactif de charges minérales ou métalliques pour réaliser des pièces en « bonne matière » ;
- Pièces directement en métal ou en céramique, frittées ;
- Nouveaux procédés : polymères solubles rendus insolubles par photo-transformation ; l'image latente obtenue, lavée, produit l'objet (les supports deviennent inutiles dans ce procédé) ;

- Utilisation de fils de polymères chauffés qui se solidifient en refroidissant sur l'objet en construction ;
- Photographie 3D à l'aide de matériaux photosensibles et/ou colorés ;
- Polymérisation d'une couche en une fois par masques commandés par le système informatique ;
- Micro-stéréolithographie : utilisation d'ondes évanescentes, etc. ;
- Nano-stéréolithographie : utilisation d'ADN assemblé avec des microscopes à champ proche (projet en cours) ;
- Macro-stéréolithographie : réalisation de maisons en Chine et dans l'espace !
- Demain : réalisation directe du vrai 3D sans couches (projet en cours) ;
- Fabrication collective pour l'électronique ;
- Le rêve pour après-demain : la télétransportation d'artefacts... ou même d'espèces biologiques (mais on n'en est pas encore là...), voire la réalisation à façon de votre serveur robot ?

L'histoire des interactions lumière-matière peut se poursuivre pour autant qu'on laisse la place à l'émergence d'idées et à une vraie interdisciplinarité. Cette « aventure » a nécessité des connaissances en informatique, en automatique, en optique, en physique et chimie des matériaux, en mécanique, en photochimie, et beaucoup de conviction et de sueur pour disposer des financements nécessaires... Quelques partenaires y ont cru, ce qui a permis de passer du concept à des prototypes préindustriels ; mais au fond, avec des formes d'évaluation et de soutien financier par appel d'offre, quelle

place existerait aujourd'hui pour que quelques scientifiques farfelus, donc divergents, puissent « s'amuser » (un peu plus que 35 heures par semaine !) en disposant d'un soutien effectif pour innover en s'appuyant sur de la connaissance scientifique solide dans un espace interdisciplinaire fécond ? Le développement de l'interdisciplinarité peut être non seulement utile à une société en doute, mais également servir de laboratoire pour mieux renforcer les liens entre disciplines et accomplissements d'utilité sociale.

Références

- [1] André J.-C., Le Mehauté A., De Witte O., Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle, Brevet français n° 84 11 241, 16 juil. 1984 (suivi de plus de vingt autres et de quelques bonnes dizaines de publications scientifiques à comité de lecture, facteur h oblige !).
- [2] André J.-C., Corbel S., *Stéréolithographie laser*, Polytechnica, 1994.
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Chuck_Hull
- [4] Bernier J.-C., La 3D, troisième révolution industrielle ?, *L'Act. Chim.*, 2014, 387-388-389, p. 9.
- [5] Association Française de Prototypage Rapide (AFPR), <http://code80.net/afpr>

Jean-Claude André

est directeur de recherche émérite du CNRS au Laboratoire LRGP, UMR 7274 CNRS/UDL, Université de Lorraine*.

* LRGP, UMR 7274 CNRS/UDL, 1 rue Grandville, F-54000 Nancy.
Courriel : jean-claude.andre1@sfr.fr

EVAPORATEUR ROTATIF RC 900

Salon Forum Labo & Biotech

LABORATOIRE

ERGONOMIE ET SECURITÉ.

Pour une évaporation plus simple, plus efficace et plus sûre :

- Pilotage par télécommande sans fil
- Fixation rapide du ballon en un clip
- Réglage de l'inclinaison du ballon par un bouton pratique
- Large ouverture de nettoyage du condenseur
- Protection des personnes par écran polycarbonate

La combinaison du RC 900 avec le groupe de pompage SC 920 et le chiller C 900 constitue un système homogène, efficace et ergonomique dont vous apprécierez les qualités au quotidien.



Pour toutes questions et requêtes pour vos applications Gaz ou Liquides, contactez-nous !

www.knf.fr • lab@knf.fr • 03 89 70 35 00



L'holographie, une reconstruction par la lumière grâce à un matériau photostructurable

Christiane Carré, Yvon Renotte, Paul Smigielski, Xavier Allonas, Christian Ley et Safi Jradi

Résumé Lors de l'enregistrement d'un hologramme, toutes les informations contenues dans la figure d'interférences produite par superposition d'une onde de référence à celle issue de l'objet sont mémorisées par le support photosensible sous forme d'une modulation de l'indice de réfraction et/ou d'un relief en surface. Les émulsions argentiques furent le premier système mis en jeu. Les photopolymères, structurables par la lumière à l'échelle submicroscopique, sont aussi d'excellents candidats. Depuis, tous les travaux d'optimisation correspondants ont généré diverses applications, telles que la fabrication de composants optiques diffractifs ou l'utilisation d'hologrammes embossés pour la protection des documents ou des objets envers la contrefaçon.

Mots-clés Holographie, matériaux pour l'enregistrement holographique, gélatine, photoresists, photopolymères.

Abstract Holography, reconstructing by light thanks to a photostructurable medium

During holographic recording, interference patterns produced by a reference beam and the light waves scattered by the object are stored by building-up of refractive index variations or relief profiles in the photosensitive medium. Early holograms used silver halide photographic emulsions as the recording medium. Being able to memorize an incident complex fringe pattern with small features at the submicrometer scale, different polymeric media are also successfully usable. All this optimizing work generated different applications concerning for example creation of diffractive optical elements or development of anti-counterfeiting solutions through embossed holograms.

Keywords Holography, holographic recording materials, gelatine, photoresists, photopolymers.

L'optimisation et la caractérisation du point de vue chimique des matériaux d'enregistrement holographique a été et est toujours l'objet de nombreuses publications scientifiques, mais principalement dans des revues du monde de l'optique et de la photonique. Ces travaux, qui nécessitent une parfaite connaissance des processus d'interférométrie et de diffraction, ont surtout été menés par les utilisateurs de ces milieux photosensibles. Lorsque les franges d'interférences sont mémorisées, les paramètres liés à la composition et à la structure de l'émulsion évoluent simultanément dans le temps et dans l'espace à l'échelle de la centaine de nanomètres. Compte tenu de la complexité du problème, des compromis doivent être définis pour résoudre les équations mathématiques et simuler l'évolution spatiotemporelle du système, ce qui est toujours d'actualité et suscite des points de vue divergents. Le physicien ne prend pas directement en compte les données cinétiques caractéristiques des différentes étapes du mécanisme réactionnel photoinduit, mais travaille sur le rendement de diffraction de l'hologramme en cours de réalisation, en introduisant un ou plusieurs paramètres qui ne sont ensuite reliés que de façon qualitative aux constantes cinétiques.

Indépendamment de ces avancées, chaque individu peut toujours se poser des questions : mais qu'est-ce qu'un hologramme ? Comment est-il créé ? Pourquoi peut-il générer des images où le relief de l'objet est fidèlement reproduit, contrairement à une photographie ? C'est à ces questions, qui

n'ont pas encore été abordées dans *L'Actualité Chimique*, que nous proposons de répondre, tout en considérant les propriétés physico-chimiques des principales classes de matériaux aujourd'hui disponibles pour l'enregistrement holographique. En conclusion, seront présentées les applications qui en découlent.

Certains de ces systèmes sont proposés par des laboratoires de recherche et sont décrits dans la littérature scientifique. D'autres commercialement disponibles sont accessibles à chacun, sauf s'il y a des accords de confidentialité à signer. Cela signifie que, pour en disposer, l'utilisateur doit répondre positivement aux critères imposés par la société et qu'il n'est pas le seul propriétaire des résultats.

L'holographie

Hologrammes ? Ce mot est facilement évocateur puisque certains de ces objets sont présents sur nos cartes bancaires, billets de banque ou papiers d'identité, mais leur réalisation n'est pas intuitive. La façon dont l'information est codée dans le support d'enregistrement holographique est différente de celle utilisée en photographie. L'holographie, par transmission ou par réflexion, est une technique interférentielle permettant de stocker simultanément l'amplitude et la phase d'une onde lumineuse. Le principe en a été découvert en 1948 par Dennis Gabor, prix Nobel de physique en 1971. C'est en 1960, suite à l'invention par Theodore Maiman du laser et de sa lumière

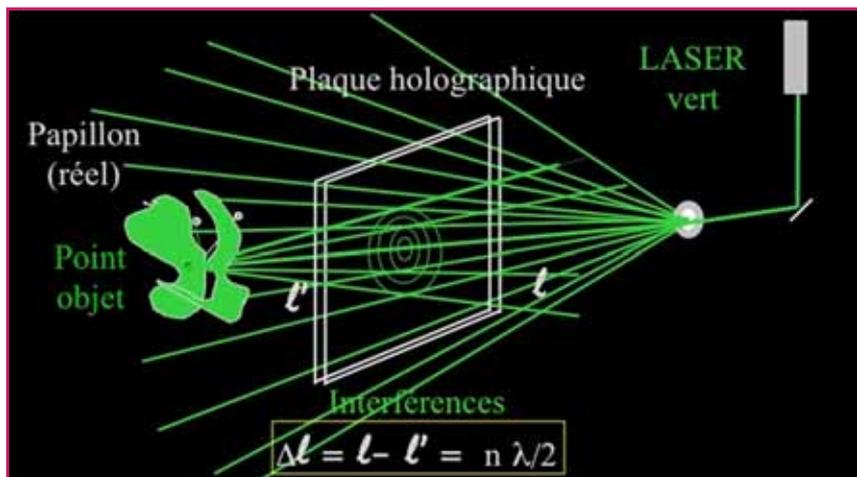


Figure 1 - **Enregistrement d'un hologramme par réflexion.** L'enregistrement est effectué grâce à deux faisceaux cohérents issus d'un même laser. La superposition de ces deux ondes, référence et objet, permet, par soustraction ou addition des phases des deux ondes, de créer un réseau d'interférences dépendantes de la distance de chaque point de l'objet au plan de la couche holographique sensible, et ainsi de coder toutes les informations de forme et de taille de l'objet et de l'intensité de lumière réfléchie. Si trois lasers, bleu, vert et rouge, éclairent l'objet simultanément, l'hologramme enregistre l'ensemble des couleurs sous forme de trois réseaux d'interférences. La distance entre deux franges de ce réseau (très grossi ici) n'est que de quelques centaines de nm (d'après J. Belloni).

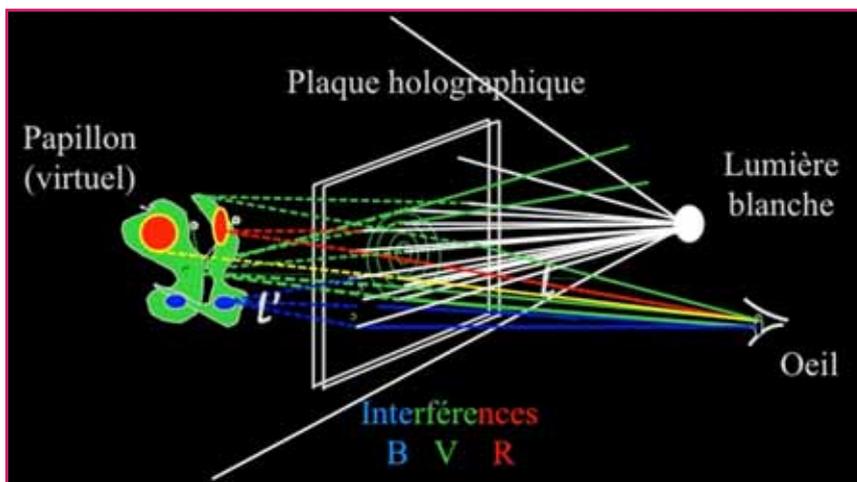


Figure 2 - **Restitution de l'image holographique.** Les franges d'interférence du réseau trichrome de l'hologramme, éclairées en lumière blanche, reconstituent pour l'observateur une image virtuelle en couleurs et en 3D de l'objet à la même échelle. Toutes les nuances de couleur sont restituées par une réflexion pondérée des faisceaux bleu, vert et rouge (d'après J. Belloni).

cohérente, que les Américains Emmeth Leith, Juris Upatnieks et le Russe Yuri Denisyuk ont appliqué le principe de Dennis Gabor pour réaliser les premiers hologrammes [1]. Cette avancée donna lieu au développement d'applications dans l'industrie lorsque les lasers furent commercialement disponibles [2].

Pour réaliser un hologramme [3-4], deux faisceaux émis par une même source laser sont utilisés (figure 1). L'onde objet, après avoir éclairé l'objet à holographier, est diffusée, réfléchie ou diffractée, puis se superpose à l'onde de référence. Un réseau de franges d'interférences est ainsi généré là où est placé le matériau holographique. Ce dernier doit alors physiquement ou chimiquement mémoriser ces franges. Cela permet de stocker les informations de phase relative à l'objet (donc son relief) et contenues dans la figure lumineuse incidente sous forme de variations d'éclairement. Après exposition et développement si nécessaire, l'hologramme diffracte

une onde exactement semblable à celle issue de l'objet au moment de son enregistrement et dans la même direction (figure 2). La localisation dans l'espace, la forme et les couleurs de l'objet sont alors conservées dans le volume de l'émulsion sous forme d'un réseau de franges qui correspondent à un pas variant de quelques centaines de nanomètres à la dizaine de micromètres. Pour l'observateur, tout se passe comme si l'objet était toujours présent (figures 3 et 4).

Les supports d'enregistrement holographiques

Le matériau idéal, outil pratique et parfait, n'existe pas. Un compromis doit être défini en fonction de l'application considérée et des supports holographiques existants, sachant qu'ils diffèrent les uns des autres aussi bien du point de vue optique que du mode d'utilisation [1, 4]. Les propriétés devant être prises en compte sont notamment les suivantes :

- la sensibilité spectrale, qui définit le ou les lasers adaptés ;
- la sensibilité énergétique, qui détermine le temps de pose, les éclaircissements incidents nécessaires pour créer un hologramme ayant un certain rendement de diffraction ;
- le seuil d'exposition, qui correspond à la limite énergétique inférieure requise pour inscrire une information durablement dans le matériau ;
- la résolution spatiale, qui correspond à l'inverse de la taille du plus petit détail enregistrable. Elle doit être élevée, le système devant enregistrer des informations de taille inférieure au quart de la longueur d'onde utilisée (400 nm pour le violet), condition imposée par le codage interférométrique (donc jusqu'à $10\,000\text{ mm}^{-1}$) ;
- sa fonction de transfert linéaire sur une plage de fréquences spatiales aussi large que possible.

De plus, certains matériaux sont effaçables et recyclables, d'autres non. Une étape de post-développement peut être nécessaire. Dans ce cas, il est nécessaire que le film photosensible soit le plus stable possible en volume et ne subisse ni contraction, ni dilatation, pour ne pas déformer les informations stockées.

Matériaux photosensibles commercialement disponibles aujourd'hui

Émulsions argentiques

Les émulsions argentiques sont constituées d'un substrat (verre ou matière plastique inerte) recouvert de gélatine (épaisseur de 5 à 10 μm) contenant des cristaux d'halogénures d'argent en suspension (AgBr et AgCl). Le système chimique pour les émulsions holographiques est le même que celui utilisé en photographie argentique, sauf que l'optimisation de la composition est différente, afin d'augmenter la résolution spatiale du matériau liée à la taille des cristaux (4 nm (par ex. [5]) à 50 nm) et d'enregistrer plusieurs franges espacées de quelques centaines de nm seulement. À la différence également de la photographie, les couleurs de l'hologramme développé et restitué en lumière blanche ne proviennent pas de



Figure 3 - Exemple d'hologramme monochrome : restitution de l'image holographique et objet correspondant.

Enregistrement effectué à l'ENSSAT à Lannion, en transmission à 633 nm. Le support photosensible est ici une émulsion argentique commercialisée par la société Ultimate Holography (plaque U08 70). Photo réalisée par Yoann Atlas, élève ingénieur optronique de l'ENSSAT, et Laurent Feichter.



Figure 4 - Hologramme couleur d'une boîte de papillons (*Ornithoptera paradisea*), enregistré dans une émulsion argentique et restitué en lumière blanche. L'observateur a l'illusion d'avoir devant lui la boîte-objet, alors qu'il s'agit d'une image holographique (par courtoisie de Y. Gentet [5]).

colorants, mais seulement de l'espacement de ces franges argentiques. Sous l'action de la lumière, il se forme dans l'halogénure d'argent autant de paires d'électrons et de lacunes d'électrons, appelées « trous », que de photons absorbés. Les électrons réagissent avec les ions Ag^+ en donnant des atomes d'argent. La gélatine qui enrobe les cristaux ne se borne pas au simple rôle de support et séparateur des cristaux. Elle préserve en partie le travail des photons en

réagissant avec les trous qui l'atteignent en migrant vers la surface des cristaux et en empêchant ceux-ci de reprendre l'électron cédé à l'ion Ag^+ (mais l'autre partie des trous à l'intérieur du cristal se recombine avec autant d'électrons, ce qui diminue d'autant le rendement). Les atomes d'argent ainsi formés sont groupés en agrégats. Selon l'éclairement local, les cristaux reçoivent plus ou moins de photons et les agrégats contiennent donc plus ou moins d'atomes d'argent (de 0 à environ 10), ce qui constitue l'image latente, trop peu intense pour être visible à l'œil nu. Le processus est ensuite considérablement amplifié par le développement réalisé en milieu réducteur par voie humide qui réduit complètement en argent métallique les cristaux contenant un agrégat de nombre minimum d'atomes [6-7]. L'image est ensuite fixée par élimination des halogénures d'argent non réduits.

En holographie argentique, c'est un hologramme d'amplitude qui est réalisé (l'hologramme module l'amplitude du faisceau de lecture : les zones sombres, c'est-à-dire qui ont été noircies par la réaction photochimique, ne laissent pas passer la lumière, contrairement aux zones claires qui n'ont pas reçues de photons). Il peut être ensuite transformé en un hologramme de phase par blanchiment (traitement chimique permettant de rendre l'hologramme transparent et de créer une modulation d'épaisseur et d'indice de réfraction au lieu des variations locales de transmission).

Même si ce fut le matériau historique utilisé pour l'enregistrement des premiers hologrammes d'objets tridimensionnels, l'holographie argentique, qui représentait pour les grandes sociétés telles que Agfa-Gevaert, Eastman-Kodak, Fuji-Films, Ilford... des enjeux commerciaux modestes en comparaison de la photographie, a subi le contrecoup de l'abandon progressif de la fabrication de masse des émulsions argentiques pour la photographie devant l'essor de la photographie numérique. Néanmoins, les recherches poursuivies dans des laboratoires académiques ou de petites sociétés ont conduit à des progrès remarquables sur la sensibilité [5-7]. Ces avancées ont permis de réduire la taille des cristaux de AgBr jusqu'à 4 nm et ainsi de supprimer les effets de diffraction des grains qui rendaient les hologrammes troubles en vision à grand angle. Parallèlement, l'énergie nécessaire pour produire l'image latente, donc la puissance du laser et la durée d'exposition, ont pu être largement réduits, ce qui permet d'holographier aujourd'hui des objets aussi fragiles que des ailes de papillon [5]. Par ailleurs, l'emploi de trois lasers simultanés, bleu, vert et rouge, bien adaptés en longueur d'onde à la vision humaine, permet de reconstruire des images en 3D en restituant toutes les couleurs, tout en bénéficiant de l'excellente sensibilité de ce type d'émulsions ($100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ par couleur). Ces techniques sont surtout applicables par des amateurs experts, par exemple pour la création d'hologrammes artistiques d'extrême résolution. Mais cela requiert des instruments comme les lasers et un savoir-faire qui dépasse de beaucoup la pratique photographique courante, si bien que le marché en est limité. Aujourd'hui, seulement quelques petites sociétés, telles que Ultimate Holography en France [5], parviennent à distribuer des émulsions argentiques pour ce type d'enregistrement holographique.

Gélatine bichromatée (DCG)

Ce matériau d'enregistrement holographique est constitué de gélatine et de bichromate d'ammonium. Son étude peut être effectuée en considérant la gélatine comme une

chaîne peptidique comportant des groupements hydroxyle, carboxylique et amino [8]. Simultanément, d'autres matrices hôtes du bichromate d'ammonium (ou de potassium) ont été mises en œuvre pour élucider le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de l'exposition. Il s'agit de l'alcool polyvinylique (présence uniquement de groupements OH) et de l'acide polyacrylique (groupements COOH). Les comparaisons ont montré des comportements holographiques différents d'une matrice à l'autre. Dans chaque cas, il est établi que sous irradiation, le chrome VI est d'abord réduit à l'état de chrome V par transfert d'électron depuis la matrice polymère. Cette espèce a en particulier été mise en évidence et quantifiée par résonance paramagnétique électronique [8]. Elle joue un rôle clé dans le processus de croissance des hologrammes et sa stabilité est fonction de la nature chimique de la matrice hôte. Ensuite, le chrome V se transforme plus ou moins rapidement en chrome III. Simultanément, la matrice hôte subit des modifications de structure chimique (transformation en particulier des fonctions alcool en fonctions cétone) et de réticulation par formation de complexes entre les entités chrome V et III avec les chaînes peptidiques.

Après enregistrement de l'hologramme, l'émulsion doit subir un post-traitement en milieu aqueux, qui génère dans l'émulsion une modulation d'indice de réfraction pouvant être supérieure à 0,1 et conduire à une efficacité de diffraction allant jusqu'à 99 %. Historiquement difficile à produire de manière reproductible en raison de sa réactivité à l'humidité, quelques firmes (Slavitch, uab Geola Digital en Lituanie) ont réussi à maîtriser le produit et offrent des plaques et films pré-sensibilisés. En Allemagne, Holotec GmbH produit des hologrammes avec ce type de matériau.

Photoresists

Il s'agit ici de produits industriels commerciaux, certains proposés dès les années 1970 et bien maîtrisés en raison du rôle essentiel qu'ils ont joué dans l'industrie électronique, domaine où ils sont utilisés pour produire des cartes de circuits imprimés. La lumière induit dans ce matériau une modification de structure qui le rend soit soluble (positif), soit insoluble (négatif) dans un développeur adéquat. Ainsi lors d'un enregistrement holographique pour une résine positive, les zones ayant reçu des photons sont dissoutes contrairement aux zones sombres, ce qui permet de mémoriser en relief à l'échelle microscopique les franges d'interférences.

Par exemple, la résine Novolaque (polymère issu de la réaction d'un phénol avec le formaldéhyde) est ici associée à la diazonaphtoquinone (DNQ), composé capable d'inhiber la dissolution du polymère [9]. Les films de Novolaque sont facilement dissous en milieu aqueux basique. Les groupements phénol sont transformés en ions phénolates, ce qui permet de solubiliser les chaînes polymères. En présence de DNQ, la vitesse de dissolution décroît de façon drastique, car il y a alors polarisation des groupements OH des phénols et formation de liaisons hydrogène, ce qui protège les extrémités phénol et diminue l'acidité de la résine. En revanche après exposition, la DNQ favorise la dissolution. Les photons incidents induisent, au niveau de la DNQ, une réaction exothermique (réarrangement de Wolff). Il n'y a plus de protection des phénols. Suite à l'augmentation locale de la température, le polymère est plus rapidement dissous dans les zones claires de la figure d'interférences [9].

Ce matériau, qui a une résolution suffisante pour enregistrer des motifs à haute fréquence spatiale, est impropre par nature à l'enregistrement d'hologrammes par réflexion. En revanche, il génère dans les montages par transmission des hologrammes en relief de surface. Ceux-ci peuvent ensuite être recouverts d'une couche de nickel par électrolyse, afin de réaliser un moule métallique plus résistant que le photoresist. Ce moule, copie négative conforme de l'hologramme, est utilisé en seconde étape comme matrice pour la reproduction à chaud, par estampillage dans un matériau plastique [10]. C'est ainsi que sont produits en grand nombre les hologrammes « embossés » (ou estampillés), qui sont par conséquent des hologrammes de transmission. Mais si ces derniers sont métallisés à l'arrière, généralement par dépôt d'un revêtement d'aluminium, ils sont alors utilisables en réflexion (*figure 5*).

Du point de vue commercial, doit ici être citée la série des photorésines Microposit™ S1800™ G2 provenant du fabricant Rohm and Haas Electronic Materials (anciennement connue sous la marque « Shipley™ », et en particulier le photoresist positif Shipley AZ-1350 souvent utilisé en holographie).

Photopolymères

Divers photopolymères présentent des propriétés spécifiques intéressantes pour l'holographie, qui sont fondées sur la possibilité de structurer à des échelles microscopiques, voire nanoscopiques, leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires. Ces matériaux sont constitués d'un système photosensible associé :

- à un ou plusieurs monomères qui jouent simultanément le rôle de matrice ou qui sont dissous dans un polymère ;
- ou à un polymère tel que le poly(méthacrylate de méthyle) ou le poly(N-vinylcarbazole), le photosensibilisateur pouvant être directement greffé sur la chaîne.

Lors de l'enregistrement de l'hologramme, ils subissent une réaction de polymérisation, de réticulation ou de dégradation des chaînes polymères qui est inhomogène et peut donner lieu à des phénomènes de transport de matière ou de contraction de volume. C'est l'ensemble de ces processus



Figure 5 - Collection d'hologrammes créés par estampillage, l'hologramme maître étant enregistré dans un photoresist. Ils sont utilisés à des fins publicitaires, en tant que systèmes anti-contrefaçon ou permettent d'introduire des illustrations en trois dimensions dans les magazines (Collection C. Carré).

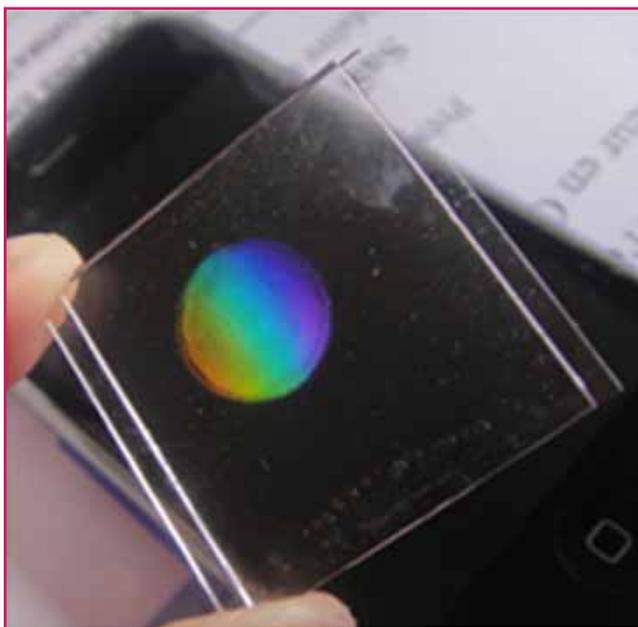


Figure 6 - Diffraction de la lumière blanche par un réseau holographique enregistré par transmission dans un matériau photopolymérisable à base d'acrylates, pris en sandwich entre deux substrats de verre (épaisseur du film ~ 18 µm).

couplés les uns aux autres qui engendrent la formation de variations locales d'indice de réfraction ou d'épaisseur dans le milieu réactionnel.

En particulier, lorsqu'une figure d'interférences éclaire une résine photopolymérisable, la réaction de polymérisation photoinduite est spatialement inhomogène. Ceci se traduit à l'échelle microscopique par l'apparition de gradients de concentration, donnant naissance à des processus de diffusion entre les zones de faible intensité incidente et celles de forte intensité. Il y a alors construction dans l'émulsion d'une architecture tridimensionnelle rigide présentant une répartition inhomogène de la matière. Le couplage entre réaction chimique et transport de matière se traduit par la création dans le milieu d'une modulation de son indice de réfraction et/ou d'un relief à la surface du matériau généré *in situ* dans le milieu ou qui apparaît après lavage de l'échantillon, les zones non polymérisées étant les seules solubles [11].

Différents exemples à base d'acrylates multifonctionnels, d'acrylamides... sont aujourd'hui proposés [12]. Simples d'emploi et flexibles, ces matériaux donnent naissance *in situ* à des hologrammes de phase épais et permanents (figure 6). Le principal intérêt est qu'il n'est pas nécessaire de transformer l'image latente en image fixe. En particulier, les systèmes d'enregistrement holographique photopolymérisables mis en œuvre en collaboration entre les laboratoires LPIM (Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires) et Foton (Fonctions Optiques pour les Technologies de l'informatiON) correspondent à un système photosensibilisateur à trois composants : un colorant et deux co-amorceurs (un donneur d'électron et un accepteur d'électron). Le rose Bengale et la safranine O sont par exemple associés à la 2,2'-bis(2-chlorophényl)-4,4',5,5'-tétraphényl-1,2'-biimidazole et la N-phénylglycine, dans un mélange de monomères à base d'Ebecryl® 1290 (acrylate hexafonctionnel), du 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate et de vinyl néonanoate [12]. L'intérêt repose ici sur la vitesse de la réaction de polymérisation amorcée par ces photoamorceurs qui est plus élevée

que celle des systèmes à deux composants. Simultanément, les taux de conversion finaux monomères/polymères sont plus élevés. Les deux co-amorceurs interagissant avec le colorant, chacun donne naissance à des espèces radicalaires capables d'amorcer la réaction de polymérisation lors de l'enregistrement de l'hologramme. Ainsi, il y a apparition de plus de radicaux pour un système 3-composants, par conséquent à un plus grand nombre de chaînes polymères, ce qui augmente le rendement de la réaction de polymérisation et sa vitesse. Le système optimal engendre un réseau créé en moins d'une vingtaine de secondes pour un éclaircissement de 25 mW/cm², son rendement de diffraction corrigé étant supérieur à 90 % à la fin de l'enregistrement. Lorsque les systèmes considérés ne présentent pas la meilleure efficacité de diffraction à l'ordre 1, une optimisation des paramètres d'enregistrement holographique est nécessaire et il est toujours possible d'obtenir des résultats au moins supérieurs à ceux des systèmes à deux composants.

Afin d'augmenter la modulation d'indice de réfraction et simultanément d'induire de nouvelles propriétés, ces systèmes photopolymérisables pour l'holographie peuvent être dopés par des nanoparticules (ZnO, TiO₂...). Celles-ci ont tendance à se regrouper dans les zones sombres de la figure d'interférences, car elles sont moins solubles dans le polymère que les monomères. Sont aussi utilisables des cristaux liquides. Dans ce cas, le matériau, appelé holo-PDLC (« holographic polymer dispersed liquid crystals »), possède simultanément les avantages d'un photopolymère (matériau auto-développant) et les propriétés d'un cristal liquide, ce qui lui confère des possibilités de commutation. Lors d'un enregistrement holographique correspondant à une réaction de polymérisation amorcée de façon inhomogène, il y a migration des molécules de cristal liquide vers les zones sombres correspondant au plus faible taux de polymérisation pour des raisons de solubilité, puis regroupement de ces molécules sous forme de gouttelettes. Cela engendre une structure stratifiée sous forme de domaines riches et pauvres en cristal liquide [13]. Par introduction de 30 % en masse de cristal liquide nématique BL036 (Merck Ltd) dans le précédent mélange de monomères en présence du rose Bengale et de N-phénylglycine, il est possible d'enregistrer des réseaux holographiques ayant un rendement de diffraction de plus de 80 % en absence de champ électrique appliqué. Dans ce cas, l'indice de réfraction du polymère est de 1,53. Pour le cristal liquide, les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire sont respectivement $n_o = 1,527$ et $n_e = 1,794$ (valeurs données à 589 nm et 20 °C, Merck Ltd). La composition du mélange photopolymérisable correspond volontairement à un indice du polymère égal à l'indice ordinaire du cristal liquide, afin de pouvoir provisoirement effacer l'hologramme. En présence d'un champ (ceci est possible grâce à la couche d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) déposée sur chaque substrat de verre), les molécules de cristal liquide s'orientent suivant leur axe optique et l'onde incidente ne voit plus de différence entre le polymère et le cristal liquide : l'hologramme est effacé.

Des supports d'enregistrement holographique photopolymérisables sont proposés par différentes sociétés, telles que DuPont, Bayer ou Dai Nippon, et destinés à des hologrammes dits de sécurité contre la contrefaçon (pour les banques, la production de luxe...), mais sous accord de confidentialité. Quant à la société Lynx au Brésil [14], elle commercialise un film photopolymère destiné à l'enregistrement holographique et utilisable pour l'enregistrement d'hologrammes en couleur (Polygrama Darol Photopolymer).

Applications

Même si l'essor de l'holographie n'a pas été celui initialement prévu à la fin des années 1980, les applications de tous ces travaux destinés à l'optimisation de matériaux pour l'enregistrement holographique se situent aujourd'hui dans différents domaines :

- tout aussi bien dans le domaine artistique que de l'imagerie : l'holographie image, connue du grand public par son côté spectaculaire (relief intégral saisissant des hologrammes géants), est présente aujourd'hui dans des musées, sur des panneaux pour la publicité, mais aussi pour la réalisation de maquettes holographiques d'architecture et autres... ;
- au niveau des systèmes anti-contrefaçon : une application directe de l'holographie image est l'hologramme embossé utilisé sur les cartes bancaires, les cartes grises, les billets de banque, parfois les objets de luxe, le but étant de rendre le document infalsifiable. C'est aujourd'hui l'une des solutions proposées par la société Hologram Industries [15] ;
- pour la réalisation d'éléments optiques diffractifs (EOD) : un EOD est un dispositif capable de modifier par diffraction la distribution spatiale d'un faisceau lumineux. La lumière diffractée par l'élément forme des fronts d'ondes qui interfèrent et se recombinent pour donner naissance à la répartition lumineuse souhaitée. Les motifs constituant le relief sont calculés à partir des caractéristiques de l'onde incidente et de la figure de diffraction souhaitée à la sortie de l'EOD [16-17]. Ces composants trouvent de larges applications dans la spectroscopie (réseaux holographiques), la mise en forme de faisceaux lasers, pour le micro-usinage, la microsoudure ou le micro-marquage. Leur utilisation est une solution élégante pour limiter au maximum les pertes de lumière, résoudre les problèmes d'aberrations optiques ou diminuer l'encombrement stérique d'un montage ;
- en interférométrie, qui est une technique toujours utilisée dans l'industrie automobile ou aéronautique [3, 18] : en particulier, l'interférométrie différentielle de speckle ou la shearographie consiste à utiliser un élément de cisaillement pour doubler le faisceau rétrodiffusé par l'objet, puis à faire interférer les deux composantes spatialement séparées et décalées. Pour effectuer ce cisaillement, il est possible de

travailler en séparant les états de polarisation TE et TM des deux faisceaux avec une lame biréfringente de Savart [19]. En particulier, ces expériences mettent en jeu des hologrammes à polarisation circulaire, sous forme de vortex multiples, qui sont enregistrés dans un matériau composite photopolymère/cristal liquide.

Références

- [1] Hariharan P., *Optical Holography, Principles, Techniques and Applications*, Cambridge University Press, 1984.
- [2] Conraud A., *Holographie, l'image 3D, 1964-2004*, Conraud A. (éd.), 2004.
- [3] Smigielski P., *Holographie industrielle*, Éditions Teknéa, 1994.
- [4] Bjelkhagen H., Brotherton-Ratcliffe D., *Ultra-realistic imaging: advanced techniques in analogue and digital colour holography*, CRC Press, 2013.
- [5] www.ultimate-holography.com
- [6] Belloni J., Mostafavi M., Les agrégats, précurseurs des nanoparticules, *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349, p. 13.
- [7] Belloni J., Treguer M., Remita H., De Keyzer R., Enhanced yield of photoinduced electrons in doped silver halide crystals, *Nature*, 1999, 402, p. 865.
- [8] Bolte M., Israeli Y., Djuani F., Rivaton A., Frezet L., Lessard R.A., Hologram formation reconsidered in dichromated polyvinylalcohol: polymer cross-linking around chromium (V), *Proc. of SPIE (Practical Holography XIX: Materials and Applications)*, 2005, 5742, p. 195.
- [9] Reiser A., Huang J.P., He X., Yeh T.F., Jha S., Shih H.Y., Kim M.S., Han Y.K., Yan K., The molecular mechanism of novolak-diazonaphthoquinone resists, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, p. 619.
- [10] Saxby G., *Manual of Practical Holography*, Focal Press, 1991, p. 163.
- [11] Guo J., Gleeson M.R., Sheridan J.T., A review of the optimization of photopolymer materials for holographic data storage, *Phys. Research Int.*, 2012, ID 803439.
- [12] Ibrahim A., Ley C., Allonas X., Carré C., Pillin I., Tailoring 3-component photoinitiating systems for use as efficient photopolymerizable holographic material, *J. Display Technol.*, 2014, 10, p. 456.
- [13] Carré C., Chevallier R., Mailhot B., Rivaton A., Understanding microstructure development in holographic polymer-dispersed liquid crystals, in *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, J.P. Fouassier, X. Allonas (eds), Research Signpost, 2010, vol. 3, p. 175.
- [14] www.lynx-us.com et www.polygrama.com
- [15] www.hologram-industries.com/fr
- [16] Kessels M.V., El Bouz M., Pagan R., Heggarty K., Versatile stepper based maskless microlithography using a liquid crystal display for direct write of binary and multilevel microstructures, *J. Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2007, 6, p. 33002.
- [17] Chan Yong A., Heggarty K., Carré C., Battarel D., Rapid prototyping of diffractive optical elements in microstructured sol-gel hybrid material, *Proc. 2nd EOS Conf. Manufacturing of Optical Components*, 2011, art. 4376.
- [18] Smigielski P., Holographie optique - Interférométrie holographique, *Techniques de l'Ingénieur*, 2001, R 6330, p. 1.
- [19] Blain P., Michel F., Piron P., Renotte Y., Habraken S., Combining shearography and interferometric fringe projection in a single device for complete control of industrial applications, *Optical Engineering*, 2013, 52, p. 0841021.



C. Carré



Y. Renotte



P. Smigielski



X. Allonas



C. Ley



S. Jradi

Christiane Carré est chargée de recherche au CNRS au laboratoire Foton (UMR Foton, CNRS/Université de Rennes 1), ENSSAT¹.

Yvon Renotte est professeur honoraire, consultant au HOLOLAB de l'Université de Liège-Belgique².

Paul Smigielski est professeur ingénieur, président du club CMOI/SFO, Mulhouse³.

Xavier Allonas et **Christian Ley** sont professeurs au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), Université de Haute Alsace, Mulhouse⁴.

Safi Jradi est maître de conférences au Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes⁵.

¹ Laboratoire Foton, UMR Foton, CNRS/Université de Rennes 1, ENSSAT, 6 rue de Kerampont, CS 80518, F-22305 Lannion.
Courriel : christiane.carre@univ-ubs.fr

² HOLOLAB, Dépt AGO, Université de Liège, B5a - Sart Tilman, B-4000 Liège.
Courriel : y.renotte@ulg.ac.be

³ Club CMOI, 4 bd du Président Roosevelt, F-68200 Mulhouse.
Courriel : club-cmoi@wanadoo.fr, www.club-cmoi.com

⁴ Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires, Université de Haute Alsace, 3b rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse.
Courriels : xavier.allonas@uha.fr ; christian.ley@uha.fr

⁵ Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Institut Charles Delaunay, UMR CNRS 6281, LNOI et STMR, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, CS 42060, F-10004 Troyes Cedex.
Courriel : safi.jradi@utt.fr

Tous les Bup de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

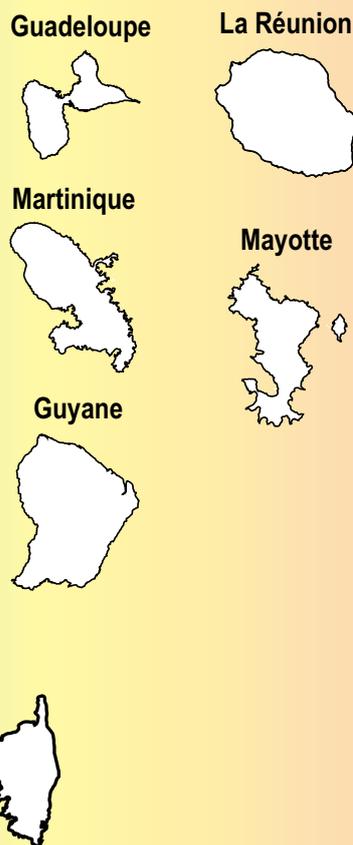
- ◆ Pour tous : 1907 → 2007
- ◆ Pour les abonnés : 2008 → 2015



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Dans
toute la France
des sections
académiques



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>



Adhésion et abonnement en ligne
<http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo	Espace Lycée	Documents thématiques
Textes statutaires et documents	Enquêtes	Autour de la classification périodique
Gestion du laboratoire	Programmes	Métrologie
Sécurité	Documents de réflexion	Relativité
Préparation TP chimie	Sites incontournables	Spectroscopies
Préparation TP physique	Documents pédagogiques	Effet Doppler
	Corrigés du bac	Quantique
	L'arpenteur du web	Chimie : synthèses
		Couleurs
		Colloques, congrès, journées



Exploitation et utilisation des huiles et gaz de schiste

Que peuvent faire les sciences chimiques ?

Joël Barrault, Jacques Bousquet, Jacques Kervennal, Bernard Neff, Bernard Sillion et Christine Travers

Résumé

Les premières exploitations des hydrocarbures fossiles au XIX^e siècle étaient basées sur le gaz naturel et les huiles de schiste et c'est la découverte des grands gisements de pétrole au Moyen Orient au XX^e siècle qui a stoppé l'exploitation de ce que l'on appelle maintenant les hydrocarbures non conventionnels, plus coûteux à extraire. Dans le cas d'une évolution vers un pétrole cher, pour des raisons d'indépendance énergétique et dans la perspective d'un épuisement à terme des gisements en exploitation, un certain nombre de pays ont repris l'exploitation des huiles et gaz de schiste. Cependant, les fluctuations du prix du baril que nous connaissons en ce moment tempèrent cette analyse. Cet article présente des données économiques, commente les technologies actuellement utilisées, montre les problèmes techniques et écologiques posés par cette exploitation, et en analyse les impacts sur le raffinage et la pétrochimie. Les apports de la chimie pour l'exploitation sont discutés et les axes d'améliorations évoqués. Pour ce qui concerne le raffinage, il est clair que les huiles et gaz de schiste sont de même nature que les produits raffinés actuellement, mais certains procédés pourraient ou devraient être revisités en raison des compositions particulières de ces sources d'hydrocarbures. En conclusion, il apparaît que la France dispose d'une industrie chimique qui peut répondre à la compétition internationale dans le domaine des produits et des services nécessaires à l'exploitation des gaz et huiles non conventionnels. Certaines de nos entreprises opèrent déjà avec succès dans les pays exploitant cette ressource, notamment aux États-Unis.

Mots-clés

Gaz et huile de schiste, économie, additifs chimiques, production, raffinage, pétrochimie.

Abstract

Exploitation and use of oil and shale gas: what chemistry can do?

The first running of fossil fuels in the 19th century were based on natural gas and shale oil but the discovery of large oil fields in the middle east in the 20th century stopped the operations of the so-called unconventional hydrocarbons, more expensive to extract. However a trend to higher price of oil, the research of energy independence and the expected depletion of existing fields led some countries to restart the operations of oil and shale gas. But current fluctuations in the price of the barrel may temper this analysis. This article presents economic data, comment on current technologies, shows the technical and environmental problems and analyses their impacts on the refining and petrochemicals. The contributions of chemistry to exploitation are discussed and opportunities for improvements mentioned. Concerning refining, oil and shale gas are of the same nature as the classical refined products, but some processes could or should be revisited because of the particular compositions of these sources. In conclusion it appears that the French chemical industry can fight with the international competition in the field of products and services needed for the operation of gas and unconventional oils. Some of our companies are already operating successfully in different countries active in this area, particularly in the United States.

Keywords

Oil and shale gas, economy, chemical additives, production, refining, petrochemistry.

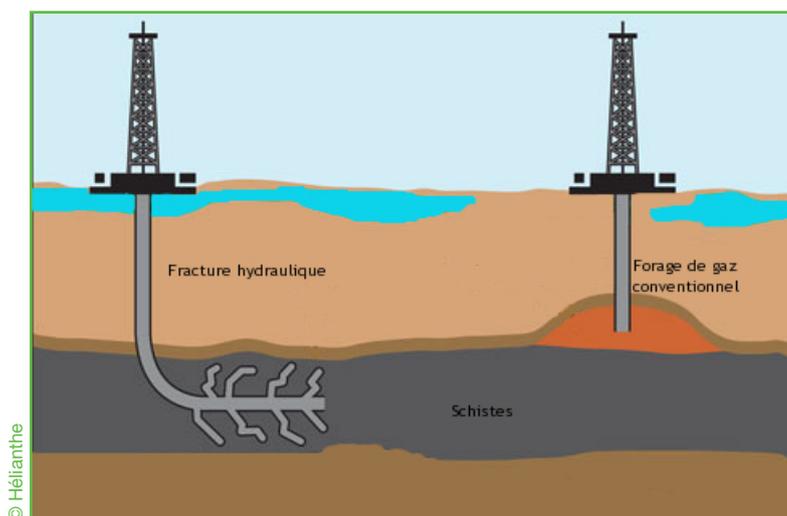
Les huiles et gaz non conventionnels dans le monde et les problèmes associés

La problématique des hydrocarbures de roche-mère, ou « shale gas » et « shale oil », communément appelés gaz et huiles de schiste*, a surgi en France il y a quelques années dans un contexte de crise économique, de compétitivité énergétique et de réflexion sociétale.

Il est un fait que l'exploitation des « shale gas », qui a commencé à se développer aux États-Unis vers 1990, à une époque où les grandes sociétés pétrolières ne s'y intéressaient pas encore, a complètement changé la donne. Depuis

2009, les États-Unis sont devenus le premier producteur mondial de gaz et celui-ci y coûte trois à quatre fois moins cher qu'en France, alors même que notre pays importe 98 % de son gaz. En effet, les gaz dits non conventionnels (« tight gas », « coal bed methane » et « shale gas ») ont une composition proche de celle du gaz naturel, à savoir très riche en méthane, et leur exploitation prend une part de plus en plus importante dans la production américaine. Pour sa part, le « shale gas » représente plus de 15 % de la consommation des États-Unis en gaz et cette contribution est en croissance.

En dehors de l'Amérique du Nord, des premiers puits d'exploration ont été forés en Russie et en Chine et l'Argentine a décidé d'autoriser la production de ces hydrocarbures.



Comparaison des techniques d'extraction de gaz de schiste et de gaz conventionnels.

Les ressources mondiales techniquement récupérables dans le monde sont estimées à $187,8 \times 10^{12} \text{ m}^3$ pour le « shale gas » et 40×10^9 tep pour l'huile de schiste, dont en Europe, Russie et Ukraine comprises, $25 \times 10^{12} \text{ m}^3$ pour le gaz et $12,4 \times 10^9$ tep pour l'huile [1].

En Pologne, les premiers puits se sont avérés décevants tandis qu'en Grande-Bretagne, l'exploration a démarré. Au Danemark, les compagnies pétrolières attendent les autorisations. En France, les réserves exactes ne sont pas déterminées et la fracturation hydraulique (seule technique aujourd'hui utilisable) est interdite pour la recherche et l'exploration d'hydrocarbures de roche-mère.

Les gaz conventionnels se forment dans une roche-mère et migrent vers une roche réservoir moins profonde, qui les piège, et à partir de laquelle la récupération est possible par forage. Les « shale gas » ou les « shale oil » se forment dans des couches argileuses (mais rendues friables, d'où l'analogie avec le schiste) et restent emprisonnés dans ces structures de faible perméabilité, à des profondeurs pouvant atteindre, voire dépasser 3 000 mètres.

Leur exploitation a donc nécessité des techniques particulières associant des forages verticaux prolongés par des horizontaux permettant de couvrir une plus grande surface avec plusieurs sections de fracturation (voir figure), dans la mesure où les couches argileuses sont elles-mêmes essentiellement horizontales. Afin d'assurer une large surface de contact avec le réservoir, les tubes sont perforés à de multiples endroits et il est nécessaire d'avoir recours à de la fracturation hydraulique. Cette fracturation est réalisée en injectant en plusieurs étapes un mélange sous pression constitué d'eau, de sable (destiné à soutenir les fractures ouvertes) et d'additifs chimiques. Ce traitement permet ultérieurement aux hydrocarbures de remonter en surface à l'intérieur de tubages isolant le fluide – constitué d'eau additivée et d'hydrocarbures – de tout contact avec la géologie souterraine.

Les obstacles à surmonter pour exploiter les hydrocarbures de roche-mère sont nombreux :

- Il faut d'abord effectuer des explorations géologiques précises pour s'assurer de la présence du gaz et de propriétés favorables de la roche.
- Lorsque l'exploitation est décidée, il faut parfois adapter ou développer le réseau routier en surface.

- Du fait de la perméabilité faible de la roche-mère, la productivité d'extraction du gaz est réduite et il est nécessaire de creuser de nombreux puits, leur durée de vie étant réduite (aux États-Unis, la rentabilité actuelle d'un puits serait d'environ cinq ans).

- L'exploitation d'un puits nécessite des quantités d'eau importantes ($20\,000$ à $40\,000 \text{ m}^3$) et il ne ressort du puits qu'une partie de l'eau qu'il faut retraiter.

- Toutes les précautions doivent être prises pour éviter la contamination des aquifères supérieurs et des eaux de surface par les hydrocarbures, mais aussi par les additifs chimiques utilisés.

- En outre, l'exploitation peut, si elle est mal maîtrisée, occasionner une pollution de l'air ambiant par dégagement de méthane.

Les conditions d'exploitation aux États-Unis ont parfois entraîné quelques accidents environnementaux dont les conséquences ont été largement commentées, voire amplifiées. Cela a provoqué en France une méfiance et un rejet par le grand public de l'exploitation des « shale gas » qui ont conduit à l'interdiction des quelques permis d'exploration qui avaient été délivrés.

Cependant, pour l'Agence internationale de l'énergie (IEA), l'exploitation du « shale gas » est possible avec une maîtrise des risques. Fatih Birol, économiste en chef de l'IEA, estimait en 2012 qu'« il est possible d'exploiter proprement le gaz de schiste à condition de fixer un cadre réglementaire très strict aux industriels qui devront faire des investissements importants. »

L'Académie des sciences a de son côté émis un avis sur les gaz de schiste et recommande des efforts de recherche, en particulier pour une meilleure évaluation des ressources et pour travailler sur la gestion des eaux, l'étanchéité des formations, l'amélioration des technologies de fracturation des roches [2].

Le CNRS a organisé en janvier 2014 une réunion scientifique interne sur les roches-mères, avec pour thèmes la caractérisation et les propriétés des roches-mères comme ressources énergétiques, mais les questions de chimie associées à l'exploitation n'étaient pas au programme.

L'un des points importants dans les débats sur l'exploitation des gaz et huiles de schiste concernant la chimie (additifs utilisés, retraitement de l'eau, procédés de purification et de transformation), la division de Chimie industrielle de la SCF apporte ici des éléments d'une réflexion sur le rôle et les possibilités de la chimie dans une perspective de développement durable.

Quelle chimie pour l'exploitation du gaz de schiste ? La fracturation : méthodes et produits, quels questionnements ? [3]

Procédés et produits [4-5]

Un fluide de fracturation peut contenir de l'ordre de 95 % d'eau, 3 à 6 % de proppant (solide à base de sable, céramiques ou polymères réticulés, utilisé pour la stabilisation des fissures) et moins de 2 % d'additifs chimiques. On injecte pour un puits de $20\,000$ à $40\,000 \text{ m}^3$ de fluide pour chaque fracturation, ce qui demande des centaines de tonnes d'additifs (hors proppants) et l'objectif est de pouvoir réinjecter l'eau reproduite et/ou de la traiter.

La nature et le rôle des différents composants d'un fluide de fracturation sont définis ci-après.

Les solides minéraux utilisés comme proppants doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- une résistance à l'écrasement la plus élevée possible, combinée à une masse volumique aussi faible que possible ;
- une granulométrie de faible dispersion et une taille moyenne de particule plutôt faible, avec une préférence pour une morphologie sphérique ;
- l'aptitude à pénétrer le plus loin possible dans les fissures créées par la fracturation tout en maintenant une perméabilité propre suffisante pour ne pas freiner le débit d'hydrocarbures libérés par le réservoir.

Ceci amène à aborder les questions de dimensions, de forme, de résistance mécanique des particules, ainsi que de l'éventuel intérêt de proppants polymères réticulés (beaucoup moins denses) et du rôle de vernis déposés sur les proppants minéraux. Dans le domaine des proppants, l'industrie française est bien placée au niveau international.

Les additifs de diverses natures chimiques pour les fonctions principales :

- les acides, qui éliminent les résidus créés au voisinage du puits lors du forage, ce qui permet de travailler à une pression moindre que lorsque ces résidus restent en place ;
- les biocides, qui évitent les développements microbiens qui provoqueraient la formation de H₂S par réduction des sulfates, augmentant les risques de corrosion ;
- les inhibiteurs de corrosion, qui limitent la corrosion des tubes liée aux traitements acides ;
- les agents de gélification, qui favorisent la mise en place des proppants dans la roche fracturée. Leur utilisation permet de diminuer la consommation d'eau et d'améliorer la production du gaz de 30 à 50 %, mais cette utilisation n'est cependant pas générale et dépend de différents paramètres dont la nature de la roche ;
- les réducteurs de friction, qui diminuent la pression nécessaire pour l'injection du fluide, et donc la puissance de pompage (le nombre de camions et la consommation des groupes) nécessaire pour ouvrir les fractures ;
- les « oxygen scavenger », qui diminuent la corrosion en absorbant l'oxygène.

À cela, il convient de mentionner d'autres additifs chimiques pour améliorer les formulations : des tensioactifs, des contrôleurs de pH, des revêtements de proppants, des agents antidépôt de tartre ou de calcaire, et des adsorbants spécifiques.

En outre, une problématique extrêmement importante concerne **la récupération de l'eau, son traitement et son recyclage** par réinjection ou restitution au milieu naturel. Compte tenu des quantités énormes d'eau à traiter, il est évidemment préférable d'avoir des procédés simples qui ont pour objet d'éliminer les composés ajoutés lors de la formulation mais aussi les produits extraits de la roche (métaux lourds ou isotopes radioactifs).

Parmi ces additifs chimiques, les polymères vont jouer un rôle particulier puisqu'ils auront la charge de contrôler la viscosité du fluide, donc d'assurer le pouvoir de fracturation, mais aussi de rendre le fluide plus facilement injectable en réduisant les frictions, et également d'être les agents de gélification dans la roche fracturée.

Les questions qui se posent

A-t-on atteint les propriétés optimales avec les produits actuels ?

Peut-on simplifier les formulations pour limiter les effets cocktails et le nombre d'additifs ?

Peut-on établir une liste positive de produits nécessaires, autorisés et non substituables selon des critères techniques, économiques et environnementaux ?

Quels sont les points qui permettraient de limiter la consommation d'eau et d'énergie, et en particulier de rendre possible une réinjection de l'eau salée de façon performante ?

Peut-on réduire, voire supprimer, la remontée des produits chimiques injectés, mais aussi celle des métaux, sels et composés radioactifs présents dans la formation ?

Quels nouveaux produits pour quels nouveaux procédés ?

Au-delà de l'aspect purement technique de l'amélioration des procédés, la chimie permettrait-elle de rendre les procédés actuels plus écocompatibles par l'utilisation de polymères et d'additifs à durée de vie contrôlée et dégradables en produits eux-mêmes biocompatibles [6-7] ?

Une attention particulière doit également être portée sur l'analyse du cycle de vie (ACV), la biodégradabilité, la toxicité... afin d'engager des produits et procédés respectant les principes de la chimie verte et durable.

À cet égard, et sous réserve d'une analyse plus fine des propriétés recherchées, bon nombre de ces composés peuvent être issus de gisements de carbone renouvelable dédiés ou de coproduits et déchets de l'agriculture, de l'industrie agroalimentaire ou autres. Il s'agit par exemple d'acides organiques, de biocides issus de plantes, d'inhibiteurs de corrosion, de tensioactifs et de polymères.

Enfin, il faudrait examiner comment la chimie peut contribuer à traiter le problème de l'étanchéité des forages ou la remédiation en cas d'accidents. Il conviendrait pour cela d'adapter les produits de cimentation aux techniques les plus fiables en matière d'étanchéité (les cuvelages multiples par exemple).

De telles réflexions, puis études, doivent être conduites par des équipes de scientifiques industriels et académiques pouvant apporter des réponses dans toute la chaîne de valeur : producteurs de produits, formulateurs et exploitants, afin de dégager et de hiérarchiser des axes de recherche pertinents.

Quelle chimie pour la transformation et la valorisation non énergétique du gaz de schiste ?

Gaz de schiste versus gaz naturel : remarques générales pour la pétrochimie et le raffinage [8-9]

La pétrochimie profite plus que toute autre industrie de ce gaz de schiste « bon marché » proche en composition du gaz naturel, car au-delà d'une simple source d'énergie, ce gaz, qui contient d'importantes quantités de propane, de butane et surtout d'éthane, est aussi la matière première pour fabriquer les polymères, les plastiques et un grand nombre d'objets de première consommation.

Ces gaz de schiste se substituent au naphta (cher, car c'est une coupe pétrolière obtenue par distillation atmosphérique entre 60 et 150 °C dépendant du prix du brut) comme charge des vapocraqueurs, unités clés de la pétrochimie permettant d'obtenir les molécules de base (oléfines, acétyléniques et aromatiques). Ceci est possible moyennant une adaptation de la technologie des fours de vapocraquage.

De ce fait, on constate que les pétrochimistes non américains préfèrent se développer aux États-Unis ; des usines

pétrochimiques sont ainsi redémarrées, d'autres voient leurs capacités augmentées.

Cependant, l'utilisation d'éthane à la place de naphta comme charge des vapocraqueurs conduit à une production plus faible de propylène, de butènes et butadiènes et d'aromatiques, engendrant la nécessité de développer des procédés de substitution dédiés. À noter également le possible développement des projets GTL (« gas to liquids ») pour la production entre autres de polymères.

Pour ce qui concerne le raffinage, la disponibilité en huile et gaz de schiste, bon marché, a relancé la compétitivité des raffineries américaines, incitant les raffineurs à redémarrer ou à augmenter la capacité des raffineries existantes, et permettant ainsi de produire des quantités de carburant correspondant à peu près à la demande du pays. Ceci entraîne ainsi une baisse continue des importations venues de l'Europe, et par voie de conséquence, une baisse des marges de raffinage dans cette partie du monde.

En revanche, cette situation aux États-Unis pourrait permettre à l'Europe de disposer de charges plus légères, donc plus faciles et moins coûteuses à raffiner, mais aussi de conserver le naphta pour la production de propylène et de butène.

En conclusion, on peut cependant craindre à terme que le développement des gaz et huiles de schiste dans le monde hors de l'Europe constitue une menace sérieuse pour le raffinage et la pétrochimie, particulièrement en France et en Europe, avec le risque de fermeture de certains sites.

Quelques exemples d'évolution de procédés de raffinage et pétrochimie

L'exploitation des gaz et pétrole de schiste aux États-Unis va favoriser le développement ou l'amélioration de procédés existants. Ces procédés sont tous des procédés catalytiques, qui ne seront compétitifs qu'avec des catalyseurs spécifiques qu'il faudra sans doute développer.

Exemples de l'impact du gaz de schiste sur quelques procédés :

- *Production d'hydrogène à bas coût* : le gaz, peu cher et abondant, peut permettre la production d'hydrogène à moindre coût par vaporeformage du méthane, et favoriser ainsi les « economics » et le développement des procédés grands consommateurs d'hydrogène tels que les hydrotraitements et l'hydrocraquage, dédiés à la production de gas-oil de grande qualité, mais aussi la synthèse de l'ammoniac et de l'eau oxygénée.

- *Procédé Fischer-Tropsch* : une disponibilité de gaz de schiste proche des lieux de consommation relance l'intérêt du procédé Fischer-Tropsch (GTL) de conversion du méthane par l'intermédiaire du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) en hydrocarbures valorisables (carburants, monomères pour la chimie).

Malgré les évolutions récentes, des progrès sont encore souhaitables pour améliorer le rendement et la stabilité des catalyseurs.

Pour le raffinage en général :

- Les grandes quantités de butane disponibles représentent une opportunité pour le développement des procédés d'isomérisation du n-butane et de déshydrogénation pour produire des butènes pour le procédé d'alkylation aliphatique, dédié à la production d'essence à haut indice d'octane (évidemment dans les pays où la demande en essence est importante).
- Les condensats, fractions lourdes des gaz de schiste, sont valorisables dans la palette d'approvisionnement des raffineries

de pétrole et renforcent les productions de fractions légères GPL et naphta pour les carburants automobiles. Leur caractère fortement paraffinique peut engendrer des problèmes de compatibilité et nécessiter une additivité spécifique pour maintenir la stabilité et les fonctions des produits pétroliers.

La production d'éthylène à bas coût relance l'opportunité de développement et d'amélioration des procédés catalytiques de polymérisation et d'alkylation.

Pour la pétrochimie en général :

On a vu ci-dessus que le procédé Fischer-Tropsch revisité pour le gaz de schiste pouvait permettre d'obtenir des monomères pour la chimie.

Le prix du naphta, charge des vapocraqueurs en France, est indexé sur celui du pétrole. La fraction du gaz de schiste déméthanisé riche en éthane constituerait une charge à bas coût produite localement. Une logistique éthane serait à évaluer, le craquage de telles charges générant principalement de l'éthylène et de l'hydrogène.

Le fractionnement primaire des gaz craqués, la recompression et les circuits de séparations cryogéniques seraient à redimensionner.

Le développement du polypropylène, du polybutadiène et du polystyrène maintient une demande forte en oléfines supérieures, en particulier pour le propylène. Ainsi, des procédés complémentaires seraient à relancer ou à découvrir pour satisfaire la demande, par exemple pour l'obtention du propylène, des butènes et butadiènes et des aromatiques.

Les besoins analytiques associés à l'exploitation et à la transformation des hydrocarbures de roche-mère

Pour l'exploitation [10]

Des analyses seront nécessaires pour le suivi des opérations de production et dans le contrôle des règles pour le respect de l'environnement.

Les développements de méthodes et d'instruments concernent :

- les fluides de fracturation : masse molaire des polymères viscosifiants par GPC/MALS, composition et suivi des additifs, possibilité de marquage des produits chimiques (fluorescence) ;
- la composition du gaz ;
- le contrôle des eaux d'injection ;
- le contrôle des eaux de rejets ;
- l'analyse dans les puits de forage (logs) : sonde spectroscopie optique (absorption, Raman), analyse des parois et cimentations par LIBS (« laser induced breakdown spectroscopy »).

Pour la transformation et la valorisation

Les suivis et contrôle des procédés s'apparentent à ceux des unités de raffinage et de pétrochimie pour lesquels l'instrumentation en ligne est développée en recherchant une plus grande proximité de l'analyseur au procédé.

Conclusion

Cet article a pour objectif de montrer que l'exploitation des hydrocarbures non conventionnels, qui se développe dans le monde, nécessite de disposer de produits chimiques et de procédés plus sûrs. D'autre part, elle offre des matières

premières à bas coût pour la pétrochimie et le raffinage. Ignorer cette évolution et le besoin de nouveaux produits et de nouvelles technologies, qui a bien des égards contribueront à une exploitation avec moins de risques, alors que nous disposons d'une industrie chimique forte et présente à l'étranger sur ce marché, serait une erreur stratégique.

Note et références

- * Pour les géologues, la dénomination doit être : huiles et gaz de roche-mère.
- [1] Technically recoverable shale oil and shale gas resources: an assessment of 137 shale formations in 41 countries outside of the United States, US Energy Information Administration, Department of Energy, juin 2013, www.eia.gov

- [2] www.academie-sciences.fr/activite/rapport/avis151113.pdf
- [3] https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/267126/5074-background-note-on-shale-gas-1.pdf
- [4] Fracking chemicals and fluids market, global trends and forecast to 2018, 2014, www.marketsandmarkets.com
- [5] *Fracking chemicals: uses and opportunities*, Nexant, 2014.
- [6] Sheldon, R.A., Green and sustainable manufacture of chemicals from biomasse: state of art, *Green Chem.*, 2014, 16, p. 950.
- [7] Tsarevsky N., Matyjaszewski K., Green atom transfert radical polymerization: from process design to preparation of well defined environmentally polymeric materials, *Chem. Rev.*, 2007, 106-107, p. 1170.
- [8] Exploitation des hydrocarbures de roches mères : effets macroéconomiques et impact sur l'aval pétrolier, *Pétrole et Gaz informations*, nov.-déc. 2013, p. 70.
- [9] US shale gaz elevates petrochemical markets, *Hydrocarbon Processing*, avril 2014, p. 47.
- [10] Analysis related to shale gas drilling, Oral, session 1 380(1-4), Pittcon Philadelphia, 2013, march 17-21.



J. Barrault



J. Bousquet



J. Kervennal



B. Neff



B. Sillion

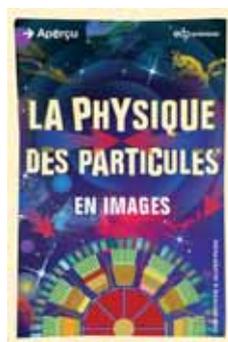
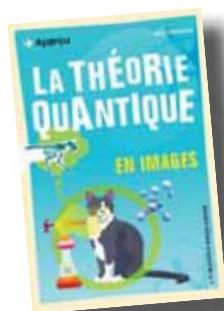


C. Travers

Joël Barrault, Jacques Bousquet, Jacques Kervennal, Bernard Neff, Bernard Sillion et Christine Travers sont membres du Bureau de la division de Chimie industrielle de la Société Chimique de France*.

- * www.societechimiquedefrance.fr/1/chimie-industrielle.html
Courriels : joel.barrault@univ-poitiers.fr, jacques.bousquet@yahoo.fr, jacques.kervennal@gmail.com, bernard.neff@free.fr, bernard.sillion@isa-lyon.fr, christinetravers@hotmail.fr

Un univers décalé pour tout comprendre !



edp sciences

vous présente
sa collection

GRAND PUBLIC

→ Aperçu

Prix unitaire : 9,90€
176 pages par volume

la boutique
edp sciences

En vente sur laboutique.edpsciences.fr

Remembering Fritz Haber in the year 2015

Joseph Gal

Cet article fait suite à la conférence donnée dans le cadre des séances du Club d'histoire de la chimie de la Société Chimique de France (Paris, 15 mai 2014).

Abstract German chemist Fritz Haber (1868-1934) was one of the greatest chemists of the 20th century. He earned a PhD in organic chemistry in 1891 but then switched to other areas and carried out important research on a broad variety of chemical problems. He had exceptional scientific talent, versatility and a superb capacity to combine theoretical science with technical application. He was awarded the 1918 Nobel Prize in Chemistry for his invention of the synthesis of ammonia from its elements, which saved the world from mass starvation by providing nitrogen fertilizers. During World War I, Haber, a staunch advocate of chemical weapons, became the leader of the German chemical warfare program, for which he has been controversial to this day. As a young man he converted from Judaism to Christianity. His family life was unhappy and at times aggrieved by tragedies. Haber's exalted existence in science and public life came to an abrupt end with the Nazis' rise to power and he died in exile in 1934 a broken man. 2015 marks the centenary of the birth of modern chemical warfare, reminding us of its protagonist Haber. Moreover, today, with the world's population at over 7 billion and the threat of mass hunger, we are also reminded of Haber's key contribution to food production. It is therefore fitting in 2015 to reflect on Haber's life and work.

Keywords Ammonia synthesis, chemical warfare, World War I, ethics and morality in science.

Résumé **Se souvenir de Fritz Haber en 2015**

Le chimiste allemand Fritz Haber (1868-1934) fut l'un des plus grands chimistes du XX^e siècle. Après son doctorat en chimie organique en 1891, il s'intéressa à d'autres domaines et mena à bien de nombreuses recherches sur des sujets variés. Il avait un talent scientifique exceptionnel, et une formidable capacité à combiner chimie théorique et applications. Il reçut le Prix Nobel de chimie en 1918 pour la synthèse de l'ammoniac, ce qui sauva le monde de la famine par le biais des engrais. Pendant la Première Guerre mondiale, il prit en charge le programme allemand sur les armes chimiques, dont il fut un fervent défenseur. Son action est toujours sujet à controverse. D'obédience juive, il se convertit au christianisme. Sa vie familiale ne fut pas heureuse et semée de tragédies. Quant à sa vie d'homme scientifique et personnelle, elle prit une triste fin avec l'arrivée des Nazis au pouvoir et c'est un homme brisé qui mourut en exil en 1934. L'année 2015, qui marque le centenaire de la naissance des armes chimiques, nous rappelle qu'Haber y prit part. Cependant, face à une population mondiale qui dépasse aujourd'hui les 7 milliards et la nécessité de contrer les famines, nous devons aussi nous rappeler les contributions de Haber en faveur de l'agriculture. L'année 2015 est une année propice pour se souvenir de sa vie et de ses travaux.

Mots-clés Synthèse de l'ammoniac, guerre chimique, Première Guerre mondiale, éthique et moralité dans les sciences.

By the end of the 19th century the world's population had reached ca. 1.6 billion, and mass starvation was looming on the horizon. Indeed, the eminent British scientist Sir William Crooks warned in 1898 that within a few decades millions would starve to death, because of the lack of food due to insufficient amounts of nitrogen fertilizers, which are essential for food production [1]. But all that soon changed, with the arrival on the scene of a German chemist named Fritz Haber (*figure 1*) [2-6]. He became one of the greatest chemists of the 20th century and an eminent figure of modern Germany. His invention of the synthesis of ammonia from its elements hydrogen and nitrogen has allowed the production of nitrogen fertilizers in large quantities and has thereby saved billions from death by starvation [7]. During World War I, Haber

became the *de facto* leader of the German chemical weapons program [8], and his role as the "father of modern chemical warfare" has been controversial. Overall, Haber's life was an exalted one at the top echelons of science and in public prominence but, as we shall see, in the end his story turned tragic.

The year 2015 marks the centenary of the birth of modern chemical warfare in which Haber played a leading role. Moreover, today, with the ever-increasing world population – now exceeding seven billion – and the resulting threat of mass starvation, we are also reminded of Haber's ammonia synthesis and the nitrogen fertilizers it provides for food production. It appears particularly fitting therefore in this year 2015 to remember Fritz Haber.

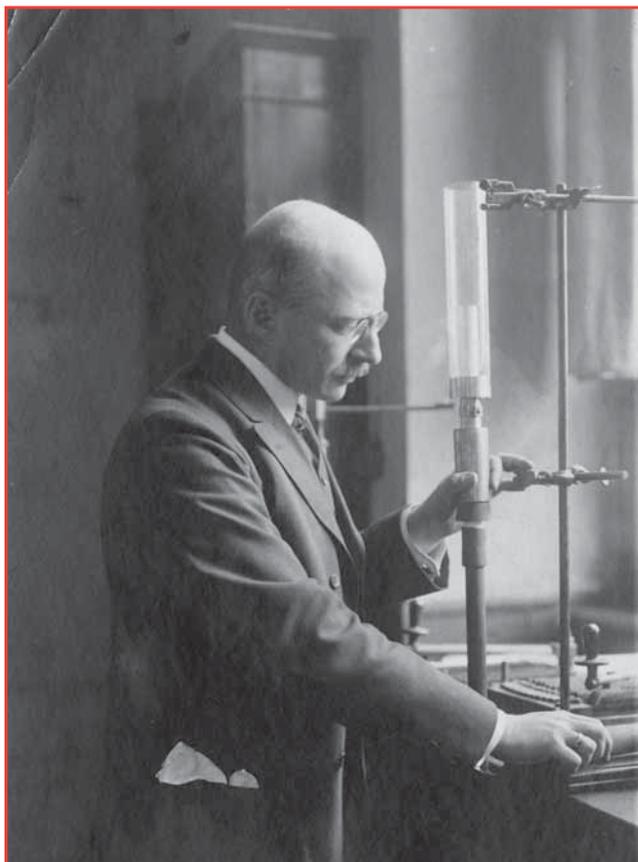


Figure 1 - Haber in the laboratory in Karlsruhe (Archives of the Max Planck Society, Berlin).

Beginnings and early career

Haber was born into a liberal Jewish family on December 9th, 1868, in Breslau, a city in the Silesia region of what was then Prussia, one of the many sovereign German states of the time (today Breslau is called Wrocław and is in Poland). In January 1871, just two years after Haber's birth, the German states were unified and modern Germany was created, in the form of the German Empire.

Haber's father, Siegfried, was a prosperous merchant in dyes and pharmaceuticals. Three weeks after Haber's birth, his mother, Paula (1844-1868, née Haber, she was Siegfried's cousin), died of complications of giving birth. Haber the child was thus raised without his mother's love and guidance. But Haber's father remarried and the stepmother cherished the young boy. It has also been suggested, however, that Haber's father may have held the son somehow responsible for the death of his beloved first wife, with potentially serious psychological effects on the son [5, 9].

Haber benefited from a generally good educational system. He attended St. Elisabeth High School in Breslau, an institution oriented toward the humanities, but mathematics and science, especially physics, were also part of the curriculum. Haber became interested in chemistry early in the high-school years. He attended the University of Berlin and the University of Heidelberg, and then fulfilled his required one-year military service, after which he returned to his studies, at the Technical Institute of Charlottenburg (Berlin). He became interested in organic chemistry, and in 1891 earned his doctorate at the University of Berlin with a dissertation entitled "Über einige Derivate des Piperonal" ("On some piperonal



Figure 2 - Clara Haber, née Immerwahr (Archives of the Max Planck Society, Berlin).

derivatives") under the guidance of Carl Liebermann, the eminent dye chemist. Haber then spent short stints at several industrial companies and at universities in Zurich and Jena. During his stays at various universities, he was exposed to several eminent chemists, e.g., Robert Bunsen, Georg Lunge, and Ludwig Knorr.

While in Jena (1892-1894), Haber converted to Christianity and was baptized a Lutheran. Such conversions were not uncommon among young Jewish professionals and were often motivated by the desire to facilitate career advancement. In 1894 Haber moved to Karlsruhe in southwestern Germany where he had been offered a position as *Assistent* at the Technische Hochschule Karlsruhe (Karlsruhe Institute of Technology). He became interested in physical chemistry, chemical technology, and other areas of chemistry, and carried out investigations on a variety of problems, e.g., thermal decomposition of hydrocarbons, dye technology, gas technology, electrochemistry, thermodynamics of the reactions of solids, metal corrosion, the thermodynamics of gas reactions (publishing a successful monograph on this subject in 1905), etc. The variety of subjects he tackled was indeed impressive. He worked with great diligence, and many of his findings, e.g., in electrochemistry, were of great importance and received considerable recognition. He was eventually rewarded for his hard work and achievements: in 1906 he was appointed full professor ("ordinarius") and director of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry at Karlsruhe.

In 1901 Haber married Clara Immerwahr (1870-1915), a chemist and perhaps the first woman to earn a doctorate in chemistry in Germany (figure 2). She too was born in Breslau into a Jewish family, and she too converted to Christianity.

Synthesis of ammonia, “bread from air”

The history, technology, and implications of Haber’s synthesis of ammonia from its elements (“the fixation of nitrogen”) are described in detail in the excellent volume by Smil [7]. By the beginning of the 20th century it was well understood that to solve the problem of nitrogen-fertilizer shortage the synthesis of ammonia from its elements was required. Haber first attempted the synthesis in 1904-05 but failed. In 1908 he tried it again, with financial support from Badische Aniline und Soda Fabrik (BASF), a large German chemical company, and this time he succeeded. The reaction of nitrogen and hydrogen to form ammonia represented considerable challenges that Haber, with the help of his able assistant Robert Le Rossignol, overcame by performing careful measurements and designing laboratory equipment ingeniously suitable for providing a high product yield (despite the low ammonia content in the equilibrium product gas mixture) and able to withstand the extreme conditions required: a temperature of ca. 550° and a pressure of at least 200 atm (figure 3). A catalyst was also necessary, and after many experiments osmium was found to be highly effective in that role. Haber’s success in the fixation of nitrogen was a unique achievement that revealed his great abilities in combining theoretical chemistry with practical technical considerations. It is noteworthy in this respect that the eminent German chemist Wilhelm Ostwald (1853-1932, Nobel Laureate 1909) had tried to synthesize ammonia from its elements some years earlier but failed.

Haber publically announced his discovery on March 18, 1910. His achievement immediately catapulted him to the forefront of German science. In 1911 he moved to Berlin where he was appointed head of the Kaiser Wilhelm Institute for Physical Chemistry and Electrochemistry, a prestigious institute created for him. He was also appointed professor at the University of Berlin and was elected member of the Prussian Academy of Sciences. Eventually he was awarded the 1918 Nobel Prize in Chemistry for his synthesis of ammonia.

BASF had the rights to the industrial development of Haber’s discovery and entrusted the task to one of their

talented scientists, Carl Bosch (1874-1940). Upscaling Haber’s laboratory method to an industrial process was an immensely challenging task, including finding an economically viable catalyst (osmium was not) and designing equipment that would endure the extreme conditions of temperature and pressure previously unheard-of in industrial chemistry. Nevertheless, Bosch and his team succeeded in a relatively short time and the first ammonia plant using the Haber-Bosch process, as Haber’s invention came to be known in its industrial form, began operating in 1913. In 1931 Bosch was awarded the Nobel Prize in Chemistry for his work on high-pressure industrial chemistry.

The Haber-Bosch process brought immense benefits to Germany initially and eventually to the world since it made nitrogen fertilizers available in large quantities. The ammonia produced could be converted to a variety of fertilizers, e.g., urea, ammonium sulfate, ammonium nitrate, calcium nitrate, etc. Today the annual production of ammonia *via* the Haber-Bosch process exceeds 150 million tons.

There are, however, some negative aspects of the Haber-Bosch process. It is highly energy-intensive; its environmental impact, primarily the introduction of large amounts of nitrates into the soil, water, and air, is also of concern. Haber’s invention has also had a particularly severe consequence, one that has caused death on an immense scale. This concerns the production of explosives and will be discussed in the next section. Overall, however, despite the negative aspects of the Haber-Bosch process, this is an indispensable technology today without which massive starvation and its catastrophic consequences would afflict humanity [7].

Haber in World War I

World War I (WWI) began in the early days of August, 1914. Haber, along with many other German scientists, intellectuals, writers, artists, etc., and broad segments of German society, zealously endorsed the war policies of the German government and blamed the war entirely on the Allies. Haber’s close friend Albert Einstein, on the other hand, strongly opposed fanatical nationalism, militarism, and the war specifically. Among scientists in 1914 Germany, however, those who agreed with Einstein were a very small minority.

To prosecute WWI, Germany needed nitrates for the production of ammunitions, since traditional explosives are all nitrates or nitro compounds, e.g., ammonium nitrate, “nitroglycerine” (glyceryl trinitrate), trinitrotoluene, etc. Germany (and other countries) obtained nitrates from South America (e.g., “Chilean saltpeter”, i.e., sodium nitrate), but with the outbreak of WWI, the British naval blockade shut down Germany’s importation of nitrates. It is estimated that at the outbreak of the war, Germany’s reserves of ammunition and nitrates were sufficient for prosecuting the war for a few months, a year at the longest. But Haber’s ammonia synthesis solved that problem: in 1914-15 the industrial oxidation of ammonia to nitric acid was worked out by BASF, thereby providing the needed nitrates and nitro compounds, and Germany was thus able to prosecute the war for over four years.

Haber must not be held responsible in any sense for the eventual use of his ammonia synthesis for the production of explosives and the mass slaughter they have caused – his invention dated from well-before WWI and, in any case, he had no control over the further use of ammonia in the production of nitric acid. Moreover, it is

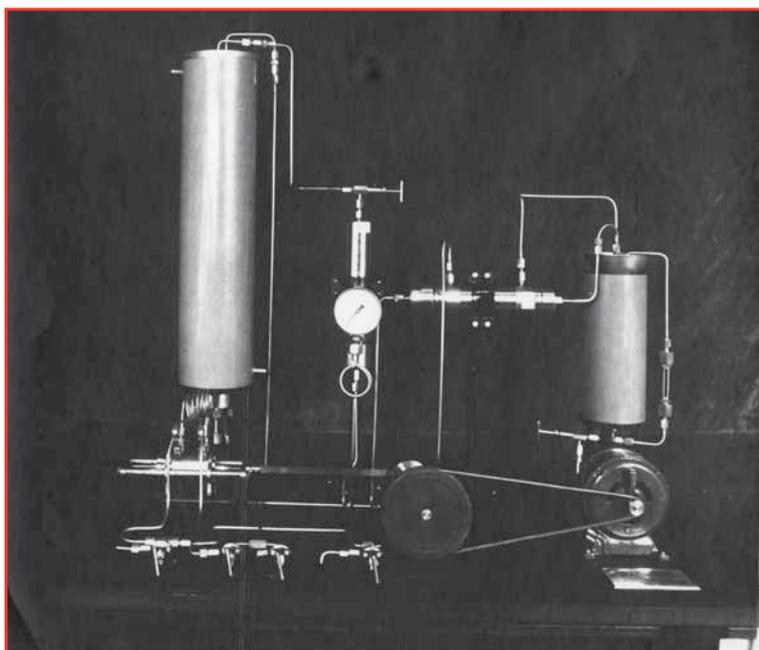


Figure 3 - Apparatus designed by Haber and Le Rossignol for the synthesis of ammonia (Archives of the Max Planck Society, Berlin).

not irrelevant here that explosives also have beneficial uses for society, e.g., in the construction of roads, mines, tunnels, bridges, etc.

Haber became involved in several important functions related to the war, e.g., as director of the chemistry program of the Ministry of War and as a highly effective intermediary between government, the military, industry, and the scientific community in matters of science and technology for war. However, his most visible – and highly controversial – role was as *de facto* leader of Germany's chemical warfare (CW) program. He is in fact often called the “father of modern chemical warfare”. Haber was motivated in his activities during WWI by intense feelings of patriotism and nationalism.

The use of noxious or poisonous substances in war is millennia-old [10] but modern CW began in WWI [8, 11]. Soon after the beginning of the conflict, the war became immobilized, the infamous trench warfare began and neither side could advance. To get the war “moving” again, several German chemists, including Haber, proposed the use of chemical weapons (CWPs), which would drive the enemy troops out of the trenches and thus make them more vulnerable to attack, thereby permitting the opening of breaches in the front. Several substances were suggested as CWPs, but eventually Haber's proposal to use chlorine gas prevailed. Modern CW was born on April 22nd, 1915, when the German army released ca. 170 tons of chlorine gas from ca. 5 700 cylinders near Ypres, Belgium, on the western front. The gas was carried by the wind to the enemy lines, where it settled into the trenches since it is heavier than air. Chlorine is highly toxic, its effects being mainly respiratory, causing pulmonary edema, and poisoning by chlorine was often fatal in WWI. Estimates of the casualties caused by the chlorine attack vary widely and reliable numbers are difficult to obtain, but ca. 800-1 400 fatalities and ca. 4 000 wounded appear realistic. The victims of this first attack were mostly French colonial troops but some Canadian units were also gassed. While the attack of April 22nd, 1915, could be considered a “success” in that it opened a 6-8 km breach in the front, the German army did not have sufficient numbers of troops stationed in the region to exploit the opening created by the chlorine.

Predictably, the Allies responded with their own chemical warfare, the British acting first, with a release of chlorine on September 25th, 1915, near Loos in northeastern France. Other belligerents joined the CW, and eventually ca. 50 substances in total were used by the two sides as CWPs in the war. The “big 3” were chlorine, phosgene, and mustard agent, all three highly toxic.

While numerically the deaths and injuries caused by the CWPs in WWI were a small percentage of the overall casualties, they did produce a large physical and psychological impact. Estimates of the total number of casualties caused by CWPs in WWI vary widely, but it appears that ca. 91 000 fatalities and ca. 1.2 million injured troops may be realistic. Many of the soldiers injured by the poisons continued to suffer, often for a lifetime, from the effects of the chemicals, e.g., from respiratory ailments, blindness, cardiac problems, cancer, etc. Health-care personnel were deeply disturbed by the effects of the poisons [12-13]. The psychological injuries of CW in



Figure 4 - Haber (pointing) somewhere at the front during World War I (Archives of the Max Planck Society, Berlin).

WWI were extensive and deep; the incidence of what was then called “shell-shock” or “neurasthenia” (termed post-traumatic stress disorder today) was significantly higher among gassed troops than among other soldiers [14].

During the war Haber converted his institute from a hub of fundamental chemical research to a center in support of the German war effort, focusing primarily on the research and development of CWPs and gas masks, and successfully recruited many capable scientists into his program. In addition, he was often present at the front as technical/scientific advisor for the deployment (figure 4).

Haber strongly believed that Germany's use of CW would be decisive, that it would permit effective attack of the enemy, shorten the war, reduce the killing, and would eventually result in Germany's victory. Haber's son from his second marriage, Ludwig Haber, summarized Haber's (and some other scientists') views regarding the use of CWPs in WWI as follows: “A new weapon is not necessarily less humane than existing ones; therefore neither traditional practices nor the Hague Conventions are relevant, and accordingly questions of legality or morality do not arise.” Such views are troubling. First, regarding the legality of CW, the Hague agreements of 1899 and 1907 unequivocally banned the use of poison weapons. The 1907 treaty was particularly clear-cut; in the Annex of its Convention [section] IV, article 23 stated the following: “Besides the prohibitions provided by special Conventions, it is especially prohibited – (a.) To employ poison or poisoned arms.” One does not need to be a legal expert to interpret this clause. By 1914 all but one (Italy) of the European belligerents of WWI were parties to the Hague agreements. As indicated above, however, Haber denied the relevance of The Hague agreements.

As for the question of whether the CWPs were “less humane than existing ones”, it is clear that CWPs were particularly terrorizing, as discussed above. Haber however does not appear to have expressed sympathy toward the victims who were killed or were condemned to life-long suffering from the physical or psychological wounds caused by the CWPs. He did not seem particularly concerned about the severe effects of the poisons and considered the CWPs no different from traditional ammunition.

However, when considering Haber's participation in CW, it is important to recognize that he was not alone: many chemists and other scientists, on both sides of the conflict, participated in some aspects of CW in WWI. Among distinguished German scientists who participated were the chemist Otto Hahn (1879-1968, Nobel Laureate 1944), physicist James Franck (1882-1964, Nobel 1925), chemist and physicist Walther Nernst (1864-1941, Nobel 1920), and chemist Heinrich O. Wieland (1877-1957, Nobel 1927), to name only a few. On the Allied side, the list of eminent chemists participating included the Britons William J. Pope (1870-1939) and Harold Hartley (1878-1972); France's Victor Grignard (1871-1935, Nobel 1912) and Charles Moureu (1863-1929); the Americans Gilbert N. Lewis (1875-1946) and James B. Conant (1893-1978); and Italy's Emanuele Paternò (1847-1935).

It is essential to point out however that some scientists refused, on moral grounds, to participate in work on CWPs during WWI. Among them were such eminent figures as Sir Ernest Rutherford, New-Zealand-born British physicist (1871-1937, Nobel Prize in Chemistry, 1908); German chemist Hermann Staudinger (1881-1965, Nobel 1953); and German physicist Max Born (1882-1970, Nobel 1954). Staudinger, a professor in Zurich at the time, explained publicly his scientific and moral opposition to CW [15]. Haber responded by attacking him severely and accusing him of unpatriotic conduct. As Ludwig Haber wrote of their exchange, Staudinger's "*dignified pacifism contrasts sharply with Haber's intemperate self-justification*" [13].

Since the birth of modern CW in WWI, various poisonous weapons have been frequently used by armies, in war or against civilians, most recently in Syria in 2013, despite several international agreements banning CWPs. Terrorist groups have also resorted to the use of CWPs, one example being the release of the nerve agent sarin in the Tokyo subway in 1995 which killed a dozen people. Once unleashed, chemical weapons could not "be put back into the bottle". A terrible legacy of WWI.

Scientist, educator, human being

Haber was a scientist of great talent, versatility, and energy [16]. As we have seen, his doctoral work was in organic chemistry, but he quickly changed fields and engaged in other areas of chemistry and chemical technology. He carried out investigations and obtained important results in a variety of fields. In addition to the Haber-Bosch process, Haber's name has been retained in other named reactions. The *Born-Haber cycle*, developed by Max Born and Haber, is concerned with the formation of ionic crystals from the reaction of a metal (often a group I or group II element) with a halogen and is used in the calculation of lattice enthalpies, which cannot be measured directly [17]. The *Haber-Weiss reaction* was discovered by Haber and his assistant J.J. Weiss, an Austrian chemist [18]. The reaction, catalyzed by Fe^{3+} , generates hydroxyl radicals from hydrogen peroxide and superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$) and can occur in cells and may therefore be a possible source of oxidative stress. In the field of inhalation toxicology, there is *Haber's Law*, a mathematical relationship between the concentration of a poisonous gas and the time the gas must be breathed to produce a given toxic effect [19].

In 1917 Haber initiated a program of pest control, i.e., the development of insecticides and pesticides, especially cyanide-based products, with the participation of scientists, industry, the military, and state authorities [20]. Haber led the program and played a decisive role in its development and

success, and his institute was a major participant. There was in fact a critical need for pest control, in a variety of military and civilian settings. The work continued after the war and by the mid-1920s the operation had become a highly successful private company operating in many countries in Europe. By 1924 the company had developed an effective pesticide named Zyklon B, which contained hydrocyanic acid stabilized and adsorbed on a solid support [20]. Importantly, ethyl bromoacetate, a lachrymator with a pungent smell, was included in the product as a warning agent in order to alert people to exposure.

As mentioned above, Haber was awarded the 1918 Nobel Prize for Chemistry for his ammonia synthesis. In addition, he received many prestigious awards and was honored by many scientific societies with medals, honorary memberships, etc.

By all accounts, Haber was an excellent teacher and research mentor. Scientists from many countries came to work with him and many spoke admiringly of his qualities as a teacher. He was a warm, generous, and devoted friend to many. His friendship with Richard Willstätter (1872-1942), the Nobel-laureate German chemist, was particularly close. Also noteworthy is the relationship between Haber and Einstein, a close but complicated friendship; the two men had similar backgrounds but radically different world view. For example, Haber was a fervent German patriot and deeply respectful of government authority while Einstein distrusted Germany and the powers of authority. Also, Haber ignored (until very late) the true character and implications of pervasive anti-semitism in the society around him, in radical difference from the sensibilities of Einstein (and also of Willstätter). Nevertheless, despite such differences, and it is a poignant story, Haber and Einstein remained close friends to the end. It should be pointed out, however, that not everyone found Haber to be as charming as others claimed. For example, in Karlsruhe, Staudinger described him as very impulsive and temperamental and later as "*pompous and pontifical*".

In his family life, Haber was less successful. His relationship with his father was tense. Siegfried wanted his son to join the family business but Fritz would have none of it. Moreover, the father resented his son's abandonment of the Jewish faith. In addition, as mentioned above, the psychological effect on Siegfried of his wife's death in giving birth to Fritz may have also played a role in the strained relationship between father and son.

Some aspects of Haber's conduct as husband and father were also troubled. As mentioned above, Haber and Clara Immerwahr married in 1901. In 1902 their son Hermann was born, and it was a difficult pregnancy and birth that left Clara exhausted. Soon afterward Haber left for a several-months-long scientific tour of the United States, to Clara's immense distress. Clara, an intelligent woman and a talented chemist, aspired to a career in science, but Fritz was unsympathetic and unsupportive of her desire for a life in chemistry. Gradually, Clara became depressed and bitter; in 1909 she expressed her distress at Fritz's domineering in a painful letter to her friend and doctoral-research director Richard Abegg ([2], p. 174-175). When Fritz became involved in chemical warfare, their relationship further deteriorated: Clara was desperately opposed to her husband's work on poisons for war. In the middle of the night of May 1st-2nd, 1915, ten days after the first German chlorine attack at Ypres, Clara killed herself with Fritz's army pistol. She was found, covered in blood and dying, by 12-year-old Hermann.

Various interpretations of Clara's suicide have been given, but there is little doubt that her depression and suicide were at least in part rooted in her distress in the marriage, in Fritz's

lack of comprehension and support for her career aspirations, and in her despairing opposition to Fritz's poison-weapons work. It is also relevant in this context that Fritz's and Clara's son Hermann committed suicide in 1946, and shortly thereafter one of Hermann's daughters, a young woman named Claire, also killed herself. Thus, three suicides in three generations.

Haber loved his son Hermann but his treatment of him was at times harsh. Hermann's dream was to become a lawyer, but Haber forced him to study chemistry and become a chemist. Hermann eventually did work in patent law but was never able to achieve his dream of becoming a lawyer. Haber ultimately conceded that forcing his son into chemistry had been a mistake.

In 1917 Haber remarried. His new wife was Charlotte (née Nathan), an intelligent woman who had no interest in science. They had two children, Eva (1918-2015) and Ludwig (1920-2004). The marriage became dysfunctional after a while; Charlotte felt unhappy because of Fritz's long absences and his domineering behavior, and there was also friction between Charlotte and Hermann. In 1927 Fritz and Charlotte divorced. As for the children from the second marriage, it appears that Haber was not very close to them and was perhaps even indifferent [21].

The rest of the story

On November 11th, 1918, the Armistice went into effect and the guns of WWI fell silent. WWI was a catastrophe of previously unimaginable proportions for humanity, including ca. 10 million military deaths and millions of civilian deaths. Moreover, the war was the likely cause of the "Spanish" influenza pandemic of 1918-19 which killed more than 50 million people, and a convincing case has been made that CWPs played a role in the emergence and spread of the virus of the pandemic [22]. Other consequences of the war included political and economic calamities and the irrational redrawing of some national borders, which in turn caused fierce ethnic or sectarian conflicts, some of which are still ongoing today.

After its defeat in WWI, the German Empire collapsed, and in 1919 Germany became the Weimar Republic. In the wake of the war Haber appeared on the first Allied list of war criminals. He fled to neutral Switzerland, but soon the crisis passed and he returned to Germany. His patriotism undaunted, he now embraced the Weimar Republic and worked energetically to help rebuild German science and to assist German scientists in reconnecting with western colleagues after the alienation caused by the war. He vigorously promoted international scientific cooperation and worked tirelessly to reconvert his institute to fundamental chemical research and to build it into an internationally respected center of excellence in science. He succeeded eminently in many of these endeavors.

The Versailles Treaty of 1919, which settled the outcome of WWI, strictly prohibited Germany from undertaking CW-related activities of any kind, but such work nevertheless continued secretly, with Haber's participation. Some of this work resulted in the use of CWPs in Spain, the Soviet Union, etc. Another project Haber led – this one entirely legitimate – aimed to extract sufficient amounts of gold from sea water to pay off the exorbitantly high and crippling Allied war-reparations demands inflicted on Germany. However, Haber's studies found that the concentrations of gold in sea water had been overestimated in the literature by several orders of magnitude,

which meant that recovery of gold in significant amounts was not feasible, and the project had to be abandoned.

On January 30th, 1933, Hitler became chancellor of Germany and less than two months later, on March 24th, 1933, the National Socialist (Nazi) party seized full control of power, unleashing the horrors of the 12-year Nazi nightmare. Professor Doctor Haber, a genius of German science, Lutheran, ardent German patriot, war hero, and great benefactor of Germany, became, practically overnight, just another Jew persecuted by a murderous regime. The Nazi reality in Germany had a deep effect on Haber, and unmistakable signs emerged that he began to rethink his life. In February 1933 (i.e., only days after Hitler's rise to power), he wrote to Willstätter: "*I am fighting with diminishing strength against my four enemies – sleeplessness, the financial demands of my divorced wife, my increasing disquiet over the future, and the feeling of having made serious mistakes in my life.*" What mistakes? He did not explain, but some facts are known concerning changes in his outlook. For example, after life-long opposition to the Zionist movement and a dislike of its leader Chaim Weizmann, by 1933 Haber had changed his views, and a warm relationship developed between the two men. Haber even accepted Weizmann's invitation to work in a newly-created research institute in Palestine (but died before he could travel there). Another meaningful sign that Haber was rethinking his life was his last wish that his remains should be buried alongside those of his first wife Clara. Reacting to Haber's distress over the new situation in Germany, Einstein wrote to him: "*I can imagine your inner conflicts. It is similar to having to give up a theory one has worked on all one's life. It is not so with me, because I never believed in it in the least.*"

On April 7th, 1933, a new law went into effect in Germany for the "Restoration of the Civil Service" which required the dismissal from the civil service of Jews and other "undesirables". Haber, as professor, was a civil servant, but due to his frontline service in WWI, he was initially exempted from the stipulations of the new law for dismissal; however, he was required to dismiss the Jewish members of his institute. He resigned, taking early retirement. The Jewish members of the institute were of course dismissed, and Haber, to his great credit, exerted considerable efforts to find employment for them abroad.

But some ambiguities remained in Haber. When Hitler became chancellor of Germany, Einstein was traveling in the US. Einstein reacted to the rise of the Nazis by criticizing the regime for its cruelty and intolerance, criticism that created an uproar against him in Germany. In the Prussian Academy of Sciences, Max Planck (1858-1947, physicist, Nobel Laureate 1918), one of the presidents of the Academy, informally polled the members of the Academy on the question of whether Einstein should remain member of the Academy. Most members, including, incomprehensibly, Einstein's close friend Haber, agreed with Planck's recommendation that he should not remain a member, due to his "unpatriotic" criticism of the regime.

By the early 1930s Haber's health was in decline. He suffered from heart disease and was distressed by his inability, due to his failing health, to continue vigorous work somewhere outside Germany. In August 1933 he left Germany, accepting a visiting professorship at the University of Cambridge, England. He only stayed in England for a few months and in January 1934 returned to the continent. He was a broken man. On January 29th, he died of a myocardial infarct in a hotel room in Basel, Switzerland. His remains are buried alongside those of Clara in a cemetery in Basel. A tragic end to the exalted life of a great figure of 20th-century chemistry.

A dreadful sequel to Haber's work concerns the pesticide Zyklon B developed in the early 1920s by the company that grew out of Haber's pest-control program (see above) [20]. Beginning in 1941, long after Haber's death, Zyklon B – without ethyl bromoacetate, the warning agent – was used by the SS to murder more than a million victims in the gas chambers of the Holocaust, including some of Haber's own relatives. Some writers have held Haber responsible for the eventual use of Zyklon B in the Nazi extermination camps, but such accusations are entirely unjustified. Cyanide-based pesticides were developed before WWI in the US and subsequently in Germany because there was a considerable and legitimate need for pest control in agriculture and a variety of other settings. Moreover, it could not be suspected in the early 1920s that a vile regime that would rise to power in Germany in the 1930s would use a marketed pesticide as an instrument of mass murder in the 1940s. That said, however, there is little doubt that the massive use of CWP in WWI was later a stimulating factor in the Nazi decision to employ poison gas for mass murder in the death camps. In this regard, it should be pointed out that hydrocyanic acid, the "active ingredient" of Zyklon B, was one of the CWPs used in WWI. Moreover, in the 1940s the Nazis also used another CWP of WWI, mustard gas, e.g., in the murder of Russian prisoners of war. In addition, another lethal gas, carbon monoxide (from truck exhaust), was used by the Nazis for mass murder in the Holocaust.

Assessing Haber

Haber was a scientific genius; he was endowed with exceptional scientific versatility and a superb capacity to combine theoretical science with technical application; he had seemingly unlimited energy for work; he firmly believed that science could solve many problems of society; his organizational abilities were remarkable; his excellence as a teacher was legendary; his outstanding skills as research mentor attracted students and scientists to his laboratory from numerous countries; many of his friends, students,

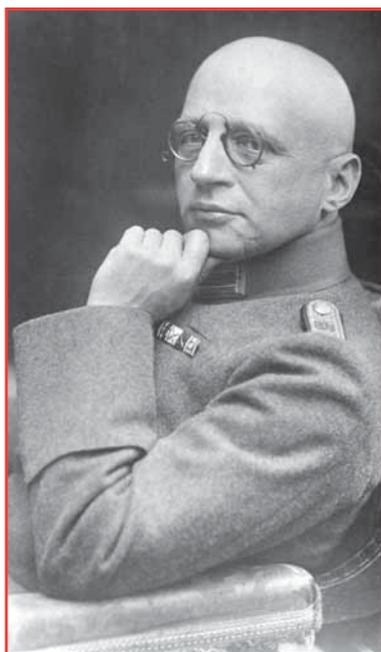


Figure 5 - Haber in army captain's uniform, 1916 (Archives of the Max Planck Society, Berlin).

associates, and colleagues expressed great respect, affection, and admiration for him for his support, concern, and friendship; he was tireless in promoting international science; he exerted considerable efforts to find work abroad for the Jewish members of his staff dismissed by the Nazis; etc. All of this clearly attests to an outstanding scientist of unique abilities and a human being with admirable qualities.

And yet, there is also considerable evidence of seriously negative facets in Haber's character and conduct. His obsessed patriotism, fanatical nationalism, and rigid Prussian militarism (figure 5), fixations which underlay some of his deplor-

able actions, are troubling. His decision to inflict CWPs on humanity raises grave questions about his character and judgment. In this regard, he denied the clear prohibition of CWPs by The Hague agreements, and he did not acknowledge the appalling suffering the victims of his CWPs had to endure. It is also disturbing that after WWI Haber engaged in secret work on CWPs, in violation of the prohibition by the Versailles Treaty. Finally, for all his genius Haber entirely misjudged the promise and potential of CWPs: despite his adamant predictions, CW did not provide strategic advantage, did not produce victory, did not shorten the war, nor did it stop the carnage.

Thus, Haber is both an admirable and a troubling figure, with both laudable qualities and serious faults. Not surprisingly, opinions on him in the literature vary widely, from overall very positive evaluation to severe condemnation. In their essay on Haber [9], Hoffmann and Laszlo draw attention to the widespread tendency today to judge historical personalities, including Haber, "in context", that is, from the standpoint of the society and period the individual lived in rather than from the perspective of the present. Hoffmann and Laszlo warn that in-context assessment may, in their words, "become a smokescreen for relativism, and especially for moral relativism." Moral relativism is a philosophical view which holds that moral values are *relative* and particular to the specific time, society, and culture, i.e., that general or universal moral standards cannot be applied in judging human conduct in any individual case. An unfortunate result of moral relativism is its propensity at times to absolve individuals of transgressions considered execrable according to widely accepted moral standards. Hoffmann and Laszlo refuse to engage in in-context judging of Haber and conclude that he did not have the sensitivity and courage to take a moral stand and that therefore it should not come as a surprise if history judges him as morally lacking, regardless of his outstanding achievements as a scientist. Supporting these conclusions by Hoffmann and Laszlo is the crucial fact that *some* scientists of Haber's time and place did have the comprehension and courage to take a moral stand and resist the madness, e.g., Einstein, Staudinger and Born.

To understand Haber, we search for the roots and foundations of his conduct and character. Clues to his personality and behavior have been sought from psychological factors connected to circumstances of his birth, upbringing, family relationships, etc. [3, 8-9], but such analysis is inherently difficult and has not produced significant insights into Haber's thinking or actions. Potential influences on Haber's character by historical factors and economic, political, and social conditions in Prussia and Germany have also been discussed [6, 23]. Finally, Smil has provided a relevant comment on the difficulties inherent in attempts to understand Haber: "We have his scientific writings, his patents, his lectures on science and research management, many of his letters, numerous recollections of his colleagues and students, and the memoirs of his second wife. But we will never know the actual mix of motives that animated his life and the deepest feelings that marked both his ascents and falls. Only in a few of his letters did he offer unguarded self-appraisal. Everything else, including his feelings about the suicide of his first wife, he kept to himself. We will never truly know him" [24].

In conclusion, Fritz Haber's work has had both immensely beneficial and gravely injurious consequences for humanity, and his life was a stunning mix of triumph and tragedy. We remember him as a great, flawed, and enigmatic figure of 20th-century chemistry and history.

The author is deeply indebted to Professor Margit Szöllösi-Janze (Ludwig-Maximilians-Universität, Munich, Germany) and Professor Bretislav Friedrich (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany) for generous help in the preparation of this article.

References and notes

- [1] Crookes W., Address of the president before the British Association for the Advancement of Science, Bristol, 1898, *Science*, **1898**, New Series, 8(200), p. 561.
- [2] Stoltzenberg D., *Fritz Haber: Chemist, Nobel Laureate, German, Jew*, Chemical Heritage Foundation, **2004**. This is an English translation of the original work in German and is considerably shorter and less effective. See the discerning review of the translated work: Friedrich B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(26), p. 3957.
- [3] Charles D., *Master mind: The rise and fall of Fritz Haber, the Nobel Laureate who launched the age of chemical warfare*, HarperCollins, **2005**.
- [4] Szöllösi-Janze M., *Fritz Haber, 1868-1934: eine Biographie*, C.H. Beck, **1998**.
- [5] Stern F., Fritz Haber: flawed greatness of person and country, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(1), p. 50.
- [6] Dunikowska M., Turko L., Fritz Haber: the damned scientist, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(43), p. 10050.
- [7] Smil V., *Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production*, The MIT Press, **2000**.
- [8] Haber L.F., *The poisonous cloud: chemical warfare in the First World War*, Clarendon Press, **1986**.
- [9] Hoffmann R., Laszlo P., Coping with Fritz Haber's somber literary shadow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40(24), p. 4599.
- [10] Mayor A., *Greek fire, poison arrows & scorpion bombs: Biological and chemical warfare in the ancient world*, Overlook Books, **2003**.
- [11] Lepick O., *La grande guerre chimique (1914-1918)*, Presses Universitaires de France, **1998**.
- [12] Brittain V., *Testament of youth*, Fontana Paperbacks, **1979**, p. 375.
- [13] Haber L.F., *The poisonous cloud: Chemical warfare in the First World War*, Clarendon Press, **1986**, p. 292.
- [14] Harris J.C., Gassed, *Arch. Gen. Psychiat.*, **2005**, 62(1), p. 15.
- [15] Staudinger H., La technique moderne et la guerre, *Rev. Internat. Croix-Rouge*, **1919**, 50(200), p. 508.
- [16] Coates J.E., The Haber memorial lecture, *J. Chem. Soc.*, **1939**, p. 1642.
- [17] Thorndike Greenspan N., *The end of the certain world: The life and science of Max Born, the Nobel physicist who ignited the quantum revolution*, Basic Books, **2005**, p. 85-86.
- [18] Haber F., Weiss J., Über die Katalyse des Hydroperoxydes, *Naturwissenschaften*, **1932**, 20(51), p. 948.
- [19] Witschi H., Some notes on the history of Haber's law, *Toxicol. Sci.*, **1999**, 50(2), p. 164.
- [20] Szöllösi-Janze M., Pesticides and war: the case of Fritz Haber, *Eur. Rev.*, **2001**, 9(1), p. 97.
- [21] In a telephone conversation in August 2010, Haber's daughter Eva Lewis expressed to the present author that her father had been a distant and indifferent figure in her and her brother's lives, and she added, "We hardly ever saw him." Very recently Eva expressed similar sentiments to another interviewer, see: Everts S., Who was Fritz Haber?, *Chem. Eng. News*, **2015**, 93(8), p. 18. See also: Charles D., *Master mind: The rise and fall of Fritz Haber, the Nobel Laureate who launched the age of chemical warfare*, HarperCollins, **2005**, p. 214.
- [22] Oxford J.S., Lambkin R., Sefton A., Daniels R., Elliot A., Brown R., Gill D., A hypothesis: the conjunction of soldiers, gas, pigs, ducks, geese and horses in Northern France during the Great War provided the conditions for the emergence of the "Spanish" influenza pandemic of 1918-1919, *Vaccine*, **2005**, 23(7), p. 940.
- [23] Stern F., *Five Germanys I have known*, Farrar, Straus and Giroux, **2006**.
- [24] Smil V., Life-and-death chemistry, *Amer. Scientist*, **2005**, 93(6), p. 559.



Joseph Gal

is a chemist, a historian of science, and a professor at the University of Colorado School of Medicine (USA)*. He is a member of the French SCF-CHC and of the ACS Division of the History of Chemistry.

* University of Colorado Anschutz Medical Campus, Mail Stop A-022, Aurora, CO 80045 (USA).
Email: joe.gal@ucdenver.edu

ChemistryViews

Videos
& Blogs

News &
Articles

Join - register - benefit

with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting

updated every day for you and your work!

Alerts &
Events

Spot your favorite content:

www.ChemistryViews.org

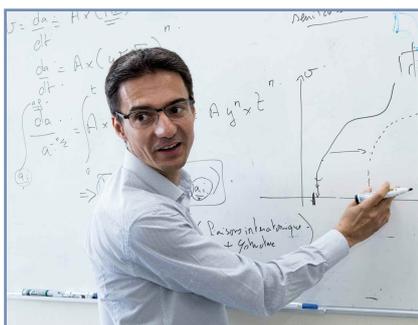
WILEY-VCH

Distinctions

La Médaille de l'innovation 2015 du CNRS

La Médaille de l'innovation récompense des personnalités dont les recherches exceptionnelles ont conduit à des innovations marquantes sur le plan technologique, économique, thérapeutique ou sociétal. Cette prestigieuse distinction est décernée cette année à Jérôme Chevalier, Patrick Maestro, Sylviane Muller et au mathématicien Jean-Michel Morel.

• Jérôme Chevalier



© CNRS Photothèque/MATEIS/Thierry FOURNIER.

Directeur depuis janvier 2014 du laboratoire Matériaux : Ingénierie et Science (CNRS/INSA de Lyon/UCBL), Jérôme Chevalier est un spécialiste reconnu internationalement de la conception de céramiques innovantes et notamment de biocéramiques. Cet enseignant-chercheur de 44 ans a proposé des améliorations majeures pour augmenter la durabilité des prothèses orthopédiques et dentaires en céramique. Il est également à l'origine de nouveaux composites utilisés en chirurgie pour remplacer les tissus osseux et de matériaux supports de la régénération tissulaire. Ses travaux s'étendent aussi au-delà du domaine biomédical : il a ainsi contribué à la mise au point de nouvelles céramiques à coefficient de dilatation nul pour la fabrication de miroirs spatiaux ou encore de supports de catalyse destinés à l'industrie pétrolière.

• Patrick Maestro



© CNRS Photothèque/LOF/Cyril FRESILLON.

Membre fraîchement élu de l'Académie des technologies, ce chimiste de 62 ans est une pointure dans le domaine des matériaux, en particulier dans les composés à base d'oxydes de terres rares que l'on retrouve

aujourd'hui, en partie grâce à lui, dans les lampes à basse consommation (LED), dans les catalyseurs de post-combustion des voitures ou comme pigments dans les plastiques. Patrick Maestro (60 publications et 15 brevets à son actif) a également innové dans l'art de faire travailler de concert recherche publique et monde industriel. Nommé directeur scientifique de Rhodia en 2007, puis de Solvay en 2011, il a grandement contribué à leur rapprochement avec le CNRS à travers notamment la mise en place en France de laboratoires tels que le Laboratoire Polymères et Matériaux avancés (CNRS/Solvay) ou le Laboratoire du futur (CNRS/Solvay/Univ. de Bordeaux), et même à l'étranger avec la création en 2010 de l'unité mixte internationale E2P2L à Shanghai (CNRS/Solvay/ENS Lyon/Université de Lille I/UCCS/Ecnu/Fudan).

• Sylviane Muller



© CNRS Photothèque/LOF/Cyril FRESILLON.

Entrée au CNRS en 1981, Sylviane Muller dirige depuis 2001 l'unité Immunopathologie et chimie thérapeutique du CNRS à Strasbourg. C'est dans ce laboratoire que cette biologiste a découvert avec son équipe l'effet thérapeutique du peptide P140 sur le lupus, une maladie auto-immune qui affecte plus de 5 millions de personnes dans le monde et contre laquelle il n'existe aucun traitement spécifique. Un candidat médicament a été développé à partir de P140 : le Lupuzor™. Les essais cliniques réglementaires menés auprès de 150 patients ont montré que l'administration du produit est bien tolérée et que le Lupuzor™ fait régresser les symptômes de manière statistiquement très supérieure au placebo. Une demande d'autorisation de mise sur le marché doit être constituée prochainement. Lauréate de la Médaille d'argent du CNRS en 2009, Sylviane Muller est également à l'origine de 26 brevets. Elle est par ailleurs cofondatrice de deux entreprises, dont ImmuPharma, détentric exclusive de la licence du Lupuzor™ et cotée à la Bourse de Londres.

• Source : CNRS, 12/05/2015.

Grands Prix de la chimie verte

Pour la première fois, les responsables du symposium international sur la chimie verte qui s'est tenu en mai dernier à La Rochelle (ISCG 2015*) ont proposé l'attribution d'un Grand Prix de la chimie verte dédié à une avancée scientifique significative et remarquable dans le domaine de la chimie verte appliquée aux matières premières renouvelables et recyclées. Deux grands prix ont ainsi été décernés, l'un en direction de l'industrie, et l'autre pour des travaux issus du monde académique :

• **Olivier Guerret**, vice-président fondateur de la **société M2i**. Grâce à une combinaison unique de savoir-faire d'ingénierie chimique, de capacité de production aux bonnes pratiques de fabrication certifiée par l'Agence Nationale de Sécurité des Médicaments (ANSM) et de compétence technico-réglementaire, M2i s'est fait une spécialité du développement rapide, d'industrialisation et de fourniture d'**actifs pharmaceutiques**. Dans un contexte de retour, pour les produits de niche en particulier (< 10 mt), des productions de la zone Asie vers la zone Europe, cette compétence est particulièrement demandée par les laboratoires pharmaceutiques désireux de bénéficier de sources d'approvisionnements fiables, pour un coût maîtrisé.

Depuis deux ans, M2i a contribué à maintenir sur le marché plusieurs produits de marque, dont les substances actives (API) n'étaient plus disponibles aux bonnes pratiques de fabrication (BPF). En parallèle, M2i a entrepris le développement de procédés innovants pour plusieurs actifs, dont l'ASL (composant actif du Kardégic® et de l'Aspégic®), produit grâce à une technologie en continue, la métopimazine (principe actif du Vogalène®), la sphingomyéline, composant naturel des nerfs et excipient de formulation injectable à haute valeur ajoutée, ou l'alcool selachylique, molécule à forte activité immunostimulante et anticancéreuse, naturellement présente dans l'huile de foie de requin, et donc indisponible de par l'interdiction de la pêche de ce poisson.

• **Bert Sels**, professeur à l'**Université Catholique de Leuven** (Belgique), pour ses travaux dans le domaine de la **catalyse hétérogène**. Aujourd'hui directeur d'un groupe de recherche dont les thématiques couvrent un large domaine de la chimie verte allant de l'écoconception de catalyseurs aux techniques spectroscopiques appliquées à la catalyse hétérogène et à

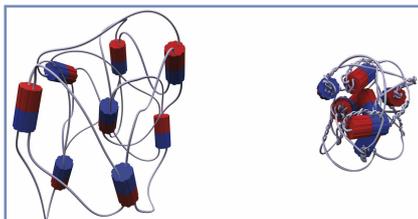
l'activation de molécules et macromolécules récalcitrantes, ses recherches, réalisées au niveau international et en étroite collaboration avec l'industrie, ont conduit à des avancées significatives majeures dans la mise au point de procédés plus éco-efficaces, en particulier la conversion catalytique de ressources renouvelables en synthons biosourcés et carburants, et l'activation catalytique de petites molécules telles que CH_4 , O_2 , NO_x et CO_2 .

Le professeur Sels contribue également grandement à l'enseignement dans le domaine de la chimie durable, non seulement en catalyse hétérogène, mais aussi dans le domaine des techniques spectroscopiques qui permettent de mieux comprendre les mécanismes réactionnels ayant lieu en surface des catalyseurs.

*www.isgc2015.com

Recherche et développement

Un gel contractile qui stocke l'énergie lumineuse



À gauche : Représentation schématisée d'un gel polymérique dont les chaînes sont réticulées à l'aide de moteurs moléculaires rotatifs (les parties rouges et bleues du moteur peuvent tourner l'une par rapport à l'autre si on leur fournit de l'énergie). À droite : sous l'action de la lumière, les moteurs rentrent en rotation et enroulent les chaînes polymériques pour contracter le gel jusqu'à 80 % de son volume initial ; une partie de l'énergie lumineuse est alors stockée sous forme d'énergie mécanique. © Gad Fuks/Nicolas Giuseppone/Mathieu Lejeune.

En biologie, les moteurs moléculaires sont des assemblages protéiques très

complexes capables de fournir un travail en consommant de l'énergie ; ils participent aux fonctions essentielles du vivant comme la copie de l'ADN, la synthèse des protéines, et sont à l'origine de tous les processus de mouvement. Pris individuellement, ces moteurs ne fonctionnent que sur des distances de l'ordre du nanomètre, mais en s'associant par millions, ils peuvent travailler de manière parfaitement coordonnée et leur action peut se répercuter à l'échelle macroscopique.

Depuis des dizaines d'années, les chimistes cherchent à produire ce type de mouvements à partir de moteurs artificiels. Pour y parvenir, une équipe de l'Institut Charles Sadron du CNRS menée par Nicolas Giuseppone, professeur à l'Université de Strasbourg, a créé un gel de polymères capable de se contracter grâce à des moteurs moléculaires artificiels [1]. Les chercheurs ont remplacé les points de réticulation d'un gel, qui raccordent les chaînes de polymères entre elles, par des moteurs moléculaires rotatifs, constitués de deux parties qui peuvent tourner l'une par rapport à l'autre si on leur fournit de l'énergie. Pour la première fois, ils ont réussi à faire fonctionner ces moteurs de façon coordonnée et pérenne dans le temps, jusqu'à l'échelle macroscopique : dès que les moteurs sont activés par la lumière, ils enroulent les chaînes de polymères du gel sur elles-mêmes, ce qui a pour effet de le contracter. Ces travaux ont bénéficié du soutien financier de l'ERC et de l'ANR.

De la même façon que les systèmes vivants, ces moteurs consomment de l'énergie pour produire un mouvement continu. Cette énergie lumineuse n'est cependant pas totalement dissipée : elle est transformée en énergie mécanique, par l'intermédiaire de l'enroulement des chaînes de polymères, et stockée dans le gel. Si le matériau est

exposé de manière prolongée à la lumière, la quantité d'énergie contenue dans la contraction des chaînes de polymères devient très importante, allant jusqu'à provoquer une violente rupture du gel. Les scientifiques cherchent donc désormais à tirer parti de cette nouvelle forme de stockage de l'énergie lumineuse et à la réutiliser de façon contrôlée.

* Source : CNRS, 19/01/2015.

[1] Li Q., Fuks G., Moulin E., Maaloum M., Rawiso M., Kulic I., Foy J.T., Giuseppone N., Macroscopic contraction of a gel induced by the integrated motion of light-driven molecular motors, *Nature Nanotechnology*, 2015, 10, p. 161.

Combiner magnétisme et lumière pour lutter contre le cancer

Une des stratégies actuelles pour limiter les effets secondaires des traitements anticancéreux consiste à développer des nanomédicaments afin d'acheminer des principes actifs vers les cellules tumorales. On parle de thérapies « physiques » lorsque ces principes actifs, des molécules ou des nanoparticules, peuvent être activés à distance par des stimuli physiques externes comme ici la lumière ou le champ magnétique. Dans ce contexte, des chercheurs des laboratoires Matière et systèmes complexes (CNRS/Université Paris Diderot) et Physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux (CNRS/UPMC), en collaboration avec des chercheurs du Paris-Centre de recherche cardiovasculaire (Inserm/Université Paris Descartes), ont développé un transporteur d'un nouveau type, qui combine photosensibilité et magnétisme [1].

Ils ont tout d'abord encapsulé des nanoparticules magnétiques dans le compartiment interne d'un liposome, en quantité suffisante pour le rendre ultra-magnétique, avant d'insérer des photosensibilisateurs dans sa bicouche lipidique, tout en conservant une taille optimale pour la circulation sanguine.

LEAD : un laboratoire public-privé pour les applications dentaires

Le laboratoire Matériaux : Ingénierie et Science (MATEIS, CNRS/INSA de Lyon/Université Claude Bernard Lyon 1) et la société Anthogyr ont inauguré le LEAD (Laboratoire d'excellence pour applications dentaires). Installé à Villeurbanne dans les locaux de MATEIS à l'INSA, ce laboratoire commun a pour objectif de promouvoir la recherche et l'innovation dans le domaine des biomatériaux à usage dentaire en s'appuyant sur l'expertise dans la fabrication et le développement d'instruments, d'implants et de restaurations dentaires de la société Anthogyr et sur les compétences internationalement reconnues de MATEIS en science des matériaux (MATEIS est dirigé par Jérôme Chevalier, lauréat de la Médaille de l'innovation 2015 du CNRS, voir p. 122).

Les projets ciblent différentes classes de matériaux (métaux, céramiques, verres, polymères, composites), avec pour objectif d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques, biologiques et esthétiques. Les scientifiques tenteront notamment d'optimiser les propriétés des alliages métalliques biomédicaux ou des céramiques à base de zircone en les rendant plus résistants à long terme, plus stables dans le temps et mieux intégrés aux tissus, augmentant ainsi la durée de vie des implants et optimisant le capital osseux de chaque patient.

Le LEAD contribuera au développement de la recherche rhône-alpine sur les biomatériaux et accélérera le transfert de ses résultats vers l'industrie, en permettant à Anthogyr de proposer des produits innovants et de se démarquer sur un marché international très compétitif. Ce projet est financé par l'ANR à hauteur de 300 k€ sur trois ans.

* Source : Anthogyr/CNRS/INSA de Lyon, 19/05/2015. Pour en savoir plus : <http://mateis.insa-lyon.fr/lead>

En injectant ces liposomes directement dans la tumeur chez la souris, cette combinaison de nanoparticules magnétiques et de photosensibilisateurs a permis aux chercheurs de combiner deux techniques pour détruire intégralement les cellules cancéreuses. La première, l'hyperthermie magnétique, consiste à exciter les nanoparticules avec un champ magnétique pour augmenter la température de la tumeur et la détruire. La deuxième, dite photothérapie dynamique, est rendue possible grâce aux photosensibilisateurs, qui libèrent, lorsqu'ils sont éclairés, des espèces réactives de l'oxygène, toxiques pour les cellules tumorales. Ces deux thérapies physiques agissent en synergie sur l'activité des protéines impliquées dans l'apoptose, la mort programmée de la cellule. Leur association induit ainsi une régression totale de la tumeur alors qu'une seule thérapie ne permet pas de stopper la croissance de cette dernière. Ces résultats montrent l'importance des thérapies multiples. La prochaine étape consiste à exploiter les autres propriétés magnétiques des liposomes pour améliorer le traitement ; les nanoparticules sont en effet visibles en IRM et peuvent être déplacées grâce à des aimants. Il deviendrait ainsi possible, après une injection dans la circulation sanguine, de cibler grâce à des aimants les liposomes vers les tumeurs, tout en cartographiant par IRM leurs destinations finales.

• Source : CNRS, 24/03/2015.

[1] Di Corato R., Béalle G., Kolosnjaj-Tabi J., Espinosa A., Clément O., Silva A.K.A., Ménager C., Wilhelm C., Combining magnetic hyperthermia and photodynamic therapy for tumor ablation with photoresponsive magnetic liposomes, *ACS Nano*, 2015, 9(3), p. 2904.

Des colorants moléculaires pour fabriquer des panneaux solaires de nouvelle génération



Schéma des réalisations de l'équipe de l'INAC et de ses partenaires ICIQ et Solaronix. Les chercheurs ont travaillé depuis la conception de molécules pour produire des colorants nouveaux, à la réalisation de cellules et modules photovoltaïques performants. © CEA.

Les cellules solaires sensibilisées à colorant, également connues sous le nom de « cellules de Grätzel », sont des cellules photovoltaïques de dernière génération. Elles peuvent être fabriquées avec des matériaux peu coûteux et qui présentent déjà de meilleures performances que le silicium amorphe.

Dans ces cellules, des molécules photo-actives sensibilisent une électrode à base d'oxyde transparent conducteur nanostructuré, généralement de l'oxyde de titane. Un électrolyte et une contre-électrode complètent ce dispositif qui permet de générer du courant, même dans des conditions d'éclairage faible.

À l'heure actuelle, les molécules photo-actives les plus efficaces sont des complexes organométalliques à base de métal rare (ruthénium) ou des matériaux difficiles à synthétiser (dérivés de porphyrines de zinc). Afin de permettre à cette technologie de trouver un essor au niveau industriel, il est indispensable de remplacer ces composés. Dans le cadre de ce travail, des équipes de l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC, Institut de recherche fédératif CEA/UJF, Grenoble), en collaboration avec le CNRS et des partenaires européens, ont conçu puis synthétisé de nouveaux colorants purement organiques, en faisant appel à des modélisations moléculaires pour remplacer les complexes organométalliques [1]. Ces molécules organiques nouvelles, de structure chimique assez simple, possèdent des couleurs variées et intenses. L'impact des modifications de structure chimique sur leurs propriétés optiques, électroniques et leurs performances photovoltaïques a été étudié, puis ces molécules ont été testées en laboratoire par l'Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ, Espagne) et la société Solaronix (Suisse).

Certains composés ont démontré des efficacités photovoltaïques supérieures à 10 %, ce qui les classe parmi les colorants les plus performants pour ce type d'application. Après optimisation, des dispositifs stables et efficaces sur plusieurs milliers d'heures en conditions de vieillissement accéléré ont été obtenus. En utilisant un des composés de cette étude, la société Solaronix a même réalisé des modules de grande surface, colorés et semi-transparents utilisables dans le bâtiment.

• Source : CEA, 28/05/2015.

[1] Joly D., Pellejà L., Narbey S., Oswald F., Meyer T., Kervella Y., Maldivi P., Clifford J.N., Palomares E., Demadrille R., Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency, *Energy Environ. Sci.*, 28 mai 2015, doi: 10.1039/C5EE00444F.

Une première mondiale pour le stockage de données sur polymères

Avec ses 3,4 milliards de paires de bases, l'ADN humain compile une gigantesque masse d'informations dans un volume infime. Toute l'information qui y est stockée s'exprime grâce à quatre

bases azotées : A, T, G et C. Des chercheurs avaient déjà réussi à utiliser l'alternance de ces véritables briques moléculaires pour reproduire un code binaire. Mais face aux limites techniques que pose l'ADN, il fallait encore développer le premier polymère synthétique, plus maniable et moins onéreux, apte à conserver des données binaires. Cette première mondiale vient d'être accomplie par une équipe de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg (CNRS) et de l'Institut de chimie radicale (CNRS/Aix-Marseille Université) [1]. Dans cette étude, plutôt que de se servir des quatre bases azotées de l'ADN, les chercheurs ont utilisé trois monomères. Deux de ces monomères représentent les chiffres 0 et 1 du langage binaire et peuvent être utilisés de manière interchangeable au cours de la synthèse. Un troisième monomère de type nitroxyde est intercalé entre les bits afin de faciliter l'écriture et la lecture de la séquence codée. Un court message binaire est synthétisé à la main, monomère par monomère, sur une chaîne en croissance. L'opération, qui prend environ une journée, devrait se réduire une fois robotisée. La lecture fonctionne par séquençage, de la même manière que l'ADN est décodé depuis des dizaines d'années. Un spectromètre de masse met ainsi moins de cinq minutes à déchiffrer les données, une durée elle aussi vouée à diminuer à court terme.

Il est aussi possible d'effacer le code à tout moment en l'exposant à une température supérieure à 60 °C ou à un laser alors que le séquençage détruit le polymère. Les chercheurs ont montré qu'à température ambiante, le polymère se conserve plusieurs mois, et pourrait en fait tenir plusieurs années tant la molécule est stable.

L'équipe souhaite stocker des messages de quelques kilooctets, voire mégaoctets, d'ici trois à cinq ans. Cette technique, brevetée par le CNRS, permet aussi le développement à court terme de codes-barres moléculaires. Les séquences fourniraient un étiquetage extrêmement complexe à falsifier, idéal pour des denrées à forte valeur ajoutée comme les produits de luxe et les médicaments. L'utilisation de monomères et de codes secrets, connus seulement par le laboratoire et l'industriel, rendrait les contrefaçons extrêmement difficiles.

• Source : CNRS, 26/05/2015.

[1] Kumar Roy R., Meszynska A., Laure C., Charles L., Verchin C., Lutz J.-F., Design and synthesis of digitally encoded polymers that can be decoded and erased, *Nature Communications*, 26 mai 2015, 6, art. nr 7237, doi : 10.1038/ncomms8237.

Deux nouveaux laboratoires de physique et chimie au Collège de France

En plein centre de Paris, le nouvel Institut de physique et le nouvel Institut de chimie du Collège de France ont été inaugurés le 17 mars dernier par le Président François Hollande. 250 chercheurs, doctorants et ingénieurs ont ainsi réinvesti les 6 000 m² de laboratoires, avec des équipements de pointe, six chaires et leurs équipes, ainsi qu'un incubateur de jeunes équipes. Le professeur Serge Haroche, administrateur du Collège de France, s'est félicité de ce que « *Le Collège de France dispose maintenant, sur le site qu'il occupe depuis quatre siècles, de locaux remarquables dans un environnement culturel et historique exceptionnel.* »

Au sein de ces instituts vont travailler et réfléchir ensemble des physiciens et des chimistes venus du monde entier et qui ont *a priori* des cultures et des méthodes d'analyse très différentes. La visibilité de ce centre se jouera donc sur sa capacité à générer des thèmes de recherche nouveaux aux frontières entre les différentes disciplines.

L'Institut de chimie est constitué des équipes des professeurs Marc Fontecave (chimie des processus biologiques), Clément Sanchez (chimie des matériaux hybrides) et Jean-Marie Tarascon (chimie du solide et de l'énergie). Il affiche une volonté de se positionner dans le domaine des nouvelles technologies de l'énergie, dans lequel les trois laboratoires peuvent travailler en synergie pour conduire notamment à l'invention de nouveaux (nano)matériaux hybrides, solides, moléculaires et bioinspirés à propriétés catalytiques, photocatalytiques, électrocatalytiques.

• Pour en savoir plus : www.college-de-france.fr/site/presse/inauguration-mars-2015.htm

Industrie

L'industrie chimique en France : croissance en 2014 et perspectives encourageantes pour 2015

Le 24 mars dernier, Philippe Goebel, président de l'Union des Industries Chimiques, présentait à la presse les résultats du secteur pour l'année 2014 et dressait les perspectives pour 2015. En 2014, la croissance de l'industrie chimique française s'est consolidée, la production augmentant de 2,9 % en volume par rapport à 2013 (après + 1,3 %) grâce à un rebond de la demande intérieure s'ajoutant à des exportations très

dynamiques, dues notamment au recul de l'euro. Un beau résultat si on le compare à l'ensemble de l'industrie manufacturière qui n'a progressé que de 0,1 % dans le même temps.

Cette croissance a profité à tous les secteurs, même s'ils n'ont pas tous retrouvé leurs niveaux de 2007 : en particulier, la chimie amont (chimie organique, chimie minérale) est très en deçà, et à l'inverse, les spécialités chimiques et les savons, parfums et produits d'entretien se sont redressés. En revanche, le chiffre d'affaires est resté stable, à 82,4 milliards d'euros, en raison de la baisse du prix des matières premières qui a suivi celle du prix du pétrole (divisé par deux depuis juin 2014).

Les effectifs, estimés à 156 600 personnes rattachées directement aux activités de production chimique (dont 97,1 % de CDI), ont reculé par rapport à 2013 (- 0,6 %), du fait notamment des gains de productivité du secteur. La branche s'est cependant engagée dès juillet 2014 à embaucher 15 700 salariés par an sur la période 2015-2017 dans le cadre du Pacte de responsabilité (mais il n'est pas certain que les effectifs augmentent au final suite aux départs en retraite prévus), à développer l'alternance, avec une ambition d'accueillir 5 000 jeunes par an d'ici 2017, et à mettre en place un contrat de génération afin de favoriser l'insertion des jeunes dans l'emploi et d'encourager le maintien en activité des seniors.

Pour 2015, dans un contexte où l'économie mondiale devrait connaître une amélioration, l'UIC envisage prudemment une croissance de 2 % en volume. Philippe Goebel met l'accent sur le fait que malgré la baisse du prix du pétrole (donc des matières premières et de l'énergie, dont le secteur est très consommateur), les chimistes américains et du Moyen-Orient bénéficient d'une énergie encore moins chère et que le système fiscal hexagonal ne favorise pas la compétitivité de la France par rapport par exemple à l'Allemagne, numéro 1 européen.

Cependant, il est confiant dans la capacité de l'industrie chimique « *à se transformer, à innover et à exporter afin de répondre plus efficacement aux défis actuels.* » De nombreuses solutions innovantes sont déjà proposées aux secteurs clients en aval, comme le développement des fibres de carbone dans l'industrie aéronautique, qui permettent de substituer de plus en plus de matériaux, ou l'utilisation de catalyseurs dans la production des engrais, qui élimine une grosse partie des émissions de N₂O, ou encore l'introduction de gels

de silice dans l'isolation thermique...

Au sixième rang mondial derrière la Chine, les États-Unis, le Japon, l'Allemagne et la Corée du Sud, l'industrie chimique française compte 3 300 entreprises, dont 95 % de PME.

Séverine Bléneau-Serdel

• Pour en savoir plus :

www.uic.fr/Actualites-et-publications/Actualites/Communication/2014-une-croissance-plus-affirmee-et-plus-equilibree-pour-l-industrie-chimique

Industrie chimique en bref : les chiffres et les idées de la chimie en France en 2014

L'Union des Industries Chimiques a publié en avril dernier une petite brochure présentant un panorama complet de l'industrie chimique en France en 2014. Elle permet de mieux connaître le secteur, mesurer son poids économique et son rôle dans le développement durable.

• À télécharger sur : www.uic.fr/content/download/676261/7514149/file/Chiffres%20et%20idees%20clees_2014%20web.pdf

Arkema a inauguré sa nouvelle plateforme de thiochimie en Malaisie



© Arkema

L'usine de thiochimie, démarrée avec succès à Kerteh en Malaisie début 2015, a été officiellement inaugurée le 4 juin en présence des principales autorités de Malaisie, de l'ambassadeur de France et des principaux clients d'Arkema sur la zone Asie-Pacifique. La construction de cette nouvelle usine a représenté un investissement d'environ 200 millions d'euros.

Cette plateforme de taille mondiale produit du méthyl mercaptan, intermédiaire soufré indispensable à la fabrication de la biométhionine pour le marché de l'alimentation animale, et du diméthyl disulfure (DMDS) à destination des acteurs de la pétrochimie et du raffinage en Asie. Elle renforce la position de leader mondial d'Arkema dans les dérivés soufrés à forte valeur ajoutée et s'inscrit dans la stratégie de croissance du groupe en Asie. Arkema dispose désormais d'unités de thiochimie de taille mondiale en Europe, aux États-Unis et en Asie.

• Source : Arkema, 04/06/2015.

Enseignement et formation

Prochaines Olympiades internationales de chimie



La délégation française qui s'apprête à concourir à Bakou (de gauche à droite) : N. Albouy, M. Penot, N. Saunders et A. Julien. © OIC.

Les 47^e Olympiades internationales se tiendront du 20 au 29 juillet à Bakou (Azerbaïdjan). Le dispositif ministériel « Sciences à l'École » finance la participation de la France et pilote la préparation et la sélection nationales, s'appuyant notamment sur l'engagement bénévole de professeurs et d'étudiants qui contribuent au fonctionnement des centres de préparation et à la conception des sujets.

En mars dernier, plus de 250 candidats, issus de 27 centres de préparation regroupant 43 lycées en France métropolitaine et outre-mer, ont passé une épreuve écrite de présélection. Vingt-quatre d'entre eux ont été retenus pour participer à un stage de formation expérimentale au lycée Galilée de Gennevilliers, lycée des métiers de la chimie, partenaire avec l'École Normale Supérieure pour cette semaine de sélection. À l'issue de ce stage, deux épreuves expérimentales et une nouvelle épreuve écrite ont permis de sélectionner quatre élèves. La délégation française sera donc composée de Nina Albouy (Terminale S, lycée René Cassin, Bayonne), Alan Julien (BCPST, lycée Henri IV, Paris), Mathias Penot (BCPST, lycée du Parc, Lyon) et Nell Saunders (PCSI, lycée Louis-le-Grand, Paris). Bonne chance à eux !

• www.olympiades-de-chimie.org

Le Livre Blanc 2015 de la Fédération Gay-Lussac

La Fédération Gay-Lussac (FGL) vient de publier son Livre Blanc 2015 « Former des ingénieurs chimistes et en génie des procédés pour la société de demain ». Coordonné par Daniel Guillon (ancien directeur de l'ECPM), Jacques Bousquet (délégué général de la FGL) et Jacques Mercadier (président sortant de la FGL), ce document d'une cinquantaine de pages explicite comment les

écoles de la FGL forment les futurs ingénieurs. Il passe en revue toutes les facettes de l'enseignement des vingt écoles de la Fédération et dresse le portrait de l'ingénieur chimiste qu'elles diplôment : un cadre de haut niveau avec de vastes connaissances scientifiques et techniques, de fortes compétences managériales et entrepreneuriales, et une véritable ouverture.

• <http://ensgti.univ-pau.fr/xmedia/Documents/Livre.Blanc.de.la.Federation.Gay-Lussac.Mars.2015.pdf>

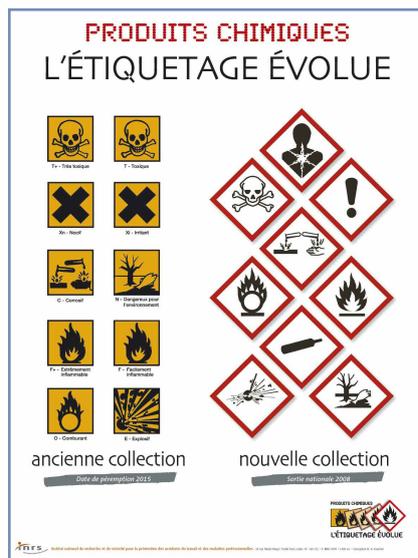
La science, école de citoyenneté

Dans une lettre adressée le 10 mars dernier à Najat Vallaud-Belkacem, ministre de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, l'Académie des sciences « s'inquiète de [la] situation [du système éducatif français] et entend bien contribuer à la recherche et à la mise en place de solutions pour ce qui concerne l'enseignement des sciences dont l'importance n'est pas suffisamment considérée eu égard aux enjeux pour la formation scientifique des citoyens et la stimulation des vocations scientifiques. [...] La science doit jouer un rôle majeur dans le renouveau de notre système éducatif. »

• À lire sur : www.academie-sciences.fr/activite/rapport/enseignement_100315.pdf

Sécurité, environnement

De nouvelles étiquettes pour tous les produits chimiques



L'étiquetage des produits dangereux est un outil essentiel pour communiquer aux utilisateurs des informations en matière de santé, de sécurité et de protection de l'environnement.

À partir du 1^{er} juin 2015, la mise en œuvre du nouveau système européen de classification et d'étiquetage, déjà applicable aux substances depuis décembre 2010, est devenu obligatoire pour les mélanges. Tous les produits chimiques doivent maintenant présenter une étiquette de danger conforme au règlement CLP (« classification, labelling and packaging »). Néanmoins, les lots de mélanges déjà étiquetés, répondant à un système réglementaire préexistant et présents sur le marché au 1^{er} juin 2015 peuvent continuer à circuler pendant deux ans sans être réétiquetés et réemballés.

À cette occasion, l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles) publie sur son site Internet un dossier complet d'informations avec affiches et dépliants téléchargeables, et un quiz pour se familiariser de façon ludique aux neuf nouveaux pictogrammes*.

• www.inrs.fr/CLP
* www.9pictos.com

Les priorités de l'Anses pour 2015

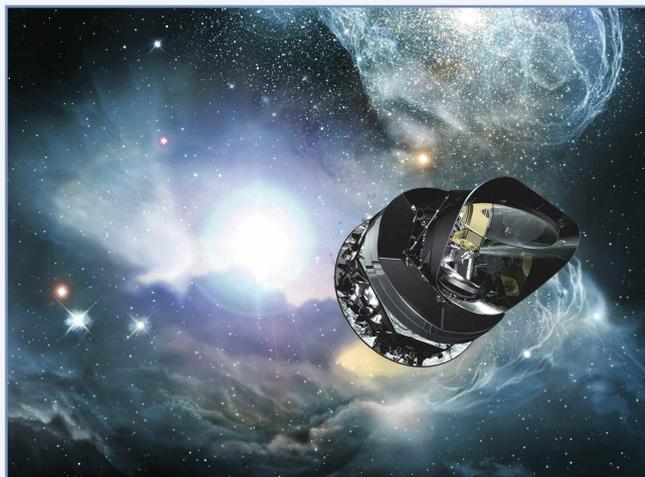
L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a présenté en mars dernier son programme de travail pour l'année et se voit élargie d'une nouvelle mission : la délivrance des autorisations de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, matières fertilisantes et supports de culture à compter de juillet 2015. Parmi les nouveaux défis à relever : la mise en place d'un dispositif spécifique de vigilance pour être réactif en cas d'impact négatif des produits sur le terrain. L'Agence poursuivra ses efforts pour mettre à disposition des consommateurs et des professionnels des recommandations utiles au quotidien concernant la consommation des compléments alimentaires, les allergènes dans l'alimentation, l'impact des ondes et des objets connectés sur la santé des enfants, ou encore l'utilisation domestique des produits biocides.

Enfin, l'Anses jouera un rôle actif dans la concrétisation des nouveaux engagements de l'État en matière de santé publique : évaluation des perturbateurs endocriniens, actualisation des repères nutritionnels, ou encore lutte contre l'antibiorésistance.

• Source : Anses, 05/03/2015.

<https://www.anses.fr/fr/content/l'anses-presente-ses-priorites-de-travail-pour-2015>

La lumière, messager principal de l'astronomie



© hintergrund illustration/ESA.



Satellite SOHO. © ESA.

À l'occasion de l'Année internationale de la lumière, le CEA et l'Institut d'Astrophysique spatiale d'Orsay (IAS-CNRS/Université Paris-Sud) proposent **jusqu'au 31 août** à la Cité des sciences et de l'industrie une exposition interactive pour découvrir les apports de la lumière dans la compréhension du cosmos. Destinée au grand public, l'**exposition « 2015 : l'Odyssée de la lumière »** est enrichie d'un web documentaire et sera proposée ultérieurement en itinérance.

- www.cite-sciences.fr/fr/au-programme/expos-temporaires/odysee-de-la-lumiere/decouvrir-lexposition
- Pour plus d'informations sur l'exposition, consulter aussi le site du CEA : www.odysseedelalumiere.fr/comprendre/expo-lumiere/Pages/exposition/a-propos-de-l-exposition.aspx

Innoxeo signe un contrat en Chine

Innoxeo, fournisseur de solutions pour le traitement définitif et la valorisation des déchets industriels toxiques (résidus pétroliers, huiles, solvants, pesticides...) grâce à son procédé OHTS (oxydation hydrothermale en milieu supercritique à énergie positive – Médaille Pierre Potier 2010), a annoncé la signature d'un contrat de représentation exclusif en Chine avec

Sichuan Huafamei Entreprise Co. Ltd, une filiale chinoise du groupe Safic Alcan, groupe leader dans la distribution de produits chimiques à travers le monde.

La Chine représente le plus grand marché mondial pour les déchets dangereux chimiques et pharmaceutiques. Celui-ci connaît actuellement une mutation technologique et environnementale rapide, en réponse aux urgences sanitaires liées notamment au taux de particules fines contenues dans

l'air (pouvant atteindre jusqu'à treize fois les normes recommandées par l'Organisation mondiale de la santé) et aux répercussions désastreuses sur la qualité des cours d'eau.

Dans le cadre de cet accord, la société, qui détient sept brevets issus principalement des recherches du CNRS, son partenaire historique et actionnaire, prospectera sur le secteur de la chimie fine et de la pharmacie.

- Source : Innoxeo, 26/05/2015. www.innoxeo.com

**"Made in Europe for the World"
Oui, mais avec vos contributions !**

Analytical and Bioanalytical Chemistry
Springer
the language of science

WILEY-VCH ChemPubSoc Europe
Les journaux de ChemPubSoc*

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Chemistry, a European Journal
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemSusChem
- ChemistryOPEN
- ChemViews

L'Actualité Chimique
Société Chimique de France

ChemViews
Magazine of Chemistry Europe
www.ChemViews.org

l'actualité chimique
La chimie vive la lumière

Pour montrer la vitalité de la chimie française, toutes ces revues attendent vos communications

© www.magdesign.info

Livres



Une histoire de la lumière (2^e éd.) De Platon au photon

B. Maitte
392 p., 23 €
Éditions du Seuil, 2015

Après une première édition en 1981, récompensée par le prix Jean Rostand du meilleur ouvrage de vulgarisation scientifique, Bernard Maitte, professeur émérite d'histoire des sciences et d'épistémologie (Université Lille 1), nous offre une analyse revue et largement complétée par les dernières découvertes de nos collègues physiciens et « photoniciens », que cette Année internationale dédiée à la lumière a mis à l'honneur. Très pédagogique, l'ouvrage (qui s'intéresse peu à l'apport de la chimie et des chimistes) amène le lecteur à suivre pas à pas la construction d'une pensée scientifique par essais et erreurs jusqu'aux théories contemporaines les plus complexes.

« *La science est une pensée vivante qui porte en elle sa propre capacité de contestation* » conclut l'auteur dans ce livre intelligent, accompagné d'une excellente bibliographie et d'un tableau plaçant en parallèle événements historiques, culturels et la vie de scientifiques comme Lavoisier ou Mendeleïev... À lire donc.

Rose Agnès Jacquesy



Biosphère et chimie Un laboratoire naturel

R. Luft
304 p., 45 €
EDP Sciences, 2014

C'est un très beau livre, labellisé par Grenoble Sciences, que nous propose Robert Luft. Très bien présenté, à la reliure robuste, l'ouvrage arrive à point pour ceux qui attendent avec intérêt la grande conférence mondiale sur la protection de la biosphère prévue à Paris en 2015.

Une longue réflexion personnelle permet à l'auteur, chimiste de profession mais aussi familier des géosciences, des biosciences (et de la pratique de la randonnée en montagne), d'identifier les facteurs et mécanismes chimiques qui conditionnent l'évolution de la biosphère et d'avoir un avis éclairé sur les risques des perturbations dues aux pratiques anthropologiques.

Six annexes et un glossaire aident le lecteur à se remémorer les bases essentielles pour ne pas se perdre dans les termes et les lois chimiques indispensables. Une dernière annexe donne un aperçu de la biographie des savants cités pour les mieux situer dans le temps de l'histoire des sciences. L'ouvrage est accompagné d'une bibliographie classée par secteurs d'intérêt – chimie générale, biochimie, chimie environnementale, dictionnaires et bases de données, aspects historiques et culturels.

Ce livre est divisé en trois parties d'inégales longueurs. En se fondant sur l'hypothèse du Big Bang, la première s'étend sur la genèse des espèces atomiques ; la seconde dresse un inventaire des réactions chimiques abiotiques dominantes dans les compartiments de la biosphère (atmosphère, hydrosphère et lithosphère). La troisième partie est évidemment la plus importante pour l'auteur, qui lui consacre la moitié du corps de l'ouvrage ; il y passe en revue les hypothèses de l'apparition de la vie sur Terre et les aspects chimiques de l'évolution de la biomasse en dehors des interventions humaines.

Partant de cet inventaire, il aborde, de façon nécessairement spéculative, les interactions entre l'espèce humaine et la biosphère, depuis le moment où sa survie aurait été liée exclusivement aux produits quotidiens de la chasse, de la pêche et de la cueillette dans un milieu hostile dont il lui fallait progressivement comprendre les règles. Après s'être rendu maître des ressources naturelles non renouvelables de ce milieu et en avoir tiré profit, l'Homme les exploiterait aujourd'hui sans mesure et, ses connaissances chimiques l'aidant, polluerait son environnement la plupart du temps de façon incontrôlée. Le point fort de cette fresque est constitué par l'exposé détaillé des étapes chimiques de l'assimilation chlorophyllienne qui conduit au D-3-phosphoglycéraldéhyde, molécule fondamentale pour la biosynthèse des composés de la biomasse, lipides, glucides, terpènes, stéroïdes, 2-aminoacides, protéines, etc. L'enchaînement laisse une impression de vertige en même temps que d'admi-

ration pour l'audace des scientifiques, chercheurs et écrivains, qui posent les questions et imaginent des modèles pour les résoudre.

Qu'est-ce que la vie ? Robert Luft rappelle avec concision les débats (« le mythe ») sur la force vitale qui ont agité nos prédécesseurs, lesquels n'étaient pas plus sots ni plus crédules que nous. À cet égard, ajoutons qu'il serait faux de croire que le problème est éliminé ; il l'est si par force vitale on entend une spécificité mystérieuse de l'élaboration de la matière chimique du vivant, mais il continue d'inspirer les chercheurs si on entend davantage. Bien que nous progressions dans la compréhension de l'organisation, nous sommes à peine plus avancés en fait d'arguments qu'un Gerhardt convaincu en 1853 que « *Jamais chimiste ne saura produire, dans son laboratoire, ni un muscle, ni un nerf, ni une feuille, ni une fleur* [...] ».

L'interaction de l'espèce humaine avec son biotope et avec la biosphère fait l'objet des chapitres 11 et 12. Les lecteurs seront intéressés par ce qui est dit de l'agriculture industrialisée et des activités industrielles dans l'advenue desquelles la chimie a eu un rôle majeur avant d'avoir aujourd'hui un rôle essentiel dans le constat et la prévention des risques, et dans les corrections, réparations et réorientations urgentes.

La grande idée qui se dégage de ce livre est celle d'un univers en état stationnaire, qui semble de plus en plus vaste, dont les composants chimiques participent à des réactions nombreuses, simultanées, permanentes, de cinétiques très diverses et en équilibre dynamique. Les modifications dues aux interventions humaines sont perceptibles à l'échelle de temps de plus en plus courts. Ce constat appelle, selon l'auteur, à une grande prudence, à la mise en œuvre de mutations volontaires urgentes, technologiques, économiques, gestionnaires, et surtout éducatives.

Parmi les nombreux ouvrages traitant d'environnement, celui-ci est original : Robert Luft nous livre un regard personnel de chimiste sur l'état et l'évolution de la biosphère ; il fournit de nombreuses amorces pour alimenter la réflexion personnelle du lecteur. C'est un livre-ressources qu'on n'épuisera pas dans une seule première lecture. J'en recommande donc vivement l'acquisition aux lecteurs de *L'Actualité Chimique* désireux d'impliquer leur savoir de chimistes dans leurs réflexions et leur comportement d'hommes du XXI^e siècle.

Josette Fournier



De la Joconde aux tests ADN, jusqu'où ira la chimie ?

S. Sarrade

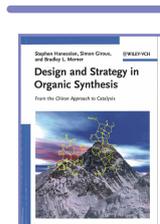
128 p., 7,90 €

Le Pommier, 2015

Cet ouvrage de la collection « Les + Grandes Petites Pommés du savoir » propose de découvrir le monde de l'analyse chimique par ses domaines d'application et de réfléchir à l'impact sociétal de ses évolutions les plus récentes. Des exemples pertinents, en lien étroit avec des questions d'actualité, dévoilent le rôle essentiel de cette discipline dans notre quotidien : examens médicaux, qualité de l'air et de l'eau, enquêtes de police, détection de fraudes, matières et techniques picturales, exploration de l'Univers. Les progrès considérables de l'analyse chimique, associés à ceux de la microélectronique, permettent aujourd'hui de multiplier les tests par l'utilisation de matériels accessibles à des non-scientifiques, en particulier pour des contrôles de santé. Ce contexte conduit à se demander s'il est judicieux de tout mesurer. Avec l'arrivée, entre autres, des montres connectées, quelles limites doit-on donner aux mesures et comment pourrions-nous contrôler leur diffusion ? Face à la profusion potentielle de résultats, l'ouvrage montre qu'il est important de savoir les décrypter et que notre société devra être attentive aux dérives éventuelles.

Ce livre se lit comme une histoire. Il est pédagogique, accessible à tous, et à conseiller aux lycéens pour découvrir l'apport de la chimie dans des domaines et des métiers qu'ils ne soupçonnent sans doute pas.

Lydie Valade



Design and strategy in organic synthesis From the chiron approach to catalysis

S. Hanessian, S. Giroux, B.L. Merner

794 p., 126 €

Wiley-VCH, 2013

Ce livre volumineux, à la fois très instructif et divertissant, présente en premier lieu une discussion philosophique sur la place de la chimie dans la société en général, et surtout une appréciation de la synthèse organique comme un art à part entière. L'objectif principal des auteurs, connus et reconnus dans le domaine de la synthèse, est de mettre en lumière, dans la limite du possible et en s'appuyant sur de très nombreux exemples (plus d'une centaine), la démarche intellectuelle permettant la synthèse totale de molécules organiques chirales complexes. Les 18 chapitres qui composent cet ouvrage s'avèrent très agréables à lire et amplement illustrés. Un accent particulier est mis tout au long du texte pour expliquer comment il faut visualiser une molécule afin de mieux la décortiquer avant d'envisager les différentes voies de synthèse possibles. Bien entendu, l'application de l'approche « chiron » (contraction de « chiral synthon »), thématique largement développée par l'auteur principal dans le passé pour la synthèse de composés chiraux, est à l'honneur dans la plupart des exemples de synthèses totales présentés.

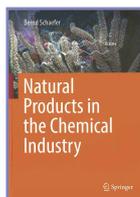
Les quatre premiers chapitres sont ainsi dédiés à des notions générales concernant la synthèse organique. D'abord, une comparaison fort intéressante et bien argumentée de la synthèse avec l'architecture et la peinture est présentée en insistant sur le côté visuel et cérébral de cette science. Les chapitres suivants traitent du « pourquoi » et du « comment » de la synthèse. Outre l'ambition d'être le premier à synthétiser une molécule complexe ou de développer une voie plus efficace ou originale, le « pourquoi » de la synthèse totale réside principalement dans la possibilité de fournir des quantités importantes de composés bioactifs d'origine naturelle (on peut citer dans ce cas le discodermolide et l'épothilone B, deux composés à forte activité anticancéreuse disponibles seulement en très faibles quantités dans la nature). Le développement d'une voie innovante donne également accès à des analogues de substances naturelles bioactives permettant ainsi le développement d'agents thérapeutiques encore plus actifs, moins sujets aux résistances (divers exemples d'antibiotiques sont donnés pour illustrer ce cas) ou encore moins toxiques. Pour certaines molécules d'origine naturelle (par exemple, la polyoxine A, et plus récemment, la maitotoxine), seule la synthèse totale a pu permettre l'attribution d'une structure ou d'une stéréochimie

correcte. Finalement, l'accès à de nouvelles méthodologies chimiques motive infailliblement les organiciens à les appliquer à la synthèse de composés naturels *via* des déconnexions peu envisageables auparavant. Les progrès accomplis ces dernières années dans le domaine de la métathèse en témoignent de façon éloquente.

Dans le chapitre concernant le « comment » de la synthèse organique, les auteurs rentrent dans le vif du sujet, à savoir l'analyse structurale d'une molécule cible en vue de la construire au moyen de méthodologies chimiques préalablement connues ou bien inventées pour l'occasion. Des sous-chapitres intitulés « dialogue visuel », « psychobiologie du planning synthétique », « psychosynthèse », etc. donnent un aperçu de la démarche intellectuelle et créative implicite du chimiste face à une structure moléculaire très compliquée. L'évolution des stratégies de synthèse en fonction des méthodes d'analyse ainsi que des réactions disponibles à une époque est parfaitement illustrée par l'analyse détaillée de huit synthèses totales connues de la strychnine, de celle de Woodward en 1954 à celle de MacMillan en 2011, avec en particulier les diverses approches permettant l'installation des centres stéréogènes appropriés.

L'approche « chiron » pour la synthèse totale, qui fait appel à la disponibilité d'une large gamme de petites molécules organiques optiquement pures principalement de sources naturelles (acides aminés, hydrates de carbone, terpènes...), est donc le sujet principal des chapitres suivants. Sans prétendre à une présentation encyclopédique, des exemples pertinents et très didactiques de cette approche sont formulés de manière à rendre la lecture similaire à celle d'un polar, couvrant motivations, découvertes de motifs structuraux camouflés, fausses pistes, stratégies alternatives et à la fin, succès. La comparaison des stratégies de synthèse totale de molécules complexes « célèbres » telles que la vincamine, l'acide kaïnique, l'ajmalicine, la saxitoxine, l'hémibrévétosine, la réserpine, la rapamycine, la lactacystine, parmi une centaine d'autres, est présentée de façon instructive et de manière à permettre une lecture plaisante. En tant que source d'inspiration et de motivation pour leurs propres projets, cet ouvrage peut donc être considéré comme un livre de référence, voire de chevet, non seulement pour les étudiants débutant une carrière en chimie organique, mais aussi pour les chercheurs chevronnés.

Robert H. Dodd



Natural products in the chemical industry

B. Schaefer
831 p., 100,21 €
Springer, 2014

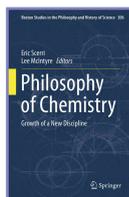
Il s'agit d'une seconde édition refondu, où la qualité de la typographie et des figures est remarquable.

Ce livre de chimie organique traite en huit chapitres d'un grand nombre de produits naturels, chaque produit étant présenté avec des points de vue multiples : rappel historique, présentation de la réaction et de son mécanisme réactionnel avec la présence parfois des calculs théoriques des chemins réactionnels, et applications. La présentation détaillée de la synthèse industrielle actuelle du produit est envisagée avec soin et constitue le cœur du problème.

Le premier chapitre précise les notions fondamentales et insiste sur les deux notions actuellement importantes du facteur environnemental Q ($Q = 1$ pour NaCl et 100 à 1 000 pour les sels de chrome...) et E (« efficacité atomique »), le produit des deux étant appelé facteur d'élégance par l'auteur ! Sont ainsi abordés dans ce livre les colorants, les parfums, les acides aminés, les médicaments (un très gros chapitre), les hormones, les vitamines et enfin les molécules de l'agrochimie. Chaque produit bénéficie d'une bibliographie avec de nombreuses références, et un index de 32 pages très bien fait termine l'ouvrage. Des illustrations d'unités industrielles et des photos des découvreurs des synthèses réalisées rendent le texte très agréable à lire. Les chimistes français ne sont pas oubliés ; on appréciera la photo de Marc Julia par exemple, tout en regrettant l'absence de celles d'Émile Beaulieu ou de Pierre Potier... La rédaction est très pédagogique, et les mécanismes écrits avec soin – l'auteur, professeur, est issu de la société BASF à Ludwigshafen. Un point de détail : le nombre d'Avogadro est présenté ici avec une unité surprenante !

Ce livre sera très utile aux professeurs chargés d'un cours de chimie organique, qui pourront y puiser des renseignements clairs pour illustrer leurs cours, mais aussi à tout chimiste qui y trouvera une foule d'informations.

Jean-Pierre Foulon



Philosophy of chemistry Growth of a new discipline

E. Scerri, L. McIntyre (eds)
233 p., 85 €
Springer, 2015

Séparons les faits et les interprétations. Les faits, tout d'abord : ce livre en anglais est composé de quatorze contributions par des spécialistes de divers pays. Selon les éditeurs, ce document veut « planter un drapeau qui indique où en est la discipline et où elle veut aller. » Une des principales questions dont ils annoncent la discussion est celle de la différence entre chimie et physique. Enfin, il faut dire que la lecture de ce livre est réservée à des spécialistes. J'en veux pour preuve que dès le premier texte, on lit (ma traduction ; mes commentaires entre crochets) : « *La question de savoir comment des théories scientifiques sont reliées est un aspect clé de l'unité de la science* [je n'ai que des hypothèses pour comprendre pourquoi cette assertion]. *Pour la philosophie de la chimie, ce problème est d'une importance capitale : la chimie et la physique sont entremêlées à un degré tel qu'il est parfois difficile, sinon impossible, d'imaginer la chimie sans sa composante physique. Pourtant l'usage très généralisé des théories physiques en chimie n'est souvent pas représentatif de la façon dont ces théories sont utilisées en physique (la séparation a conduit à questionner le rôle de la physique et de la théorie en chimie, voir par exemple l'article de Hoffmann, 2007 [article que je ne connais pas]).* Cette situation pose la question de savoir comment les deux sciences sont reliées. Dans la « vision acceptée » [pourquoi ces guillemets ?] de la philosophie de la science, le mécanisme de connexion principal entre les théories est une variété de réduction inter-théorie [une notion que je n'ai pas, même si l'interprétation du mot réduction peut recouvrir tout un intervalle, qui va du schéma relativement libre proposé par Nagel (1961) [je ne connais pas ce schéma] au schéma éliminatoire soutenu par Kemeny et Oppenheim (1956) [que je ne connais pas non plus].

Je propose de m'arrêter là : le reste du livre est à l'avenant, et chacun jugera

s'il est équipé en vue de comprendre ces discussions de spécialistes.

Pour ce qui me concerne, je ne crois pas inutile de proposer à la communauté un pas en arrière, afin de mieux considérer cette chimie que nous aimons tous, au point soit d'en avoir fait un métier, raison pour laquelle nous avons notre place à la Société française de chimie (je ne me résoudrai jamais à cette faute du partitif qu'est « Société chimique de France » : une société peut être française, mais pas chimique...), soit de lui porter un intérêt suffisant qui explique pourquoi nous sommes des lecteurs de cette merveilleuse revue que vous avez entre les mains.

Oui, je propose de m'arrêter là, mais surtout parce que la vraie question que pose – ou plutôt ne pose pas – le livre évoqué ici est : qu'est-ce que la chimie ? Avant de se demander si le manteau du père Noël est rouge, n'est-il pas bon de se demander si le père Noël existe ? Pour envisager cette discussion essentielle, constitutive, je propose de distinguer la technique, qui fait, la technologie, qui améliore la technique, et les sciences de la nature, qui cherchent les mécanismes des phénomènes en mettant une méthode qui s'énonce – peut-être de façon caricaturale, mais alors entamons la discussion, au lieu de me laisser divaguer avec énergie depuis des années, dans le monde entier, au cours de centaines de conférences à tous les publics – de la façon suivante : (1) identification d'un phénomène ; (2) détermination quantitative de ce phénomène ; (3) réunion des données quantitatives en lois synthétiques ; (4) recherche de mécanismes quantitativement compatibles avec les lois ; (5) test expérimental des conséquences de la théorie, cet ensemble de mécanismes proposés.

Tout cela étant dit, qu'est-ce donc que cette « chimie » dont certains discutent les relations avec la physique ? Les travaux des historiens (voir notamment le remarquable article d'histoire de l'alchimie de Bernard Joly [1]) ont maintenant bien montré que, dès ses débuts, la chimie fut une activité technique, de production de molécules, avec une branche plus spéculative, qui s'est divisée en deux ramifications : la recherche des mécanismes des transformations opérées par les praticiens d'une part, et une voie plus ésotérique d'autre part. Au XVIII^e siècle, la chimie est ainsi multiforme, et c'est une indication historique importante que, lors du cinquantième anniversaire de ce qui est aujourd'hui l'ESPCI ParisTech (qui fut l'« École supérieure de physique et

de chimie industrielles de la ville de Paris »), des textes discutaient le fait que la chimie soit derrière la pharmacie, et que les « chimistes » soient souvent des préparateurs... alors qu'un Lavoisier, plus tôt, n'avait pas hésité à se dire chimiste. Bref, la chimie a toujours eu un statut « mêlé », avec de la technique, de la technologie, de la science.

Est-ce un bien ? Ou, au contraire, dans le dessein de mieux comprendre les activités, est-il préférable de donner des noms différents à des activités différentes ? Je penche personnellement pour la seconde option, et, après de longues années de réflexion, je propose de conserver le mot « chimie » pour l'activité de production de composés, qu'ils soient connus ou non. Pour la « science de la chimie », il me semble finalement que le nom de « physique » conviendrait, puisqu'il s'agit d'une science de la nature, avec un qualificatif pour bien distinguer notre science d'autres branches de la physique. Physico-chimie ? Chimie physique ? Les deux noms sont connotés... et ils sont sans doute mal forgés, parce que c'est la physique qui doit être caractérisée. « Physique chimique » s'impose donc absolument.

Ah, j'entends mes amis, et les autres, penser que tout cela est secondaire, que ces arguties sont une perte de temps, mais je veux profiter de l'occasion pour dire que, au contraire, tout cela est essentiel. Non seulement, parce que, comme disait Lavoisier dans son entreprise de réforme du

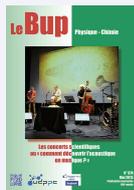
Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 973 (avril 2015)

- La réforme du collège, par V. Parbelle.
- L'ENS à l'honneur : Prix de la Société chimique américaine (division Histoire de la chimie) pour la découverte de la chiralité moléculaire par Louis Pasteur, par L. Fort.
- Synthèse peptidique : B – Exemples de synthèse en phase liquide, par D. Loeuillet.
- Prix Nobel de chimie 2013, par A. Mathis.
- Activité expérimentale avec appels et étude documentaire en post-bac : l'analyse d'un laiton, par E. Antonot.
- Fiches « Un point sur » 22 à 24 (co-publication avec *L'Act. Chim.*).



N° 974 (mai 2015)

- Une nouvelle génération de vernis à ongles, par M.-T. Lehoucq.
- Jouer avec les chiffres du climat : une approche par budget carbone, par J. Treiner.
- La passivation du fer sous le choc, par J. Piard, R. Taleroy, O. Bonjour et O. Picot.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

vocabulaire, nous pensons avec les mots, et que les mots doivent être clairs et justes, mais, aussi, parce que l'enseignement (supérieur notamment) doit transmettre des idées claires. La responsabilité qui est celle des enseignants de l'enseignement supérieur veut que le projet de la chimie soit clarifié, et que ses diverses branches soient clairement exposées aux étudiants, qui feront ensuite des choix en meilleure connaissance de cause.

Hervé This

[1] Joly B., Quand l'alchimie était une science, *L'Act. Chim.*, 2014, 386, p. 32.

À signaler



Hippolyte Fizeau
Physicien de la lumière
J. Lequeux
150 p., 19 €
EDP Sciences, 2014



Sous la lumière, les hommes
R. Haidar
192 p., 19 €
EDP Sciences, 2014

vient de paraître

Chimie et expertise Sécurité des biens et des personnes

Benoît Ancelet
François Arino
Pierre Carbutt
Pierre Charrier
Guillaume Cognin
Laurence Drouot
Friedrich Dugast
Bruno Fagnier
François Fontaine
Bernard Fève
François Fontaine
Pauline Shille
Gérard Soudan
Pierre Trullon
Patrick Trépo
Bruno Vanlerberghe
Philippe Walter

Coordonné par
M.-T. Dinh-Audouin
Daniel Olivier
Paul Rigny

Chimie et expertise Sécurité des biens et des personnes

M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)
292 p., 25 €
EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie, 2015

Derrière les enquêtes policières (crimes, fraudes...) se trouve une réalité scientifique impressionnante qui bénéficie des progrès techniques de la chimie analytique. Les laboratoires de la Police, de la Gendarmerie ou de l'INERIS développent ainsi de nouvelles méthodes d'investigation permettant aux tribunaux de résoudre des questions complexes.

Cet ouvrage de la collection « L'Actualité Chimique-Livres » fait suite au colloque de la série « Chimie et... » de la Fondation de la Maison de la Chimie ; il sera prolongé par la publication de *Chimie et expertise, santé et environnement*.

14-16 juillet 2015

GC & E

19th Annual green chemistry & engineering conference

Bethesda (MD, États-Unis)

- www.gcande.org/program

3-7 août 2015

14th International congress on amino acids, peptides and proteins

Vienne (Autriche)

- www.meduniwien.ac.at/icaap

30 août-1^{er} septembre 2015

FJSF-9

9th French-Japanese seminar on fluorine

Nice

- <http://sites.unice.fr/interface/index.php/franco-japanese-seminar-on-fluorine-chemistry>

30 août-2 septembre 2015

WIFO 2015

GDCh Chemistry forum

Dresde (Allemagne)

- www.wifo2015.de

31 août-3 septembre 2015

EUCO-CC

10th European conference on computational chemistry

Fulda (Allemagne)

- www.euco-cc-2015.org

1-3 septembre 2015

Analytica 2015

6th International conference on analytical & bioanalytical techniques

Valence (Espagne)

- <http://analytical-bioanalytical.pharmaceutical-conferences.com/index.php>

1-4 septembre 2015

LAIS 2015

Luminescence in archaeology international symposium

Paris

- <http://lais15.sciencesconf.org>

2-4 septembre 2015

ISySyCat 2015

International symposium on synthesis and catalysis

Evora (Portugal)

- <http://isyscat.eventos.chemistry.pt>

6-10 septembre 2015

Euroanalysis 2015

18th EuCheMS international conference on analytical chemistry

Bordeaux

- www.euroanalysis2015.com

6-11 septembre 2015

ECIS 2015

29th Conference of the European Colloid and Interface Society

Bordeaux

- www.ecis2015.org

6-11 septembre 2015

Sol-Gel 2015

Kyoto (Japon)

- <https://www.isgs.org/index.php/events-to-come/279-g-sol-gel-2015-kyoto-japan-september-6-11-2015>

7-10 septembre 2015

13th Annual UNESCO/IUPAC workshop & conference on macromolecules & materials

Port Elizabeth (Afrique du Sud)

- <http://academic.sun.ac.za/unesco>

8-11 septembre 2015

CFCL 2015

17^e Colloque francophone des cristaux liquides

Autrans

- www.cfcl2015.fr

9-12 septembre 2015

10th ICHC

International conference on the history of chemistry

Aveiro (Portugal)

- <http://10ichc-2015.web.ua.pt>

12 septembre 2015

5^e Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris

- www.societechimiquedefrance.fr/manifestation/5e-colloque-de-la-recherche-a-l.html

13-17 septembre 2015

6th EuCheMS conference on nitrogen ligands

Beaune

- www.nligands2015.com

13-17 septembre 2015

ISPAC 2015

25th International symposium on polycyclic aromatic compounds

Bordeaux

- <http://ispac2015.ism.u-bordeaux1.fr>

14-18 septembre 2015

JIP-JEPO 2015

1st French-Spanish joint congress for young researchers in polymers

San Sebastian (Espagne)

- www.gfp.asso.fr/events/jip-jepo2015

14-18 septembre 2015

1st European conference on physical and theoretical chemistry

Catane (Italie)

- www.1stphyschemconference.unict.it

15-17 septembre 2015

Supramolecular photochemistry Faraday discussion

Cambridge (Royaume-Uni)

- www.rsc.org/conferencesandevents/rsconferences/fd/photochemistry-fd2015/index.asp

20-24 septembre 2015

IMA 2015

9th International conference on instrumental methods of analysis

Kalamata (Grèce)

- www.ima2015.teikal.gr

21-24 septembre 2015

CIM 2015

Congrès international de métrologie

Paris

- www.cfmetrologie.com/congres-international-de-metrologie.html

21-25 septembre 2015

58th Annual scientific meeting of the Polish Chemical Society

Gdansk (Pologne)

- <http://ptchem2015.ug.edu.pl>

22-25 septembre 2015

ICCE 2015

15th international conference on chemistry and the environment

Leipzig (Allemagne)

- www.icce2015.org

23-24 septembre 2015

Stabilité et formulation des protéines et des peptides

Romainville

- www.adebiotech.org

19-23 octobre 2015

16^e JFJPC

Journées francophones des jeunes physico-chimistes

Gerone (Espagne)

- www.divcp.fr

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique **Manifestations**.

Remise des Prix SCF et des diplômes de « Membre distingué » de l'année 2014

La sixième édition de cette manifestation, maintenant bien ancrée dans la culture du réseau des chimistes, revenait à Paris, accueillie dans l'environnement convivial du « H25 » de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC).

Remercions les membres de la section régionale Île-de-France pour l'organisation de cet événement qui a permis à un auditoire, fort de 160 participants, de découvrir le très beau parcours scientifique de Shi-Gang Sun, premier récipiendaire du tout nouveau « France-China Lectureship Award », qui soutint en 1986 sa thèse de doctorat ès sciences à l'UPMC, les superbes travaux de Matthias Beller et Nazario Martín, lauréats respectivement des Prix Georg Wittig-Victor Grignard et Miguel Catalán-Paul Sabatier, et de confirmer la valeur internationale des lauréats du Prix Joseph-Achille Le Bel, Max Malacria, et du prix Pierre Süe, partagé entre Michel Ephritikhine et Claude Mirodatos.

Cette cérémonie fut également l'occasion pour le président de la SCF de remettre les diplômes de Membres distingués* aux promus 2014, parmi lesquels Alain Fuchs, président du CNRS, Jean-Claude Bernier, ancien directeur scientifique au CNRS et talentueux contributeur des « Produits du jour » et des chroniques de *L'Actualité Chimique*, et Marie-Claude Vitorge, cheville ouvrière de ces « Produits du jour », du *SCF Info en ligne* et du site Internet de la SCF. Cette seconde édition confirme bien que le titre de Membre distingué constitue un signe fort – et apprécié – de la reconnaissance de la SCF envers ses membres et contribue à son épanouissement.

* Liste complète des Membres distingués senior et junior :

www.societechimiquedefrance.fr/1/membres-distingues.html ; www.societechimiquedefrance.fr/1/membres-distingues-juniors.html



De gauche à droite : Olivier Homolle (président de la SCF), Shi-Gang Sun, Claude Mirodatos, Gilberte Chambaud (présidente du jury), Max Malacria, Nazario Martín, Michel Ephritikhine et Matthias Beller. © SCF/S. Bléneau-Serdel.



Les Membres distingués senior. © SCF/S. Bléneau-Serdel.



Les Membres distingués junior. © SCF/S. Bléneau-Serdel.

Élections au Conseil d'administration

L'actuel Conseil d'administration (CA) termine son mandat en novembre 2015. Le « compte à rebours » de l'élection des douze membres élus débutera donc dès ce mois de juillet, avec la programmation suivante :

Semaine 27 : lancement de l'appel à candidatures

Lundi 14 septembre : date limite de réception des dossiers (CV + profession de foi)

Semaine 42 : envoi du matériel de vote aux adhérents de la SCF

Lundi 9 novembre, 12h : date limite de réception des votes par correspondance

Mardi 10 novembre, 9h-10h30 : vote au siège social de la SCF

Mardi 10 novembre, 10h30-12h30 : dépouillement et annonce des résultats

Lundi 30 novembre : élection des membres du Bureau national par le CA 2015-2018

Comme le rappellera l'appel à candidatures, le Bureau de la SCF est très attaché à une bonne répartition géographique et à une représentativité paritaire (qui fut atteinte lors des élections de novembre 2012).

Nominations de Membres distingués, promotion 2015

Le Conseil d'administration du 23 mars dernier avait confirmé le renouvellement de l'expérience entreprise avec succès en 2013 et 2014. L'appel à nominations, qui doivent obligatoirement être validées par les Bureaux des entités opérationnelles (divisions scientifiques et sections régionales), sera lancé avant la mi-juillet.

Rappelons que le CA attribue sur proposition du Bureau de la SCF le titre de « Membre distingué » à une personne de plus de 45 ans qui a fait preuve d'excellence dans le domaine de la chimie et a contribué à son expansion dans les domaines de la recherche, de l'enseignement, de l'industrie. Ce titre est attribué après nomination par les entités opérationnelles, examen par le Bureau et validation par le CA.

Le titre de « Membre distingué junior » est décerné pour cinq ans à des candidats de moins de 45 ans qui doivent prouver avoir été le leader d'une entité de recherche indépendante pendant au moins trois ans et auteur d'un fait scientifique remarquable.

Dans les deux cas, une participation notable aux activités de la SCF sera également considérée.

Le Bureau de la SCF

Chimie et terroir : « Osez l'expérience ! »



© Emmanuelle Limanton

Du 27 au 30 mai, près de cinquante chimistes venus de toute la France ont pris possession, sous la houlette d'Isabelle Huau et de Maxime Robin, de la Mairie d'Avignon qui a mis à disposition son péristyle et la salle des fêtes de l'Hôtel de ville pour accueillir la 7^e édition de « Chimie & Terroir », manifestation annuelle organisée par la Commission « Chimie et Société » [1]. Le premier soir, le Café des sciences d'Avignon avait invité ses « fidèles » au Restaurant Françoise pour des échanges animés par Patrick Bauchat et Ludovic Paquin (Université de Rennes) autour de la gastronomie et de la cosmétologie moléculaires.

Judi et vendredi, des stands et ateliers sur les thèmes « chimie et plantes », « chimie et gastronomie », « chimie et cosmétologie », « chimie et géologie »... ont permis à 1 200 élèves du CP à la terminale de s'informer, de découvrir et de se renseigner sur la chimie. Les yeux pétillaient, le sourire était là, témoin de leur plaisir. En complément, le CNRS et la SCF ont distribué des brochures, et bien sûr des numéros de *L'Actualité Chimique*.

Samedi 30 mai, journée grand public, jeunes et moins jeunes se sont échappés des cortèges des mariés pour rejoindre avec curiosité les enseignants de la veille, attirant aussi des touristes taiwanais, japonais, allemands et flamands... Chimie & Terroir est prêt pour l'international !

Et pendant ces trois jours, « Le défi Miam », le spectacle de Gamelle et Molécule, faisait recette.

Avec la bonne humeur de tous sous le soleil d'Avignon, la manifestation a rencontré à nouveau un grand succès. Rendez-vous l'année prochaine à Saint-Nazaire pour de nouvelles aventures !

Marie-Claude Vitorge

[1] Voir Ouali A., Les rencontres Chimie & Terroir, une passerelle entre chimie et grand public, *L'Act. Chim.*, 2015, 396, p. 47.

* Reportage photos du lycée René Char d'Avignon : www.lyc-char.ac-aix-marseille.fr/spip/spip.php?article467

12 septembre 2015

5^e Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris

Organisé par la SCF, et soutenu par l'Union des professeurs de classes préparatoires scientifiques (UPS), l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) et l'Inspection générale de l'Éducation nationale, ce colloque réunit tous les ans des professeurs de chimie autour de six conférenciers de haut niveau récemment primés par l'Académie des sciences, la SCF ou le CNRS, et qui s'attachent à faire découvrir leurs champs de recherche respectifs.

Au programme :

- *La chimie moléculaire des métaux, la part du hasard*, par **Pierre Braunstein** (Laboratoire de Chimie de Coordination, Université de Strasbourg), Prix Pierre Süe 2013.
- *Nanoparticules luminescentes dopées par des ions lanthanides pour les LED blanches*, par **Géraldine Dantelle** (Groupe Nano-Optique et Forces, Institut Néel, Grenoble), Médaille de bronze 2014 du CNRS.
- *La chimie théorique : un compagnon fiable de l'étude des mécanismes de réaction*, par **Odile Eisenstein** (Groupe Chimie théorique, Méthodologies, Modélisation, Institut Charles Gerhardt, Montpellier), membre de l'Académie des sciences (nommée en 2013).
- *Rosetta : atterrissage sur un noyau cométaire et investigations scientifiques*, par **Uwe Meierhenrich** (Équipe Arômes Parfums Synthèse et Modélisation, Institut de Chimie de Nice), responsable de l'expérience COSAC embarquée à bord de l'atterrisseur Philae.
- *Polymères et matériaux reposant sur la chimie covalente dynamique*, par **Renaud Nicolay** (Laboratoire Matière molle et Chimie, ESPCI-ParisTech), Médaille de bronze 2014 du CNRS.
- *Chimie de surface : de la recherche aux applications*, par **Serge Palacin** (UMR Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie, CEA Saclay), Prix Jaffé de l'Institut de France 2014.

• www.societechimiquedefrance.fr/manifestation/5e-colloque-de-la-recherche-a-l.html

18 novembre 2015

Paris

Dans le cadre des colloques

« Chimie et... »

de la Fondation de la Maison de la Chimie :

Chimie et changement climatique

• www.maisondelachimie.com



C'est avec une grande tristesse que nous avons appris le décès brutal de **Guy Lavigne** le 23 avril dernier à l'âge de 68 ans. Ancien président de la division de Chimie de coordination (2006-2009), il fut également le représentant français à la division de Chimie inorganique de l'EuCheMS (2006-2013) et membre du Conseil d'administration de la SCF (2009-2012).

• www.societechimiquedefrance.fr/1/breve/guy-lavigne-1947-2015.html



Pierre Turq, professeur de chimie à l'UPMC, est décédé le 20 mai dernier à l'âge de 71 ans. Il avait créé en 1994 le laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C) qu'il dirigea jusqu'en 2005. Pour l'ensemble de sa carrière et son action en faveur de la chimie en France, la SCF lui avait remis en 2014 la Médaille du Centenaire.

• www.societechimiquedefrance.fr/1/breve/pierre-turq-nous-a-quittes.html

La sonochimie, une chimie sans réactifs

Les ultrasons sont des ondes mécaniques dont la gamme de fréquences, comprises entre 16 kHz et 10 MHz, se situe au-dessus de la limite d'audition de l'oreille humaine. Au quotidien, il est possible de rencontrer les ultrasons dans nombre d'applications très variées : sonars, contrôle non destructif, imagerie médicale (ex : échographies), nettoyage de surfaces (ex : bijouterie, optique), chirurgie (ex : lithotripsie), décontamination de l'eau, etc. Plus particulièrement, certaines de ces applications résultent de l'emploi d'ultrasons ayant une fréquence comprise entre 16 kHz et 1 MHz : les ultrasons de puissance. Ils permettent d'induire des modifications importantes des milieux qu'ils traversent (principalement les milieux fluides) et trouvent un intérêt tout particulier en sonochimie.

La sonochimie est une spécialité de la chimie qui vise à étudier les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques. Les effets généralement observés en sonochimie ne sont pas liés à une interaction directe entre les ondes ultrasonores et les molécules du milieu traité, mais résultent du phénomène de cavitation acoustique : la nucléation, croissance et implosion rapide de microbulles de cavitation. La propagation d'ondes ultrasonores dans un milieu fluide induit un mouvement des molécules le constituant autour de leur position d'équilibre qui permet de vaincre les forces de cohésion du liquide, et ainsi la nucléation de microbulles. Ces microbulles croissent en taille tout en se remplissant de gaz et de vapeur de liquide jusqu'à atteindre une taille critique (ou taille de résonance, $\sim 150 \mu\text{m}$ à 20 kHz) ; elles implosent alors violemment (en $\sim 1 \mu\text{s}$ à 20 kHz), concentrant localement l'énergie pour atteindre des conditions extrêmes en termes de température et pression. Ces conditions extrêmes, à l'origine de la formation d'espèces chimiquement actives (comme par exemple les radicaux HO^\bullet et H^\bullet issus de la rupture homolytique de liaisons O-H lors de la sonolyse de l'eau), peuvent être étudiées grâce au rayonnement lumineux (de l'UV au proche IR) émis lors de l'implosion : la sonoluminescence. Les spectres mesurés indiquent qu'un plasma (gaz partiellement ionisé) est formé, capable d'exciter des espèces chimiques présentes dans les bulles de cavitation, à l'interface bulle-solvant ou dans le liquide. Ainsi, on peut observer sur la *figure 1* l'émission du radical OH^\bullet lors de la sonolyse de l'eau sous argon, et dans la *figure 2* l'émission du luminol, excité en solution par les radicaux OH^\bullet .

Ce dernier exemple illustre l'interaction entre le plasma sonochimique et les espèces en solution, qui peuvent ainsi être excitées ou activées. La recombinaison des radicaux formés par sonolyse de l'eau (OH^\bullet et H^\bullet) mène à la formation de H_2 en phase gaz et de H_2O_2 en solution. Le milieu traité peut ainsi être le siège de réactions redox gouvernées par la formation contrôlée d'espèces chimiques sous ultrasons. Ainsi, la sonochimie offre la possibilité de générer des espèces réactives dans le milieu traité sans ajout de réactifs et sans dilution des solutions. En milieu hétérogène, l'implosion de bulles de cavitation à proximité de surfaces solides étendues

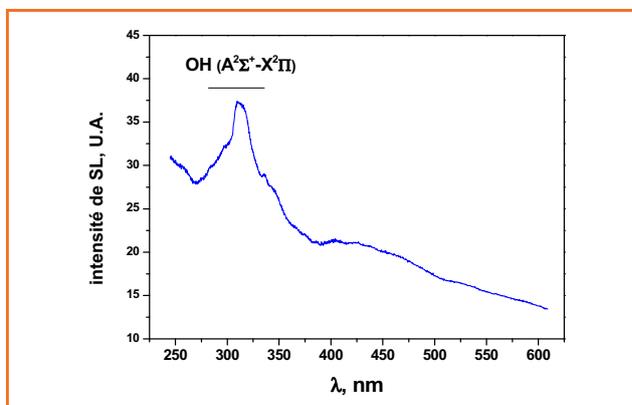


Figure 1 - Spectre de sonoluminescence (SL) de l'eau sous argon (362 kHz, 43 W, 9 °C).



Figure 2 - Photographie dans l'obscurité d'un réacteur de sonochimie contenant une solution de luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione) sous irradiation ultrasonore (362 kHz, 43 W, Ar, 20 °C).

devient asymétrique et génère un micro-jet de liquide qui vient frapper la surface solide avec une très grande vitesse ($> 150 \text{ m s}^{-1}$). Ces effets physiques peuvent conduire à l'érosion de surface et à la fragmentation de particules en solution. À ces effets s'ajoutent une diminution des couches de diffusion ainsi qu'une augmentation du transfert de masse.

Grâce à ces spécificités, la sonochimie est une technique particulièrement intéressante pour la synthèse de matériaux monodispersés de taille nanométrique. En effet, en fonction de la nature des précurseurs utilisés, des matériaux de forme et nature diverses peuvent être synthétisés grâce notamment aux cycles de vie très courts des bulles de cavitation. En contrôlant les conditions opératoires, il est ainsi possible de

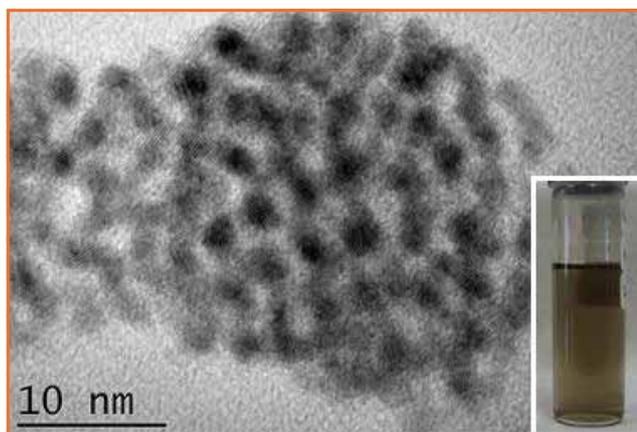


Figure 3 - Cliché de microscopie électronique à transmission de nanoparticules de platine préparées sous irradiation ultrasonore 20 kHz à 20 °C sous Ar/CO (90/10). En insert : photographie de la suspension colloïdale ainsi obtenue.

former, par exemple, des nanoparticules de métaux amorphes, sulfures, carbures, ou bien des oxydes par décomposition de composés carbonylés. De plus, grâce à la formation d'espèces radicalaires sous irradiation ultrasonore, il est possible de procéder à la synthèse de nanoparticules d'or ou de platine dans l'eau initialement pure sous atmosphère d'argon par réduction sonochimique des ions Au(III) ou Pt(II/IV) par l'hydrogène formé *in situ*. Ces réactions peuvent néanmoins être lentes et nécessitent parfois l'ajout de certains réactifs, comme le monoxyde de carbone en phase gaz, qui permettent à la fois de piéger les espèces oxydantes formées au cours du phénomène de cavitation acoustique, mais également de jouer le rôle de réducteur grâce au chauffage local autour des bulles de cavitation. Il est ainsi possible d'obtenir sans ajout d'agents stabilisants ou de tensioactifs des suspensions colloïdales stables de platine présentant des particules de 2 à 3 nm de diamètre, comme observé sur la figure 3. L'utilisation des ultrasons permet ainsi de limiter voire de s'affranchir de l'ajout de réactifs chimiques pour la synthèse de nanomatériaux. Ce processus peut également être réalisé pour le dépôt de nanoparticules finement dispersées sur des supports de natures différentes allant des oxydes métalliques jusqu'aux matériaux thermosensibles comme des polymères.

La génération *in situ* d'espèces oxydantes très réactives et peu sélectives comme les radicaux hydroxyle, qui ont un fort pouvoir oxydant ($E^{\circ}_{\text{OH}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ V}$), permet également

de considérer la sonochimie comme une technique d'oxydation avancée pour la décontamination des effluents aqueux. Cependant, les quantités de radicaux formés au cours de la sonolyse restent généralement faibles, de l'ordre de $1 \mu\text{mol min}^{-1}$, et ne permettent de traiter que des effluents faiblement pollués (concentration en polluants de l'ordre de quelques $\mu\text{mol L}^{-1}$ à quelques mmol L^{-1}). Pour pouvoir dégrader des quantités de composés organiques plus importantes, il a été envisagé de coupler les ultrasons en présence d'oxygène avec certains catalyseurs hétérogènes possédant des propriétés d'oxydation connues, comme par exemple ceux à base de platine supporté sur TiO_2 . Dans ces conditions, le phénomène de cavitation acoustique va permettre à la fois d'améliorer de façon significative la dispersion du catalyseur au sein du milieu réactionnel, augmentant ainsi son activité catalytique, mais également de générer *in situ* des espèces actives dont HO^{\bullet} et H_2O_2 qui vont participer aux réactions d'oxydation de la matière organique. Une synergie a ainsi été observée et a conduit au développement d'un procédé sonocatalytique permettant de traiter à une température proche de l'ambiante des solutions contenant des polluants organiques comme l'acide oxalique avec des concentrations de l'ordre de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ et des vitesses de dégradation pour l'acide oxalique de l'ordre de $13 \mu\text{mol min}^{-1}$ à $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En conclusion, la technologie aujourd'hui disponible dans le domaine sonochimique offre de nombreuses possibilités. Le traitement de solutions en « batch » ou en « continu » est réalisable tout en employant différentes fréquences et puissances acoustiques, seules ou couplées. Le traitement ultrasonore à distance est également envisageable. Des réacteurs sonochimiques ont ainsi été développés pour la production à grande échelle tout en augmentant les facteurs de conversion et en diminuant de façon significative les temps de traitement. La sonochimie présente également l'intérêt de pouvoir être appliquée dans de nombreux domaines et notamment dans le cadre du nucléaire afin de réduire la quantité d'effluents et de déchets radioactifs générés au cours des différentes étapes de retraitement du combustible irradié.

Pour en savoir plus

- Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P., Ultrasons et sonochimie, *Techniques de l'ingénieur*, 2008, www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/ultrasons-et-sonochimie
- Nikitenko S.I., Plasma formation during acoustic cavitation: toward a new paradigm for sonochemistry, *Adv. Phys. Chem.*, 2014, Art. ID 173878, DOI: 10.1155/2014/173878.
- Mason T.J., Lorimer J.P., *Applied Sonochemistry, The uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, 2002.

Cette fiche a été préparée par **Rachel Pflieger**, **Tony Chave**, **Matthieu Viot** et **Sergueï Nikitenko**, chercheurs au Laboratoire de Sonochimie dans les Fluides Complexes de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, ICSM, UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM, Centre de Marcoule, Bât. 426, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex (rachel.pflieger@cea.fr ; tony.chave@cea.fr ; matthieu.viot@cea.fr ; serguei.nikitenko@cea.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnement 2015 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/> 102 €	<input type="checkbox"/> 107 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 410 € <input type="checkbox"/> 410 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 115 €	<input type="checkbox"/> 135 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 202 €	<input type="checkbox"/> 215 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
 - Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
 - La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
 - 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
 - Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
 - La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
 - Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
 - CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
 - Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
 - Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
 - Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
 - Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
 - Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
 - La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
 - La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
 - La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
 - Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Science

Dernières parutions :

- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code Postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

adhesion@societechimiquedefrance.fr - www.lactualitechimique.org



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Une association fondée en 1857 par des chimistes pour les chimistes !

INFORMER



Revue mensuelle et réseaux de publication



Les actualités de la chimie sur le site et les réseaux sociaux



METTRE EN RESEAU



Une communauté de chimistes ouverte sur le monde



© Aldo Soares -
Nicolas Guerbe

SOUTENIR



Réseau Jeunes
Aide à l'emploi
Manifestations scientifiques



VALORISER



Prix et distinctions régionaux, nationaux et binationaux

