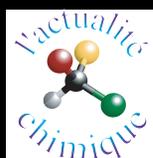
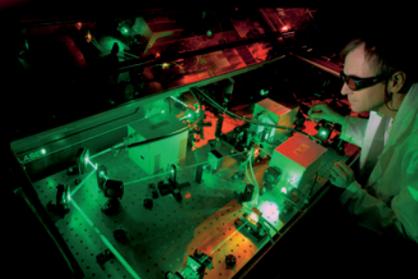
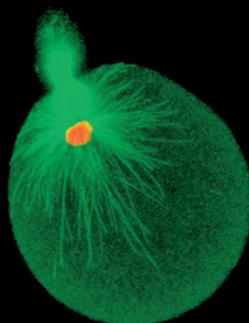
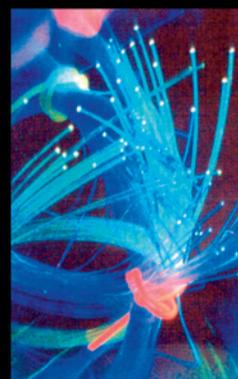


l'actualité chimique

Mensuel - Mai-Juin 2007 - N° 308-309



Agilent Technologies
7890A GC System

Mode: BACK INLET (S/S/L)
Temperature 350.0 Split 350.0
Pressure 16.039 16.039

Actual Setpoint

Tous les éléments pour
une chimie parfaite

Le NOUVEAU système CPG 7890A Agilent



Présentation du nouveau CPG 7890A Agilent

- Technologie de flux capillaire permettant des capacités chromatographiques puissantes et des cycles plus rapides
- Nouveau logiciel de contrôle et de diagnostic pour laboratoire optimisant le temps d'utilisation
- Méthodes compatibles avec la plate-forme Agilent 6890

Demandez votre kit d'information GRATUIT sur
www.agilent.com/chem/new7890

Inscrivez-vous à la tournée mondiale Agilent 2007 sur
www.agilent.com/chem/worldtour

Performance. Fiabilité. Productivité. Facilité d'emploi.

Le nouveau système 7890A d'Agilent vous fournit tout ce dont vous avez besoin pour que vos analyses CPG et CPG/SM soient plus performantes que jamais: de nouvelles capacités chromatographiques, une précision et une répétabilité du temps de rétention inégalées, ainsi que la fiabilité légendaire d'Agilent. La technologie de flux capillaire innovante et la plus grande rapidité de refroidissement du four réduisent considérablement les durées de cycles de CPG. Le nouveau porte-septum pivotant vous permet de changer les inserts en quelques secondes et le nouveau logiciel de contrôle et de diagnostic permet de devancer les problèmes avant qu'ils ne se produisent. Vous êtes en quête d'un système parfait d'analyse CPG et CPG/SM ? Découvrez-le sur www.agilent.com/chem/new7890

Our measure is your success.



Agilent Technologies

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

http://www.etage-13.com

Comité des rubriques :

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

Comité de rédaction :

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

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

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

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

ÉDITION

Société Française de Chimie

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

Courriel : redaction@lactualitechimique.org

http://www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Armand Lattes,

président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

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

Maquette hors articles : Mag Design

http://www.magdesign.info

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

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

edition@edif.fr, http://www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 2

© SFC 2007 - Tous droits réservés

Dépôt légal : mai-juin 2007

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

TARIFS 2007 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)

Les 150 ans de la SFC... ou de la SCF ?



Le congrès solennel de notre société, SFC07, qui se tiendra en juillet prochain à Paris, fête le 150^e anniversaire de la SFC. Mais en fait, c'est la SCF et non la SFC qui a été fondée il y a 150 ans !

Derrière ces sigles, il y a une histoire de famille. Comment faire pour fêter les 150 ans de la fondation de la Société Chimique de France (SCF), comme si c'était le propre anniversaire de notre société savante, la Société Française de Chimie (SFC) ? Et comment ne pas fêter cette naissance de la plus ancienne des sociétés chimiques, la SCF ? Qu'à cela ne tienne, on rebaptise notre bonne SFC « Société Chimique de France » : le sigle redevient SCF... et le tour est joué ! C'est ce qui est en cours.

Il y a tout de même un hic : la SFC, fondée en 1984, n'est pas simplement la successeuse (puisque l'on joue avec les sigles, jouons avec les néologismes) de la Société Chimique de France. Elle a un autre parent : la Société de Chimie Physique (SCP), et notre tour de passe-passe ignore ce parent comme s'il n'avait jamais existé. Dommage, car la communauté « Chimie Physique » est exemplaire à plusieurs égards. La première page du *Journal de Chimie Physique* (JCP), dont le destin a été depuis 1922 indissociable de celui de la SCP, est reproduite en page 128 de ce numéro : où trouver une telle qualité dans la pluridisciplinarité ? Au plan épistémologique aussi, la Chimie Physique a son originalité, et particulièrement féconde : avant la lettre – mais c'est toujours vrai –, elle a pratiqué la modélisation, permettant de discerner derrière des systèmes complexes, des lois physiques simples. Ces lois simples, à leur tour, fondent les concepts sur lesquels la science construit de nouveaux édifices ; on remarque dans la liste des collaborateurs du JCP tant de célèbres scientifiques exemplaires de cette approche : W. Nernst, W. Ostwald, J.D. van der Waals...

Ces remarques n'ont pas qu'un intérêt historique et la démarche scientifique sous-jacente montre toujours sa puissance – qu'on regarde, par exemple, la conquête de la « matière molle »

conduite par P.-G. de Gennes* dans les années récentes. Mais peut-être la « Chimie Physique » est-elle victime de son succès, car toutes les branches de la chimie, peu ou prou, utilisent maintenant ses concepts au point que même la dynamique division de Chimie Physique de la SFC (d'ailleurs commune avec la Société Française de Physique) éprouve des difficultés à définir des frontières non ambiguës pour sa discipline. Le programme de SFC07 illustre cette assimilation : qu'il s'agisse de chimie supra-moléculaire, de matériaux, d'environnement..., la chimie est imprégnée de sa discipline sœur ; on aurait également du mal à ne pas considérer comme « Chimie Physique » des travaux qui utilisent largement les instruments ou les concepts de la physique... même s'ils n'œuvrent pas *stricto sensu* dans la même démarche – imagination de modèles pour dégager, au-delà des spécificités des systèmes étudiés, les lois physiques à l'œuvre, qui suggèrent de nouvelles propriétés, de nouvelles expériences.

L'Actualité Chimique présente dans ce numéro double « La photochimie pour mieux vivre ». Voilà qui illustre ce qui précède : ces transformations chimiques que provoque la lumière, c'est en se greffant sur la mécanique quantique que les chimistes ont pu les comprendre – mais en sachant en dégager les aspects à l'œuvre dans des systèmes trop complexes pour être « calculés ». Les cinquante dernières années ont apporté la connaissance essentielle des phénomènes mis en jeu dans les interactions lumière-molécules. Les laboratoires abordent aujourd'hui des systèmes d'un degré encore supplémentaire de complexité (biologie, environnement) et réalisent des applications si indispensables qu'elles paraissent naturelles (énergie, éclairage). Nous remercions tous les auteurs de ce numéro, et tout particulièrement les coordinateurs, Thu-Hoa Tran-Thi et Edmond Amouyal, dont chacun saura apprécier le travail.

Paul Rigny

Rédacteur en chef

* A l'heure où nous mettons sous presse, nous apprenons, comme un coup de tonnerre, le décès de Pierre-Gilles de Gennes. Ancien président de la Société de Chimie Physique, Pierre-Gilles de Gennes était très proche de nos activités. L'Actualité Chimique lui rendra hommage dans un prochain numéro.

Éditorial

1

Les 150 ans de la SFC... ou de la SCF ? par **P. Rigny**

1



Interaction photon/matière : de la photochimie aux photosciences 1^{ère} partie : La photochimie pour mieux vivre

Coordinateurs : Thu-Hoa Tran-Thi et Edmond Amouyal

Couverture : **la photochimie fait partie de notre quotidien.**

Quelques applications : panneaux solaires (photo : AstroQueyras, www.astroqueyras.com) ; LED dans une rame de métro parisien (photo : B. Valeur) ; fibres optiques (© SFC) ; détection de faux billets sous illumination UV et sous lumière blanche (photo : B. Valeur) ; bronzage UV ; matériaux luminescents : écrans cathodoluminescents (© CNRS Photothèque/MEDARD Laurence) ; immunofluorescence : visualisation des microtubules (en vert) à l'aide de l'anticorps monoclonal YL1/2 dirigé contre l'alpha-tubuline tyrosinée et de la chromatine (en rouge) par coloration au iodure de propidium (© CNRS Photothèque/GERAUD Gérard, VERLHAC Marie-Hélène, MARO Bernard) ; ampoule fluorescente ; laser femtoseconde (© Ganin/CEA).

En bref

121

Livres et médias

124

Agenda

127

Actualités de la SFC

128

Index des annonceurs

Agilent	2° de cov.	INIST-CNRS	3° de cov.
BASF	4° de cov.	SFC07	p. 4
EDIF	p. 56, 78	TCI	p. 112
EDP Sciences	p. 60, 117	UdPPC	p. 25, 110
ICSN-CNRS	p. 49		

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>

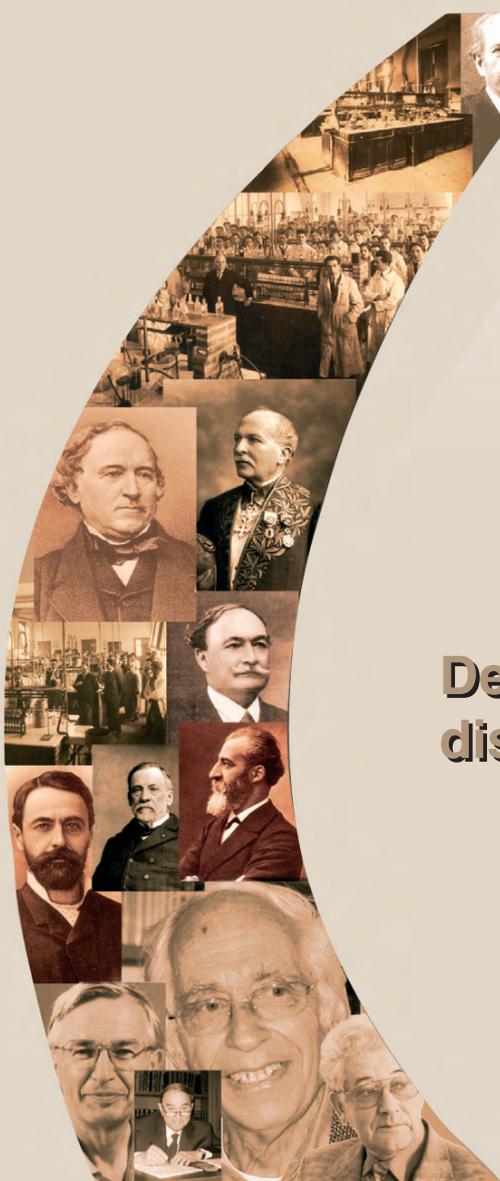
La photochimie pour mieux vivre	5-119
Introduction	5
La photochimie face aux défis du XXI ^e siècle, par T.-H. Tran-Thi et E. Amouyal	5
La lumière et le vivant (coordinatrice : Marie-Laure Viriot)	6
Introduction, par M.-L. Viriot	6
Comprendre	
Les photodommages d'ADN, par D. Markovitsi (coord.), N. Chouini-Lalanne , P. Clivio , T. Douki , T. Gustavsson , E. Lazzarotto , S. Marguet , D. Onidas , J.-L. Ravanat , K. Steenkeste , F. Talbot et M.-P. Teulade-Fichou	8
Les acides aminés et les protéines en photochimie, par P. Vicendo (coord.), L. Bijere , B. Elias , C. Jouvét , A. Kirsch-De Mesmaeker et C. Moucheron	15
Photoperception cellulaire et protéines photoactives, par M. Martin (coord.), S. Haacke , M. Chergui , P. Plaza , P. Changenet-Barret , K. Brettel , M. Byrdin , J.-Y. Bigot , L. Guidoni et P. Didier	19
Guérir et protéger	
La thérapie photodynamique, par M. Barberi-Heyob et C. Frochot (coord.), L. Bezdetnaya-Bolotina , D. Brault , D. Dumas , F. Guillemain , P. Krausz , P. Maillard , B. Maunit , J.-L. Merlin , S. Mordon , J.-F. Muller , T. Patrice , G. Simonneaux et C. Tanielian	26
UV et peau : mécanismes et traitement du photovieillissement, par A. Mavon et D. Bacqueville	35
Énergie solaire : énergie du futur ? (coordinateur : Edmond Amouyal)	40
Introduction, par E. Amouyal	40
Water photolysis by molecular biomimetics, par A. Aukauloo , W. Leibl et A.W. Rutherford	42
Bio-inspired constructs for sustainable energy production and use, par A.L. Moore , D. Gust et T.A. Moore	50
Les nouvelles cellules solaires nanocristallines, par M. Grätzel	57
La lumière pour la protection de l'environnement (coordinatrice : Thu-Hoa Tran-Thi)	61
Introduction, par M.-T. Maurette	61
Détecter les polluants dans l'air et dans l'eau, par T.-H. Tran-Thi (coord.), P. Chazette , R. Dagnélie , J. Kasparian , I. Leray , L. Magne , H. Paolacci , et B. Valeur	62
La lumière solaire à l'assaut des polluants, par C. Richard (coord.), A. Ter Halle , M. Sarakha , P. Mazellier et J.-M. Chovelon	71
Les photons peuvent détruire directement les pathogènes et les polluants, par M.-T. Maurette (coord.), N. Karpel Vel Leitner , F. Benoit-Marquié et C. Féliers	76
La photocatalyse pour l'élimination des polluants, par S. Lacombe et T.-H. Tran-Thi (coord.), C. Guillard , J.-M. Herrmann , V. Keller-Spitzer , N. Keller , M.-T. Maurette , P. Pichat , T. Pigot , C. Pulgarin , A.-G. Rincon et D. Robert	79
Des photons pour éclairer, détecter et analyser (coordinateur : Bernard Valeur)	94
Introduction, par B. Valeur	94
L'éclairage	
Les sources de lumière pour l'éclairage, par E. Roaux	95
Les luminophores pour l'éclairage fluorescent, par B. Moine	101
Lumière et Sécurité	
La détection d'explosifs : vers de nouvelles solutions technologiques, par P. Le Barny , E. Obert , V. Simic et I. Leray	104
Lumière et matière : des interactions au service de la lutte contre la contrefaçon, par F. Monfort-Windels	108
La trace mise en lumière dans l'enquête policière, par E. Théry	111
Lumière et Art	
La lumière pour une meilleure connaissance des œuvres d'art, par M. Elias	113
La datation par luminescence, par A. Zink et E. Porto	118

sfc07

Chimie du Futur Futur de la Chimie

16 - 18 juillet 2007
Paris, Maison de la Chimie

1857



Deuxième circulaire
disponible sur le site

2007



À l'occasion des 150 ans de la fondation de la Société Française de Chimie

Sept colloques introduits par une conférence plénière :

- **Chimie et attentes de la Société**
Bernard Bigot (Fondation de la Maison de la Chimie) :
Influences réciproques de la Chimie et de la Société
- **Au-delà de la chimie supramoléculaire**
Jean-Marie Lehn (Université Louis Pasteur & Collège de France) : From Supramolecular Chemistry to Constitutional Dynamic Chemistry
- **Chimie et matériaux**
Pierre-Gilles de Gennes (Institut Curie) : Adhesives: Chemical Invention and Physical Principles
- **Chimie et temps**
Ahmed H. Zewail (California Institute of Technology): Arrow of Time — From Chemistry to Biology
- **L'essor de la chimie du solide**
John Goodenough (Université du Texas à Austin) : Ligand-field Orbitals to Energy Bands in Solids
- **Chimie, énergie et environnement**
Jean-Marie Gires (Total) : The Future of Energy
- **Chimie et synthèse de médicaments**
Steven V. Ley (Université de Cambridge) : Changing Face of Organic Chemistry

Six sessions d'affiches introduites chacune par dix présentations « éclair », en rapport avec les thématiques scientifiques ci-dessus (mots-clés sur www.sfc07.fr)

La photochimie face aux défis du XXI^e siècle

Il est inutile de remonter au premier jour de la création du Monde, selon la Bible, pour intuitivement saisir l'importance de l'effet du rayonnement solaire sur la matière vivante ou inanimée. Cependant, ce n'est vraiment qu'au début du XX^e siècle – où la lumière n'est qu'un outil de synthèse chimique – et plus précisément avec la quantification de l'énergie lumineuse que la photochimie s'est vraiment développée pour devenir une discipline à part entière.

La photochimie traite de l'interaction des photons avec les molécules ainsi que des transformations chimiques (réactions) et des perturbations physiques qui en découlent. Des processus (photo)physiques tels que la luminescence, qui n'impliquent pas de changement chimique (car retour à l'état initial stable par fluorescence ou phosphorescence), mettent en jeu des états excités de ces molécules. Ces états excités, bien que fugaces, sont vraiment de nouvelles espèces chimiques qui, selon leur durée de vie, peuvent (photo)induire ou non des réactions chimiques.

La frontière entre photophysique et photochimie est bien ténue. On comprend que le temps joue un rôle important. Il n'est donc pas étonnant que la photochimie moderne se soit développée dès que des progrès décisifs sur les techniques d'impulsion de lumière aient été accomplis, de la microseconde à la femtoseconde (10^{-15} s), ce qui a valu le prix Nobel à Ronald G.W. Norrish et George Porter en 1967 pour la découverte de la photolyse éclair, et plus récemment en 1999 à Ahmed Zewail pour la spectroscopie femtoseconde. Avant les premières expériences de photolyse éclair en 1949, on ne pouvait étudier les réactions photochimiques qu'à l'état stationnaire, sans aucune possibilité de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie. Une nouvelle ère de la photochimie s'ouvrait. Avec le développement formidable des lasers pulsés, la résolution temporelle des techniques est passée de la milliseconde à la femtoseconde, ce qui a donné lieu à une nouvelle branche de la photochimie : la femtochimie.

Ce bref historique – évidemment incomplet – montre l'évolution rapide de la photochimie en cinquante ans. Cette évolution est si rapide qu'il nous a paru nécessaire de montrer – en les plaçant dans le contexte international – les progrès accomplis

en France en une douzaine d'années depuis la publication du numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, « Photochimie 94 », paru en décembre 1994. Ces travaux de recherche transdisciplinaires par essence seront présentés sous deux aspects : « La photochimie pour mieux vivre », qui fait l'objet de ce premier numéro thématique, et « La photochimie pour transformer la matière », qui sera développé dans un second numéro.

Le sommaire de ce numéro montre la richesse des thèmes développés par la photochimie aujourd'hui : des sciences du vivant aux nouvelles sources d'éclairage, en passant par les grands enjeux – oh combien actuels – de la protection de l'environnement et des énergies renouvelables, avec le souci de répondre de manière concrète à des problèmes sociétaux. La photochimie se situe clairement à l'interface entre la physique, la chimie, les sciences des matériaux, la biologie, la médecine... où elle a essaimé. Aussi parle-t-on plus aujourd'hui de photomédecine, photobiologie, photosynthèse artificielle, photonique moléculaire, photomatériaux, etc., en d'autres termes de photosciences.

Ce numéro thématique n'aurait pas vu le jour sans l'impulsion d'Armand Lattes, président de la Société Française de Chimie, et sans le soutien initial de Yann Gauduel et de celui de l'équipe actuelle de rédaction ; qu'ils en soient sincèrement remerciés. Nous tenons également à remercier vivement les membres du Groupe Français de Photochimie (GFP) qui ont largement contribué à ce numéro spécial pour donner un premier aperçu des recherches entreprises surtout en France mais aussi dans le Monde, recherches en mouvement qui témoignent de la vitalité et du dynamisme de la photochimie et des photosciences.



**Thu-Hoa Tran-Thi et
Edmond Amouyal**
*Coordinateurs
du numéro*



La lumière et le vivant

Introduction

Marie-Laure Viriot, coordinatrice

Chacun s'accordera à penser que les interactions lumière/vivant remontent à la nuit des temps. Le rayonnement ultraviolet-visible joue un rôle important dans le fonctionnement du monde organique, végétal et animal, ce rôle pouvant être bénéfique mais aussi nuisible.

A l'appui de cette dualité, action positive/action négative, nous savons que l'absorption du rayonnement solaire, au travers de la peau, est nécessaire à la production de la vitamine D, et par conséquent a une action sur le métabolisme du calcium (régulation des mécanismes liés à la production osseuse). Le manque d'ensoleillement (pays nordiques en hiver) nécessite des palliatifs comme la luminothérapie. A l'opposé, une trop forte exposition au soleil, en particulier aux rayons UV très énergétiques, peut conduire au développement de cancers par des mécanismes affectant l'ADN, d'où l'idée de protéger la peau.

Un regard particulier doit être porté sur l'interaction lumière-oxygène-vivant : l'oxygène nous environne, or par de multiples réactions (dont les processus de photosensibilisation), il peut acquérir des propriétés oxydatives (radicalaire et/ou *via* l'oxygène singulet qui est une espèce très réactive). Cette capacité d'oxydation sera jugée néfaste dans certains cas (dommages d'ADN, perte de fonctionnalité de protéines, détérioration de produits alimentaires...), alors que dans d'autres domaines, elle sera d'une utilité primordiale pour détruire des systèmes vivants (destruction de cellules cancéreuses dans la thérapie photodynamique, destruction de microorganismes dans des procédés de stérilisation...), ou tout simplement pour produire des composés utiles (agents thérapeutiques, arômes...).

Dans cette courte introduction, il n'est pas possible de citer tous les types d'interactions lumière/vivant. Toutefois, le processus de la vision, plus exactement la photoperception cellulaire, s'impose aussi comme l'un des exemples clés.

Répondre à la question « **comment la lumière interagit-elle avec les organismes vivants ?** » sous-tend une approche en plusieurs étapes, souvent interactives, qui sont comprendre, diagnostiquer (analyser, observer...) pour prévenir, réparer, voire guérir.

Ainsi, en amont, le rôle du photochimiste consiste à reconstituer la chaîne d'événements moléculaires déclenchés par le rayonnement lumineux. Il lui faut tout d'abord identifier les chromophores qui absorbent la lumière et caractériser leurs états excités. Il doit alors se pencher sur le devenir de l'énergie d'excitation car c'est celle-ci qui activera la réponse biologique. Il se peut que, avant tout événement, l'énergie d'excitation soit transférée à une autre molécule, voire à plusieurs autres qui ne sont pas toujours faciles à identifier compte tenu de la complexité des systèmes biologiques. Des transferts de charge (électrons, protons...) peuvent aussi avoir lieu. En passant par une cascade d'étapes intermédiaires, qui sont à élucider, ces réactions chimiques peuvent donner naissance à des photoproduits. Certains se

forment en quantité infinitésimale et leur détection nécessite des méthodes analytiques fines. Enfin, les modifications structurales subies par les chromophores excités peuvent induire des changements conformationnels dans le milieu environnant où les différentes composantes sont étroitement assemblées.

Comment le photochimiste arrive-t-il à trouver des réponses aux questions complexes du vivant ? En premier lieu, il simplifie : il isole les composants d'un système intégré pour en connaître les propriétés photochimiques individuelles. Il utilise toute la panoplie des spectroscopies résolues en temps de la femtoseconde à la milliseconde et s'aide de la modélisation pour interpréter ses observations. Ensuite, il complique progressivement l'objet de son étude par étapes successives. Des aller et retour entre différents niveaux de complexité sont souvent indispensables. Par ailleurs, compte tenu du rôle crucial que joue l'arrangement moléculaire dans les processus impliqués, il recherche des astuces pour le contrôler, par exemple en modifiant des facteurs tels que la force ionique ou la température, le pH. Il n'hésite pas à avoir recours à des composés modèles, fruits de synthèses chimiques et/ou biochimiques laborieuses, ou à fabriquer des protéines mutantes. L'étape finale de cette démarche est la confrontation avec le vivant qui permet de valider les modèles expérimentaux et théoriques.

Il est évident que pour comprendre les modes de réponse à l'excitation lumineuse (rappelons que l'absorption du rayonnement par les molécules s'opère en quelques 10^{-15} s), il a été nécessaire de développer des techniques expérimentales dont le temps de réponse s'accorde avec la durée des phénomènes mis en jeu, typiquement de l'ordre de la femtoseconde pour les mécanismes de la vision. Sans vouloir faire un historique exhaustif, rappelons quelques dates pour situer les avancées technologiques (qui n'ont pu se faire que parallèlement aux découvertes en optoélectronique et en informatique). Plus de trente ans et neuf ordres de grandeur dans la cinétique des processus chimiques suivis en temps réel séparent les prix Nobel

attribués à M. Eigen, R. Norrish et G. Porter (1967) et A. Zewail (1999). Le premier couronnait la cinétique rapide et en particulier la technique de photolyse éclair alors microseconde (10^{-6} s), mais initiée à la fin des années 40 à l'échelle des millisecondes (10^{-3} s) ; le deuxième, la réactivité chimique femtoseconde (10^{-15} s). Entre ces deux dates, on a assisté à un formidable et rapide développement des sources lasers nanosecondes (10^{-9} s), picosecondes (10^{-12} s), puis femtosecondes, outils devenus courants aujourd'hui dans les laboratoires de photochimie.

Si la **dimension temps** est de toute importance dans les interactions lumière/matière vivante, il est clair que la **dimension espace** l'est tout autant. Il s'agit ici de la visualisation des milieux et dans ce domaine, ce sont aussi les avancées technologiques qui ont permis de passer d'une visualisation macroscopique (observation à l'œil nu jusqu'à environ un millimètre) à une visualisation de plus en plus petite grâce au développement des microscopies (dont la microscopie de fluorescence en mode confocal, celle en champ proche optique...), qui permettent d'appréhender l'échelle nanométrique. C'est en particulier en jouant avec des composés dont les réponses à l'excitation lumineuse sont elles-mêmes radiatives (par retour de l'énergie absorbée sous forme de fluorescence et/ou phosphorescence) que l'on peut visualiser de nombreux phénomènes et que l'imagerie optique offre de multiples ouvertures (visualisation d'une molécule unique...). Cette visualisation est largement mise à profit pour, entre autres, le diagnostic.

Bien sûr, en amont des utilisations potentielles, l'imagination pour la synthèse de nouvelles molécules fluorescentes, voire leur greffage à d'autres biomolécules et/ou à des supports d'observation, pourra être sans limite. S'ajoutent aujourd'hui les sondes biophotoniques, comme la GFP (« green fluorescent protein ») et ses variantes dont les domaines d'application touchent des aspects très divers de la biologie expérimentale pour l'étude de la vie cellulaire, voire du développement complet d'un organisme.

Il est certain que le **couplage temps/espace** (microscopie de fluorescence en mode confocal avec résolution temporelle, excitation multiphotonique...) offre aujourd'hui d'énormes moyens d'investigation de la matière vivante (études *in vivo* avec suivi en temps réel des phénomènes biologiques mis en jeu). En effet, d'une part

les techniques de fluorescence associées à la microscopie (FCS, « fluorescence correlation spectroscopy » ; FRET, « Förster resonance energy transfer » ; FRAP, « fluorescence recovery after photobleaching » ; FLIM, « fluorescence lifetime imaging microscopy » ; etc.) constituent des outils puissants extrêmement pertinents pour l'imagerie cellulaire et tissulaire aussi bien *ex vivo* que *in vivo*, et d'autre part, l'émergence de l'excitation multiphotonique (avantages en résolution spatiale, profondeur de pénétration, innocuité...) a ouvert de nouveaux champs d'investigation et stimulé le développement d'une nouvelle génération de marqueurs fluorescents avec amélioration des performances.

Pour être plus complet, sur le plan de l'analyse, du diagnostic..., nous disposons de diverses méthodes outre la fluorescence (spectroscopies IR et Raman, bioluminescence...) et de nombreux outils (diverses microscopies, pinces optiques, puces à ADN, puces à protéines...).

Nos propos renforcent sûrement l'idée que les champs d'interaction lumière/vivant sont très vastes et que les outils d'investigation sont de plus en plus performants.

Dans ce chapitre, intitulé « La lumière et le vivant », nous avons retenu des études se rapportant aux cinq domaines suivants : les photodommages d'ADN, les acides aminés et protéines en photochimie, la photoperception cellulaire et les protéines photoactives, la thérapie photodynamique, les UV et la peau : mécanismes et traitement du photovieillissement.

Si pour chacun de ces domaines, nous pouvons retrouver la trame « comprendre-diagnostiquer-réparer », une place plus grande est donnée à l'étape « comprendre » dans les trois premiers articles. Dans l'article traitant de la thérapie photodynamique, l'accent est mis sur l'étape « guérir », et dans celui traitant des UV et de la peau, sur la composante « prévenir ».



Marie-Laure Viriot

est directrice de recherche CNRS à l'Université de Nancy*.

* Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR), UMR 7630 CNRS-INPL, Nancy-Université, ENSIC, 1 rue Grandville, 54000 Nancy.

Courriel : Marie-Laure.Viriot@ensic.inpl-nancy.fr

L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.

Les photodommages d'ADN

Dimitra Markovitsi (*coordinatrice*), Nadia Chouini-Lalanne, Pascale Clivio, Thierry Douki, Thomas Gustavsson, Élodie Lazzarotto, Sylvie Marguet, Delphine Onidas, Jean-Luc Ravanat, Karine Steenkeste, Francis Talbot et Marie-Paule Teulade-Fichou

Résumé Il est bien connu que le rayonnement UV provoque des cancers de la peau. Cela se produit parce que des réactions chimiques, susceptibles d'altérer l'information génétique, se déclenchent sous l'effet de l'énergie apportée par la lumière. Les photons absorbés par l'ADN donnent lieu à des dommages « directs » tandis que les photons absorbés par d'autres molécules présentes dans la cellule créent des dommages « indirects ». Les dimères de pyrimidine (thymine, cytosine) ainsi que les produits d'oxydation de la guanine constituent deux types des produits majeurs induits par l'UV. Chacun d'entre eux peut être détecté, même à des quantités infinitésimales, grâce au développement de méthodes spécifiques. L'élucidation des mécanismes impliqués dans leur formation fait appel à la synthèse et à l'étude photochimique des composés modèles mais aussi à des expériences de spectroscopie résolues en temps. Celles-ci ont permis récemment de mettre en évidence le comportement collectif des bases de l'ADN vis-à-vis du rayonnement UV. La recherche de nouvelles stratégies thérapeutiques visant la réparation de l'ADN ou à optimiser sa destruction contrôlée est également basée sur des réactions faisant intervenir des photosensibilisateurs spécialement conçus à cet effet.

Mots-clés **Lumière solaire, dommages d'ADN, réactions photochimiques, photosensibilisation, réparation d'ADN, excitons, transfert d'énergie, potentiel d'ionisation.**

Abstract **DNA photodamages** UV radiation is well known to provoke skin cancers by triggering photochemical reactions potentially leading to an alteration of the genetic material. DNA damage may be « direct » if photons are absorbed by the DNA helix, or « indirect » if photons are absorbed by other molecules present within the cell. Pyrimidine (thymine, cytosine) dimers and guanine oxidation products constitute the major classes of the UV-induced DNA damage. Both of them can be detected, even in infinitesimal quantities, by means of specific analytical techniques. The approaches used for the elucidation of the mechanisms involved in their formation include the synthesis and the photochemical studies of model compounds as well as experiments performed by time-resolved spectroscopy. The latter investigations have revealed recently the collective behaviour of the DNA bases in respect to the UV radiation. Research of novel therapeutic strategies, aiming at the repair or at the controlled destruction of DNA, involves reactions with specially designed photosensitizers.

Keywords **Sunlight, DNA damage, photoreactions, photosensitization, DNA repair, DNA fluorescence, excitons, energy transfer, ionization potential.**

ous savons bien aujourd'hui que l'absorption du rayonnement UV par l'ADN provoque des cancers de la peau. Cela se produit parce que des réactions chimiques, susceptibles d'altérer le code génétique, se déclenchent sous l'effet de l'énergie apportée

N par la lumière. Les photons les plus énergétiques du spectre solaire, associés aux rayonnements UVB (280-320 nm) et UVC (100-280 nm), bien que peu abondants, sont absorbés par les bases de l'ADN et donnent lieu à des dommages « directs ». Par contre, les photons correspondant aux UVA (320-400 nm) provoquent des dommages « indirects » liés à une photosensibilisation de l'ADN par des composés endogènes ou exogènes [1]. Les premiers sont des constituants naturels de la cellule, tels que certains acides aminés, tandis que les seconds proviennent de l'extérieur (prise de médicaments, pollution...). Ces molécules, une fois excitées, peuvent endommager l'ADN par le biais de transferts d'énergie, de transferts de charges, ou encore par des attaques radicalaires.

Dans cet article, nous présentons tout d'abord quelques approches visant à élucider le mécanisme de formation de deux types de lésions majeures d'ADN. Il s'agit des dimères de pyrimidines (cyclobutanes et photo-adduits(6-4)) ainsi que des produits d'oxydation photosensibilisée de la guanine.

Nous décrivons ensuite des études par spectroscopie optique résolue temporellement dont l'objectif est de caractériser les processus primaires ayant lieu entre l'absorption d'un photon par une hélice d'ADN jusqu'à la formation des lésions.

Les photoproduits bipyrimidiniques

Les mutations de l'ADN dans les tumeurs cutanées sont très majoritairement retrouvées dans des sites comportant deux bases pyrimidiniques adjacentes, thymine (T) et/ou cytosine (C). Cette signature s'explique par la capacité des photons UVB et UVA à induire la formation de photoproduits bipyrimidiniques.

Systèmes modèles pour comprendre

En utilisant des modèles simplifiés de l'ADN, il a été possible d'identifier la structure chimique des photoproduits (PP) et d'en étudier le mécanisme de formation. Ces

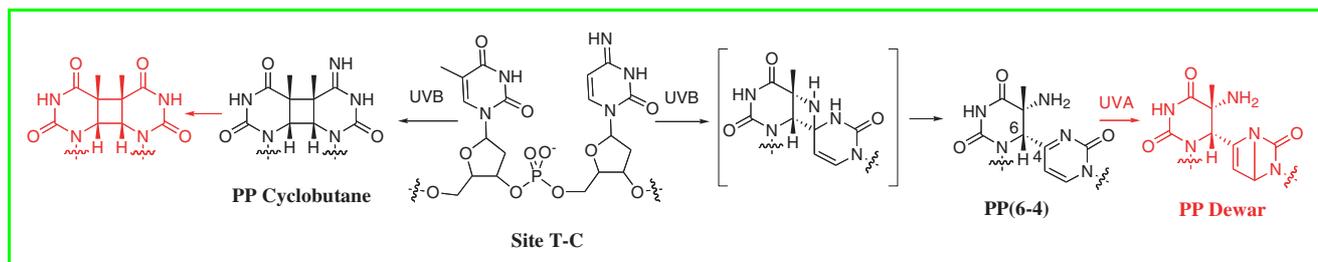


Figure 1 - Les deux classes de photoproduits primaires (noir) et secondaires (rouge) au niveau d'un site T-C (thymine-cytosine) dans l'ADN.

modèles, constitués de bases naturelles, des nucléosides et dinucléotides correspondants ou de leurs analogues, ont permis de démontrer que les photoproduits primaires générés entre deux pyrimidines appartiennent à deux classes distinctes : les cyclobutanes et les PP(6-4) (figure 1). Les premiers résultent d'une cycloaddition [2 + 2] au niveau des doubles liaisons C₅-C₆ de deux pyrimidines adjacentes, et les seconds sont issus de l'ouverture d'un intermédiaire hétérocyclique impliquant une cycloaddition entre la double liaison C₅-C₆ d'une pyrimidine et le carbonyle en C₄ (T) ou l'imine (C) d'une seconde pyrimidine.

L'étude de la stabilité chimique et photochimique de ces photoproduits modèles a permis de comprendre au niveau moléculaire les mécanismes qui pouvaient mener à la formation de photoproduits secondaires [2]. Il s'agit de réactions de désamination ou d'isomérisation photochimique (figure 1). Si ces photoproduits secondaires, comme les primaires, ont des propriétés mutagènes et carcinogènes, le potentiel néfaste de chacun est différent.

Tant dans un but fondamental que dans la perspective de contrôler leur formation, il est important de connaître les facteurs influençant leur formation. Toujours à l'aide de modèles, il a été démontré que la formation des photoproduits dépend de nombreux paramètres : l'aptitude intrinsèque des bases T et C à s'additionner photochimiquement, l'environnement du site bipyrimidinique et la longueur d'onde d'excitation. La conformation de l'ADN joue également un rôle majeur sans qu'il soit actuellement possible d'établir des règles précises. Une différence majeure entre l'ADN B (conformation générale de l'ADN cellulaire) et l'ADN A (conformation rencontrée lors de certains processus cellulaires) est la conformation du sucre : C2'-endo ou C3'-endo respectivement (figure 2). Une approche actuelle consiste à étudier l'influence de ce paramètre à l'aide de systèmes modèles dans lesquels les conformations des sucres sont imposées par leurs modifications chimiques en position C2' ou C3' [3]. Ces travaux ont permis de démontrer que l'accroissement de la population des conformères C3'-endo augmente la réactivité photochimique, alors que la forme C2'-endo la diminue. Ces

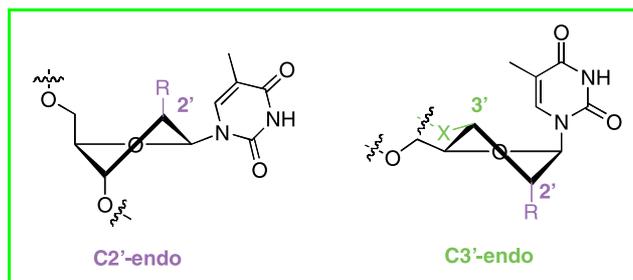


Figure 2 - Conformations C2'-endo et C3'-endo du sucre.

résultats ont été corrélés à l'état d'empilement intramoléculaire des pyrimidines.

Dimérisation des pyrimidines dans l'ADN double-brin

La quantification des photoproduits bipyrimidiniques dans l'ADN nécessite la mise au point de méthodes analytiques sensibles et spécifiques car le taux de lésions est faible (1 pour 10⁶ à 10⁴ en bases normales). La technique la plus répandue repose sur l'utilisation d'anticorps reconnaissant spécifiquement les cyclobutanes ou les PP(6-4). Par cette approche, il a été possible de montrer le lien entre la pénétration des différents types de rayonnement UV et la formation des photoproduits dans les noyaux des cellules des différentes couches de la peau. Pour localiser les sites où se forment les photoproduits dans un gène-cible, il est possible de convertir les dommages en coupures, par exemple avec des enzymes coupant l'ADN au niveau des dimères cyclobutanes, puis d'analyser les fragments générés par des techniques électrophorétiques. Enfin, des informations plus quantitatives et plus spécifiques sont accessibles en libérant les photoproduits de l'ADN par des traitements chimiques ou enzymatiques, puis en réalisant une analyse chromatographique du mélange. Grâce à l'utilisation, comme méthode de détection, de la spectrométrie de masse après séparation par chromatographie liquide de haute performance, il a été observé que les sites TC et TT sont plus réactifs que les sites CT et CC. De plus, le rapport entre les taux de photoproduits cyclobutanes et PP(6-4) dépend de la nature des deux pyrimidines ; sa valeur moyenne dans l'ADN est de 3. La même distribution de photoproduits est observée dans l'ADN isolé, dans divers types de cellules et dans la peau humaine (figure 3) [4].

Le rayonnement UVA peut également induire la formation de photoproduits cyclobutanes, majoritairement les dimères de thymines, par le biais d'un photosensibilisateur. Ce dernier est un chromophore endogène ou exogène qui absorbe la lumière et interagit ensuite avec l'ADN. On suppose que l'énergie du photosensibilisateur est transférée vers l'état triplet de la thymine (figure 4). Le transfert est suivi d'une cycloaddition [2 + 2], identique à celle observée lors de l'irradiation directe. Peu de photosensibilisateurs sont susceptibles de donner lieu à un transfert d'énergie triplet-triplet avec l'ADN. En ce qui concerne la photosensibilisation endogène, ce mécanisme est important car le taux de cyclobutanes de thymines induits par les UVA est supérieur à celui des dommages d'origine oxydative, considérés jusqu'à récemment comme responsables des propriétés mutagènes de cette portion du spectre solaire.

Pour ce qui est des photosensibilisateurs exogènes, une série de molécules cétoniques telles que l'acétone,

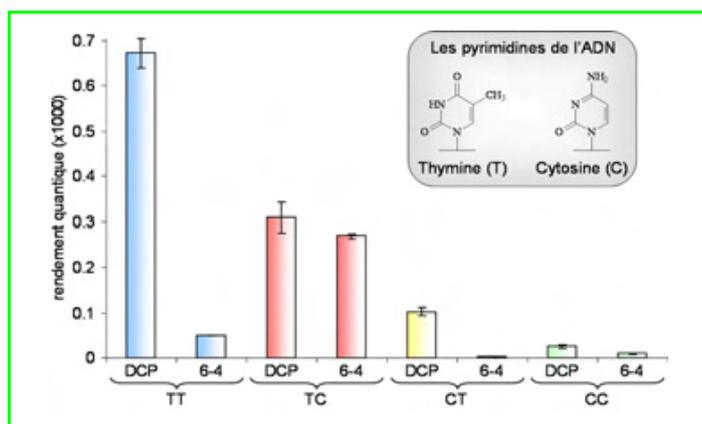


Figure 3 - Rendement de formation des différents photoproduits bipyrimidiniques dans de l'ADN isolé exposé au rayonnement UVC.

La même proportion entre les différents photoproduits est retrouvée au niveau cellulaire.

DCP : cyclobutane ; 6-4 : PP(6-4).

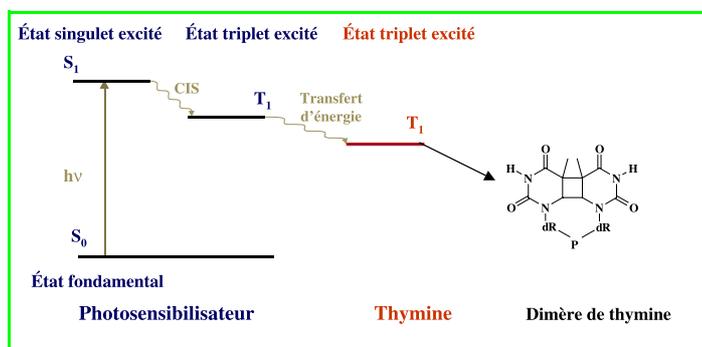


Figure 4 - Formation du dimère cyclobutane de thymines par photosensibilisation.

l'acétophénone ou la benzophénone ont été décrites comme susceptibles d'introduire la formation de ce photoproduit. Par ailleurs, la formation photosensibilisée de cyclobutanes de thymines a été largement démontrée par différentes techniques électrophorétiques pour plusieurs classes de médicaments, en particulier les anti-inflammatoires non stéroïdiens. Une mise en garde s'impose donc quant à leur utilisation chez des individus soumis à des surexpositions solaires répétées car elle pourrait entraîner à long terme des effets photomutagènes *in vivo*. Des études réalisées par photolyse éclair et par émission de phosphorescence ont permis de déterminer l'énergie de l'état triplet le plus bas et de confirmer la haute efficacité de peuplement de ce dernier [5]. Une étude comparative des différents processus impliqués dans ces réactions de photosensibilisation montre une nette prédominance du transfert d'énergie, à l'origine de la formation des cyclobutanes, sur le transfert d'électron, à l'origine de dommages oxydatifs, lorsque ces deux processus sont en compétition [6].

Réparation des dimères cyclobutanes

Dans les cellules, plusieurs processus permettent de détecter et de réparer les lésions induites dans l'ADN, en particulier la réparation par excision de nucléotides (ou système NER). Or dans certaines pathologies, ce système est déficient. C'est le cas de patients atteints de *Xeroderma pigmentosum*, affection génétique rare caractérisée par l'accumulation de mutations dans l'ADN entraînant un risque

deux mille fois plus élevé que la normale de développer des tumeurs cutanées. La conception de systèmes alternatifs de réparation constitue donc un véritable challenge, car il n'existe à l'heure actuelle aucun traitement connu pour lutter contre cette pathologie. Outre le système NER, chez certains eucaryotes, ces photoproduits sont pris en charge par une enzyme, la photolyase, qui utilise l'énergie lumineuse pour cliver le cycle cyclobutane sans exciser la base, via une photoréduction à un électron. Cette enzyme très répandue chez de nombreuses bactéries, algues, champignons et chez la plupart des vertébrés n'est pas présente chez l'Homme, d'où la stratégie de concevoir des enzymes artificielles photo-activables et de potentiels redox modulables capables de mimer l'action de la photolyase. Ces composés doivent absorber à grande longueur d'onde pour ne pas altérer les chromophores cutanés et être fonctionnels même en profondeur dans la peau, qui arrête plus facilement les rayonnements de plus haute énergie. Il s'agit ainsi de disposer de systèmes potentiels de réparation intervenant soit comme donneurs soit comme accepteurs d'électron, et à terme de traiter des patients ayant une déficience dans leur système de réparation.

Réactions d'oxydation photosensibilisées de l'ADN

L'oxydation des bases nucléiques, et en particulier des guanines, constitue la réaction chimique prédominante de l'ADN en réponse à une photosensibilisation exogène ou endogène (UVA, visible).

Mécanismes d'oxydation photosensibilisée

Ces réactions d'oxydation induites par photosensibilisation peuvent mener à des transformations de l'ADN selon deux mécanismes distincts, impliquant soit un transfert d'électron (type I), soit la formation d'oxygène singulet (type II) (ces mécanismes sont plus amplement décrits dans l'article de M. Barberi-Heyob *et al.*, p. 26).

La photosensibilisation de l'ADN par un mécanisme de type I conduit à la formation de radicaux cations dans l'ADN par arrachement d'un électron par le photosensibilisateur excité. Les principaux produits de décomposition des radicaux cations des bases pyrimidines et purines ont été identifiés : la base guanine, possédant le potentiel d'ionisation le plus bas parmi les constituants de l'ADN, constitue une cible privilégiée de ces réactions de photosensibilisation de type I, d'autant plus que des phénomènes de transfert d'électron au sein de la molécule d'ADN sont efficaces. Les réactions de photosensibilisation de type II impliquent la formation initiale d'oxygène singulet, par un mécanisme de transfert d'énergie entre le photosensibilisateur et l'oxygène moléculaire. Cette espèce réactive de l'oxygène, électrophile, est capable de réagir au niveau de l'ADN principalement avec la base guanine, par addition (2 + 2) de type Diels-Alder.

Il faut également signaler que certains photosensibilisateurs sont capables de modifier l'ADN par des réactions ne pouvant être classées dans ces deux catégories. C'est par exemple le cas des psoralènes, qui peuvent générer des adduits avec l'ADN par cycloaddition.

La nature chimique ainsi que les mécanismes de formation de ces lésions photo-induites de l'ADN ont fait l'objet d'articles de revues récents [7]. Au niveau cellulaire, la 8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine (8-oxoGua) (figure 5) est le

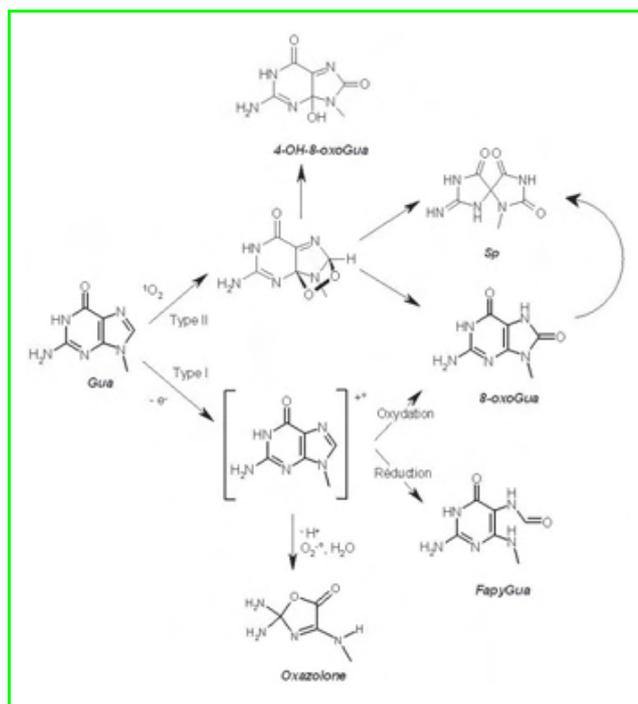


Figure 5 - Mécanisme de formation des principales lésions photo-induites de la base guanine.

8-oxoGua : 8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine, Sp : spiroiminohydroxydantoïnes.

produit majoritairement formé, quel que soit le mécanisme (type I ou II). Par contre, le dérivé Fapy n'est formé que par un mécanisme de type I. La possibilité de former des pontages ADN-protéine par attaque nucléophile d'un acide aminé sur le radical cation de la guanine a également été mise en évidence [8]. D'autres produits identifiés au niveau de l'ADN isolé (oxazolone, 4-OH-8-oxoGua et les spiroiminohydroxydantoïnes) sont actuellement recherchés dans les cellules. Ces lésions peuvent éventuellement être mutagènes et engendrer aussi de nouvelles liaisons, issues de leur sur-oxydation secondaire. Ainsi, le 8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine, qui possède notamment un potentiel d'oxydation bien plus bas que celui des nucléosides normaux, produit principalement des spiroiminohydroxydantoïnes.

Analyse des photoproduits

Les réactions conduisant aux lésions oxydatives de l'ADN mettent en jeu des processus intramoléculaires de transfert d'énergie, de charge (électron, proton) et/ou de relaxation de structure dont l'étude nécessite l'utilisation conjointe de méthodes spectroscopiques à haute résolution temporelle. Le physico-chimiste a la possibilité de décomposer ces différents processus au moyen de diverses sources de photons. Il lui est ainsi possible de mimer des réactions d'ionisation (conduisant à la formation de radicaux) ou de photodissociation qui se produisent *in vivo* par oxydoréduction ou par voie enzymatique.

Pour atteindre cet objectif, on a recours à la spectroscopie d'absorption transitoire dans le domaine temporel nano-microseconde qui fournit des informations sur les états triplets. En effet, les états triplets de molécules actives des médicaments sont très réactifs et sont souvent utilisés en photochimiothérapie. Leur interaction avec l'ADN peut

conduire à des réactions de transfert de charge avec des guanines adjacentes, donnant ainsi naissance au radical oxydé de la guanine. Ce dernier est identifiable grâce à son spectre d'absorption dans le domaine du visible [9]. Par ailleurs, la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde permet de suivre les réactions d'oxydation impliquant des transferts de charge à partir des états singulets ; on peut ainsi caractériser les radicaux formés et déterminer la cinétique de leur formation [10].

On peut raisonnablement considérer que l'analyse *in vitro* de ces étapes élémentaires de la réactivité des biomolécules peut guider dans la compréhension des phénomènes se produisant *in vivo*, voire en être leur reflet. Par exemple, dans le cas de l'ADN photo-irradié, l'identité des produits d'oxydation formés en solution et en milieu cellulaire suggère une similitude des mécanismes moléculaires impliqués.

Un exemple d'application *in vitro*

L'endommagement de l'ADN par photosensibilisation à des fins thérapeutiques est conditionné par de nombreux critères pharmacochimiques et photophysiques. Par ailleurs, au niveau moléculaire, deux aspects doivent être pris en compte pour un ciblage sélectif et efficace : i) la fixation du photosensibilisateur sur un site précis de l'ADN, idéalement une séquence ou une structure caractéristique, et ii) la nécessité d'un rendement élevé de la réaction photochimique. Or la plupart des photosensibilisateurs de l'ADN se distribuent de façon aléatoire sur le biopolymère et présentent des rendements de photo-oxydation faibles, dépassant rarement quelques pourcents.

Grâce à une stratégie alliant la formation locale d'une triple hélice artificielle et un ligand photo-oxydant **PQ3** (figure 6a), il est possible d'endommager l'ADN proviral du virus HIV à un site unique. L'ADN de HIV contient une séquence apte à former une triple hélice par hybridation avec un troisième brin synthétique court (16-bases TFO, figure 6b). De plus, **PQ3** possède une affinité plus élevée pour l'ADN triple hélice que pour sa forme native double

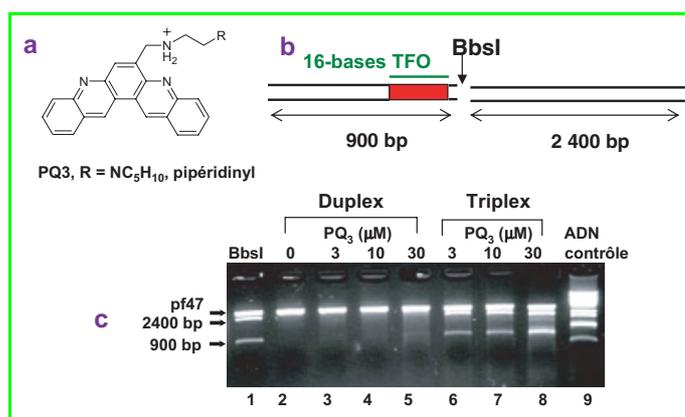


Figure 6 - a) Structure de **PQ3** ; b) Représentation d'ADN double hélice (3 300 paires de bases, bp) contenant l'ADN de HIV formant une triple hélice (en rouge) et taille des fragments obtenus par coupure enzymatique ; c) Gel d'agarose après irradiation de pf47 ; ligne 1 : coupure d'ADN double hélice par l'enzyme BbsI ; ligne 2 : ADN double hélice seul ; lignes 3-5 : + **PQ3** ; lignes 6-8 : ADN + triple hélice formée + **PQ3**. Les fragments obtenus par photosensibilisation sont identiques à ceux obtenus par coupure enzymatique ligne 1.

hélice [11]. Par conséquent, il va se fixer exclusivement au niveau de la triple hélice formée localement (en rouge sur la figure 6b). Lorsque l'ADN modifié est irradié à 305 nm en présence de **PQ3**, on observe une coupure unique au niveau du site d'insertion du photosensibilisateur (lignes 6-8, figure 6c). En revanche, l'ADN non modifié ne fixe pas le photosensibilisateur et n'est pas affecté par l'irradiation (lignes 2-5, figure 6c). L'analyse moléculaire indique une oxydation exclusive des guanines adjacentes à la zone d'insertion de **PQ3** et suggère un mécanisme de transfert d'électron. Par contre, le mécanisme menant des produits d'oxydation à la coupure directe du squelette phosphodiester reste à déterminer. La photosensibilisation par **PQ3** s'effectue avec un rendement remarquablement élevé car l'ADN est endommagé à 50 %. Cette activité est comparable en termes de précision et d'efficacité à une coupure enzymatique (coupure par l'enzyme BbsI, ligne 1, figure 6c) [12].

En conclusion, les lésions oxydantes au niveau des guanines peuvent se produire localement ou être l'ultime étape d'une migration des radicaux et/ou d'énergie le long de la double hélice de l'ADN. Malgré la profusion de travaux sur le sujet, le(s) mécanisme(s) de ces processus de formation et de migration de charge au sein de l'ADN et leur(s) dynamique(s) sont encore mal connus. Leur élucidation est donc indispensable, d'une part d'un point de vue fondamental pour la compréhension des mécanismes cellulaires engendrant les dommages et les réparations de l'ADN, et d'autre part sur le plan médical et pharmacologique pour permettre le développement de nouveaux outils chimiothérapeutiques et de diagnostic ciblant les acides nucléiques, les protéines ou les substances cancérigènes.

Dommages directs de l'ADN : études résolues en temps

Les études d'absorption et de fluorescence résolues temporellement sont difficiles à mettre en œuvre lorsque l'on excite directement des hélices d'ADN car ces systèmes sont très fragiles et les signaux à détecter extrêmement faibles. Ceci est compréhensible si l'on considère par exemple que le rendement quantique de fluorescence de l'ADN est de l'ordre de 10^{-4} . Afin de parer à ces difficultés, nous avons développé au Laboratoire Francis Perrin des protocoles expérimentaux spécifiques, qui nous ont permis d'élucider certains processus fondamentaux se déroulant depuis l'absorption du photon jusqu'à la formation d'une lésion.

Effets coopératifs dans l'absorption du rayonnement UV par les bases de l'ADN

Les biologistes ont observé que les lésions créées par des réactions photochimiques ne sont pas distribuées au hasard le long de la double hélice, mais qu'elles dépendent de la séquence de bases autour de la lésion. Ces observations suggèrent l'existence d'effets coopératifs entre un certain nombre de bases. En étudiant en solution des doubles hélices-modèles constituées uniquement des paires « adénine-thymine », nous avons montré que de tels effets coopératifs peuvent se manifester au moment de l'absorption du photon UV. Ils se traduisent d'une part par des états excités délocalisés sur plusieurs bases (excitons),

et d'autre part par l'ionisation des doubles hélices à des énergies plus faibles que celles nécessaires à l'ionisation des monomères en solution.

La ressemblance du spectre d'absorption de l'ADN avec celui du mélange de ses constituants monomères avait conduit, dans les années 60, à la conclusion qu'un photon UV était absorbé par une seule base. L'hypothèse sous-jacente était que la formation d'excitons devait conduire à un fort déplacement spectral. Grâce à une modélisation, développée en collaboration avec K. Zakrzewska et R. Lavery (Laboratoire de biochimie théorique, Paris) et réalisée dans le cadre de la théorie excitonique, combinant des données de chimie quantique et de dynamique moléculaire, nous avons montré que cette hypothèse n'était pas correcte [13]. En fait, une délocalisation des états excités induite par le couplage dipolaire ne conduit qu'à de faibles déplacements spectraux, similaires à ceux observés expérimentalement. Guidés par ce travail théorique, nous avons alors cherché des preuves expérimentales fortes concernant la délocalisation de l'excitation [14]. Dans ce but, nous avons sondé la fluorescence intrinsèque des bases, induite par des impulsions femtoseconde, en utilisant deux techniques différentes de détection : la technique de la somme de fréquence et le comptage du photon unique résolu en temps. Les observations effectuées dans une gamme temporelle étendue (100 fs-100 ns) ont révélé la grande complexité des états excités mis en jeu [15]. Ces résultats, associés aux données de spectroscopie d'absorption et de fluorescence en régime stationnaire, nous ont permis d'invalider l'hypothèse d'absorption des photons par chaque base individuellement. Par contre, le modèle de formation d'un grand nombre d'états délocalisés sur plusieurs bases, suivie d'un transfert d'énergie par diffusion intrabande (conversion interne entre états délocalisés) qui a lieu en moins de 100 fs, permet d'interpréter l'ensemble des observations expérimentales (figure 7).

Les états excités des doubles hélices peuvent subir des transformations au cours du temps (réduction du degré de délocalisation, formation des excimères...). Ces aspects sont actuellement en discussion [15-16].

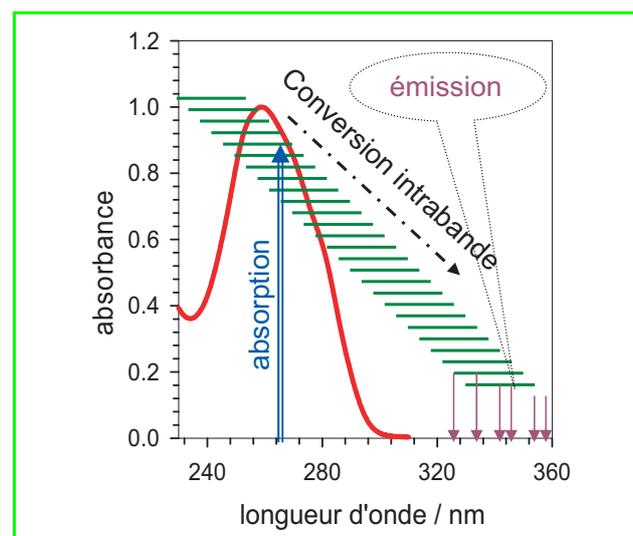


Figure 7 - Représentation schématique des processus d'absorption et de fluorescence pour une double hélice modèle : l'absorption d'un photon autour de 260 nm peuple les états supérieurs de la bande excitonique. La diffusion intrabande conduit à une émission de fluorescence à partir des états inférieurs de cette bande.

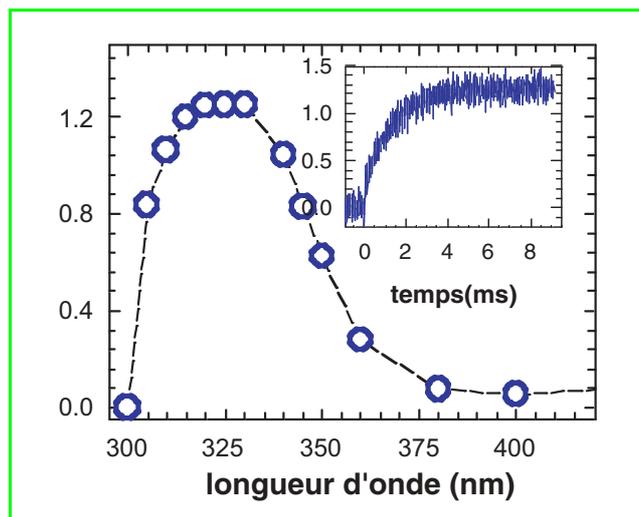


Figure 8 - Spectre d'absorption transitoire enregistré à 7 ms. La bande à 325 nm correspond aux PP(6-4). En suivant l'augmentation de l'absorption à 325 nm, on détermine le temps nécessaire pour la formation de ces photoproduits.

Abaissement de potentiel d'ionisation

Des études théoriques, apparues dans la littérature ces dernières années, prévoient un abaissement du potentiel d'oxydation des bases au sein des hélices par rapport aux valeurs déterminées en phase gazeuse. En solution aqueuse, cet effet peut être mis en évidence par des expériences d'absorption transitoire. Selon cette méthode, l'énergie apportée par une impulsion laser éjecte des électrons à partir des hélices d'ADN, qui sont ensuite solvatés par les molécules d'eau du milieu environnant. Les électrons solvatés possèdent une bande d'absorption caractéristique autour de 700 nm, ce qui permet de les quantifier. De la même façon, il est possible d'identifier les radicaux des bases formés. Les quelques expériences de ce type, effectuées sur des doubles hélices, n'avaient pas permis de détecter d'ionisation à un photon à des longueurs d'onde supérieures à 210 nm. Nous venons de montrer que des impulsions nanosecondes à 266 nm peuvent ioniser, à un photon, les doubles hélices (dAdT)₁₀(dAdT)₁₀, (dA)₂₀(dT)₂₀, avec un rendement quantique de l'ordre de 10⁻³. Ce rendement est supérieur d'au moins un ordre de grandeur à celui des nucléosides correspondants [17]. Il apparaît ainsi clairement que l'on peut éjecter un électron d'une double hélice, c'est-à-dire l'oxyder, en utilisant un photon de 4,7 eV. On comprend l'importance de ce phénomène si l'on considère que le potentiel d'oxydation des bases de l'ADN est un facteur clé pour les dommages oxydatifs induits non seulement par le rayonnement UV, mais également par différents agents oxydants.

Formation des dimères de thymines

Bien que de nombreux travaux soient dédiés à la caractérisation de lésions cancérogènes de l'ADN, les temps nécessaires à leur formation restaient complètement inconnus. En étudiant un simple brin d'ADN constitué de

vingt thymines, nous avons apporté les premières informations. Notre travail concerne deux types majeurs de lésions : les cyclobutanes et les PP(6-4). À l'aide d'un laser nanoseconde, nous avons pu suivre le spectre d'absorption des PP(6-4) au cours du temps (figure 8). Nous avons ainsi montré que leur formation a lieu en 4 ms et passe par un intermédiaire réactionnel. Par contre, les réactions qui donnent naissance aux cyclobutanes sont bien plus rapides : elles se déroulent en moins de 200 ns [18].

Références

- [1] Ravanat J.-L., Douki T., Cadet J., Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components, *J. Photochem. Photobiol. B*, **2001**, *63*, p. 88.
- [2] Thomas M., Guillaume D., Fourrey J.-L., Clivio P., Further insight in the photochemistry of DNA: structure of a 2-imidazolone(5-4)pyrimidone adduct derived from the mutagenic pyrimidine (6-4)pyrimidone photolésion by UV irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 2400.
- [3] Ostrowski T., Maurizot J.-C., Adeline M.-T., Fourrey J.-L., Clivio P., Sugar conformational effects on the photochemistry of thymidyl(3'-5') thymidine, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, p. 6502.
- [4] Douki T., Court M., Sauvaigo S., Odin F., Cadet J., Formation of the main UV-induced thymine dimeric lesions within isolated and cellular DNA as measured by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Biol. Chem.*, **2000**, *275*, p. 11678.
- [5] Lhiaubet-Vallet V., Trzcionka J., Encinas S., Miranda M.A., Chouini-Lalanne N., The triplet state of a N-phenylphthalimide with high intersystem crossing efficiency: characterisation by transient absorption spectroscopy and DNA sensitization properties, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, p. 14148.
- [6] Trzcionka J., Lhiaubet-Vallet V., Chouini-Lalanne N., DNA photosensitization by indoprofen. Is DNA damage photoinduced by indoprofen or by its photoproducts?, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2004**, *3*, p. 226.
- [7] Cadet J., Douki T., Gasparutto D., Ravanat J.-L., Oxidative damage to DNA: formation, measurement and biochemical features, *Mutat. Res.*, **2003**, *531*, p. 5.
- [8] Perrier S., Hau J., Gasparutto D., Cadet J., Favier A., Ravanat J.-L., Characterization of lysine-guanine cross-links upon one-electron oxidation of a guanine-containing oligonucleotide in the presence of a trilycine peptide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 5703.
- [9] Steenkeste K., Guiot E., Tfibel F., Pernot P., Mérola F., Georges P., Fontaine-Aupart M.-P., Camptothecins-guanine interactions: mechanism of charge-transfer reaction upon photoactivation, *Chem. Phys.*, **2002**, *275*, p. 93.
- [10] Steenkeste K., Enescu M., Tfibel F., Perrée-Fauvet M., Fontaine-Aupart M.-P., Ultrafast guanine oxidation by photoexcited cationic porphyrins intercalated into DNA, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, p. 12215.
- [11] Baudoin O., Marchand C., Teulade-Fichou M.-P., Vigneron J.-P., Sun J.-S., Garestier T., Hélène C., Lehn J.-M., Stabilization of DNA triple helices by crescent-shaped dibenzophenanthrolines, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, p. 1504.
- [12] Teulade-Fichou M.-P., Perrin D., Boutorine A., Polverari D., Vigneron J.-P., Lehn J.-M., Sun J.-S., Garestier T., Hélène C., Direct photocleavage of HIV-DNA by quinacridine derivatives triggered by triplex formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 9283.
- [13] Emanuele E., Zakrzewska K., Markovitsi D., Lavery R., Millié P., Exciton states of dynamic DNA double helices: alternating dCdG sequences, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, p. 16109.
- [14] 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.
- [15] Markovitsi D., Talbot F., Gustavsson T., Onidas D., Lazzarotto E., Marguet S., Molecular spectroscopy: complexity of excited-state dynamics in DNA, *Nature*, **2006**, *441*, E7.
- [16] Crespo-Hernández C.E., Cohen B., Kohler B., Base stacking controls excited-state dynamics in A-T DNA, *Nature*, **2005**, *436*, p. 1141.
- [17] Marguet S., Markovitsi D., Talbot F., One- and two-photon ionization of DNA single and double helices studied by laser flash photolysis at 266 nm, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, p. 11037.
- [18] Marguet S., Markovitsi D., Time-resolved study of thymine dimer formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 5780.



D. Markovitsi



N. Chouini-Lalanne



P. Clivio



T. Douki



J.-L. Ravanat



T. Gustavsson



E. Lazzarotto



S. Marguet



F. Talbot



D. Onidas



K. Steenkeste



M.-P. Teulade-Fichou

Dimitra Markovitsi (*coordinatrice*) est directrice de recherche CNRS, directrice du Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay¹.

Nadia Chouini-Lalanne est professeur à l'Université Paul Sabatier, Laboratoire des Interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique (IMRCP), Toulouse².

Pascale Clivio est directrice de recherche CNRS au FRE 2715 CNRS (Isolement, structure, transformations et synthèse de substances naturelles), Reims³.

Thierry Douki et **Jean-Luc Ravanat** sont chercheurs au DRFMC/SCIB/LAN (Lésions des acides nucléiques), CEA Grenoble⁴.

Thomas Gustavsson est directeur de recherche CNRS, **Élodie Lazzarotto** est assistante ingénieur CNRS, **Sylvie Marguet** et **Francis Talbot** sont chargés de recherche CNRS, et **Delphine Onidas** a été doctorante au Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay¹.

Karine Steenkeste est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de photophysique moléculaire, Université Paris-Sud, Orsay⁵.

Marie-Paule Teulade-Fichou est directrice de recherche CNRS à l'Institut Curie, Orsay⁶.

¹ Laboratoire Francis Perrin, CEA/DSM/DRECAM/SPAM, URA 2453 CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.

Courriel : dimitra.markovitsi@cea.fr

² Laboratoire des IMRCP, UMR 5623 CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09.

Courriel : lalanne@chimie.ups-tlse.fr

³ FRE 2715 CNRS (Isolement, structure, transformations et synthèse de substances naturelles), IFR 53, 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex.

Courriel : pascale.clivio@univ-reims.fr

⁴ DRFMC/SCIB/LAN (Lésions des acides nucléiques), CEA Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9.

Courriels : thierry.douki@cea.fr, jravanat@cea.fr

⁵ Laboratoire de photophysique moléculaire, UPR 3361 CNRS, Université Paris-Sud, 91405 Orsay.

Courriel : karine.steenkeste@ppm.u-psud.fr

⁶ Institut Curie, UMR 176, Centre universitaire, Bât. 110, 91405 Orsay.

Courriel : marie-paule.teulade-fichou@curie.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

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

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

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

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



Les acides aminés et les protéines en photochimie

Patricia Vicendo (*coordinatrice*), Laurent Bijeire, Benjamin Elias, Christophe Jouvét, Andrée Kirsch-De Mesmaeker et Cécile Moucheron

Résumé

Les processus de photo-oxydation des protéines peuvent résulter soit d'une réactivité directe des acides aminés comme la tyrosine ou le tryptophane avec le rayonnement UV, soit de l'action de photosensibilisateurs. Des résultats récents mettent en évidence le rôle prépondérant des états dissociatifs des acides aminés aromatiques protonés dans le phénomène de photofragmentation suite à une excitation directe. Ce processus peut résulter en particulier de la perte d'un atome d'hydrogène avec formation d'un radical cation. Ceci ouvre la perspective de pouvoir casser un peptide sélectivement. À l'instar de l'ADN, les protéines peuvent être la cible de photosensibilisateurs comme les complexes de ruthénium. La réactivité photochimique de ces composés avec des cibles biologiques dépend du caractère oxydant de leur état triplet excité appelé $^3\text{MLCT}$ (transfert de charge du métal au ligand). Par transfert d'électron photo-induit, certains complexes avec des ligands très oxydants peuvent réagir avec la guanine de l'ADN et le tryptophane pour générer des photo-adduits. Cette réactivité originale fait de ces complexes des agents potentiels pour la thérapie photodynamique. Ces composés peuvent également réagir sous illumination avec des metallo-protéines *via* des réactions de transfert d'électron très complexes conduisant à une inhibition enzymatique dans le cas de la superoxyde dismutase Cu/Zn.

Mots-clés

Acides aminés protonés, polypeptides, tryptophane, état excité, photofragmentation, photodissociation, calculs *ab initio*, complexes polypyridiniques du ruthénium^{II}, transfert d'électron photo-induit, photo-adduits, superoxyde dismutase Cu/Zn.

Abstract

Amino acids and proteins in photochemistry

Photooxidation of proteins may result from a direct reactivity of the amino acids such as tyrosin or tryptophane with UV radiation. Recent data highlight the major role of the dissociative states of protonated aromatic amino acids in photofragmentation. This process can result from the loss of a hydrogen atom with formation of a radical cation. This will be a powerful tool to cleave selectively peptides. Proteins as DNA may also be the target of photosensitizers such as polyazaaromatic Ru^{II} complexes. An important property of these compounds with very oxidative ligands is their very high oxidation power in the $^3\text{MLCT}$ (metal-to-ligand charge transfer) state. At the excited state, they are able to abstract an electron from electron donors such as the tryptophane. This reactivity can give rise to the formation of covalent photoadducts with the tryptophane. The formation of such damage displays a potent interest for the photodynamic therapy. Moreover, complex electron transfer reactions may also occur between ruthenium compounds under illumination and a metallo-protein such the superoxyde dismutase Cu/Zn leading to an inhibition of the enzymatic activity.

Keywords

Protonated amino acids, polypeptides, tryptophan, excited states, photofragmentation, *ab initio* calculation, polyazaaromatic Ru^{II} complexes, photoinduced electron transfer, photoadduct formation, superoxide dismutase Cu/Zn.

En raison de leur abondance au niveau cellulaire, les protéines comme l'ADN sont des cibles privilégiées pour les processus de photo-oxydation. Leur réactivité avec le rayonnement UV dépend de la présence de chromophores au niveau de leur structure, tels certains acides aminés (tryptophane, tyrosine, phénylalanine, histidine, cystéine), mais également dans certains cas de la présence de groupements prosthétiques comme l'hème, les flavines. Le rôle de ces structures sera illustré dans l'article suivant (photoperception et protéines). Comme pour l'ADN, la photo-oxydation des protéines résulte de deux voies majeures. La première est liée à une absorption directe des radiations UV par certains constituants des protéines conduisant à la formation d'espèces à l'état excité ou de radicaux. Ce mécanisme est actuellement à l'origine d'une approche originale concernant la fragmentation des protéines au

niveau de séquences peptidiques précises, véritable microchirurgie des protéines au laser. Une telle démarche est très utile aux biologistes qui explorent la nature et la structure des protéines afin d'en déterminer les fonctions. La seconde voie met en jeu des processus indirects faisant intervenir des photosensibilisateurs exogènes. Les mécanismes photochimiques responsables de la photosensibilisation des protéines sont identiques à ceux décrits pour l'ADN (oxygène singulet, transfert d'électron, attaque par des radicaux). Les dommages photo-induits au niveau du squelette peptidique, encore peu étudiés et complexes, aboutissent généralement à une perte de la fonctionnalité des protéines. Ces effets apparemment délétères peuvent cependant être mis à profit pour développer des agents thérapeutiques qui auraient pour mission d'inhiber certaines protéines impliquées dans des processus physiopathologiques.

Des états excités des acides aminés à la photofragmentation des protéines

Depuis quelques années, l'équipe de Christophe Jouvét a développé des modèles théoriques permettant de rationaliser le comportement sous irradiation de molécules biologiques comportant des groupements aromatiques (par exemple tyrosine, tryptophane ou encore bases nucléiques) [1]. Que ces molécules se trouvent isolées ou dans un environnement défini, ces nouveaux modèles, associant théorie et expérience, montrent que les états excités des molécules aromatiques neutres contenant un groupement énole (C=COH) ou amine (NH) sont pré-dissociés par un état répulsif suivant la coordonnée OH ou NH. Cet état est très polaire et son énergie est donc très sensible à l'environnement. Suivant la position de cet état, différents comportements photochimiques sont attendus : augmentation ou diminution du rendement quantique de fluorescence, relaxation rapide vers l'état fondamental, éjection d'un atome d'hydrogène. Ce dernier processus est d'un intérêt tout particulier car il conduit à la formation de deux espèces radicalaires dont le devenir en milieu biologique doit être étudié. En modifiant la position relative des états excités, l'environnement de solvant ou la présence d'autres acides aminés dans un petit polypeptide change le comportement photochimique de ces molécules et en particulier leur durée de vie.

Dans les espèces protonées, les états dissociatifs jouent un rôle prépondérant dans leur photofragmentation. Des résultats récents sur la photofragmentation d'acides aminés aromatiques protonés montrent qu'il y a des voies de fragmentations, particulièrement la perte d'un atome d'hydrogène avec formation d'un radical cation, qui correspondent à une fragmentation directe *via* un état dissociatif [2-3].

Les mesures pompe-sonde (technique spéciale en photolyse éclair) effectuées sur ces systèmes indiquent que la relaxation des états excités est rapide (quelques centaines de femtosecondes). Cette dynamique permet de comprendre la formation d'hydrogène dans les protéines éclairées par un rayonnement UV et aussi pourquoi le rendement de fluorescence du tryptophane en solution très acide (pH = 2) devient très faible.

Les calculs *ab initio* semblent indiquer que ce résultat est très général et devrait se retrouver dans tous les polypeptides protonés [3]. Il semble que dès que l'on ajoute un proton, il existe un état à transfert de charge où l'électron se localise sur le groupement où le proton s'est attaché, l'énergie de cet état dépendant du peptide (entre 4 et 7 eV). Lorsqu'un électron se localise sur cet état, cela conduit à la perte d'un atome d'hydrogène, comme dans les radicaux NH_4 ou CH_3NH_3 qui ne sont pas stables (un électron de trop dans les liaisons) (figure 1).

Nos résultats récents montrent que la durée de vie des états excités des polypeptides contenant un résidu tryptophane est dépendante de la structure primaire du peptide, mais aussi de sa conformation secondaire. De plus, ces différentes conformations entraînent des ruptures sélectives du peptide après excitation par un photon. Ainsi, le pentapeptide (Ala-Leu-Trp-Gly-Lys) [4] protoné deux fois fragmente dix fois moins efficacement que le même pentapeptide protoné une fois (la fragmentation est en effet induite par le transfert d'un électron du tryptophane (partie aromatique) vers le groupement NH_3^+). Le peptide dichargé aura tendance à avoir une structure étendue où l'interaction entre le résidu aromatique et les groupements amine est

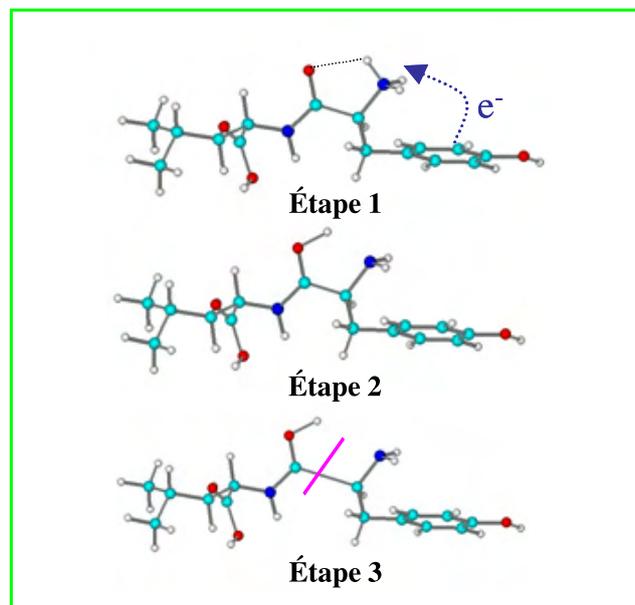


Figure 1 - Mécanisme de photofragmentation d'un peptide contenant un résidu tyrosine.

Étape 1 : transfert d'électron ; Étape 2 : transfert ou perte d'hydrogène ; Étape 3 : réorganisation, rupture des liaisons.

faible, tandis que le composé monochargé pourra adopter une structure plus globulaire favorisant ces interactions.

Ceci ouvre la perspective de pouvoir casser un peptide sélectivement, non seulement en fonction de sa structure primaire, mais aussi de son arrangement conformationnel. Des mesures utilisant les techniques de double résonance pompe-sonde IR-UV ou IR-VUV permettent de relier la structure (conformation) aux voies de fragmentation.

Photo-inactivation des protéines par des complexes organométalliques de ruthénium

Photosensibilisation du tryptophane par des complexes de ruthénium - Similitudes avec les unités guanine de l'ADN

Les protéines, comme l'ADN, peuvent être la cible privilégiée de certains photosensibilisateurs. Les mécanismes photochimiques (attaque par des espèces oxygénées réactives, oxydation par transfert d'électron) mis en jeu dépendront du caractère oxydant de la molécule photo-activable à l'état excité.

Dans ce contexte, les complexes polypyridiniques du ruthénium^{II} sont très intéressants. Ce sont des sels dicationiques qui présentent une structure octaédrique rigide et chirale avec un ruthénium^{II} (configuration d_6) central hexadenté. En raison de leurs propriétés photoredox modulables, ces composés présentent un grand intérêt dans le domaine de la photobiologie et leur réactivité avec l'ADN a été largement explorée [5]. Ces études ont permis de mettre en évidence une propriété très originale : sous irradiation, certains complexes très oxydants peuvent s'additionner de façon covalente sur la guanine de l'ADN *via* un processus par transfert d'électron [6-7]. En contrepartie, peu d'études ont été réalisées sur leur comportement photochimique en présence d'acides aminés ou de protéines.

L'équipe d'Andrée Kirsch-De Mesmaeker (Bruxelles), largement impliquée dans l'étude de la photoréactivité des complexes organométalliques de ruthénium avec l'ADN, s'est aussi intéressée au comportement photochimique de ces composés avec des acides aminés. Guidée par l'analogie structurale entre le tryptophane et la guanine ainsi que par le faible potentiel d'oxydation de cet acide aminé (figure 2), cette équipe s'est demandée si un transfert d'électron pouvait également intervenir entre cet acide aminé et des complexes de ruthénium et conduire à la formation de photo-adduits tryptophane-complexe de ruthénium [8].

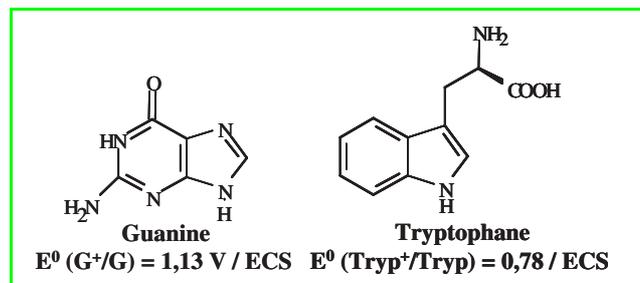
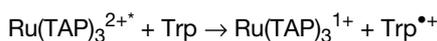


Figure 2 - Potentiel redox de la guanine et du tryptophane.

Des études en spectroscopie UV-visible, émission stationnaire et photolyse éclair ont permis de caractériser la nature des réactions photochimiques entre le tryptophane et ces complexes. Il apparaît ainsi que parmi tous les acides aminés testés, le tryptophane (et dans une moindre mesure la tyrosine) est capable de modifier le comportement photochimique de ces composés photo-activables : il éteint en effet la luminescence de ces complexes, processus qui est associé à une importante constante de vitesse d'extinction de l'émission. Ce comportement suggère la participation d'un transfert d'électron entre les complexes à l'état excité et l'acide aminé. Cette hypothèse a été confirmée par des expériences en photolyse éclair réalisées avec ces complexes, qui ont permis de mettre en évidence la formation d'espèces transitoires correspondant au complexe de ruthénium monoréduit. Celui-ci est donc produit par un transfert d'électron qui génère bien sûr aussi le cation radical du tryptophane :



Cette réaction s'apparentant à celle observée en présence de guanine, la formation d'adduits covalents a été aussi recherchée. L'analyse en spectrométrie de masse de solutions de tryptophane photosensibilisées par ce complexe a révélé sans ambiguïté la formation d'un adduit entre cet acide aminé et le ligand du complexe (figure 3).

Cette réactivité tout à fait originale ouvre des perspectives importantes sur un plan photochimique, notamment dans la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours

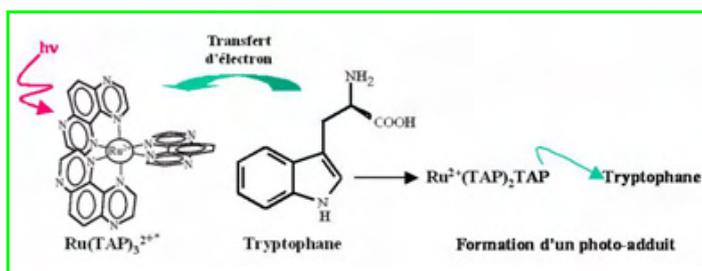
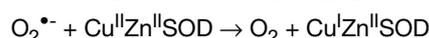
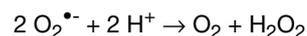


Figure 3 - Formation d'un photo-adduit entre un complexe de ruthénium et le tryptophane.

des photopontages entre une protéine et l'ADN *via* la formation d'un radical tryptophane, espèce hautement réactive [8].

Photosensibilisation de la superoxyde dismutase Cu/Zn par des complexes de ruthénium

La superoxyde dismutase Cu/Zn (Cu/ZnSOD) est une protéine appartenant à la famille des métallo-enzymes non hémiques. Elle est caractéristique des organismes eucaryotes et exerce une fonction de détoxification puisque son rôle consiste en la dismutation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène et oxygène moléculaire. Son activité catalytique repose sur une oxydoréduction cyclique de son centre cuivrique.



C'est une protéine dimère (chaque sous-unité ayant une masse comprise entre 15 et 17 kDa) constituée d'une chaîne polypeptidique formée principalement de feuillets bêta entourant le site actif. Le cuivre est localisé au fond d'un canal étroit chargé positivement, situé sur la face externe de l'enzyme. Des études récentes ont montré que la Cu/ZnSOD peut être une cible de choix pour l'élimination sélective de cellules cancéreuses. Dans ce type de cellules, la Cu/ZnSOD est sous-exprimée et la production d'anion superoxyde est importante. L'inhibition de la Cu/ZnSOD causerait donc une augmentation importante du stress oxydant à l'intérieur des cellules cancéreuses et pourrait conduire à leur mort par apoptose, alors que les cellules saines seraient peu affectées par ce type de stratégie.

Cette enzyme étant impliquée dans des réactions de type redox, l'équipe de Patricia Vicendo (Toulouse) s'est interrogée sur la possibilité de modifier l'activité enzymatique de cette protéine par le biais de transfert d'électron photo-induit avec des complexes de ruthénium ($\text{Ru}[(\text{Ligand})_3]^{2+}$) fortement photo-oxydants à l'état excité. Cette stratégie s'est avérée très intéressante, car il est en effet possible de photo-inactiver l'enzyme Cu/ZnSOD avec un complexe $\text{Ru}[(\text{Ligand})_3]^{2+}$. Le mécanisme d'action responsable de l'inhibition enzymatique s'est révélé particulièrement complexe. Les premières études en émission stationnaire ont clairement mis en évidence une forte réactivité entre cette protéine et le complexe à l'état excité, laissant présager la participation d'un transfert d'électron. Seules des études en photolyse éclair, réalisées en collaboration avec l'équipe d'Andrée Kirsch-De Mesmaeker, et en résonance paramagnétique électronique (RPE) à basse température, ont permis d'élucider en partie le mécanisme d'action. Les résultats mettent en évidence la participation de deux transferts d'électron successifs [9-10]. Tout d'abord, une réduction du complexe de Ru^{II} par la Cu/ZnSOD a lieu. La formation de l'espèce transitoire monoréduite $\text{Ru}[(\text{Ligand})_3]^{1+}$ a été caractérisée par photolyse éclair et RPE à basse température au cours de l'irradiation du complexe en présence de Cu/ZnSOD (figure 4, réaction 1). Cependant, la question qui se pose est de savoir quelle est l'entité qui participe au transfert d'électron au niveau de la protéine. Un acide aminé en surface de la protéine tel que la tyrosine (SOD bovine) ou le tryptophane (SOD humaine) semble être l'hypothèse la plus vraisemblable. Cette argumentation est confortée par les travaux décrits dans le paragraphe précédent, démontrant la possibilité de transfert d'électron entre un acide aminé comme le tryptophane et un



Figure 4 - Réactions de photosensibilisation de la Cu/ZnSOD par un complexe de ruthénium à l'état excité (1-3). Réaction d'oxydation de l'adénine par l'espèce Ru^{III} (4).

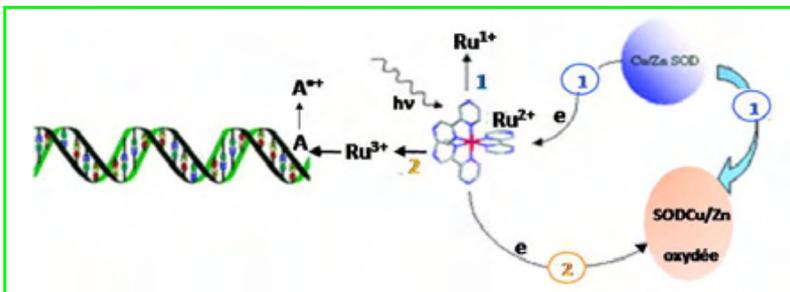


Figure 5 - Double transfert d'électron photo-induit entre le complexe excité et la superoxyde dismutase cuivre/zinc.

1) Transfert d'électron de type réductif conduisant à la formation de l'espèce Ru^I et d'une Cu/ZnSOD oxydée et modifiée ; 2) Transfert d'électron de type oxydatif conduisant à la formation de l'espèce Ru³⁺ et de Cu^I au niveau du site catalytique de l'enzyme.

complexe de ruthénium photo-oxydant à l'état excité. De plus, cette première réaction entre le complexe de ruthénium excité et la superoxyde dismutase semble être responsable d'un changement conformationnel de la protéine (figure 4, réaction 2), indispensable pour qu'un second transfert d'électron puisse avoir lieu entre le site catalytique de l'enzyme et le complexe de ruthénium excité. La réaction correspond alors à une oxydation du complexe excité par le cuivre Cu^{II} du site catalytique. Elle conduit à la formation du complexe de ruthénium à l'état Ru^{III}, espèce très oxydante, et du cuivre à l'état Cu^I (figure 4, réaction 3). Ce dernier transfert d'électron a été mis en évidence par photolyse éclair et de façon indirecte grâce à des études en RPE à basse température. Ces expériences ont permis de suivre la disparition du Cu^{II} au niveau du site actif de la protéine après sa photosensibilisation par le complexe métallique et d'observer l'oxydation de l'adénine au cours de l'irradiation du complexe de ruthénium en présence de Cu/ZnSOD et de polyd(AT)₂. En raison de son potentiel d'oxydation plus élevé, l'adénine (E⁰ (A^{•+}/A) = + 1,79 V/ECS) ne peut être oxydée que par l'espèce Ru^{III} (E⁰ (Ru³⁺/Ru²⁺) = + 1,89 V/ECS) pour le complexe choisi. Cette réaction conduit à la formation d'un radical cation adénine (figure 4, réaction 4).

En conclusion, l'inhibition de la Cu/ZnSOD par photosensibilisation par le complexe de ruthénium semble donc résulter d'un double transfert d'électron (figure 5). Ces réactions conduisent à une réduction du cuivre Cu^{II} en cuivre Cu^I. Des modifications structurales photo-induites au cours du premier transfert d'électron doivent intervenir et contribuer à rendre accessible le cuivre Cu^{II} enfoui dans le site catalytique de l'enzyme.

Cet exemple d'inhibition enzymatique par transfert d'électron photo-induit ouvre de nouvelles perspectives quant à la conception de nouveaux inhibiteurs enzymatiques photo-activables.

Conclusion

La compréhension des mécanismes de photosensibilisation directe et indirecte des protéines ouvrent de nouvelles

perspectives tant dans le développement d'outils performants pour les biologistes, photofragmentation sélective de peptides, que dans la conception de nouveaux outils pour la photothérapie dynamique.

Références

- [1] Sobolewski A.L., Domcke W., Dedonder-Lardeux C., Jouvét C., Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive (1) pi sigma* states: a new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, p. 1093.
- [2] Kang H., Dedonder-Lardeux C., Jouvét C., Grégoire G., Desfrancois C., Schermann J.-P., Barat M., Fayeton J.A., Control of bond-cleaving reactions of free protonated tryptophan ion by femtosecond laser pulses, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 2417.
- [3] Grégoire G., Jouvét C., Dedonder C., Sobolewski A.L., On the role of dissociative pi sigma* states in the photochemistry of protonated tryptamine and tryptophan: an *ab initio* study, *Chem. Phys.*, **2006**, *324*, p. 398.
- [4] Antoine R., Broyer M., Chamot-Rooke J., Dedonder C., Desfrancois C., Dugourd P., Gregoire G., Jouvét C., Onidas D., Poulain P., Tabarin T., van der Rest G., Comparison of the fragmentation pattern induced by collisions, laser excitation and electron capture. Influence of the initial excitation, *Rapid Comm. Mass Spectrometry*, **2006**, *20*, p. 1648.
- [5] Bouskila A., Amouyal E., Verchère-Béaur C., Sasaki I., Gaudemer A., Mononuclear and binuclear ruthenium(II) heteroleptic complexes based on 1,10-phenanthroline ligands. Part II: spectroscopic and photophysical study in the presence of DNA, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **2004**, *76*, p. 69.
- [6] Blasius R., Moucheron C., Kirsch-De Mesmaeker A., Photoadducts of metallic compounds with nucleic acids - Role played by the photoelectron transfer process and by the TAP and HAT ligands in the Ru(II) complexes, *Eur. J. Inor. Chem.*, **2004**, p. 3971.
- [7] Nunez M.E., Barton J.K., Probing DNA charge transport with metallointercalators, *Current Opinion in Chemical Biology*, **2000**, *4*, p. 199.
- [8] Gicquel E., Boisdenghein A., Defrancq E., Moucheron C., Kirsch-De Mesmaeker A., Adduct formation by photo-induced electron transfer between photo-oxidising Ru(II) complexes and tryptophan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **2004**, *23*, p. 2764.
- [9] Gicquel E., Paillous N., Vicendo P., Mechanism of DNA damage photosensitized by Ru(bpz)₃²⁺. Unusual role of the Cu/Zn superoxide dismutase, *Photochem. Photobiol.*, **2000**, *72*, p. 583.
- [10] Bijeire L., Elias B., Souchard J.-P., Gicquel E., Moucheron C., Kirsch-De Mesmaeker A., Vicendo P., Photoelectron transfer processes with ruthenium(II) polypyridyl complexes and Cu/Zn superoxide dismutase, *Biochemistry*, **2006**, *45*, p. 6160.



P. Vicendo

Patricia Vicendo est chargée de recherche CNRS et Laurent Bijeire est doctorant au Laboratoire Interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse¹.

Andrée Kirsch-De Mesmaeker (professeur, directeur du laboratoire), Cécile Moucheron (professeur) et Benjamin Elias (post-doctorant) font partie du laboratoire de Chimie Organique et Photochimie de l'Université Libre de Bruxelles².

Christophe Jouvét est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de photophysique moléculaire de l'Université Paris-Sud³.



L. Bijeire



A. Kirsch-De Mesmaeker



C. Moucheron



B. Elias



C. Jouvét

¹ Laboratoire Interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique (IMRCP), UMR 5623 CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09. Courriel : vicendo@chimie.ups-tlse.fr

² Laboratoire Chimie organique et photochimie, Université Libre de Bruxelles, CP 160/08, 50 avenue F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique). Courriel : akirsch@ulb.ac.be

³ Laboratoire de photophysique moléculaire (LPPM), UPR 3361 CNRS, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex. Courriel : christophe.jouvet@ppm.u-psud.fr

Photoperception cellulaire et protéines photoactives

Monique Martin (*coordinatrice*), Stefan Haacke, Majed Chergui, Pascal Plaza, Pascale Changenet-Barret, Klaus Brettel, Martin Byrdin, Jean-Yves Bigot, Luca Guidoni et Pascal Didier

Résumé Les étapes décisives de la photoperception cellulaire sont caractérisées et suivies en temps réel par spectroscopie laser jusqu'à l'échelle de quelques dizaines de femtosecondes. Les protéines photoactives étudiées dans cet article sont impliquées dans des phénomènes naturels majeurs comme la vision (protéines de rétinale modélisées par la bactériorhodopsine), la photomotilité de microorganismes (protéine jaune photoactive et oxyblépharismine) et le phototropisme des plantes (cryptochrome). On montre également que la protéine verte fluorescente (GFP) peut être utilisée, en amont de la thérapie génique, comme sonde temporelle de la solubilité cytoplasmique de fragments d'anticorps auxquels elle est fusionnée.

Mots-clés Bactériorhodopsine, protéine jaune photoactive, oxyblépharismine, cryptochrome, protéine verte fluorescente (GFP), vision, photomouvement, phototropisme, solubilité cytoplasmique de fragments d'anticorps, spectroscopie laser femtoseconde.

Abstract Cellular photoperception and photoactive proteins

The crucial steps of cellular photoperception are characterized and followed in real time by laser spectroscopy down to a few tens of femtoseconds. The photoactive proteins studied here are involved in major natural processes such as vision (bacteriorhodopsin used as a model of retinal chromoproteins), microorganism photomotility (photoactive yellow protein and oxyblepharismine binding protein) and plant phototropism (cryptochrome). It is also shown that the green fluorescent protein (GFP) can be used, upstream from genic therapy, as a temporal probe of cytoplasmic solubility of antibody fragments with which it is fused.

Keywords Bacteriorhodopsin, photoactive yellow protein, oxyblepharismine, cryptochrome, green fluorescent protein (GFP), vision, photomovement, phototropism, cytoplasmic antibody solubility, femtosecond laser spectroscopy.

Nous savons bien que la vie n'existerait pas sans lumière. Nous n'aurions pas de repère spatial sans voir, de repère temporel sans alternance de jour et de nuit, de nature abondante et florissante sans eau certes, mais aussi sans lumière. Elle sert à beaucoup d'êtres vivants de vecteur d'information *via* une grande variété de mécanismes de photoperception. Ces phénomènes photobiologiques reposent sur le fonctionnement de protéines photoactives (chromoprotéines) qui collectent les photons et convertissent l'énergie lumineuse en un signal chimique intracellulaire. Une conversion efficace implique des phénomènes moléculaires ultrarapides dont la compréhension nécessite la mise en œuvre de méthodes spectroscopiques poussées à leurs limites temporelles. Comprendre cette photochimie primaire présente un grand intérêt pour l'optoélectronique et le stockage de l'énergie solaire, mais aussi pour la conception de molécules pour le diagnostic par l'imagerie de fluorescence et la photothérapie dynamique. Nous présentons ici des exemples d'études de protéines photoactives mises en jeu dans des phénomènes comme la vision, l'activité photosynthétique, la photomotilité de microorganismes ou le phototropisme des plantes, ainsi que l'étude détaillée d'une protéine fluorescente utilisée comme marqueur en milieu vivant.

La vision, un cas d'école : les étapes photochimiques cruciales

La rhodopsine, le pigment photosensible de la vision, constitue un cas d'école, représentatif de la photoactivité de toutes les chromoprotéines utilisant le rétinale comme chromophore. Celles-ci sont mises en jeu dans des fonctions très diverses, chez les organismes supérieurs (vision), mais aussi chez les bactéries (photosynthèse primaire, phototaxie, etc.). La spectroscopie UV-visible résolue en temps à l'échelle de la milliseconde a permis de caractériser les intermédiaires réactionnels du photocycle de la rhodopsine, associés à l'isomérisation et à la déprotonation du rétinale et aux changements structuraux de la protéine [1-2]. La spectroscopie femtoseconde nous renseigne sur les détails des processus élémentaires ayant lieu au cours des premières picosecondes. Ces processus déterminent le chemin réactionnel et déclenchent les processus plus lents. La photoisomérisation ultrarapide du rétinale a été étudiée dès que des sources laser picosecondes ont été disponibles [3]. Grâce à sa photostabilité extraordinaire, la bactériorhodopsine (bR) (*figure 1*) constitue un système modèle pour l'étude des chromoprotéines utilisant le rétinale.

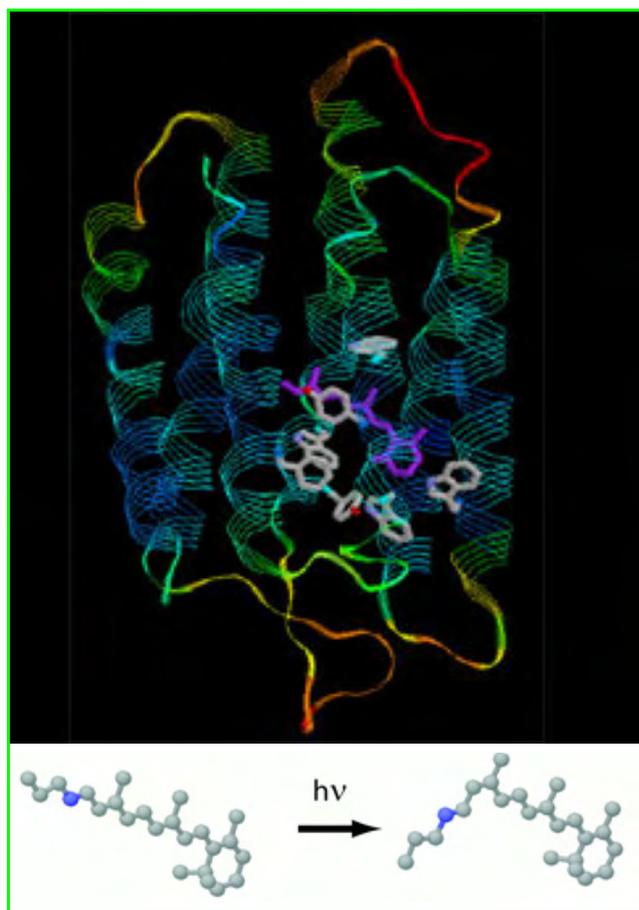


Figure 1 - Structure de la bactériorhodopsine (bR) avec ses six hélices alpha. Le rétinol (mauve), un dérivé de la vitamine A, absorbe la lumière visible et s'isomérisé en moins de 500 fs (trans → cis, schéma inférieur). Les acides aminés aromatiques entourant le rétinol (Trp, Tyr, Phe) sont représentés.

Les formes *cis* et *trans* du rétinol ont des spectres d'absorption légèrement différents. La photoisomérisation produit un déplacement du spectre d'absorption de 10-20 nm vers le « rouge » [3]. La spectroscopie électronique pompe-sonde permet de sonder ce décalage spectral en fonction du retard temporel de la sonde par rapport à la pompe (qui démarre la réaction). Les premiers travaux, réalisés dans la deuxième moitié des années 1980, ont révélé que le temps d'isomérisation est aussi court que 180-500 fs pour la bR et la rhodopsine.

Si l'excitation par la pompe est de très courte durée (< 10 fs), le rétinol est mis en vibration de façon impulsionnelle (formation d'un paquet d'onde) et une modulation périodique assez spectaculaire de la transmission de l'échantillon est observée [4]. Les modulations périodiques ont différentes périodes dont les plus courtes sont de 22 fs, c'est-à-dire la période d'élongation de la double liaison C=C. L'absorption transitoire traduit donc de façon indirecte le mouvement cohérent des molécules de rétinol photoexcitées.

Une image plus directe des vibrations et torsions du rétinol après excitation s'obtient par spectroscopie d'absorption dans le moyen infrarouge ou par spectroscopie Raman. Comme l'isomérisation s'accompagne d'un déplacement de la fréquence de vibration des liaisons simples C-C du rétinol, la spectroscopie IR femtoseconde a permis de confirmer que le temps de photoisomérisation de bR est ultracourt, de l'ordre de 450-500 fs [5].

Au cours de ces cinq dernières années, il a été démontré que les mouvements précurseurs de l'isomérisation étaient des mouvements de haute fréquence comme l'élongation C=C et les mouvements des hydrogènes (« HOOP modes »). Des travaux expérimentaux sur des analogues du rétinol où l'isomérisation est bloquée et des calculs *ab initio* ont mis en avant un modèle dit de « deux états/deux modes » pour décrire le scénario des événements au cours des premières centaines de femtosecondes. Selon ce modèle, le rétinol photoexcité s'étire légèrement – les liaisons doubles prennent un caractère de liaison simple – sur une échelle de 50 fs avant que la torsion ne commence.

Un autre processus photoinduit est l'augmentation du moment dipolaire du rétinol, qui donne lieu à une forte émission dans l'infrarouge lointain (THz) [6]. Le changement du moment dipolaire peut être observé en temps réel si l'on utilise des acides aminés de la protéine, en l'occurrence les tryptophanes les plus proches du rétinol, comme sondes moléculaires. En effet, leur spectre d'absorption est très sensible au champ électrique créé par le moment dipolaire du rétinol, ce qui a permis de mettre en évidence un temps caractéristique de 150-200 fs pour les translocations de charges sur le rétinol [7]. S'opérant sur la même échelle de temps, cette augmentation du moment dipolaire semble être couplée au mouvement de torsion pendant l'isomérisation. Puisque l'environnement protéique favorise énergétiquement la forme du rétinol ayant un grand moment dipolaire, il semble plausible que ce processus photoinduit accélère l'isomérisation. En effet, le lien intime entre les deux processus a été démontré car ils sont tous les deux nécessaires pour le fonctionnement de bR comme pompe à protons [8].

En résumé, la spectroscopie femtoseconde a permis de disséquer les étapes de l'isomérisation des protéines de rétinol et en particulier de donner accès aux détails des dynamiques ultrarapides, électronique et structurale. En dehors de la description précise des mécanismes moléculaires photochimiques, ces travaux intéressent « l'électronique moléculaire ». En effet, les différents isomères du rétinol représentant des bits « 0 » et « 1 », on peut s'inspirer de la rapidité et de la grande efficacité de l'isomérisation dans le milieu protéique pour concevoir de nouveaux photocommutateurs moléculaires artificiels par voie chimique. Bien que les études sur ces molécules aient débuté il y a plus de vingt ans, d'autres découvertes fascinantes peuvent encore survenir et nous surprendre.

La photoperception de microorganismes motiles

Certains microorganismes unicellulaires perçoivent les gradients de lumière au sein de leur habitat. Entrant dans une zone éclairée, ils peuvent modifier leur trajectoire ou leur vitesse [9-10]. Cette réponse leur permet d'éviter des dommages, ou plus subtilement, d'optimiser des processus métaboliques (photosynthèse) ou génétiques (photomorphogénèse). La lumière peut donc être un vecteur d'information sur leur environnement, par exemple pour reconnaître les endroits propices à leur nutrition ou à leur reproduction. La fonction correspondante s'apparente à une vision élémentaire. La réponse cellulaire est initiée au sein d'un photorécepteur constitué, comme dans le cas de la vision, d'un ensemble macromoléculaire chromophore-protéine qui est le plus souvent une rhodopsine. L'absorption d'un photon par le chromophore déclenche une cascade d'événements moléculaires d'abord localisés sur le photorécepteur, puis

propagés *via* la « chaîne de transduction sensorielle » jusqu'à l'activation des organes du mouvement, comme la rotation de flagelles ou le battement de cils [9-11]. Hormis les rhodopsines, les récepteurs d'organismes photomotiles sont encore peu étudiés ; certains ont été découverts récemment et il en reste probablement beaucoup d'autres à découvrir.

Au Département de Chimie de l'École normale supérieure (Paris), l'équipe de Monique Martin a étudié, par spectroscopie femtoseconde, la protéine jaune photoactive (PYP), localisée dans le cytosol de la bactérie flagellée *Halorhodospira halophila* [11], et l'oxyblépharismine (OBIP), localisée au sein d'organites spécialisés sous-membranaires de *Blepharisma japonicum*, un protozoaire cilié [10]. La bactérie évite la lumière bleue en nageant dans la direction opposée à la source lumineuse (phototaxie négative). Le protozoaire montre un comportement « photophobique » : soumis à une augmentation soudaine de lumière visible, il s'arrête, tourne et nage vers une zone plus sombre, sans reconnaissance directionnelle.

La protéine jaune photoactive (PYP)

Le chromophore de PYP est un dérivé de l'acide *p*-coumarique, relié par une liaison thioester à l'unique résidu cystéine (Cys69) de la protéine et par des liaisons hydrogène avec des résidus proches (*figure 2*) [11]. L'ion phénolate est hypothétiquement stabilisé par la charge positive de l'arginine voisine (Arg52). La double liaison éthylénique centrale est au cœur du fonctionnement de l'édifice dont la réponse repose sur la photoisomérisation du chromophore, comme dans les rhodopsines. L'équipe de M. Martin a étudié l'influence de la structure du chromophore (substituant du carbonyle, protonation du phénolate) et d'environnement (solvant, poche protéique) sur la photoisomérisation et sa cinétique, avec la collaboration des équipes de K. Hellingwerf (Swammerdam Institute for Life Sciences, Amsterdam) pour la protéine et de L. Jullien (ENS-Paris) pour le chromophore [12-14]. Les mesures de fluorescence résolues en temps ont été réalisées par A. Espagne dans le groupe de A. Zewail (CalTech,

Pasadena, E.-U.). Un fait marquant est que l'isomérisation met en jeu un transfert de charge, mais le chemin réactionnel suivi n'aboutit à la formation du *cis* que si le caractère donneur-accepteur d'électron de la structure du chromophore est faible. En solution polaire, le chromophore de PYP se désactive en ~ 1 ps mais ne forme pas ou très peu d'isomère *cis*. Pour expliquer son isomérisation au sein de la protéine, l'hypothèse avancée est que la présence de l'ion arginium contrecarrerait en partie le transfert de charge photoinduit au sein du chromophore. L'étude de protéines mutantes où l'on a modifié sélectivement les acides aminés autour du chromophore a été entreprise, en collaboration avec l'équipe de N. Mataga (Institute for Laser Technology, Osaka, Japon). Les premiers résultats obtenus ne permettent pas d'appuyer cette hypothèse.

Oxyblépharismine (OBIP)

Le rôle de la lumière dans la vie de *Blepharisma japonicum* est remarquable [10]. Le photorécepteur est formé de la blépharismine complexée avec une protéine dont la structure n'est pas encore connue. La blépharismine possède un rendement de triplet favorable à la production d'oxygène singulet, un poison cellulaire qui permet au protozoaire de se défendre contre ses prédateurs. Son comportement photophobique constitue en partie une protection contre cette stratégie de défense photochimique. Toutefois, sous éclairage prolongé, le protozoaire est capable d'autoprotection. La blépharismine se transforme en oxyblépharismine (*figure 2*), mieux insérée au sein de la protéine (oxyblépharismine, OBIP) et isolée de l'oxygène. Le pouvoir phototoxique de l'oxyblépharismine est inactivé, mais le photomouvement est conservé.

Dans l'étude de la photoactivité de OBIP, en collaboration avec l'équipe de F. Lenci (CNR, Pise, Italie), spécialiste de *Blepharisma japonicum*, l'équipe de M. Martin a mis en évidence une nouvelle réaction, attribuée à un transfert d'électron et/ou de proton en 4 ps vers un résidu protéique proche, suivie d'une recombinaison sub-100 ps [15-16]. Si la recombinaison d'électron et/ou de proton n'est pas gémignée, alors la réaction photoinduite observée serait vraisemblablement l'étape déterminante pour déclencher le photomouvement. Dans le cas contraire, ce photocycle très bref de consommation de photons pourrait constituer une protection supplémentaire de *Blepharisma japonicum* pour résister à une exposition solaire excessive.

Le cryptochrome : un récepteur de la lumière bleue encore mal connu

Alors que Darwin avait déjà remarqué que le développement des plantes peut être modifié spécifiquement par la lumière bleue [17] (voir par exemple l'inhibition de l'élongation de l'hypocotyle montrée dans la *figure 3*), ce n'est qu'en 1993 que le récepteur impliqué a été découvert [18]. Il a été baptisé « cryptochrome » en référence à cette mise en évidence tardive et au fait que son mécanisme de fonctionnement n'était pas connu. Il s'agit d'une protéine présente non seulement chez les plantes, mais aussi chez les animaux (Homme compris), où elle participe à la régulation des rythmes circadiens (changements physiologiques qui interviennent avec une périodicité d'environ 24 h).

Depuis sa découverte, beaucoup de progrès ont été faits dans la compréhension du rôle physiologique du

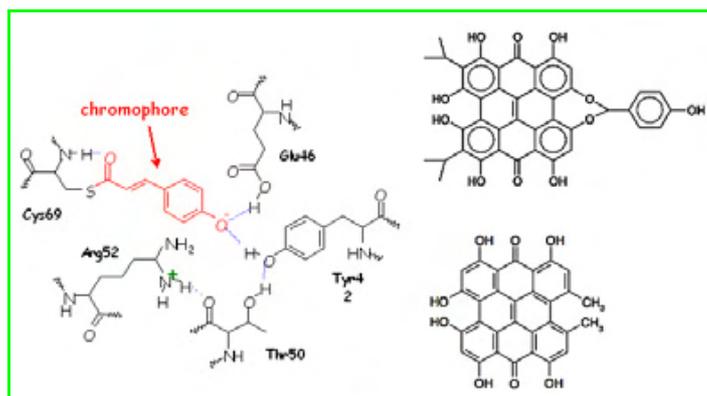


Figure 2 - A gauche : représentation schématique du cœur photoactif de la protéine jaune (PYP). La photoisomérisation du chromophore entraîne la restructuration de la protéine. L'énergie lumineuse est convertie en un signal chimique qui *in fine* active la rotation des flagelles de la bactérie porteuse de PYP. A droite : l'oxyblépharismine (en haut) est le chromophore de l'ensemble macromoléculaire supposé être le photorécepteur responsable de la photophobie du protozoaire *Blepharisma japonicum* dans sa forme adaptée à la lumière. L'oxyblépharismine a une structure voisine de l'hypéricine (en bas), molécule prometteuse pour la photothérapie dynamique du cancer.

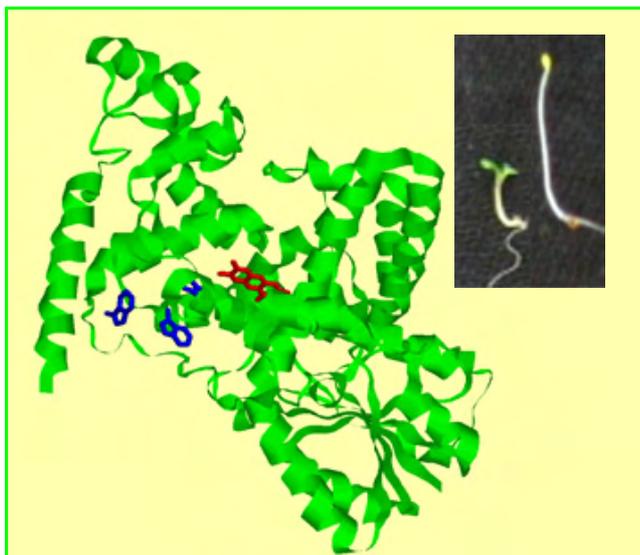


Figure 3 - Structure du cryptochrome-1 d'*Arabidopsis thaliana* (Protein Data Base code : 1UC3) avec la flavine (en rouge) et la chaîne de trois résidus tryptophane (en bleu). En insert : plantes d'*Arabidopsis thaliana* poussées sous lumière bleue (gauche) ou à l'obscurité (droite) ; image aimablement fournie par Margaret Ahmad.

cryptochrome chez les plantes et les animaux et dans l'identification de certains de ses partenaires moléculaires, mais rien jusqu'à très récemment n'était connu sur la première étape essentielle : la transduction du signal lumineux en signal chimique. En effet, le seul mécanisme établi pour ce type de réaction dans les photorécepteurs biologiques impliquait l'isomérisation du pigment à la suite de l'excitation lumineuse. Or le pigment lié au cryptochrome étant une flavine (flavine adénine dinucléotide, FAD) qui ne peut pas isomériser, le mécanisme impliqué restait énigmatique.

L'équipe de K. Brettel (CEA, Institut de Biologie et de Technologies de Saclay) s'intéresse aux cryptochromes pour encore une autre raison : leur structure ressemble fortement à celle d'une flavoprotéine de fonction très différente : la photolyase. Cette dernière répare certaines lésions induites par les UV dans l'ADN. L'équipe a précédemment caractérisé une réaction partielle de la photolyase : suite à l'absorption d'un photon, la flavine est réduite par un électron qui provient d'un agent réducteur externe. En suivant les changements d'absorption transitoire liés à cette réaction *in vitro* (solution de protéines isolées), elle a pu établir que ce transfert d'électron se fait par sauts successifs le long d'une chaîne de trois résidus tryptophane qui connectent la flavine à la surface de la protéine. La flavine excitée arrache un électron au tryptophane le plus proche, qui fait de même au second tryptophane, et ainsi de suite jusqu'au dernier tryptophane qui prélève un électron au réducteur externe. La première étape de ce transfert d'électron ne prend que 30 ps. Le suivi de photoréactions aussi rapides est possible grâce à l'utilisation d'impulsions laser de très courte durée (en collaboration avec l'équipe de M. Vos à l'École polytechnique, Palaiseau) [19-20].

Guidée par l'analogie structurale entre photolyase et cryptochrome (notamment la chaîne de trois tryptophanes mentionnée ci-dessus qui est complètement conservée), l'équipe s'est demandée si un tel transfert d'électron pourrait également intervenir dans le cryptochrome et donc résoudre l'énigme de son mécanisme primaire.

Avec M. Ahmad *et col.* (Laboratoire de physiologie moléculaire et cellulaire des plantes, Université Pierre et Marie

Curie, Paris), l'équipe de K. Brettel a donc étudié un cryptochrome végétal, le cryptochrome-1 d'*Arabidopsis thaliana*. Pour obtenir une quantité suffisante de protéine, le gène a été surexprimé dans des cellules d'insectes. De la même façon que pour la photolyase, ces équipes ont suivi les changements d'absorption du cryptochrome qui accompagnent les réactions déclenchées par une brève excitation lumineuse. La séquence de réactions suivante a ainsi été établie : suite à l'absorption d'un photon, la flavine passe dans un état excité et arrache un électron à un résidu tryptophane au sein de la protéine, conduisant à la formation d'un radical flavine et d'un radical tryptophane ; ce transfert d'électron se fait en moins de 100 μ s (une meilleure résolution temporelle n'a pas encore pu être obtenue avec le cryptochrome) et implique très probablement la même chaîne de tryptophanes que dans la photolyase. A son tour, le radical tryptophane est réduit par un électron provenant d'un résidu tyrosine qui n'est pas encore identifié. Ce dernier devrait se trouver exposé à la surface de la protéine, puisqu'il peut à son tour recevoir un électron d'un agent réducteur extérieur [21-22]. Il est donc probable qu'un des produits observés dans le cryptochrome isolé (radical FAD ou radical tyrosine) vive assez longtemps pour interagir (directement ou indirectement) avec des partenaires cellulaires et transférer l'information du signal lumineux désormais traduit en signal chimique.

Les auteurs remercient chaleureusement Sandrine Villette (CEA, Institut de Biotechnologie et de Technologies de Saclay) pour sa contribution à la rédaction de cette section.

La protéine fluorescente GFP, une sonde biophotonique efficace : test de la solubilité cytoplasmique de fragments d'anticorps

Les trois sections précédentes illustrent l'intérêt que présentent les protéines photoactives en liaison avec une activité photosensorielle ou photophysologique particulière. Elles sont également très intéressantes comme sonde de l'environnement et/ou de l'activité biologique. Sommairement, on peut distinguer deux situations où une protéine photoactive, comme par exemple la protéine GFP (« green fluorescent protein ») (figure 4a), joue le rôle d'une sonde biophotonique. La première est celle où la protéine fluorescente est utilisée comme marqueur pour effectuer de l'imagerie optique, par exemple de milieux cellulaires. Les techniques de microscopies correspondantes sont variées, comme par

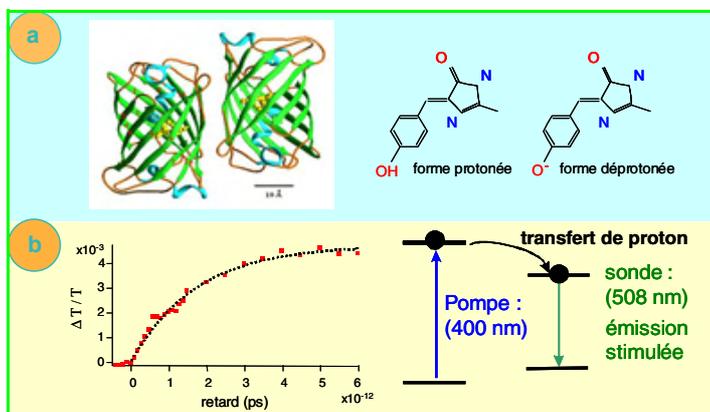


Figure 4 - (a) Structure de la protéine verte fluorescente (GFP) et de son chromophore ; (b) Dynamique du transfert de proton dans l'état excité.

exemple l'imagerie par fluorescence à un ou deux photons, le FRET (« Förster resonant energy transfer »), le FRAP (« fluorescence recovery after photobleaching »), la spectroscopie de corrélation de fluorescence, la spectroscopie de molécules uniques. Une deuxième situation correspond au cas où la protéine fluorescente peut être partiellement dénaturée par son environnement au point que ses propriétés optiques en sont affectées. C'est ce qui va être illustré ici dans le cas de fusions génétiques de fragments d'anticorps avec la protéine GFP. Ces fragments d'anticorps, élaborés par l'équipe de E. Weiss (Laboratoire de biotechnologie des interactions macromoléculaires, ESBS, Strasbourg), sont capables d'inhiber la protéine E6 qui contribue au développement du cancer du col de l'utérus. La problématique biologique ainsi que la préparation des fusions génétiques sont le fruit d'une collaboration étroite entre l'équipe de J.-Y. Bigot (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg) et celle de E. Weiss et ce travail a fait l'objet de la thèse de Pascal Didier [23].

Problématique biologique : vers une thérapie génique du cancer du col de l'utérus

La présence d'une oncoprotéine produite par le papillomavirus contribue grandement au développement du cancer du col de l'utérus. Le rôle néfaste de cette protéine E6 est d'inhiber l'action de la protéine P53 qui est une sorte de garant de l'intégrité génomique. En effet, une duplication anormale de l'ADN suite à des « erreurs » conduit à une augmentation importante du taux de P53 dans la cellule, provoquant des conditions favorables à une réparation de l'ADN. Lorsqu'il est mal réparé, l'accroissement de P53 conduit à la mort de la cellule, favorisant ainsi le nombre de cellules saines. En inhibant l'action de P53, la protéine E6 empêche la régulation des cellules normales « réparées », conduisant à une prolifération des cellules infectées. Dans ce contexte, E. Weiss *et col.* ont mis au point une stratégie de thérapie génique consistant à développer des fragments d'anticorps dirigés contre E6. Ces fragments, qui sont de simples chaînes d'anticorps appelées scFv, sont destinés à être introduits directement dans le cytoplasme afin de combattre les antigènes correspondants. La difficulté est qu'ils sont difficilement solubles et ont tendance à former des agrégats néfastes pour la cellule. Pour contourner le problème, l'idée de E. Weiss est de réaliser des fragments de scFv solubles en partant d'un autre fragment d'anticorps dont les propriétés de solubilité dans le contexte cytoplasmique sont avérées. *In fine*, il s'agit de réaliser une banque de fragments d'anticorps du type scFv solubles dans le cytoplasme et pouvant lutter efficacement contre les antigènes que constituent les protéines E6. Cette stratégie requiert une méthodologie de caractérisation permettant de savoir si les fragments d'anticorps sont solubles ou non.

Problématique photophysique : étude de la protéine fluorescente GFP-uv comme test de la solubilité cytoplasmique des fragments d'anticorps dirigés contre l'oncoprotéine E6

Une bonne solubilité des fragments d'anticorps scFv dans le cytoplasme implique qu'ils soient bien repliés. Ce type d'information peut être obtenu non pas directement sur scFv mais sur une protéine fluorescente, la GFP, avec laquelle elle est fusionnée de manière covalente. D'une manière générale, lorsque deux chaînes polypeptidiques

sont assemblées, un mauvais repliement de l'une des chaînes affecte également le repliement de la seconde. Il s'agit dans le cas présent d'étudier l'effet d'un mauvais repliement de scFv sur la protéine GFP dont les propriétés photophysiques sont très sensibles à son état de repliement.

Rappelons que la GFP (*figure 4a*) est une protéine naturelle (GFP-wt) exprimée par la méduse *Aequorea victoria*. Depuis son clonage (1992) et son expression dans des organismes hôtes (1994), elle a connu un grand succès, notamment comme marqueur [24]. De nombreuses études ont conduit à la production de variétés « mutantes », qui se différencient de la protéine naturelle par des rendements de fluorescence accrues et par différents spectres d'émission s'étendant dans le visible. L'équipe de J.-Y. Bigot a étudié un mutant de la GFP qui absorbe dans le proche ultraviolet (GFP-uv). Le mécanisme photophysique conduisant à une émission fluorescente efficace de la GFP est un transfert de proton du chromophore actif de la cage protéique lorsqu'il se trouve dans l'état excité par absorption d'un photon (*figure 4b*). La stratégie d'étude photophysique comporte deux étapes reposant sur des mesures pompe-sonde spectrales et temporelles effectuées avec une résolution de 100 fs (le faisceau pompe est à 400 nm et la sonde une lumière blanche ultrabrève). Dans un premier temps, ils ont mesuré le temps nécessaire au transfert de proton dans l'état excité de la GFP-uv (4 ps) [25] et montré qu'il est plus court que celui de la GFP-wt (7 ps). De plus, ils ont pu définir un critère dynamique permettant d'évaluer le bon ou mauvais repliement de la GFP : le rapport d'intensité $R = I_{\text{émis}}/I_{\text{absorb}}$ entre la bande d'émission stimulée située à 508 nm (caractéristique de l'émission fluorescente) et une bande d'absorption induite située à 650 nm (caractéristique de transitions vers des états excités supérieurs). Un mauvais repliement est caractérisé par un renforcement de l'absorption induite et donc par une diminution de R. L'équipe a observé que $R(\text{GFP-uv})/R(\text{GFP-wt}) = 4$, ce qui témoigne du meilleur repliement de la GFP mutante par rapport à la GFP sauvage. Dans un deuxième temps, ils ont mesuré ce rapport R pour différentes fusions de fragments d'anticorps avec la GFP-uv dont le degré de solubilité était connu auparavant [23, 26]. Ils ont ainsi pu établir de manière très claire qu'une meilleure solubilité des fragments se traduit par une augmentation de R (*figure 5*).

L'étude des propriétés optiques dynamiques d'une protéine fluorescente comme la GFP peut donc apporter des

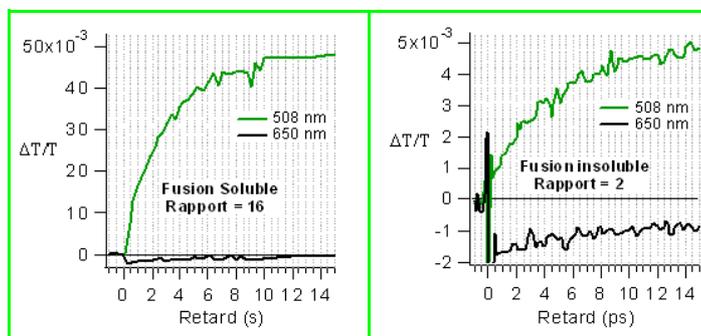


Figure 5 - Variations de l'intensité de la bande d'émission stimulée (508 nm) et d'absorption induite (650 nm) obtenues dans le cas d'une fusion d'anticorps scFv-GFP soluble (a) et insoluble (b). Le rapport d'intensité entre ces deux composantes varie de 16 à 2, et est de plus parfaitement corrélé à la solubilité de ces deux anticorps.

informations très précieuses sur l'état de repliement d'autres protéines auxquelles elle est fusionnée. En particulier, ces informations sont extrêmement utiles lorsque l'objectif est de créer des banques d'anticorps destinés à agir efficacement dans le cytoplasme lors d'une stratégie de thérapie génique. Insistons sur le fait que cette approche implique une sonde protéique photoactive (la GFP dans le cas présent) utilisée non pas en tant que marqueur spatial, comme c'est le cas dans l'imagerie, mais comme sonde temporelle témoignant de l'état de repliement de son partenaire de fusion génétique.

Références

- [1] Wald G., Molecular basis of visual excitation, *Science*, **1968**, *162*, p. 230.
- [2] Haupts U., Tittor J., Oesterhelt D., Closing in on bacteriorhodopsin: progress in understanding the molecule, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **1999**, *28*, p. 367.
- [3] Kochendoerfer G.G., Mathies R.A., Ultrafast spectroscopy of rhodopsins. Photochemistry at its best!, *Isr. J. Chem.*, **1995**, *35*, p. 211.
- [4] Kobayashi T., Saito T., Ohtani H., Real-time spectroscopy of transition states in bacteriorhodopsin during retinal isomerization, *Nature*, **2001**, *414*, p. 531.
- [5] Herbst J., Heyne K., Diller R., Femtosecond infrared spectroscopy of bacteriorhodopsin chromophore isomerization, *Science*, **2002**, *297*, p. 822.
- [6] Groma G.I., Colonna A., Lambry J.-C., Petrich J.W., Váró G., Joffre M., Vos M.H., Martin J.-L., Resonant optical rectification in bacteriorhodopsin, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2004**, *101*, p. 7971.
- [7] Schenkl S., van Mourik F., van der Zwan G., Haacke S., Chergui M., Probing the ultrafast charge translocation of photoexcited retinal in bacteriorhodopsin, *Science*, **2005**, *309*, p. 917.
- [8] Zadok U., Khatchaturians A., Lewis A., Ottolenghi M., Sheves M., Light-induced charge redistribution in the retinal chromophore is required for initiating the bacteriorhodopsin photocycle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 11844.
- [9] Häder D.-P., Lebert M. (eds), *Comprehensive Series in Photosciences volume 1 - Photomovement*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [10] Sgarbossa A., Checcucci G., Lenci F., Photoreception and photomovements of microorganisms, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2002**, *1*, p. 459.
- [11] Hellingwerf K.J., Hendriks J., Gensch T., Photoactive yellow protein, a new type of photoreceptor protein: will this "yellow lab" bring us where we want to go?, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, p. 1082.
- [12] Changenet-Barret P., Espagne A., Plaza P., Hellingwerf K.J., Martin M.M., Investigations of the primary events in a bacterial photoreceptor for photomotility: photoactive yellow protein (PYP), *New J. Chem.*, **2005**, *29*, p. 527.
- [13] Espagne A., Changenet-Barret P., Plaza P., Martin M.M., Solvent effect on the excited-state dynamics of analogues of the photoactive yellow protein chromophore, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, p. 3393.
- [14] Espagne A., Changenet-Barret P., Baudin J.-B., Plaza P., Martin M.M., Photoinduced charge shift as the driving force for the excited-state relaxation of analogues of the photoactive yellow protein chromophore in solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *185*, p. 245.
- [15] Plaza P., Mahet M., Martin M.M., Angelini N., Malatesta M., Checcucci G., Lenci F., Spectroscopic study of the chromophore-protein association and primary photoinduced events in the photoreceptor of *Blepharisma japonicum*, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, *4*, p. 754.
- [16] Mahet M., Plaza P., Martin M.M., Checcucci G., Lenci F., Primary photoprocesses in oxyblepharismmin interacting with its native protein partner, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *185*, p. 345.
- [17] Darwin C., *The power of movement in plants*, D. Appleton & Co., New York, **1881**.
- [18] Ahmad M., Cashmore A.R., HY4 gene of *A. thaliana* encodes a protein with characteristics of a blue-light photoreceptor, *Nature*, **1993**, *366*, p. 162.
- [19] Aubert C., Vos M.H., Mathis P., Eker A.P.M., Brettel K., Intraprotein radical transfer during photoactivation of DNA photolyase, *Nature*, **2000**, *405*, p. 586.
- [20] Byrdin M., Eker A.P.M., Vos M.H., Brettel K., Dissection of the triple tryptophan electron transfer chain in *Escherichia coli* DNA photolyase: Trp382 is the primary donor in photoactivation, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, p. 8676.
- [21] Giovani B., Byrdin M., Ahmad M., Brettel K., Light-induced electron transfer in a cryptochrome blue-light photoreceptor, *Nature Struct. Biol.*, **2003**, *10*, p. 489.
- [22] Zeugner A., Byrdin M., Bouly J.-P., Bakrim N., Giovani B., Brettel K., Ahmad M., Light-induced electron transfer in Arabidopsis cryptochrome-1 correlates with in vivo function, *J. Biol. Chem.*, **2005**, *280*, p. 19437.
- [23] Didier P., Propriétés optiques de marqueurs fluorescents d'intérêt biologique en interaction avec leur environnement: étude par spectroscopie femtoseconde, Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2004**.
- [24] Tsien R.Y., The green fluorescent protein, *Ann. Rev. Biochem.*, **1998**, *67*, p. 509.
- [25] Didier P., Guidoni L., Schwalbach G., Bourotte M., Follenius-Wund A., Pigault C., Bigot J.-Y., Ultrafast gain dynamics of the green fluorescent protein, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *364*, p. 503.
- [26] Didier P., Guidoni L., Schwalbach G., Weiss E., Bourotte M., Follenius-Wund A., Pigault C., Bigot J.-Y., Ultrafast excited-state dynamics of the green fluorescent protein, *Femtosecond Laser Applications in Biology*, S. Avriplier, J.-M. Tualle (eds), Proceedings of SPIE, **2004**, vol. 5463, p. 118.



M. Martin



P. Plaza



P. Changenet-Barret



S. Haacke



M. Chergui



K. Brettel



M. Byrdin



J.-Y. Bigot



L. Guidoni



P. Didier

Monique Martin (coordinatrice) et **Pascal Plaza** sont directeurs de recherche CNRS, et **Pascale Changenet-Barret** est chargée de recherche CNRS, dans le Groupe de Photochimie ultrarapide à l'ENS Paris¹.

Stefan Haacke est professeur à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg².

Majed Chergui est professeur au Laboratoire de spectroscopie ultrarapide, École Polytechnique Fédérale de Lausanne³.

Klaus Brettel et **Martin Byrdin** sont chercheurs CEA à l'Institut de Biologie et de Technologies de Saclay⁴.

Jean-Yves Bigot est directeur de recherche CNRS et **Luca Guidoni** est chargé de recherche CNRS, à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg⁵. **Pascal Didier** a soutenu sa thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur⁵. Il est actuellement maître de conférence à l'Université Louis Pasteur.

¹ Groupe de Photochimie ultrarapide, UMR CNRS 8640, Pasteur, Département de Chimie, École normale supérieure, 24 rue Lhomond, 75005 Paris.

Courriel : Monique.Martin@ens.fr

² Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 CNRS-ULP, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2.

Courriel : Stefan.Haacke@ipcms.u-strasbg.fr

³ École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de spectroscopie ultrarapide, Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques (ISIC), Faculté des Sciences de Base, BSP, CH-1015 Lausanne-Dorigny (Suisse).

Courriel : majed.chergui@epfl.ch

⁴ CEA, iBiTecS, URA 2096 CNRS, Bât. 532, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : klaus.brettel@cea.fr, martin.byrdin@cea.fr

⁵ Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Groupe d'Optique non linéaire, UMR 7504 CNRS-ULP, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2.

Courriel : Jean-Yves.Bigot@ipcms.u-strasbg.fr

La thérapie photodynamique

Muriel Barberi-Heyob et Céline Frochot (*coordinatrices*), Lina Bezdetsnaya-Bolotina, Daniel Brault, Dominique Dumas, François Guillemin, Pierre Krausz, Philippe Maillard, Benoît Maunit, Jean-Louis Merlin, Serge Mordon, Jean-François Muller, Thierry Patrice, Gérard Simonneaux et Charles Tanielian

Résumé La thérapie photodynamique est une nouvelle approche, basée sur l'action sélective par la lumière de médicaments, dits photosensibilisateurs. Ces molécules, non toxiques en absence d'une lumière de longueur d'onde appropriée, génèrent, après irradiation lumineuse et en présence d'oxygène, des espèces très réactives entraînant la destruction du tissu cible. Cet article décrit tout d'abord les mécanismes moléculaires de photosensibilisation, puis les propriétés chimiques et photophysiques d'un « bon » photosensibilisateur. Une conception rationnelle de photosensibilisateurs adaptés aux applications thérapeutiques passe nécessairement par un effort d'élaboration de nouveaux composés photo-activables plus efficaces, donc plus sélectifs. Enfin, les principaux domaines d'application, notamment en cancérologie, ainsi que les freins et les perspectives de la thérapie photodynamique sont développés.

Mots-clés **Thérapie photodynamique (PDT), photosensibilisant, oxygène, pharmacocinétique cellulaire, ciblage, cancer.**

Abstract **The photodynamic therapy**
The photodynamic therapy, more exactly named dynamic photochemotherapy, is a new approach based on the combined action of a photoactive drug or photosensitizer, light and oxygen. These compounds are non toxic without appropriated light exposure but produce, after irradiation, reactive species in presence of molecular oxygen, leading to target tissue destruction. This article describes first the photosensitization molecular mechanisms, then the photophysical and chemical properties requested to obtain a « good » photosensitizer. In order to propose photosensitizers really adapted to therapeutic applications, more efficient and selective new photoactive compounds are elaborated. At last, the main application fields of photodynamic therapy, the limits and the future of this treatment are developed.

Keywords **Photodynamic therapy (PDT), photosensitizer, oxygen, cellular pharmacokinetics, targeting, cancer.**

Les effets thérapeutiques de la lumière sont connus depuis l'Antiquité et aujourd'hui, on peut classer ses activités curatives en trois axes :

- la *photothérapie*, qui utilise uniquement les effets intrinsèques de la lumière, par exemple dans le traitement de la jaunisse des nourrissons par exposition à la lumière bleue photolysant la bilirubine ;
- la *photochimiothérapie*, qui implique l'association de la lumière avec un médicament photo-activable, par exemple dans le traitement de référence de dermatoses étendues telles que le psoriasis associant la prise d'un psoralène à une irradiation corporelle par rayons UVA ;
- et enfin la *thérapie photodynamique*, plus exactement nommée *photochimiothérapie dynamique*, qui fait appel à l'action combinée d'une molécule et de la lumière visible pour générer des espèces réactives de l'oxygène.

Ainsi en résumé, la photochimiothérapie dynamique se distingue de la photochimiothérapie qui n'implique pas l'oxygène et de la photothérapie où la lumière agit seule. L'application de l'interaction « lumière-vivant » abordée ici concernera la thérapie photodynamique (« photodynamic therapy », PDT) comme traitement d'affections localisées en cancérologie et en ophtalmologie, et permettra aussi d'entrevoir de nouvelles applications comme la méthodologie d'internalisation photochimique de macromolécules (PCI).

La thérapie photodynamique (PDT) est basée sur une activation par la lumière de médicaments, dits « photo-activables » ou « photosensibilisateurs ». Ces derniers, non

toxiques en absence d'une excitation lumineuse, génèrent de façon transitoire des espèces très actives : oxygène singulet et radicaux libres. Du fait de leur très faible durée de vie, l'action primaire de ces espèces est limitée dans l'espace à une échelle moléculaire, ou au plus, à celle des organites cellulaires. L'action photodynamique et les effets exercés par les oxyradicaux sont tout d'abord présentés.

La PDT est en passe de devenir un nouveau moyen d'exérèse (ablation) de tissus pathologiques. En effet, sa sélectivité résulte d'une part du caractère localisé de l'irradiation destinée à activer le photosensibilisateur, et d'autre part de l'incorporation préférentielle de ce dernier dans les tissus ciblés, par exemple néoplasiques (cancéreux). Ceci permet de traiter des petites lésions connues mais de localisation imprécise, comme par exemple de la surface de la vessie. En outre, la PDT peut être répétée sans accumulation d'effets secondaires.

Malgré des aspects attractifs, le très faible nombre de photosensibilisateurs disponibles cliniquement avec autorisation à un niveau mondial apparaît comme un verrou. Le développement de nouveaux médicaments pour cette thérapie demeure donc indispensable à son essor et nécessite de prendre en compte différents paramètres dont l'importance relative dépend des mécanismes moléculaires de photosensibilisation, du mode de transport des photosensibilisateurs, du franchissement des barrières membranaires, de la localisation cellulaire déterminant les sites d'action primaire de la PDT et de la biodistribution tissulaire.

La stratégie anticancéreuse tend à s'orienter vers l'élaboration de molécules « hybrides » composées d'un principe actif photo-activable associé à un module de reconnaissance. La conjugaison d'un photosensibilisateur avec des modules d'adressage (sucres, ligands, peptides) ayant une affinité particulière pour des récepteurs membranaires surexprimés à la surface des cellules tumorales induit une augmentation significative et sélective de l'incorporation cellulaire, et donc de l'activité photodynamique. Une stratégie moins conventionnelle vise à cibler les cellules endothéliales vasculaires afin de détruire la néovascularisation pour induire une destruction des vaisseaux nourriciers de la tumeur. Les plus récentes de ces approches, visant à améliorer la sélectivité des photosensibilisateurs, sont reportées plus loin.

D'un point de vue clinique, la PDT entraîne moins de traumatisme que les traitements standard, et se présente souvent comme la dernière option possible. Son caractère non invasif et son pouvoir cicatrisant la positionnent comme une alternative dans le traitement du cancer de la peau et d'autres lésions dermiques. En outre, elle s'est montrée efficace dans le traitement de lésions à haut risque de carcinomes intramuqueux sur œsophage de Barrett, voire dans des pathologies bénignes comme la dégénérescence maculaire liée à l'âge. Les progrès considérables réalisés dans les domaines des lasers, des fibres optiques et de systèmes diffuseurs de lumière ont maintenant donné à cette thérapie les moyens d'un fort développement pour le traitement d'affections localisées. Les applications cliniques significatives de la PDT et les agents photosensibilisants déjà commercialisés sont abordés en dernier point.

Les mécanismes moléculaires de photosensibilisation

Photosensibilisation en présence d'oxygène, action photodynamique et photochimiothérapie

On peut définir la photosensibilisation comme le processus suivant lequel un changement photochimique ou photophysique se manifeste au niveau d'une entité moléculaire (le substrat) comme conséquence de l'absorption initiale de radiations par une autre entité moléculaire appelée photosensibilisateur. La photosensibilisation, surtout en présence d'oxygène, joue un rôle majeur dans de nombreux processus d'importance industrielle et biologique, comme par exemple la photodégradation des polymères et l'action photodynamique qui nous préoccupe ici [1].

Le déroulement des réactions photosensibilisées est profondément modifié par la présence d'oxygène dont l'originalité des comportements chimique et physique est essentiellement due à la nature de la configuration électronique de ses états fondamental et excités. Ces états diffèrent par la manière dont les deux derniers des seize électrons de la molécule se placent sur les plus hautes orbitales occupées qui sont deux orbitales antiliantes dégénérées (de même énergie) $2p\pi^*$ (figure 1). Comme ces électrons occupent les deux orbitales $2p\pi^*$ avec des spins parallèles, l'état fondamental noté $O_2(^3\Sigma_g^-)$ possède un caractère triplet qui l'apparente à un « diradical » et explique : (i) son paramagnétisme, (ii) son inaptitude à réagir directement (très heureusement pour la matière vivante !) avec les composés organiques, dont l'état fondamental est

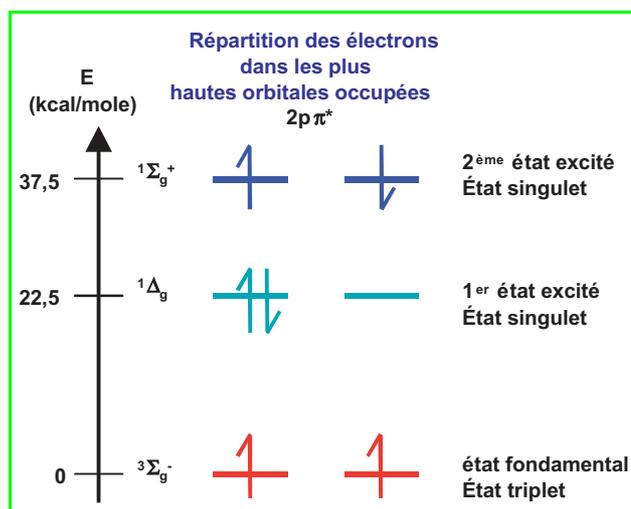


Figure 1 - États de la molécule d'oxygène : état fondamental, 1^{er} et 2^e états excités.

singulet dans les conditions habituelles, et (iii) sa capacité à se combiner avec des radicaux carbonés. Les deux états excités singlets, désignés par $O_2(^1\Delta_g)$ et $O_2(^1\Sigma_g^+)$, diffèrent par leur mode d'occupation des deux orbitales $2p\pi^*$ et possèdent une énergie de 22,5 et 37,5 kcal.mole⁻¹ respectivement. L'état $^1\Delta_g$ est une espèce électrophile et participe notamment à des réactions du type Alder « ène » et du type Diels-Alder, alors que les propriétés de l'état $^1\Sigma_g^+$ sont mal connues et s'apparentent plutôt à celles de $^3\Sigma_g^-$ en raison de l'occupation de chacune des deux orbitales $2p\pi^*$ par l'un des deux électrons. Mais le plus souvent, on admet que $^1\Sigma_g^+$ subit une conversion extrêmement rapide vers l'état $^1\Delta_g$.

Les effets de substances photosensibilisantes sur les systèmes biologiques sont connus depuis très longtemps et l'on sait que les végétaux et les systèmes vivants y sont sensibles, depuis les organismes unicellulaires tels que les bactéries jusqu'aux animaux supérieurs. On convient généralement de faire remonter le début de ce domaine de la photobiologie aux travaux publiés en 1900 à Munich par un étudiant en médecine allemand, Oscar Raab, sous la direction de H. von Tappeiner. Raab trouva que de très faibles concentrations de colorants, comme les acridines et l'éosine, qui n'avaient aucun effet à l'obscurité, devenaient toxiques pour certains protozoaires lors de leur exposition à la lumière solaire. Cette découverte provoqua rapidement de nombreuses recherches sur le phénomène, qui fut presque immédiatement appelé « action photodynamique » pour le différencier d'autres phénomènes de caractère physique comme la photosensibilisation des plaques photographiques par les colorants. Ainsi, la dénomination « action photodynamique » est employée pour représenter les dommages que subissent les systèmes biologiques sous l'action combinée de la lumière visible, d'un chromophore absorbant la lumière et de l'oxygène. Les thérapies dérivées de l'action photodynamique comme la thérapie photodynamique sont fondées sur la destruction sélective des tumeurs par administration d'un photosensibilisateur suivie d'une irradiation lumineuse adaptée à son spectre d'absorption.

Un grand nombre de molécules et macromolécules biologiques, caractéristiques des milieux vivants, sont susceptibles de subir des altérations photodynamiques. Les

dommages les plus importants sont ceux provoqués par : (i) la désactivation d'enzymes résultant de la destruction de certains acides aminés (surtout méthionine, histidine, tryptophane, cystéine et tyrosine), (ii) l'oxygénation des acides nucléiques et des bases qui les constituent (les purines, et tout spécialement la guanine et ses dérivés, étant les plus sensibles dans les conditions physiologiques), et (iii) l'altération des membranes (surtout consécutive à l'oxygénation des acides gras insaturés et du cholestérol).

Mécanismes de formation des produits primaires des réactions d'oxygénation photosensibilisées

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du mécanisme des réactions photosensibilisées de substrats organiques AH en présence d'oxygène. Le produit primaire de ces réactions, qui sont responsables des dommages évoqués précédemment, est le plus souvent un hydroperoxyde (ou un peroxyde) AO_2H résultant, quel qu'en soit le mécanisme, de l'incorporation d'une molécule d'oxygène moléculaire dans l'entité moléculaire AH. Bien que le terme photo-oxydation soit très couramment employé, il est préférable d'utiliser celui de photo-oxygénation. Les oxygénations photosensibilisées sont initiées par l'absorption de lumière par le sensibilisateur, qui peut être un colorant ou un pigment, une cétone ou une quinone, une molécule aromatique ou de nombreux autres types de composés. Le sensibilisateur S est converti en un état électroniquement excité par absorption d'un photon. L'espèce initiale est un état singulet de courte durée de vie ($^1S^*$) qui, très souvent, subit une conversion intersystème et donne naissance à un état triplet de plus longue durée de vie ($^3S^*$). Cette durée de vie beaucoup plus importante est très certainement à l'origine du rôle clé que joue l'état triplet dans les oxygénations photosensibilisées. Deux mécanismes différents, dénommés de types I et II, ont été caractérisés au début des années 1960 par Schenck [2], et ultérieurement améliorés par Foote [3] qui proposa que l'oxygène singulet puisse être un intermédiaire important dans ces réactions (figure 2). Dans les photo-oxygénations de type I, l'état triplet $^3S^*$ du sensibilisateur interagit avec le substrat AH pour donner naissance à une paire de radicaux libres, suivant un mécanisme par transfert d'électron ou d'un atome d'hydrogène. Les radicaux ainsi produits réagissent avec l'oxygène pour régénérer le sensibilisateur et former des

radicaux peroxydes ou l'ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ qui conduisent aux produits d'oxygénation. Les réactions de type II mettent en jeu l'interaction de l'état excité du sensibilisateur directement avec l'oxygène qui conduit à la formation d'oxygène singulet par transfert d'énergie. Cette dernière espèce électrophile réagit avec de nombreux substrats, provoquant ainsi des dommages dans les systèmes biologiques.

L'établissement d'un mécanisme de photo-oxygénation débute par la connaissance de la nature, type I ou II, de la première étape de la transformation. Plusieurs tests, implicitement considérés comme équivalents, ont été proposés pour établir cette distinction. Ils cherchent généralement à déterminer si de l'oxygène singulet est produit pendant la réaction et est responsable de l'oxygénation du substrat. Ils mettent en œuvre des inhibiteurs d'oxygène singulet (comme le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) et l'azoture de sodium), comparent les vitesses réactionnelles dans un solvant et son équivalent deutéré dans lesquels les durées de vie de $^1\Delta_g$ sont très différentes (par exemple, la durée de vie de l'oxygène singulet est vingt fois plus longue dans D_2O que dans H_2O), ou utilisent des substrats qui réagissent de façon spécifique avec l'oxygène singulet (cholestérol et acides gras polyinsaturés). Mais ces tests sont souvent délicats à utiliser et/ou de crédibilité partielle car susceptibles de donner des réponses non univoques. C'est pourquoi d'autres méthodes fournissant des informations complémentaires ont été employées, et l'utilisation combinée des techniques résolues dans le temps, telle la photolyse éclair laser, et d'irradiation continue, comme les mesures de consommation d'oxygène, s'est révélée particulièrement fructueuse [4]. Par ailleurs, l'évaluation de l'éventuelle contribution des deux mécanismes au processus global requiert l'utilisation de sensibilisateurs de référence qui provoquent exclusivement une catégorie de réactions. On dispose de sensibilisateurs ayant des rendements de production d'oxygène singulet importants ; par exemple, la phénalénone sensibilise la production de $^1O_2(^1\Delta_g)$ avec un rendement voisin de l'unité quelle que soit la nature du solvant. Mais aucun sensibilisateur classique n'est capable de produire des radicaux libres sans former parallèlement de l'oxygène singulet. Très récemment, il a été proposé d'utiliser des polyoxométallates, et en particulier l'anion decatungstate $W_{10}O_{32}^{4-}$, comme premier sensibilisateur de référence pour les oxygénations de composés organiques de caractère purement radicalaire [5] (figure 2).

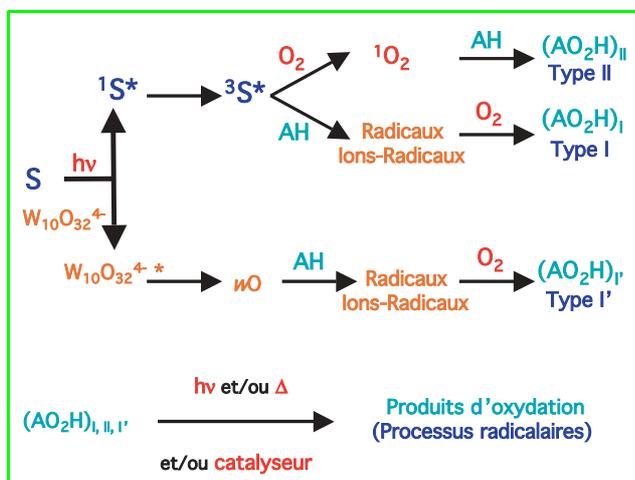


Figure 2 - Mécanismes des réactions d'oxygénation photosensibilisées.

Réactions consécutives : évolution des mécanismes avec le temps

Jusqu'à présent, nous avons fait implicitement l'hypothèse que les produits primaires étaient stables. En réalité, les produits primaires d'une réaction photosensibilisée génèrent rapidement de nouveaux produits suivant une cascade de processus secondaires, de nature photochimique mais aussi thermique ou catalytique, qui peuvent être favorisés dans les milieux biologiques. Les produits primaires des oxygénations photosensibilisées sont le plus souvent, quel que soit le mécanisme, des hydroperoxydes ou des peroxydes qui peuvent subir une rupture homolytique ou hétérolytique et amorcer des réactions d'oxygénation radicalaires en chaînes (figure 2). Il est alors évident que pour l'étude de systèmes complexes, il sera indispensable de prendre en compte, comme espèces intermédiaires

réactives, non seulement les états excités du sensibilisateur, l'oxygène singulet et les radicaux et ions-radicaux primaires (figure 2), mais aussi l'ensemble des oxyradicaux : $O_2^{\cdot-}$, HO^{\cdot} , AO^{\cdot} , AO_2^{\cdot} , etc.

Un dernier paramètre, réellement fondamental et pourtant presque ignoré et inexploité, est l'évolution avec le temps de la teneur en oxygène. L'omniprésence de O_2 laisse implicitement penser que sa concentration reste constante. En fait, il a été clairement démontré que la pression partielle d'oxygène, qui dépend de la nature des tissus (elle est beaucoup plus faible dans les tumeurs), décroît régulièrement jusqu'à s'annuler au cours de la phase d'irradiation en thérapie photodynamique. Ce passage d'un milieu aérobie à un milieu anaérobie a des conséquences très importantes au niveau des mécanismes, qui ne doivent plus être considérés comme stationnaires mais être évolutifs avec le temps. Il est par exemple évident que le processus de type I deviendra prioritaire avec le temps au détriment de celui de type II, et que les réactions radicalaires consécutives, qui viennent d'être évoquées, seront favorisées.

Mécanismes moléculaires et mécanismes biologiques

Les mécanismes moléculaires de l'action photodynamique sont extrêmement complexes, et l'on conçoit aisément que les mécanismes biologiques le soient bien plus encore. Toutefois, on rencontre beaucoup de points communs entre les deux approches, et on peut penser que les systèmes biologiques subissent très vraisemblablement une séquence de processus voisine de celle décrite en milieu homogène. Par exemple, la luminescence de l'oxygène singulet a été récemment détectée *in vitro* et *in vivo* [6]. Les phénomènes de compartimentation présents dans les milieux biologiques constituent une différence importante. Le sensibilisateur exogène et les cibles oxydables endogènes sont très probablement limités dans l'espace, et même confinés dans des compartiments différents. Toutefois, ils peuvent être reliés par l'oxygène et certaines espèces oxygénées réactives. Ces dernières, lorsqu'elles sont générées dans un compartiment donné, ont une probabilité finie d'atteindre une cible dans le même compartiment ou dans un autre à travers une interface. C'est pourquoi on peut s'attendre à ce que l'effet de compartimentation soit réduit et que les données fondamentales acquises dans les milieux homogènes s'appliquent également aux systèmes compartimentés [7]. La poursuite de l'étude des mécanismes moléculaires reste donc d'actualité, et il est notamment urgent d'approfondir la connaissance de l'évolution et de la succession des mécanismes avec le temps d'irradiation afin de fournir de nouveaux éléments de réflexion aux praticiens de la photochimiothérapie.

Les photosensibilisateurs

La plupart des photosensibilisateurs utilisés en thérapie photodynamique sont issus des macrocycles tétrapyrroliques et sont principalement des porphyrines, chlorines ou phtalocyanines (figure 3). Ces composés possèdent un système à 18 électrons π leur conférant un caractère aromatique à l'origine de la forte absorption de la lumière visible. La modification du système π permet de modifier le spectre d'absorption de ces macrocycles.

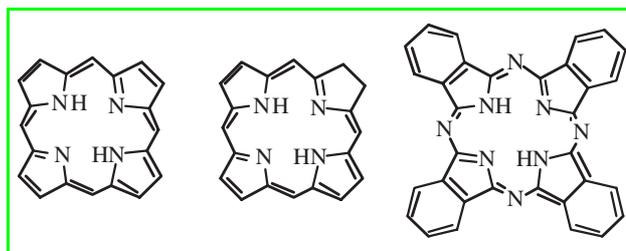


Figure 3 - Formules générales d'une porphyrine, d'une chlorine et d'une phtalocyanine.

Comment définir un bon photosensibilisateur ?

Il est usuel de définir un bon photosensibilisateur comme une molécule dont la synthèse peut être faite de façon reproductible, ne s'agrégeant pas dans un milieu physiologique (l'activité photochimique des monomères ou des formes agrégées étant différente), non cytotoxique à l'obscurité, stable vis-à-vis des enzymes circulantes, présentant un bon tropisme pour les cellules tumorales et éliminé rapidement des tissus sains. Il doit également posséder une forte absorption de la lumière rouge ($\lambda > 650$ nm) et un bon rendement de formation en oxygène singulet (1O_2). La bande d'absorption entre 600 et 800 nm correspond à une fenêtre de transparence des tissus vivants due à la faible absorption de l'hémoglobine et de l'oxyhémoglobine dans cette zone du spectre. Un autre aspect à prendre en compte est la photostabilité des photosensibilisateurs pendant l'irradiation. La technique de désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI) couplée au spectromètre de masse FTICR/MS et TOF/MS au sein de cellules entières avant et après traitement laser représente une méthode de choix pour caractériser les photoproduits issus de cette photodégradation ou photoblanchiment [8]. La localisation des photosensibilisateurs au sein de la cellule est un autre paramètre important. La microscopie de fluorescence confocale couplée à une source laser femtoseconde est une technique de choix qui permet d'étudier, par des expériences de colocalisation (figure 4), l'incorporation du photosensibilisateur dans les différents organites, avec une photodégradation réduite car strictement limitée au plan de focalisation [9-10]. Les modalités d'analyse peuvent être complétées par les composantes spectrale, pour identifier le devenir des photosensibilisateurs, et temporelle en mode dynamique, déterminée en microscopie de fluorescence résolue dans le temps ou FLIM (« fluorescence lifetime imaging microscopy ») ($\chi\gamma\tau$), et par les constantes cinétiques mesurées en spectroscopie à corrélation de fluorescence (FCS). Par ailleurs, la microscopie à excitation multiphotonique permet des analyses de manière non invasive en mode IR sur des tissus vivants, tumeurs...

Transport, incorporation et localisation subcellulaire

Il faut souligner à nouveau que tant pour les mécanismes de type I (transfert d'électron ou d'hydrogène) ou de type II (formation d'oxygène excité à l'état singulet), la très faible durée de vie des espèces actives formées limite leur effet dans l'espace. Les effets biologiques, qui entraînent la mort des cellules visées, ont toujours pour origine des processus

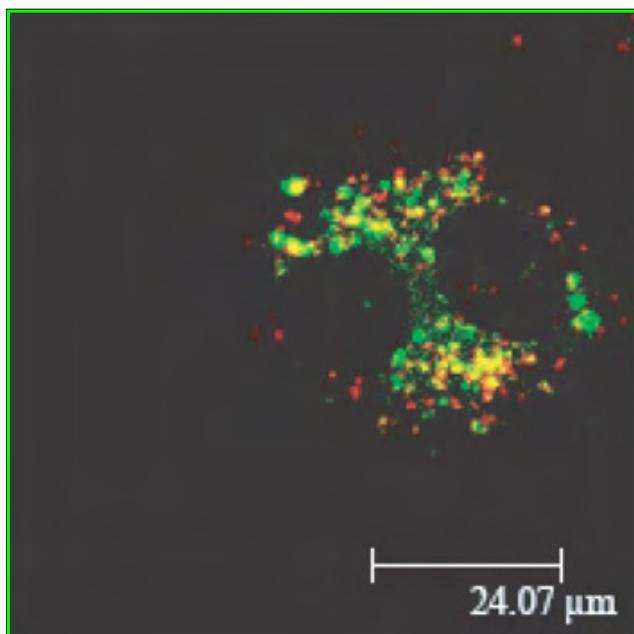


Figure 4 - Image obtenue par microscopie de fluorescence confocale sur des cellules endothéliales de veine ombilicale humaine avec un double marquage : en rouge, le photosensibilisateur (la monocarboxytétraphénylchlorine conjuguée au peptide $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO-Ala-Thr-Trp-Leu-Pro-Pro-Arg-OH}$ spécifique de NRP-7) ; en vert, le marquage des lysosomes par du LysoTracker® ; en jaune, la superposition caractérisant la colocalisation.

primaires strictement limités aux structures marquées par le photosensibilisateur. Compte tenu des durées de vie des espèces actives, ces processus primaires s'exercent à un niveau subcellulaire, voire moléculaire. Ainsi, la conception de médicaments photo-activables doit prendre en compte deux types de propriétés indépendantes des photosensibilisateurs : (i) leur efficacité d'absorption de la lumière et de génération d'espèces actives ; (ii) leur pharmacocinétique ainsi que leurs interactions avec des biomolécules et leur localisation subcellulaire qui déterminent les sites d'action primaires et leur sélectivité.

La localisation des photosensibilisateurs peut être relativement diverse. Cependant, peu de relations ont été établies entre structure, incorporation cellulaire et surtout localisation subcellulaire. L'incorporation cellulaire dépend également des interactions de ces molécules avec les protéines de transport du plasma, en particulier l'albumine et les lipoprotéines, notamment les lipoprotéines de basse densité (LDL, selon l'acronyme anglais). L'étude sur les interactions des photosensibilisateurs avec les protéines de plasma est importante pour prédire leur comportement pharmacologique et, à partir de cela, l'intervalle entre l'injection du photosensibilisateur et l'irradiation du site tumoral (intervalle drogue-lumière) [11]. L'albumine est le transporteur de bon nombre de molécules et possède, en particulier, un site de haute affinité pour les cycles tétrapyrroliques. Ces particules lipidiques ont pour rôle physiologique le transport du cholestérol du foie vers les tissus. Compte tenu de leur composition lipidique majoritaire, les LDL sont de bons transporteurs de molécules hydrophobes, en particulier de photosensibilisateurs présentant cette propriété. Cette liaison, non covalente, des

photosensibilisateurs aux LDL associée à la surexpression des récepteurs cellulaires à ces dernières est très certainement un facteur de sélectivité important [12a].

Un autre facteur de sélectivité peut être recherché dans une propriété « physico-chimique » des tumeurs liée à leurs besoins nutritionnels. Lorsque la tumeur grossit au-delà des limites de diffusion simple de l'oxygène, un état hypoxique intratumoral est généré. De ce fait, le glucose est métabolisé partiellement par une voie anaérobie avec formation d'acide lactique qui est rejeté par les cellules. Le liquide interstitiel des tumeurs est ainsi plus acide que celui des tissus normaux, la différence pouvant atteindre 0,6 unité de pH. Par le biais des équilibres acido-basiques, le caractère lipophile de photosensibilisateurs possédant des groupes carboxyliques tels que le Photofrin® est augmenté, favorisant leur incorporation dans les cellules tumorales par simple diffusion à travers la membrane plasmique [12b]. Grâce à des systèmes modèles et en mettant en œuvre des techniques de cinétique rapide (« stopped-flow »), des informations précises sur les vitesses de traversée de la bicouche lipidique par les photosensibilisateurs ont pu être obtenues en fonction de leur structure et de leurs propriétés physico-chimiques telles que les équilibres acide-base de chaînes latérales de ces macrocycles [12c]. En prenant pour référence des bicouches lipidiques de dioléoyl-phosphatidylcholine, ces vitesses peuvent s'étendre entre quelques secondes et plusieurs heures. Deux photosensibilisateurs présentant ces propriétés extrêmes ont été comparés : une porphyrine dicarboxylique traversant la bicouche rapidement, et une phtalocyanine disulfonée la traversant très lentement. De façon remarquable, sur des fibroblastes en culture, la localisation subcellulaire de la porphyrine apparaît diffuse, alors que celle de la phtalocyanine est granulaire. La porphyrine se répartit rapidement dans toutes les membranes alors que la phtalocyanine reste piégée dans les endosomes ou les lysosomes. Cette approche ouvre la voie à une conception rationnelle de photosensibilisateurs basée sur leur structure. Beaucoup reste à faire cependant pour modéliser ainsi les mécanismes de localisation de photosensibilisateurs, tant leurs propriétés sont modulables en fonction de la variété des chaînes latérales qu'ils peuvent porter.

La localisation de certains photosensibilisateurs dérivés de porphyrines et de phtalocyanines au niveau membranaire puis après endocytose au niveau des vésicules d'endocytose a permis d'explorer une autre application dénommée la PCI (pour « photochemical internalization », ou internalisation photochimique). C'est un procédé original qui permet d'accroître la pénétration intracellulaire des macromolécules (protéines, plasmides, polymères). La PCI repose sur la destruction photochimique des vésicules d'endocytose obtenue par photo-irradiation de cellules ou de tissus préalablement exposés à un agent photosensibilisant se localisant au niveau membranaire. Son efficacité dépend très étroitement du photosensibilisateur utilisé [13].

Évolution des photosensibilisateurs

Depuis les années 1980, trois générations de photosensibilisateurs ont vu le jour.

Les dérivés de 1^{ère} génération : historiquement, le premier photosensibilisateur à avoir été utilisé en clinique humaine fut l'hématoporphyrine (Hp) et ses dérivés (HpD). L'HpD est difficile à obtenir pur et contient des composés oligomères responsables de la photocytotoxicité. Malgré ses

inconvenients, il a été le premier agent photosensibilisateur à obtenir l'autorisation de mise sur le marché (AMM) en thérapie photodynamique anticancéreuse. En 1987, Dougherty chercha à isoler la fraction active de l'HpD et désigna sous le terme de DHE la dihématoporphyrine éther ou ester indistinctement ; la DHE représente la fraction purifiée de l'HpD [14]. Le Photofrin®, commercialisé sous la dénomination commune internationale « porfimère sodique », est en fait une fraction enrichie à 80-90 % de DHE (figure 5). La limitation la plus importante de l'HpD et des porphyrines en général est certainement leur spectre d'absorption UV-visible et une lente élimination entraînant une photosensibilisation générale de longue durée.

Les photosensibilisateurs de 2^e génération ont été développés afin de pallier ces inconvenients. Ce sont des composés purs ; la plupart absorbent fortement dans la partie rouge du spectre optique et possèdent un rendement quantique de formation de 1O_2 élevé [15]. Une élimination rapide de l'organisme est également souhaitée dans le but de limiter la phototoxicité résiduelle après traitement [16].

Enfin, les photosensibilisateurs dits de 3^e génération sont eux modifiés (conjugués ou vectorisés) afin de cibler de façon passive ou active les cellules néoplasiques, et donc d'améliorer leur sélectivité pour le tissu à traiter.

Stratégies de ciblage des photosensibilisateurs de 3^e génération

Le ciblage peut être passif ou actif. La figure 6 illustre schématiquement les différentes approches possibles en matière de ciblage passif ou actif [17-18].

L'utilisation de liposomes permet de véhiculer des photosensibilisateurs plus ou moins hydrophobes [19]. Les particules polymères permettent de contrôler la libération et d'améliorer la diffusion des photosensibilisateurs. Cependant, ces stratégies de vectorisation semblent limitées par les difficultés de synthèse [18]. L'utilisation d'émulsions et de micelles améliore la dispersion des photosensibilisateurs et par le fait, leur internalisation cellulaire. Cependant, aucune de ces approches n'a d'effet direct sur le ciblage des cellules tumorales.

Une façon de rendre les macrocycles tétrapyrroliques hydrophiles, voire hydrosolubles, est de « décorer » le cœur hydrophobe tétrapyrrolique de motifs fortement hydrophiles comme des sucres [20]. L'hydrophilie du photosensibilisateur peut ainsi être contrôlée par le nombre et le type de saccharides fixés, permettant également une certaine reconnaissance par le photosensibilisateur de cellules exprimant des récepteurs à sucre tels que des lectines [21]. La comparaison de leur activité photobiologique permet de montrer qu'il existe une relation entre cette activité et $\text{Log}(\text{CP})^{(1)}$ [22]. Les porphyrines polyaminées semblent avoir des propriétés très prometteuses [23].

Le ciblage actif vis-à-vis de récepteurs membranaires surexprimés par le tissu tumoral a été également étudié ; divers photosensibilisateurs ont été conjugués, avec par exemple des lipoprotéines de basse densité (LDL), des

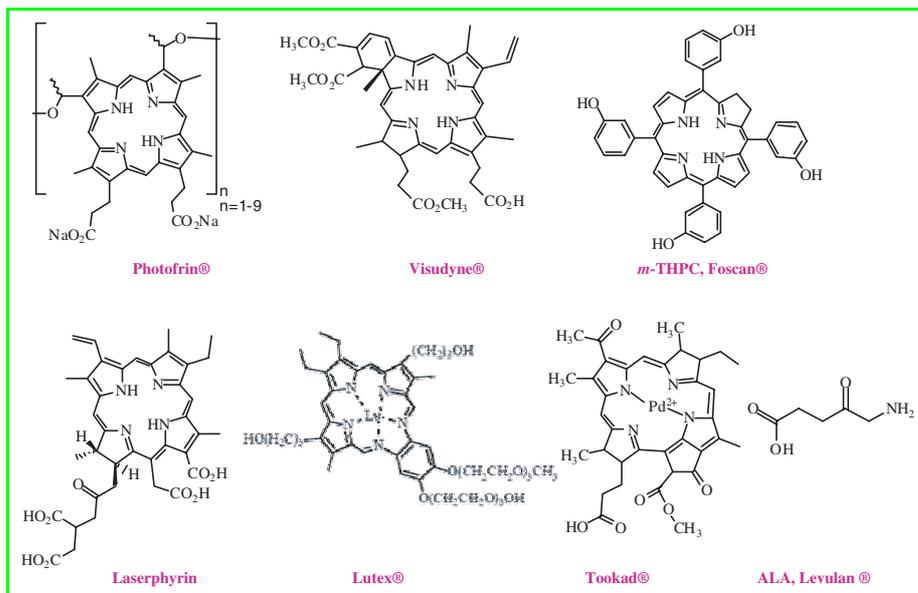


Figure 5 - Structure de quelques photosensibilisateurs de 2^e génération, excepté le Photofrin® (1^{ère} génération) et l'ALA (précurseur de la protoporphyrine IX).

ligands internalisables tels l'insuline, le facteur de croissance épithélial (EGF, « epidermal growth factor »), des sucres et plus récemment l'acide folique [24]. Une autre approche consiste à conjuguer des petits peptides présentant une affinité particulière pour des récepteurs surexprimés par les cellules endothéliales constitutives de la néovascularisation tumorale. En effet, les dommages vasculaires en thérapie photodynamique anticancéreuse sont considérés comme étant un phénomène majeur contribuant largement à l'efficacité du traitement. Une stratégie d'adressage implique le récepteur de type II au facteur de croissance de l'endothélium vasculaire (VEGF, « vascular endothelial growth factor ») et son corécepteur neuropiline-1 (NRP-1) [9]. Il est connu que les cellules endothéliales constitutives de la néovascularisation tumorale, ainsi que certaines cellules cancéreuses, surexpriment l'intégrine $\alpha_V\beta_3$. Cette glycoprotéine transmembranaire est capable de se lier aux protéines de la matrice extracellulaire par l'intermédiaire du tripeptide H-Arg-Gly-Asp-OH. La synthèse de photosensibilisateurs portant ce

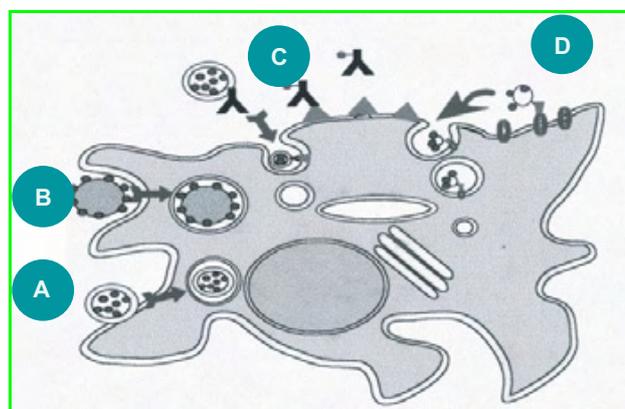


Figure 6 - Stratégies de ciblage des photosensibilisateurs vis-à-vis des cellules néoplasiques.

Ciblage passif : véhiculés par les liposomes (A), délivrance par des microsphères ou nanoparticules (B). Ciblage actif : photosensibilisateurs conjugués directement à un anticorps ou *via* un liposome, une nanoparticule (C), adressage par conjugaison avec un ligand spécifique de récepteurs membranaires (D) (d'après [17]).

motif linéaire ou cyclique a également été envisagée [25]. Les résultats indiquent que cette nouvelle classe de photosensibilisateurs adressés semble prometteuse [10].

Photosensibilisateurs et aspects cliniques

La photochimiothérapie moderne a été mise en œuvre par T.J. Dougherty (Roswell Park Memorial Institute), Y. Hayata (Tokyo Medical College) et D. Cortese (Mayo Clinic) dans les années 1970 [26]. En Europe, le premier patient a été traité à Nantes en 1983 [27]. Depuis cette date et malgré des autorisations de mise sur le marché (Photofrin®, 1996 ; Foscan®, 2002), la pénétration du marché, pourtant estimé sur les indications actuelles à 3 milliards de dollars et environ à 50 % de cette valeur aujourd'hui (25 % pour les sources laser), est remarquablement lente en France malgré la tenue du congrès mondial de la spécialité à Nantes en 1998. De nombreuses raisons ont rapidement fait retomber l'enthousiasme initial, parmi lesquelles une mauvaise définition des pathologies éligibles à la thérapie photodynamique (PDT), la « rusticité » des premiers agents photosensibilisants (faible sélectivité, pharmacocinétique mal définie, photosensibilité importante), une mauvaise dosimétrie de la lumière... [28].

Principaux domaines de développement et d'applications

La PDT a été appliquée récemment en ophtalmologie, en association avec la Visudyne® (*figure 5*) pour le traitement de la dégénérescence maculaire liée à l'âge (DMLA), l'avantage par rapport à la photocoagulation par laser étant de détruire les néovaisseaux sans risque de brûler la rétine.

En dermatologie, l'utilisation de l'ALA (Metvix® ou Levulan®, *figure 5*), acide aminolévulinique précurseur de la protoporphyrine IX, est proposée pour le traitement des kératoses actiniques (appelées également kératoses solaires, correspondant à des lésions intra-épidermiques précancéreuses dues à l'exposition chronique aux UV) et de certains carcinomes (tumeur développée à partir des cellules d'un épithélium) [29].

En 2006, grâce à l'apparition de nouveaux photosensibilisateurs, d'autres disciplines médicales ont entrepris l'évaluation de la PDT, telles que la gastroentérologie pour le traitement des dysplasies (anomalies dans le développement de tissus) de haut grade sur endobrachyœsophage (appelé aussi œsophage de Barrett : le reflux gastro-œsophagien modifie la muqueuse de la partie inférieure de l'œsophage qui se transforme et devient un épithélium en colonnes ressemblant à la muqueuse de l'intestin), des récurrences œsophagiennes superficielles après traitement locorégional du cancer de l'œsophage, des cancers superficiels non accessibles à une autre thérapie, des tumeurs cancéreuses se développant au niveau du cholédoque (cholangiocarcinomes) et des cancers du pancréas non opérables. Pour ces applications, on utilise principalement un dérivé de l'hématoporphyrine, le Photofrin® (*figure 5*), dont l'excitation à 630 nm permet une destruction tumorale relativement profonde des tissus éclairés [30-31].

En urologie, la PDT concerne deux pathologies : le carcinome transitionnel superficiel récidivant (transitionnel car d'un degré plus élevé qu'un carcinome localisé), voire réfractaire de la vessie, et l'adénocarcinome de la prostate, en particulier le cancer prostatique récidivant après

radiothérapie. Les succès cliniques confirmés de la cystoscopie de fluorescence qui facilite la détection précoce de carcinomes urothéliaux préalablement photosensibilisés par la protoporphyrine IX, induite par l'ALA ou l'hexaminolévulinate (Hexvix®), motivent la mise en œuvre de leur traitement par PDT [32]. Quant à la prostate, la recherche actuelle tend à la mise au point d'une technique minimale invasive du cancer localisé de la prostate par l'induction d'une nécrose ablatrice de toute la glande prostatique par collapsus vasculaire secondaire à l'excitation d'une « bactériochlorophylle » (Tookad®, *figure 5*), lors de son passage dans le réseau vasculaire de la glande. L'excitation à 763 nm permet, là aussi, d'avoir une action en profondeur [33].

En gynécologie, la PDT est actuellement à l'essai dans le traitement de lésions dysplasiques (anomalies du tissu) cervicales de haut grade après application cervicale d'une solution d'acide 5-aminolévulinique (5 ALA) [34]. La PDT appliquée à la paroi interne de l'utérus (l'endomètre) semble également prometteuse, en particulier dans le traitement des menstruations anormalement abondantes (ménorragies fonctionnelles) en période préménopausique [35]. Le recours à une PDT locale après instillation d'ALA intra-utérine a montré que ce traitement pourrait constituer une alternative aux traitements chirurgicaux actuellement proposés (curetage de l'endomètre, résection endométriale hystérocopie, thermocoagulation de l'endomètre, hystérectomie).

En ORL, le Foscan® (*figure 5*) est proposé dans le cadre du traitement palliatif de cancers ORL [36].

Dans d'autres spécialités, telles que la pneumologie, le nombre d'études est encore limité et la place de la PDT dans l'arsenal thérapeutique du praticien reste à démontrer [37]. De la même façon, la PDT pourrait représenter une alternative thérapeutique intéressante en neurochirurgie si la sélectivité de la substance photo-activable et la dosimétrie de la lumière étaient bien maîtrisées [38].

Freins et perspectives en PDT

L'analyse des avancées, tant en recherche de photosensibilisateurs que des applications récentes, souligne au moins deux complexités qui ont freiné le développement de la thérapie photodynamique :

- Le caractère multidisciplinaire de la recherche en amont lié aux contraintes d'applications cliniques : en effet, cette thérapie requiert des compétences complexes en physico-chimie ou en pharmacologie associées à des compétences en physique et à bien d'autres encore (synthèse chimique, photophysique, biologie...), mais dépend de règlements et d'investissements qui sont en tous points identiques à ceux de n'importe quelle autre substance de la pharmacopée. Dès lors, aucune équipe n'a plus les moyens d'aller au bout de la recherche seule et ne peut s'affranchir des contraintes d'industrialisation ou de valorisation. La structure de la recherche, organisée pendant des années en unités indépendantes dédiées à de la recherche fondamentale, est peu adaptée à la mise en réseau, à la mutualisation des efforts. Or, cela semble être la seule issue possible, mais suppose que les problèmes de propriété industrielle soient tous résolus, ce qui est loin d'être le cas dans un tel contexte [39-40].
- Sur le plan des applications cliniques, la PDT s'adresse à des applications ophtalmologiques parfaitement réalisables en secteur privé (quoique en forte perte de vitesse comme toutes les applications vasculaires utilisant cette thérapie [41]), ainsi qu'à des applications cancérologiques qui sont

prises en charge soit par l'hôpital public, soit par les centres anticancéreux, deux entités qui ne travaillent pas forcément en symbiose. Il y a donc multiplicité d'acteurs et une réelle difficulté à mettre des essais cliniques en place compte tenu d'indications significatives au plan européen ou mondial, mais limitées quantitativement sur un territoire national donné.

Pour le futur, les améliorations de la PDT sont, entre autres, liées à la découverte de nouvelles molécules (avec souvent un meilleur ciblage des cellules). Toutefois, contrairement à ce qui se passe pour de nombreuses autres classes thérapeutiques, les molécules potentiellement efficaces et susceptibles d'être développées sont peu nombreuses pour ce qui concerne les voies classiques d'identification. C'est pourquoi des méthodes de screening massif adaptées à des extraits complexes sont mises au point au lieu de suivre la voie laborieuse de la synthèse. De plus, les mécanismes sont soit profondément dépendants de la structure chimique de la molécule étudiée, soit au contraire profondément génériques mais souvent incomplètement élucidés comme la physico-chimie par exemple. Ce qui est vrai pour une molécule lui sera donc exclusivement limité, ce qui implique que les travaux mécanistiques entrepris le soient après une analyse stratégique rigoureuse et beaucoup de recul. Nous ne sommes en effet nullement à l'abri d'un changement de concept qui à la fois opérera la PDT mais rendra caduque des études réalisées. Il y a donc une forte divergence entre les besoins pharmaceutiques et la démarche cognitive rendant une mise en réseau indispensable, mais encore faut-il qu'elle le soit au plan européen, et dans une perspective rationnelle. Les organismes de recherche (Inserm, CNRS) initient cette mise en réseau, ce qui devrait permettre de meilleurs échanges et favoriser la recherche multidisciplinaire nécessaire à la PDT.

Note et références

- Log(CP) correspond au logarithme du coefficient de partage du photosensibilisateur entre le 2-octanol et une solution aqueuse de tampon PBS selon le protocole décrit par dans Kessel D., Effects of photoactivated porphyrins at the cell surface of leukemia L1210, *Biochemistry*, **1977**, *16*, p. 3443.
- Tanielian C., Mechin R., Seghrouchni R., Schweitzer C., Mechanistic and kinetic aspects of photosensitization in the presence of oxygen, *Photochem. Photobiol.*, **2000**, *71*, p. 12.
- Schenck G.O., Photosensitization, *Ind. Eng. Chem.*, **1963**, *55*, p. 40.
- Foote C.S., Photosensitized oxidation and singlet oxygen: consequences in biological systems, *Free Radicals in Biology*, vol. 2, W.A. Pryor (ed), Ac. Press, New York, **1976**, p. 85.
- Tanielian C., Wolff C., Esch M., Singlet oxygen production in water: aggregation and charge transfer effects, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 6555.
- Tanielian C., Schweitzer C., Seghrouchni R., Esch M., Mechin R., Polyoxometalate sensitization in mechanistic studies of photochemical reactions: the decatungstate anion as a reference sensitizer for photoinduced free radical oxygenations of organic compounds, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, *2*, p. 297.
- Nieder M.J., Yu C.S., Patterson M.S., Wilson B.C., Singlet oxygen luminescence as an in vivo photodynamic therapy dose metric: validation in normal mouse skin with topical amino-levulinic acid, *Br. J. Cancer*, **2005**, *92*, p. 298.
- Snyder J.W., Skovsen E., Lambert J.D.C., Poulsen L., Ogilby P.R., Optical detection of singlet oxygen from single cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, p. 4280.
- Lassalle H.P., Lourette N., Maunit B., Muller J.F., Guillemin F., Bezdetsnaya-Bolotina L., MALDI-TOF mass spectrometric analysis for the characterization of the 5,10,15,20-tetrakis-(*m*-hydroxyphenyl) bacteriochlorin (*m*-THPBC) photoproducts in biological environment, *J. Mass Spectrom.*, **2005**, *40*, p. 1149.
- Tirand L., Frochot C., Vanderesse R., Thomas N., Trinquet E., Pinel S., Viriot M.L., Guillemin F., Barberi-Heyob M., A peptide competing with VEGF165 binding on neuropilin-1 mediates targeting of a chlorin-type photosensitizer and potentiates its photodynamic activity in human endothelial cells, *J. Control. Release*, **2006**, *111*, p. 153.
- Frochot C., Di Stasio B., Vanderesse R., Belgy M.J., Dodeller M., Guillemin F., Viriot M.L., Barberi-Heyob M., Interest of RGD-containing linear or cyclic peptide targeted tetraphenylchlorin as novel photosensitizers for selective photodynamic activity, *Bioorg. Chem.*, **2007**, *35*, p. 205.
- Sasnouski S., Kachatkou D., Zorin V., Guillemin F., Bezdetsnaya L., Redistribution of Foscan® from plasma proteins to model membranes, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, *5*, p. 770.
- a) Bonneau S., Vever-Bizet C., Morlière P., Mazière J.C., Brault D., Equilibrium and kinetic studies of the interactions of a porphyrin with low-density lipoproteins, *Biophys. J.*, **2002**, *83*, p. 3470 ; b) Brault D., Physical chemistry of porphyrins and their interactions with membranes: the importance of pH, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **1990**, *6*, p. 79 ; c) Bonneau S., Morlière P., Brault D., Dynamics of interactions of photosensitizers with lipoproteins and membrane-models: correlation with cellular incorporation and subcellular distribution, *Biochem. Pharmacol.*, **2004**, *68*, p. 1443.
- Maurice-Duelli A., Ndoye A., Bouali S., Leroux A., Merlin J.L., Enhanced cell growth inhibition following PTEN nonviral gene transfer using polyethyleneimine and photochemical internalization in endometrial cancer cells, *Technol. Cancer Res. Treat.*, **2004**, *3*, p. 459.
- Dougherty T.J., Studies on the structure of porphyrins contained in Photofrin II, *Photochem. Photobiol.*, **1987**, *46*, p. 569.
- Detty M.R., Gibson S.L., Wagner S.J., Current clinical and preclinical photosensitizers for use in photodynamic therapy, *J. Med. Chem.*, **2004**, *47*, p. 3897.
- Ferrand Y., Bourré L., Simonneaux G., Thibaut S., Odobel F., Lajat Y., Patrice T., Hydrophorophyrins as tumour photosensitizers: synthesis and photophysical studies of 2,3-dihydro-5,15-di(3,5-dihydroxyphenyl) porphyrin, *Biorg. Med. Chem. Lett.*, **2003**, *13*, p. 833.
- Sobolev A.S., Jans D.A., Rosenkranz A.A., Targeted intracellular delivery of photosensitizers, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **2000**, *73*, p. 51.
- Konan Y.N., Gurny R., Allemann E., State of the art in the delivery of photosensitizers for photodynamic therapy, *J. Photochem. Photobiol. B*, **2002**, *66*, p. 89.
- Damoiseau X., Schuitmaker H.J., Lagerberg J.W., Hoebeke M., Increase of the photosensitizing efficiency of the Bacteriochlorin a by liposome-incorporation, *J. Photochem. Photobiol. B*, **2001**, *60*, p. 50.
- Sol V., Blais J.C., Carré V., Granet R., Guilloton M., Spiro M., Krausz P., Synthesis, spectroscopy, and phototoxicity of glycosylated amino acid porphyrin derivatives as promising molecules for cancer phototherapy, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, p. 4431.
- Laville I., Pigaglio S., Blais J.C., Doz F., Looock B., Maillard P., Grierson D.S., Blais J., Photodynamic efficiency of diethylene glycol-linked glycoconjugated porphyrins in human retinoblastoma cells, *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*, p. 2558.
- Croisy A., Lucas B., Maillard P., Les macrocycles tétrapyrroliques glycoconjugués. Utilisation en photothérapie dynamique (PDT), *Actualités de Chimie Thérapeutique*, **2005**, *31^e série*, p. 181.
- Lamarque F., Sol V., Huang Y.M., Granet R., Guilloton M., Krausz P., Synthesis and biological evaluation of polyamine-porphyrin conjugates as potential agents in photodynamic therapy (PDT), *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, *6*, p. 130.
- Schneider R., Schmitt F., Frochot C., Fort Y., Lourette N., Guillemin F., Muller J.-F., Barberi-Heyob M., Design, synthesis, and biological evaluation of folic acid targeted tetraphenylporphyrin as novel photosensitizers for selective photodynamic therapy, *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, *13*, p. 2799.
- Chaleix V., Sol V., Guilloton M., Granet R., Krausz P., Efficient synthesis of RGD-containing cyclic peptide-porphyrin conjugates by ring-closing metathesis on solid support, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, p. 5295.
- Dougherty T.J., Photodynamic therapy (PDT) of malignant tumors, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **1984**, *2*, p. 83.
- www.sante.univ-nantes.fr/med/laser
- Potter W.R., Mang T.S., Dougherty T.J., The theory of photodynamic therapy dosimetry: consequences of photo-destruction of sensitizer, *Photochem. Photobiol.*, **1987**, *46*, p. 97.
- Mordon S., Thérapie photodynamique et dermatologie : photosensibilisants, *Réalités Thérapeutiques en Dermato-Vénérologie*, **2002**, *121*, p. 5.
- Mordon S., Maunoury V., Bulois P., Ducrotté P., Rochon P., Boyer J., La thérapie photodynamique en gastroentérologie, *Gastroenterol. Clin. Biol.*, **2005**, *29*, p. 949.
- Maunoury V., Mordon S., Bulois P., Mirabel X., Hecquet B., Mariette C., Photodynamic therapy for early oesophageal cancer, *Dig. Liver Dis.*, **2005**, *37*, p. 491.
- Jichlinski P., Leisinger H.J., Fluorescence cystoscopy in the management of bladder cancer: a help for the urologist!, *Urol. Int.*, **2005**, *74*, p. 97.
- Huang Z., Chen Q., Trncic N., LaRue S.M., Brun P.H., Wilson B.C., Shapiro H., Hetzel F.W., Effects of Pd-bacteriopheophorbide (TOOKAD)-mediated photodynamic therapy on canine prostate pretreated with ionizing radiation, *Radiat. Res.*, **2004**, *161*, p. 723.
- Hillemanns P., Untch M., Prove F., Baumgartner R., Hillemanns M., Korell M., Photodynamic therapy of vulvar lichen sclerosus with 5-aminolevulinic acid, *Obstet. Gynecol.*, **1999**, *93*, p. 71.
- Degen A.F., Gabrecht T., Mosimann L., Fehr M.K., Hornung R., Schwarz V.A., Tadir Y., Steiner R.A., Wagnieres G., Wyss P., Photodynamic endometrial ablation for the treatment of dysfunctional uterine bleeding: a preliminary report, *Lasers Surg. Med.*, **2004**, *34*, p. 1.

- [36] D'Cruz A.K., Robinson M.H., Biel M.A., *m*-THPC-mediated photodynamic therapy in patients with advanced, incurable head and neck cancer: a multicenter study of 128 patients, *Head Neck*, **2004**, *26*, p. 232.
- [37] Moghissi K., Dixon K., Is bronchoscopic photodynamic therapy a therapeutic option in lung cancer?, *Eur. Respir. J.*, **2003**, *22*, p. 535.
- [38] Goodell T.T., Muller P.J., Photodynamic therapy: a novel treatment for primary brain malignancy, *J. Neurosci. Nurs.*, **2001**, *33*, p. 296.
- [39] Patrice T., Olivier D., Bourre L., PDT in clinics: indications, results, and markets, *J. Environ. Pathol. Tox. Oncol.*, **2006**, *25*, p. 467.
- [40] Patrice T., Factors in the establishment and spread of photodynamic therapy, « *Photodynamic therapy* », sous l'égide de l'ESP par la Royal Society of Chemistry, Elsevier, **2004**.
- [41] Brown D.M., Kaiser P.K., Michels M., Soubrane G., Heir J.S., Kim R.Y., Sy J.P., Schneider S., Ranibizumab versus verteporfin for neovascular age-related macular degeneration, *N. Engl. J. Med.*, **2006**, *355*, p. 1432.



M. Barberi-Heyob



L. Bezdetsnaya-Bolotina



F. Guillemin



C. Frochot



D. Brault



D. Dumas



P. Krausz



P. Maillard



B. Maunit



J.-F. Muller



J.-L. Merlin



S. Mordon



G. Simonneaux



C. Tanielian

Muriel Barberi-Heyob (*coordinatrice*) est chercheur HDR dans l'axe « Adressage de molécules photoactivables », **Lina Bezdetsnaya-Bolotina** est chercheur HDR, responsable de l'action « Photobiologie en cancérologie », et **François Guillemin** est professeur et directeur du Centre Alexis Vautrin, Université de Nancy¹.

Céline Frochot (*coordinatrice*) est chargée de recherche CNRS au Département de Chimie physique des réactions à l'Université de Nancy².

Daniel Brault est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de biophysique moléculaire cellulaire et tissulaire du Génomole d'Évry³.

Dominique Dumas est ingénieur de recherche au Plateau d'Imagerie et de biophysique cellulaire et tissulaire, Faculté de médecine de Nancy⁴.

Pierre Krausz est professeur à l'Université de Limoges, directeur du Laboratoire de chimie des substances naturelles⁵.

Philippe Maillard est directeur de recherche CNRS à l'Institut Curie à Orsay⁶.

Benoît Maunit est maître de conférences et **Jean-François Muller** est professeur émérite au Laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser, Université de Metz⁷.

Jean-Louis Merlin est professeur dans l'Unité de biologie des tumeurs, Université de Nancy⁸.

Serge Mordon est directeur de recherche Inserm au CHU de Lille⁹.

Thierry Patrice est professeur au Département Laser de l'Hôpital Laënnec, Nantes¹⁰.

Gérard Simonneaux est directeur de recherche CNRS à l'Institut de Chimie de Rennes¹¹.

Charles Tanielian est professeur honoraire à l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg¹².

¹ Équipe projet « Interactions Lumière-Tissus », Centre Alexis Vautrin, CRAN, UMR 7039 CNRS-INPL-UHP, Nancy-Université, Brabois, Avenue de Bourgogne, 54511 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.

Courriels : m.barberi@nancy.fnclcc.fr, l.bolotina@nancy.fnclcc.fr, f.guillemin@nancy.fnclcc.fr

² Département de Chimie Physique des Réactions, Nancy-Université, UMR 7630 CNRS-INPL, ENSIC, 1 rue Grandville, 54000 Nancy.

Courriel : Celine.Frochot@ensic.inpl-nancy.fr

³ BioMoCeTi, UMR 7033 CNRS, Génomole Campus 1, 5 rue Henri Desbruères, 91030 Évry.

Courriel : dbrault@ccr.jussieu.fr

⁴ Plateau d'Imagerie et de biophysique cellulaire et tissulaire, IFR 111 et UMR 7563 CNRS-INPL-UHP, Nancy-Université, Faculté de Médecine, Bât. E, 9 avenue de la Forêt de Haye, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy.

Courriel : Dominique.Dumas@medecine.uhp-nancy.fr

⁵ Laboratoire de chimie des substances naturelles, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex.

Courriel : pierre.krausz@unilim.fr

⁶ UMR 176 CNRS, Institut Curie, Bât. 110-112, Centre universitaire, 91405 Orsay.

Courriel : philippe.maillard@curie.u-psud.fr

⁷ Laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser (LSMCL), Université Paul Verlaine, 1 boulevard Arago, CP 87811, 57078 Metz Cedex 3.

Courriels : maunit@univ-metz.fr, jfmuller@ismcl.sciences.univ-metz.fr

⁸ Unité de biologie des tumeurs, EA 3452 UHP, Nancy-Université, Avenue de Bourgogne, 54511 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.

Courriel : jl.merlin@nancy.fnclcc.fr

⁹ EA 2689, Université de Lille, Inserm et IFR 22 CHU de Lille, Pavillon Vancostenobel, 59037 Lille Cedex.

Courriel : mordon@lille.inserm.fr

¹⁰ Département Laser, Neurochirurgie, Hôpital Laënnec, 44093 Nantes Cedex 01.

Courriel : patrice.laserdpt@wanadoo.fr

¹¹ Institut de Chimie, UMR 6509 CNRS-Université Rennes, Bât. 10C, Campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex.

Courriel : Gerard.Simonneaux@univ-rennes1.fr

¹² Laboratoire de photochimie/LIPHAT, École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.

Courriel : tanielian@chimie.u-strasbg.fr

UV et peau : mécanismes et traitement du photovieillissement

Alain Mavon et Daniel Bacqueville

Résumé Le vieillissement cutané est un phénomène multifactoriel entraînant de nombreux changements fonctionnels et esthétiques. Les travaux récents en biologie cutanée ont permis d'accroître la connaissance sur le processus de vieillissement, ainsi que sur les mécanismes et la contribution des UV dans le photovieillissement. Ces connaissances ont conduit au développement de nombreuses stratégies de traitement visant à prévenir le photovieillissement, voire à relancer certaines activités biologiques. Cet article présente l'impact de la lumière solaire sur la peau, puis les signes cliniques et les mécanismes du photovieillissement, et enfin une revue des principaux moyens mis en œuvre dans sa prévention et son traitement.

Mots-clés Peau, photovieillissement, espèces réactives de l'oxygène ERO, photoprotection, antioxydant.

Abstract **UV and skin: mechanism and photoaging treatment**
Aging is a complex, multifactorial process resulting in several functional and aesthetic changes in the skin. These changes result from intrinsic as well as extrinsic processes, such as ultraviolet radiation. Recent advances in skin biology have increased the understanding of skin homeostasis and the aging process, as well as the mechanisms by which ultraviolet radiation contributes to photoaging. These advances in skin biology have led to the development of a diversity of treatments aimed at preventing aging and rejuvenating the skin. This article first explains the penetration of solar light in the skin, followed by a description of the clinical aspects and the mechanism of photoaging. Finally, the different approaches for its prevention and treatment are discussed.

Keywords Skin, photoaging, reactive oxygen species ROS, photoprotection, antioxidant.

Le vieillissement cutané est un processus multifactoriel induisant de nombreux changements fonctionnels et esthétiques. Notre perception du vieillissement ainsi que des critères subjectifs de la beauté sont largement dépendant des zones exposées, et ces changements sont en partie dus à des effets environnementaux, en particulier le rayonnement ultraviolet (UV). Cet article décrit la pénétration des différentes longueurs d'onde de la lumière incidente dans le tissu cutané, puis les principaux mécanismes induisant des altérations cellulaires responsables du vieillissement photo-induit. Enfin, les systèmes endogènes de protection du tissu cutané sont répertoriés ainsi que les moyens externes permettant de limiter l'action des UV, voire inverser certaines altérations cutanées UV induites et donc susceptibles de ralentir le processus de photovieillissement.

Diffusion cutanée de la lumière solaire

Après filtration par la couche d'ozone des ultraviolets C (UVC : 100-280 nm), les radiations qui atteignent la surface de la peau sont les rayonnements ultraviolets B (UVB : 280-320 nm) et A (UVA : 320-400 nm), la lumière visible et les infrarouges (IR). Environ 10 % de la lumière incidente subit une réflexion au niveau de l'interface air/peau, et ceci quel que soit le phototype cutané (couleur de peau). Près de 90 % pénètrent dans la peau en subissant les divers phénomènes optiques tels que réflexion, diffraction et absorption [1] (*figure 1*). La diffraction est importante dans la couche cornée ou stratum corneum (la plus externe de la peau) car elle est constituée de filaments de kératine alignés

parallèlement à la surface, et comparable à une structure pseudo-cristalline. L'absorption lumineuse se situe au niveau de la mélanine, de l'acide urocanique et de la kératine, riche en acides aminés polaires. La pénétration en profondeur varie selon la longueur d'onde : seulement 10 % des radiations de longueurs d'onde inférieures à 320 nm (donc les UVB) atteignent le derme. En revanche, plus de 20 % des UVA et 60 % de la lumière visible et IR atteignent le derme. Près de 15 % de la lumière visible et IR traversent la peau pour atteindre le tissu graisseux sous-jacent, l'hypoderme [2].

Ces différentes radiations ont des actions bénéfiques pour la peau. Les IR ont une action calorique. Les UVB catalysent la biotransformation du 7-déhydrocholestérol en vitamine D, vitamine impliquée dans le métabolisme du calcium, et ont des actions antidépressives et des effets anti-inflammatoires. Cependant, les expositions au rayonnement solaire induisent majoritairement de multiples altérations au sein du tissu cutané, augmentant ainsi les risques de photocarcinogénèse, et sont responsables du photovieillissement.

Photovieillissement cutané

Le processus de vieillissement, qui se traduit par une réduction des capacités physiologiques cellulaires, donne lieu aujourd'hui à des discussions autour de deux théories. La première définit le vieillissement comme un processus prédéterminé et génétiquement programmé, mettant en jeu les télomères, portion terminale des chromosomes

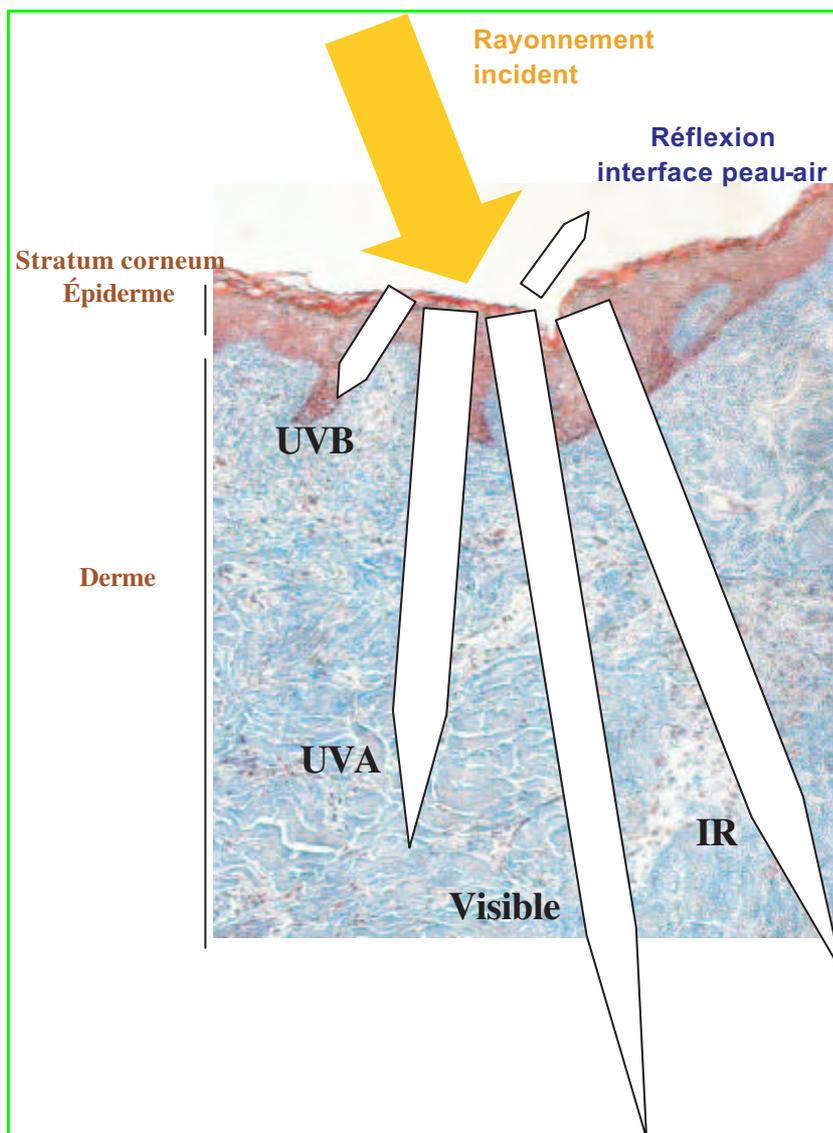


Figure 1 - Schéma illustrant la pénétration des différentes radiations lumineuses dans les différentes strates cutanées : le stratum corneum, couche la plus externe de 15 μm d'épaisseur ; l'épiderme, d'une épaisseur d'environ 100 μm ; et le derme, ayant plus de 2 mm d'épaisseur.

Certaines radiations (IR, visible) atteignent des tissus profonds, tels que l'hypoderme (non visible sur cette figure).

contrôlant le cycle et la mort cellulaire [3]. La seconde théorie suggère que le vieillissement est une conséquence de la production de radicaux oxygénés, générés au cours d'expositions chroniques à des facteurs environnementaux, notamment à l'exposition solaire. Les systèmes de protection diminuant avec l'âge, les dommages oxydatifs s'accumulent et le vieillissement s'accélère.

Dans la peau, le processus de vieillissement représente les effets à long terme d'expositions au rayonnement UV superposées au vieillissement intrinsèque de la peau, les facteurs génétiques et environnementaux étant finalement liés [4].

Cliniquement, le photovieillissement se caractérise par une atrophie dermique et épidermique, une sécheresse cutanée souvent génératrice de prurit (démangeaisons), par une réduction de l'élasticité cutanée, et par l'apparition de ridules et de fines rides [5]. Sur la peau chroniquement exposée aux UV (visage, dos des mains et des avant-bras) apparaît

d'abord une pigmentation irrégulière associant des tâches hyper- et hypopigmentées, puis des rides et des télangiectasies (dilatation des petits vaisseaux sanguins). Lorsque les dommages s'aggravent, la peau s'épaissit, devient jaunâtre, plus sèche, et les rides se creusent. L'importance de ces modifications varie considérablement pour des individus de même âge et de même phototype, témoignant d'une réceptivité individuelle de vulnérabilité au soleil. Par ailleurs, sur cette peau chroniquement insolaire apparaissent de multiples lésions tumorales bénignes appelées « kératoses actiniques », et plus rarement, mais en évolution croissante, des tumeurs malignes, telles que les carcinomes baso- et spinocellulaires.

Sur le plan histologique [6], la peau photovieillie présente de nombreuses altérations : perte de polarité des kératinocytes (cellules de l'épiderme), diminution de l'épaisseur épidermique et aplatissement de la jonction dermo-épidermique. Dans le derme, le nombre de fibroblastes augmente et est accompagné d'une infiltration inflammatoire. La diminution du collagène des types I et III est typique d'un vieillissement intrinsèque et est supérieure sur les zones photo-exposées. L'élastine, qui diminue consécutivement au vieillissement intrinsèque, augmente proportionnellement à la dose reçue sur les zones photo-exposées. Cette accumulation anormale d'élastine semble compenser les zones précédemment occupées par le collagène. Cette désorganisation du tissu conjonctif, perte de fibre de collagène et production anormale d'élastine, est appelée « élastose solaire ».

Biologie de l'héliodermie

Les UV de 245 à 290 nm sont majoritairement absorbés par l'ADN. La conséquence directe est la formation de dimère de pyrimidine sur la double hélice d'ADN (figure 2b), susceptible d'induire des mutations lors de la transcription de l'ADN [7] (voir l'article de D. Markovitsi *et al.*, p. 8).

Près de 50 % des dommages cutanés photo-induits le sont indirectement par l'intermédiaire des radicaux libres, et en particulier des espèces réactives de l'oxygène (ERO). Les ERO, notamment induits par les UVA, provoquent aussi des dommages à l'ADN, et induisent également une peroxydation des lipides des membranes cellulaires et des altérations des protéines modifiant leurs capacités fonctionnelles [8]. De plus, il a été montré que le stress oxydatif induit des mutations de l'ADN mitochondrial, perturbant le métabolisme énergétique de la cellule, et intervient dans le raccourcissement des télomères [9]. Ces deux mécanismes ont été également proposés comme impliqués dans les processus du vieillissement normal. Enfin, les ERO activent aussi de nombreuses voies de signalisation cellulaire en rapport avec la croissance, la différenciation des cellules cutanées et la dégradation du

tissu conjonctif. En particulier, ils entraînent l'expression et la sécrétion de métalloprotéinases matricielles (MMP) qui interviennent dans la dégradation de différents composants de la matrice extracellulaire dermique [10], expliquant les anomalies morphologiques du collagène et des fibres élastiques qui caractérisent histologiquement l'héliodermie. Ces données soulignent l'importance du stress oxydant dans les processus de vieillissement.

Défenses cutanées contre les radiations UV

De nombreux mécanismes naturels protègent la peau contre les radiations UV. Après une exposition aux UV, l'épiderme s'épaissit. Cet épaississement est accompagné d'une pigmentation cutanée, consécutive à la synthèse de mélanine dans le mélanocyte, puis à son transfert vers les kératinocytes par l'intermédiaire des mélanosomes [11]. Les dommages à l'ADN, notamment la formation de dimères de pyrimidines, vont être réparés par les systèmes de réparation par excision de nucléotides [12]. Si les dommages sont trop sévères, la cellule entre en apoptose, mort cellulaire programmée. Ce processus permet de supprimer les cellules porteuses d'un trop grand nombre de mutations, limitant les risques de cancérisation. Les kératinocytes en état apoptotique sont appelés « sunburn cells », et servent donc de marqueurs histologiques des dommages UVB-induits. Ces cellules peuvent être observées dès 30 min après une exposition UV. Or, il a été montré que l'induction de l'apoptose décline avec l'âge, ce qui augmente le risque

tumorigène. Dans le derme, et bien que controversé, il semble que les inhibiteurs des MMP (TIMP, « tissue inhibitor of metalloprotease ») aient pour fonction de réguler l'action délétère des MMP [13].

Par ailleurs, la peau est équipée d'antioxydants enzymatiques et non enzymatiques. Les antioxydants endogènes sont la vitamine E, l'acide ascorbique, le co-enzyme Q10 et les caroténoïdes. Les antioxydants enzymatiques sont la superoxyde dismutase, la catalase et la glutathion peroxidase [14]. L'ensemble de ces systèmes contribue à la protection contre les ERO produits lors du métabolisme cellulaire normal. Des expositions excessives aux UV peuvent dépasser ces systèmes de protection, par l'intermédiaire d'une déplétion des stocks d'antioxydants, et induire des conditions de stress oxydatif. Il a été montré qu'après une dose unique d'UV, une diminution endogène des enzymes antioxydants était suivie d'un retour à un niveau basal après seulement cinq jours [15]. Ce qui démontre que des expositions répétées, dans cet intervalle de temps, peuvent induire de nombreux dommages tissulaires et accélérer ainsi le processus du photovieillissement.

Prévention et traitement du photovieillissement

La plus simple des photoprotections, et sans doute la plus efficace, est l'éviction du soleil, particulièrement entre 10 et 16 h, période où l'intensité des UV est la plus forte. Les vêtements, lunettes de soleil et chapeau permettent

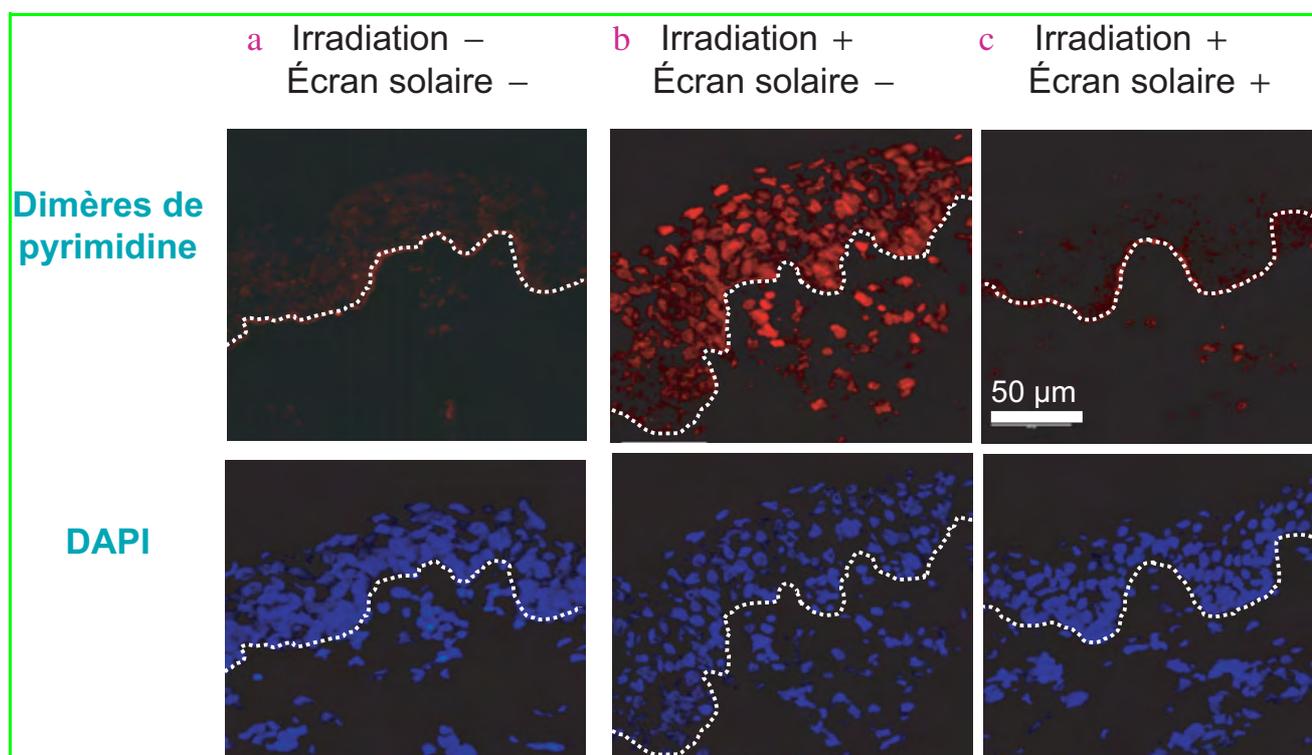


Figure 2 - Dimères de pyrimidine (altération de l'ADN nucléaire), sur peau photo-exposée en présence ou non de protection solaire *in vitro*. La peau (peau de porc maintenue en survie) a été prétraitée avec et sans écran solaire, puis irradiée à une dose d'UV de 5 DEM (dose érythémale minimum, 5 DEM équivalent à environ à 1 h 30 d'exposition solaire), à l'aide d'un simulateur solaire. La peau témoin (non irradiée) ne montre pas de coloration (a). 24 h post-irradiation, les dimères de pyrimidine sont identifiés par immunohistochimie et visibles sur la peau non protégée (b, coloration rouge) : les dommages à l'ADN sont visibles dans les noyaux des cellules de l'épiderme et du derme. L'application préalable d'un écran solaire permet de prévenir la formation de dimères (c). La coloration bleue du DAPI (4',6-diamidino-2-phénylindole dihydrochloride) est un marquage spécifique des noyaux. Les lignes pointillées correspondent à la jonction dermo-épidermique. Barre d'échelle = 50 µm (travaux internes).

facilement de se protéger des rayonnements nocifs. Des vêtements ayant des indices de protection sont désormais disponibles. Des indices de protection de 40 à 50 présentent une excellente photoprotection puisque moins de 2,5 % des UV efficaces sont transmis à la peau. Les vêtements d'été classiques ont des facteurs de protection solaire (FPS) d'environ 10, ce qui équivaut à une crème solaire d'indice de protection IP de 30 [16].

Toutefois, dans nos sociétés européennes, le bronzage est toujours considéré comme un élément esthétique essentiel et de nombreuses années d'exposition solaire importante précèdent les signes patents de vieillissement cutané. Il est aussi estimé qu'un individu reçoit 50 % de sa dose de soleil avant l'âge de 18 ans, ce qui explique l'importance, en termes de vieillissement cutané, de mesures précoces de photoprotection. Elle repose donc beaucoup sur l'utilisation de photoprotecteurs solaires qui permettent de satisfaire le comportement social de recherche d'expositions solaires et de loisirs de plein air. Pour être efficace, les produits solaires doivent bloquer aussi bien les UVA que les UVB, responsables respectivement d'un vieillissement prématuré de la peau et associés à un risque de cancers cutanés et d'érythème solaire ou coup de soleil. La réglementation européenne impose depuis janvier 2006 de nouvelles normes de mesures des indices de protection en UVB et UVA [17]. Pour la protection en UVB, c'est le FPS (parfois noté SPF, « sunburn protection factor ») d'une crème solaire qui quantifie son efficacité contre les coups de soleil. Le FPS est déterminé par des tests standardisés et reconnus sur le plan international. Lors de ces tests, on applique une dose de produit solaire de 2 mg/cm² sur une partie du dos de volontaires qui sont ensuite soumis à différentes doses d'UV. 24 heures après l'exposition aux UV, on compare les réactions de la peau avec et sans protection solaire. On en déduit la dose érythémale minimale (DEM), qui est la plus faible dose d'ultraviolet provoquant un érythème. Le FPS est le rapport entre la DEM sur une zone de peau recouverte de crème solaire et la DEM sur une zone non protégée. Cette mesure standardisée est à nuancer : chaque individu présente une inégalité vis-à-vis des UV, les peaux claires ayant besoin d'une protection plus élevée que les peaux mates. Pour la protection en UVA, l'état actuel des connaissances scientifiques ne permet pas d'apprécier l'importance de leur participation exacte dans les effets délétères du rayonnement UV, ni d'évaluer précisément l'efficacité anti-UVA des photoprotecteurs externes. En l'absence de méthodologie de mesure des indices de protection UVA validée et harmonisée au niveau international, il a été imposé de déterminer le facteur de protection UVA par une méthode, reconnue officiellement, mesurant *in vivo* la pigmentation immédiate persistante (PPD, « persistent pigmentation darkening ») après une exposition UVA. L'indice UVA est obtenu par le rapport de dose minimale pour induire cette pigmentation entre zones protégée et non protégée, pigmentation déterminée visuellement ou par colorimétrie. Cette mesure du facteur de protection UVA doit être de plus complétée par une détermination de la longueur d'onde critique (λ_c), correspondant à l'aire sous la courbe de densité optique intégrée de 290 nm à λ_c et égale à 90 % de l'aire intégrée de 290 à 400 nm. La λ_c recommandée est de 370 nm. Enfin, pour pouvoir revendiquer le statut de protection solaire [17], les produits dits « solaires » doivent présenter pour chaque valeur de FPS, une valeur du facteur de protection UVA ayant un ratio UVB/UVA inférieur ou égal

à 3, avec une λ_c supérieure ou égale à 370 nm. Les produits ne répondant pas à l'ensemble de ces critères ne pourront pas revendiquer être une protection solaire.

Les filtres UV utilisés dans les produits solaires sont principalement des aminobenzoates, cinnamates, salicylates, dérivés du camphre et oxydes métalliques [18]. En Europe, la directive européenne cosmétique 76/768 de 1999 autorise vingt-huit substances pour la formulation des produits solaires. La combinaison de plusieurs filtres et de filtres à large spectre tels que le Tinosorb M® (« méthylene bis benzothiazolyl tetramethylbutylphenol », Ciba) permet d'obtenir une photoprotection sur la presque totalité du spectre UV [19]. L'intérêt est de disposer d'une photostabilité élevée, additionnée d'une bonne efficacité sur l'ensemble du spectre solaire induit (figure 2c). Ainsi, les écrans solaires présentant une protection contre les UVA et UVB permettent de réduire de près de 50 % la formation des ERO, pour des produits solaires ayant un FPS supérieur à 20 et appliqués à des doses de 2 mg/cm² [20]. Compte tenu de la place du stress oxydant dans les mécanismes de vieillissement, l'utilisation de molécules antioxydantes associées aux filtres et écrans apparaît comme une stratégie complémentaire pour la prévention ou la réduction des signes cliniques du photovieillissement. L'apport externe de vitamine C ou E montre des résultats mitigés, notamment car les composés utilisés sont des formes stabilisées (ester) de la forme active et faiblement biodisponibles par voie cutanée. De nouveaux concepts fondés sur le développement de précurseur de vitamine [21], appliqué par voie topique puis libéré par l'intermédiaire d'enzymes cutanées, présentent un intérêt majeur dans la constitution d'un réservoir de molécules actives dans une perspective de prévention associant filtres solaires et antioxydants.

Depuis de nombreuses années, il a été démontré que l'application par voie cutanée des rétinoïdes [22], et en particulier l'acide rétinoïque, participe à la réparation du vieillissement cutané intrinsèque et extrinsèque et corrige cliniquement l'aspect de rugosité, les troubles pigmentaires et les rides en augmentant la synthèse de collagène [23]. Il a également été montré que l'acide rétinoïque topique intervient sur la voie de signalisation des métalloprotéases et présente des propriétés préventives lorsqu'il est appliqué 48 h avant une exposition UV. L'efficacité de l'acide rétinoïque appliqué par voie topique est à pondérer en raison de ces nombreux effets secondaires (irritation et érythème). Les rétinoïdes de seconde génération, tels que le tazarotène (Zorac®, Allergan) et l'adapalène (Différine®, Galderma), présentent des activités similaires dans le traitement du photovieillissement, mais ils restent associés à des effets secondaires. Les œstrogènes, administrés par voie orale ou cutanée, induisent une réduction des rides, une augmentation de l'élasticité cutanée, résultante d'une synthèse accrue de collagène [24], et sont donc actifs contre les principaux signes du photovieillissement.

En conclusion, la peau, organe à l'interface avec l'environnement extérieur, subit un double vieillissement intrinsèque et consécutif aux dommages UV-induits. Les recherches en photobiologie ont permis d'élucider les mécanismes majeurs impliqués dans le photovieillissement, ce qui ouvre de nombreuses voies de traitements pour prévenir, voire inverser ces processus. La prévention combinant une exposition modérée au soleil associée à une protection solaire à large spectre, complétée par l'apport d'antioxydant, reste l'un des meilleurs moyens de se

prémunir des effets délétères des UV, inducteurs du photovieillissement cutané et accélérateurs du risque carcinogène.

Références

- [1] Anderson R.R., Parrish J.A., The optics of human skin, *J. Invest. Dermatol.*, **1981**, *77*, p. 13.
- [2] Leroy D., Physiologie de la photoprotection, *Physiologie de la peau et explorations fonctionnelles cutanées*, EM Inter, P. Agache (ed), Cachan, **2000**, p. 447.
- [3] Kosmadaki M.G., Gilchrist B.A., The role of telomeres in skin aging/ photoaging, *Micron*, **2004**, *35*, p. 155.
- [4] Yaar M., Gilchrist B.A., Aging of skin, *Fitzpatrick's dermatology in general medicine*, I.M. Freedberg, A.Z. Eisen, K. Wolff, K.F. Austen, L.A. Goldsmith, S. Katz (eds), New York, McGraw-Hill, **2003**, p. 1386.
- [5] Leyden J.J., Clinical features of aging skin, *Br. J. Dermatol.*, **1990**, *122*, p. 1.
- [6] El-Domyati M., Attia S., Saleh F., Brown D., Birk D.E., Gasparro F., Ahmad H., Uitto J., Intrinsic aging vs photoaging: a comparative histopathological, immunohistochemical, and ultrastructural study of skin, *Exp. Dermatol.*, **2002**, *11*, p. 398.
- [7] Ichihashi M., Ueda M., Budiyo A., Bito T., Oka M., Fukunaga M., Tsuru K., Horikawa T., UV-induced skin damage, *Toxicology*, **2003**, *189*, p. 21.
- [8] de Gruijil F.R., Photocarcinogenesis: UVA vs UVB, *Methods Enzymol.*, **2000**, *319*, p. 359.
- [9] Krutmann J., Ultraviolet A radiation-induced biological effects in human skin: relevance for photoaging and photodermatitis, *J. Dermatol. Sci.*, **2000**, *23*, (suppl.) S22-6.
- [10] Brennan M., Bhatti H., Nerusu K.C., Bhagavathula N., Kang S., Fisher G.J., Varani J., Voorhees J.J., Matrix metalloproteinase-1 is the major collagenolytic enzyme responsible for collagen damage in UV-irradiated human skin, *Photochem. Photobiol.*, **2003**, *78*, p. 43.
- [11] Césarini J.P., Rayonnement UV et mélanocytes, *Rayonnement ultraviolet et peau*, F. Aubin, P. Humbert (eds), John Libbey Eurotext, Paris, **2001**, p. 69.
- [12] Cleaver J.E., Cortés F., Karentz D., Lutze L.H., Morgan W.F., Player A.N., Vuksanovic L., Mitchell D.L., The relative biological importance of cyclobutane and (6-4)pyrimidine-pyrimidone dimer photoproducts in human cells: evidence from a xeroderma pigmentosum revertant, *Photochem. Photobiol.*, **1988**, *48*, p. 41.
- [13] Oh J.H., Chung A.S., Steinbrenner H., Sies H., Brenneisen P., Thioredoxin secreted upon ultraviolet A irradiation modulates activities of matrix metalloproteinase-2 and tissue inhibitor of metalloproteinase-2 in human dermal fibroblasts, *Arch. Biochem. Biophys.*, **2004**, *423*, p. 218.
- [14] Afaq F., Mukhtar H., Effects of solar radiation on cutaneous detoxification pathway, *J. Photochem. Photobiol. B*, **2001**, *63*, p. 61.
- [15] Shindo Y., Hashimoto T., Time course of changes in antioxidant enzymes in human skin fibroblasts after UVA irradiation, *J. Dermatol. Sci.*, **1997**, *14*, p. 225.
- [16] Diffey B.L., Sun protection with clothing, *Br. J. Dermatol.*, **2001**, *144*, p. 449.
- [17] AFSSAPS, Protection solaire, recommandations concernant les conditions d'étiquetage des produits de protection solaire (www.agmed.sante.gouv.fr), **2006**, p. 1-10.
- [18] Svobodova A., Walterova D., Vostalova J., Ultraviolet light induced alteration to the skin, *Biomed. Pap. Med. Fac.*, **2006**, *150*, p. 25.
- [19] Gelis C., Girard S., Mavon A., Delverdier D., Paillous N., Vicendo P., Assessment of the skin photoprotective capacities of an organo-mineral broad-spectrum sunblock on two ex vivo skin models, *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, **2003**, *19*, p. 242.
- [20] Haywood R., Wardman P., Sanders R., Linge C., Sunscreens inadequately protect against ultraviolet-A-induced free radicals in skin: implications for skin aging and melanoma?, *J. Invest. Dermatol.*, **2003**, *121*, p. 862.
- [21] Mavon A., Raufast V., Redoules D., Skin absorption and metabolism of a new vitamin E prodrug, δ -tocopherol-glucoside: in vitro evaluation in human skin models, *J. Control Release*, **2004**, *100*, p. 221.
- [22] Glaser D.A., Anti-aging products and cosmeceuticals, *Facial Plast. Surg. Clin. North Am.*, **2004**, *12*, p. 363.
- [23] Griffiths C., Russman A.N., Majmudar G., Singer R.S., Hamilton T.A., Voorhees J.J., Restoration of collagen formation in photodamaged human skin by tretinoin (retinoic acid), *N. Engl. J. Med.*, **1993**, *329*, p. 530.
- [24] Schmidt J.B., Binder M., Demschik G., Bieglmayer C., Reiner A., Treatment of skin aging with topical estrogens, *Int. J. Dermatol.*, **1996**, *35*, p. 669.



A. Mavon

Alain Mavon

est responsable du Laboratoire de pharmacocinétique cutanée, Institut de Recherche Pierre Fabre*.



D. Bacqueville

Daniel Bacqueville

est chargé de recherche et développement dans ce même laboratoire*.

* Laboratoire de pharmacocinétique cutanée, Institut de Recherche Pierre Fabre, Vigoulet-Auzil, 31322 Castanet-Tolosan.

Courriels : alain.mavon@pierre-fabre.com
daniel.bacqueville@pierre-fabre.com

L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web

Retrouvez la revue dès maintenant
 sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.

Énergie solaire : énergie du futur ? La filière photochimique

Introduction

Edmond Amouyal, coordinateur

Depuis le choc pétrolier de 1973, on assiste périodiquement à d'autres crises qui font prendre conscience au monde que les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon, uranium...) n'ont qu'un temps. La crise actuelle, dont le déclenchement résulte de l'intervention américaine en Iraq en mars 2003, est entretenue depuis par divers événements tels que la destruction en 2005 d'infrastructures énergétiques dans le sud des États-Unis par l'ouragan Katrina, les tensions géopolitiques au Moyen-Orient, et au niveau mondial, les perturbations des approvisionnements énergétiques. Elle a pour conséquence un fort renchérissement du pétrole et du gaz naturel. Ainsi, le prix du baril de pétrole a augmenté d'un facteur trois par rapport à 2001. De plus en plus d'observateurs économiques et financiers semblent désormais intégrer le fait que le pétrole et le gaz resteront inéluctablement chers. Cela est d'autant plus vrai qu'aucun gisement majeur de pétrole n'a été découvert depuis trente ans et qu'il y a peu de chances d'en trouver dans le futur, selon certains experts géologues. Avec le décollage économique de plusieurs pays émergents à forte démographie, comme la Chine et l'Inde, l'élévation légitime de leur niveau de vie se traduira par un fort accroissement de la consommation d'énergie par tête d'habitant, et parallèlement par une forte augmentation de l'émission de gaz à effet de serre. L'élévation de la température globale de la planète qui en résulte provoquera de sérieux changements climatiques, même pour une élévation de près de 2 °C. Selon les experts les plus optimistes, au rythme actuel de la consommation d'énergie, les réserves disponibles en pétrole – malgré les incertitudes sur leur niveau – commenceront à baisser dans les années 2030. Il est clair qu'il devient urgent et indispensable de se mobiliser pour faire émerger d'autres sources d'énergie, si possible renouvelables, abondantes et non polluantes, d'autant plus que la France et l'Europe ne disposent plus ou presque plus de réserves en énergies fossiles, uranium compris.

L'utilisation de l'énergie solaire, en tant qu'alternative ou complément aux énergies fossiles traditionnelles et à l'énergie nucléaire, suscite de grands espoirs. Les qualités de cette source d'énergie renouvelable sont connues. Gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre. L'énergie déposée à sa surface est évaluée à $3,8 \cdot 10^6$ EJ par an ($1 \text{ EJ} = 10^{18}$ joules), ce qui équivaut à 120 000 TW ($1 \text{ TW} = 10^{12}$ watts). Pour donner un ordre de grandeur, il faut savoir qu'une heure d'ensoleillement représente un peu plus d'une année de la consommation globale d'énergie – toutes énergies confondues – sur notre planète (410 EJ en 2001, soit 13 TW). Mais l'énergie solaire présente l'inconvénient d'être irrégulière et intermittente. Il est donc nécessaire de mettre

au point des techniques qui permettent de capter cette énergie, de la convertir et de la stocker pour la rendre disponible à tout moment. La conversion photonique est l'une des réponses à cette attente. Elle réalise en effet une absorption directe des photons solaires pour produire de l'électricité ou des composés chimiques riches en énergie et pouvant servir de combustibles. La filière photovoltaïque *inorganique* (photopiles solaires) est déjà industrielle, mais elle est encore handicapée par le coût des matériaux tels que le silicium. Cependant, avec un meilleur soutien, les progrès importants accomplis ces dernières années dans l'élaboration de piles photovoltaïques *organiques* pourraient les rendre très compétitives. La filière photochimique, plus délicate à mettre en œuvre, est néanmoins très prometteuse car elle réalise à la fois la conversion et le stockage de l'énergie solaire, par la production directe de combustibles tels que le méthane (par réduction du CO_2) ou l'hydrogène (par la réduction de l'eau).

L'hydrogène apparaît aujourd'hui comme le vecteur d'énergie du futur. Outre son utilisation comme combustible non polluant – sa combustion à l'air ne donnant essentiellement que de l'eau –, ses applications industrielles sont très nombreuses. Il peut en effet servir de matière première pour la synthèse de l'ammoniac et du méthanol, pour divers procédés industriels, ou même être utilisé pour la production d'électricité grâce aux piles à combustible. Mais le problème est que l'hydrogène utilisé actuellement pour faire fonctionner de telles piles provient essentiellement du reformage du gaz naturel ou de l'électrolyse de l'eau ! Il n'est donc pas étonnant que les efforts de recherche se soient focalisés sur ce qui est devenu une véritable quête du Graal : la photolyse de l'eau en hydrogène et oxygène [1]. La première approche – l'approche multimoléculaire –, où chaque élément remplit une fonction déterminée (absorption des photons visibles, conversion de l'énergie d'excitation en paires de charges, catalyse), a conduit dans les années soixante-dix à des systèmes modèles partiels, soit de photoréduction de l'eau en hydrogène, soit de son oxydation en oxygène par la lumière solaire [2]. La séparation des charges s'effectue efficacement grâce à un élément supplémentaire (donneur d'électrons) qui empêche leur recombinaison mais qui est consommé irréversiblement au cours des cycles catalytiques, ce qui explique que ces systèmes – malgré des rendements quantiques élevés surtout de production d'hydrogène – n'aient pas donné lieu à des applications industrielles. Dans une deuxième approche, une solution aqueuse contenant un solide semi-conducteur (le plus souvent TiO_2) à l'état divisé, convenablement modifié (dopage, dépôt, greffage...), est illuminé directement pour créer une paire électron-trou. Mais pour que la séparation de charges soit efficace, ces

systèmes hétérogènes nécessitent aussi la présence d'un donneur d'électrons qui n'est pas recyclé, sauf dans les systèmes publiés récemment et proposés par diverses équipes japonaises [3-4]. Ces systèmes produisent H₂ et O₂ de façon stœchiométrique avec des rendements quantiques élevés (56 % à 270 nm [3]) quand ils sont excités par la lumière ultraviolette, mais ils sont très peu efficaces (2,5 % à 420-440 nm [4]) lorsqu'ils sont illuminés par la lumière visible et en l'absence d'un donneur d'électrons. Cela reste néanmoins une approche prometteuse. Pour tenter d'éviter l'adjonction d'un tel donneur d'électrons, les recherches se sont alors orientées vers des systèmes confinés, figés ou plus organisés tels que les édifices supramoléculaires, et par voie de conséquence, vers la modélisation des sites photosynthétiques afin de mieux comprendre la manière dont s'effectue la séparation des charges lors des étapes primaires de la photosynthèse naturelle [5-6]. Cette approche biomimétique s'est trouvée confortée par les grands progrès accomplis en 1984 dans l'élucidation de la structure aux rayons X du centre réactionnel d'une bactérie pourpre, la *Rhodospseudomonas viridis*. Cette réussite a valu l'attribution du prix Nobel de chimie en 1988 à J. Deisenhofer, R. Huber et H. Michel. Tous les éléments du photosystème I ont ainsi été identifiés, ce qui a permis de mieux comprendre son fonctionnement grâce en particulier aux techniques de spectroscopie laser femtoseconde. Mais la grande difficulté – pour les systèmes modèles comme pour les systèmes biomimétiques – réside dans la maîtrise et l'efficacité de la photo-oxydation de l'eau en oxygène, beaucoup plus difficile à réaliser que la photoproduction d'hydrogène. Il faut en effet que l'eau fournisse quatre électrons au système pour libérer l'oxygène, alors qu'il n'en faut que deux pour l'hydrogène. D'où la nécessité d'élucider et de mieux appréhender le fonctionnement du site photosynthétique d'oxydation de l'eau, le photosystème II. Il faut noter que l'hydrogène peut être produit directement à partir de l'eau par certaines algues et cyanobactéries sous irradiation solaire. La modification génétique de ces micro-organismes conduit déjà à des systèmes efficaces. La Nature nous indique ainsi les voies à explorer pour la production de combustibles peu onéreux et aux efficacités bien supérieures à celles obtenues avec la biomasse.

Ainsi, depuis la parution en 1994 du numéro spécial de *L'Actualité Chimique* « Photochimie 94 » [7], les recherches se sont développées principalement dans trois directions : la structure cristallographique du centre réactionnel du photosystème II et sa modélisation, les systèmes de séparation de charges – biomimétiques ou non – pour tenter de réaliser *in fine* la photolyse complète de l'eau en hydrogène et oxygène, et la photosensibilisation de semi-conducteurs pour convertir directement l'énergie solaire en électricité. En effet, des progrès considérables ont été accomplis d'une part dans l'élucidation de la structure aux rayons X du photosystème II, avec récemment la mise en évidence d'une nouvelle étape dans le cycle du dégagement d'oxygène [8], et d'autre part dans la photosensibilisation de nanoparticules semi-conductrices entraînant une séparation de charges très efficace [9]. Ceci a conduit à une nouvelle génération de cellules photovoltaïques ou piles de Grätzel, du nom de son inventeur. Ces trois aspects, où les avancées ont été les plus significatives, font chacun l'objet d'un article rédigé par les spécialistes éminents de leur domaine.

Pour conclure, je voudrais souligner ici qu'alors que la France et l'Europe privilégient essentiellement le photovoltaïque inorganique, les États-Unis – sans même parler du Japon – ont pris plusieurs longueurs d'avance en lançant un formidable programme de recherche sur dix ans piloté par le Département de l'Énergie (DOE) [10]. Ce programme vise à faire sauter les verrous scientifiques et technologiques dans l'obtention d'une énergie renouvelable, propre et abondante, susceptible de remplacer le pétrole et de s'affranchir ainsi des aléas des approvisionnements en énergies fossiles. Afin d'assurer la sécurité et la continuité énergétiques sur le long terme à un coût très raisonnable tout en sauvegardant l'environnement planétaire, le DOE a mis l'accent notamment sur la production photochimique d'hydrogène à partir de la lumière solaire et de l'eau. Dans son roman *L'île mystérieuse* publié en 1874, Jules Verne ne proclamait-il pas : « *Oui mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir... L'eau est le charbon de l'avenir* » ? Et l'hydrogène, le pétrole du futur ?

Références

- [1] Bard A.J., Fox M.A., Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, p. 141.
- [2] Amouyal E., Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: a review and state of the art, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, *38*, p. 249.
- [3] Kato H., Asakura K., Kudo A., Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 3082.
- [4] Maeda K., Teramura K., Lu D., Takata T., Saito N., Inoue Y., Domen K., Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature*, **2006**, *440*, p. 295.
- [5] Amouyal E., Water splitting: from molecular to supramolecular photochemical systems, *Homogeneous Photocatalysis*, M. Chanon (ed), John Wiley & Sons, **1997**, chap. 8, p. 263.
- [6] Chaignon F., Blart E., Borgström M., Hammarström L., Odobel F., *L'Act. Chim.*, **2006**, *297*, p. 23.
- [7] « Photochimie 94 », *L'Act. Chim.*, supp. au n° 7, déc. **1994**, p.194.
- [8] Ferreira K.N., Iverson T.M., Maghlaoui K., Barber J., Iwata S., Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center, *Science*, **2004**, *303*, p. 1831.
- [9] Grätzel M., Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, p. 6841.
- [10] a) Report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*, US Department of Energy, Washington DC, **2005** ; b) Lewis N.S., Nocera D.G., Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization, *PNAS*, **2006**, *103*, p. 15729.



Edmond Amouyal, directeur de recherche CNRS*, est président du Groupe Français de Photochimie de la SFC.

* Laboratoire des solides irradiés (CEA-CNRS/UMR 7642), École polytechnique, 91128 Palaiseau.
Courriel : edmond.amouyal@polytechnique.edu

Water photolysis by molecular biomimetics

Ally Aukauloo, Winfried Leibl and A. William Rutherford

Résumé

La photolyse de l'eau par biomimétisme moléculaire

L'enzyme capable d'oxyder l'eau lors de la photosynthèse est le seul catalyseur qui réalise cette réaction de manière efficace d'un point de vue énergétique (i.e. avec un faible surpotentiel). Un catalyseur chimique présentant cette propriété serait une percée scientifique majeure tant au niveau de l'électrolyse que de la photolyse de l'eau. Il y a par conséquent un intérêt croissant pour la compréhension du mode de fonctionnement de cette enzyme de même que pour le développement des systèmes moléculaires traduisant une même réactivité. Dans un même élan, les chimistes s'efforcent d'obtenir des catalyseurs à base de métaux non nobles capables de réduire les protons en hydrogène. Cette quête est cruciale pour remplacer le platine au sein des électrolyseurs et piles à combustible. L'élaboration des électro- et photocatalyseurs bioinspirés peuvent de surcroît conduire à la transformation de produits organiques de base en matière à haute valeur ajoutée. Les connaissances récentes et plus affinées sur l'enzyme d'oxydation de l'eau et les hydrogénases rendent la recherche dans ce domaine plus réaliste. Les avancées de la chimie inorganique, de la photochimie et des nanotechnologies contribuent à l'importance de ces recherches. Cet article présente un aperçu des connaissances actuelles sur l'enzyme et des systèmes artificiels qui en sont inspirés.

Mots-clés

Énergie, photosynthèse naturelle, biomimétique, catalyse, hydrogène.

Abstract

The water oxidizing enzyme of photosynthesis is the only catalyst known as doing this reaction in an energetically efficient way (i.e. with a small over-potential). A chemical catalyst that shares this property could greatly improve the efficiency of water electrolysis and photolysis. There is therefore great interest in understanding the mechanism of this enzyme (and enzymes that catalyse the reverse reaction) and in reproducing aspects of its function in artificial systems. A similar interest exists in producing artificial proton-reducing systems to replace platinum as a catalyst in the current electrochemical systems for H₂ production. Such new catalysts could also help to improve the efficiency of fuel cells. In addition, bioinspired photochemical and electrochemical catalysts could well contribute to energy efficient synthesis of other high value chemicals and fuels. The recent improved understanding of the water oxidizing enzyme and of hydrogenases has made research in this area much more realistic than even in the recent past. Improvements in inorganic chemistry, photochemistry and nanotechnology all contribute of making research in this area timely. This article presents a brief overview of the current knowledge of the enzyme and some of the artificial systems that it has inspired.

Keywords

Energy, natural photosynthesis, biomimetics, catalysis, hydrogen.

The input of energy to the biosphere is from sunlight. The biological process that is responsible for this is called photosynthesis and it entails the absorption of light by the green tetrapyrrole pigment, chlorophyll, and the use of chlorophyll photochemistry to drive chemical reactions that would otherwise be thermodynamically unfavourable. The "synthesis" part of "photosynthesis" involves the reduction of CO₂ from the atmosphere, producing high energy chemicals (such as sugars) that act both as the fuels and the building blocks needed for life. The electrons needed for reducing CO₂ are taken from water, a low energy substrate that is one of the most abundant chemicals on the planet. It takes a lot of energy to remove electrons from water and put them onto CO₂; this energy comes from light.

As a side product of this process oxygen is produced. Photosynthetic water oxidation is the origin of virtually all of the oxygen in the atmosphere, providing the substrate for the UV-driven conversion of oxygen to ozone producing the

ozone layer that protects the surface of the earth from UV radiation. The oxygen in the environment allowed for the development of a bioenergetic mode of life based on respiration with oxygen as the terminal electron acceptor: a process so efficient that it was a key factor for the development of multicellular life.

Aerobic life on the planet can be seen as being made up of two major symmetrical energy transduction processes which work in a sustainable cycle: a) energy input *via* light-driven photosynthesis in which electrons are taken out of water and put onto CO₂ forming sugar with the release of oxygen, and b) energy usage *via* respiration in which the sugar (the fuel) is oxidised (burned), its electrons put onto oxygen forming water and CO₂ with the energy that was stored in the sugar released in a usable form for sustaining life.

Over the millennia, this photosynthesis/respiration cycle resulted in the removal of CO₂ from the atmosphere trapping

it in biological material that was deposited as reduced, carbon-rich material that became fossil fuels under the Earth's surface. In the last hundred years or so, humans have built the modern industrial society based on using the energy trapped in fossil fuels. It is becoming ever clearer that this is an unsustainable activity which will not only use up this ancient energy resource but more importantly it is in the process of returning the CO₂ to the atmosphere resulting in the current accelerating climate change crisis.

A potential solution to this crisis is to look to Nature for inspiration. While photosynthesis is responsible for energy input into the biosphere, it uses only a small fraction of the solar energy that reaches the Earth's surface. Indeed the amount of solar energy reaching the planet is so great that many scientists consider that its capture and usage provide the best long-term solution to the energy problem and the associated climate change crisis. Can a sustainable solar energy-driven cycle (without net CO₂ production), like that of photosynthesis (energy input)/respiration (energy usage), be mimicked on a scale sufficient to support human activities? In this short article, we look at a chemical biomimetic approach to the energy problem, a kind of artificial photosynthesis in which chemists aim to use aspects of the biological processes as inspiration for the design and synthesis of chemical catalysts and processes for sustainable energy generation. In particular we will focus on water oxidation and the use of the electrons obtained to produce H₂ (or other fuel).

For water oxidation, there is only one enzyme in Nature in which this process occurs and that is the water/plastoquinone photooxidoreductase, or the water oxidizing enzyme of photosynthesis, which is found in plants, algae and cyanobacteria. For hydrogen production (where protons are reduced to H₂) this occurs in several different kinds of hydrogenase enzymes and also in nitrogenase. In some microbial species, H₂ formation is closely linked to photosynthesis and indeed many groups world-wide are trying to obtain economically viable algal or bacterial bioreactor systems for photosynthetic hydrogen production. Rather than this purely biological approach, we focus here on the molecular mechanisms of the enzymes responsible for water oxidation and hydrogen formation in Nature and some of the chemical approaches attempting to produce useful catalysts inspired by these enzymes.

Natural systems

The water oxidising enzyme

The water oxidising enzyme (*figure 1*) is a membrane-spanning pigment-containing protein made up of many subunits [1]. It reduces plastoquinone to plastoquinol on one side of the membrane ($PQ + 2e^- + 2H^+ \rightarrow PQH_2$) and at the other side it oxidizes water, producing molecular oxygen ($2H_2O \rightarrow 4e^- + 4H^+ + O_2$). The first of these processes is a two-electron, two-proton reaction while the

second is a four-electron oxidation of two molecules of water, producing four protons and a molecule of O₂. Since the chlorophyll photochemistry is a high quantum yield, univalent charge separating process, the enzyme must interface the 1-electron processes with the multi-electron chemistry occurring at each side of the enzyme. The enzyme is often conceptualised as being made up of two parts: 1) a photochemical charge separating device which produces a reductant and a strong oxidant on opposite sides of the membrane, and 2) a catalytic part in which the oxidising power is accumulated in the form of increases in the valence of a cluster of Mn ions.

Light induced charge separation

Charge separation takes place between pigment molecules very rapidly after excitation of the chlorophylls in the enzyme (step 1 of *figure 1*). A radical pair is detected a few picoseconds after excitation and this appears to be made up of a chlorophyll (P_{D1} in *figure 1*) cation and a pheophytin (Ph_{D1} in *figure 1*) anion (a pheophytin is the free base form of chlorophyll). The pheophytin anion radical rapidly donates an electron to a quinone (Q_A) thereby stabilising the charge separated state. The semiquinone anion formed is further stabilised by a lateral electron transfer step to a second quinone, Q_B. In the meantime the highly oxidising chlorophyll cation extracts an electron from a tyrosine residue (Tyr_Z). The tyrosine's phenolic carbonyl group loses a proton as the tyrosyl radical forms. The neutral tyrosyl radical then goes on to oxidise the Mn ions of the Mn complex (designated OEC, "oxygen evolving complex", in *figure 1*). The final state formed after the excitation of the enzyme by one photon contains a semiquinone (Q_B⁻) and a high valence form of the Mn cluster. This is stable for tens of seconds at room temperature and contains more than half of

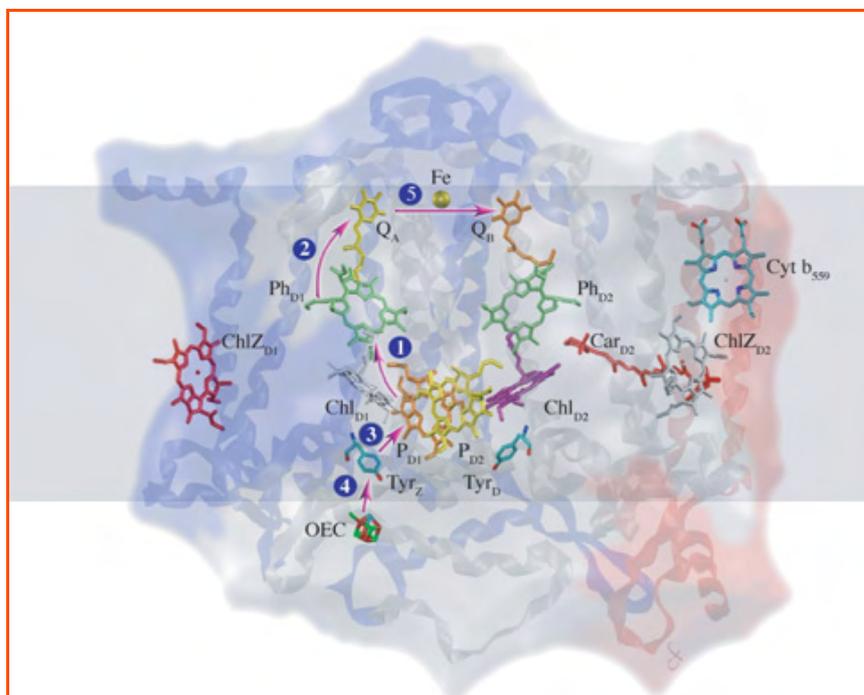


Figure 1 - Photosystem II only showing the protein subunits that bear the electron transfer cofactors. The structure shown was drawn using the protein data base [4].

The figure was made by Christian Fufezan (currently at New York City College) in Saclay and he is gratefully acknowledged for allowing us to reproduce it here. The arrows show the electron transfer steps and their numbers indicate the order in which the steps occur. The abbreviated names of the cofactors are explained in the text, at least for those involved in main electron transfer reactions.

the energy (approx. 1 eV) of the absorbed photon. In order to complete the reduction of plastoquinone a second turnover must occur and in order to oxidise water a total of four photochemical turnovers must occur, with each one resulting in a higher number of accumulated oxidation steps corresponding to increases in Mn valence (in fact there is still some debate concerning whether all of the charge accumulation steps involve Mn oxidation, [2]).

Tyrosyl radical chemistry

Tyrosyl radical chemistry may be directly involved in water oxidation. Rather than a simple electron transfer component as previously thought, it was suggested that the tyrosyl radical may act as a hydrogen atom abstractor [3]. This would require proximity between the substrate water and the tyrosyl radical and the evacuation of the tyrosine's proton away from the active site. While the crystal structure confirmed that the distance between the tyrosine and the Mn_4Ca cluster would allow H-bonding from the phenolic oxygen to a putative Ca-liganded water [4], there was no discernible H-bonding pathway for proton evacuation [4-5]. Given the ambiguities in the structural model and the attractions of the H atom transfer mechanism, a direct role for the tyrosyl radical in water oxidation has not been ruled out.

A mixed valence tetra nuclear Mn cluster with a Ca ion

The structure of the active site remains to be fully defined. The X-ray structural model is impeded by lack of resolution and by reduction of the Mn ions back to Mn(II) by the X-ray beam [6]. The models from X-ray crystallography [4-5] are similar to those developed from spectroscopy [7-8], namely four Mn ions and a Ca ion in which three Mn ions are closely associated with the fourth Mn ion somewhat less tightly associated: a 3+1 Mn tetramer. X-ray absorption studies have put further restrictions on the model and related structure shown in *figure 2* is currently the best model [9]. While the geometries shown in the model are likely to be

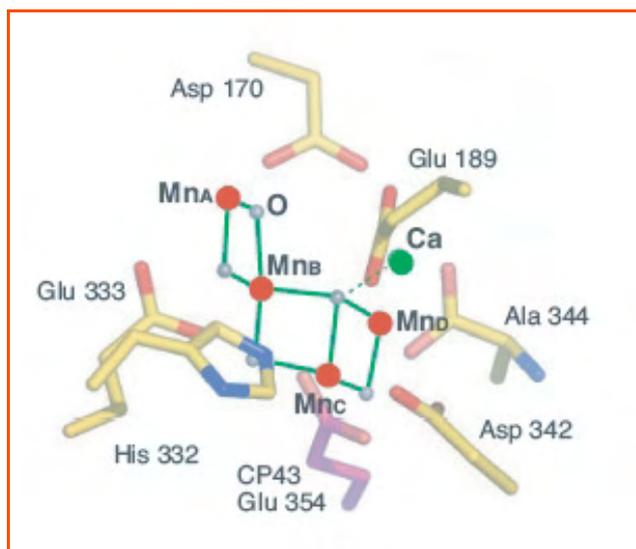


Figure 2 - The geometry of the Mn_4Ca structure: one of the current "best" models.

This model is based on the poorly resolved X-ray crystallographic studies and a series of X-ray absorption spectroscopic studies, some of which were done on crystals [9]. The figure was kindly provided by Junko Yano.

close to that in the enzyme, the ligand sphere of the metal cluster remains poorly defined. In particular it is not clear where the substrate waters are bound. Indeed the Mn ions are thought to be linked by oxo or hydroxo groups (which are potential substrates) but the current models for the protein show the Mn ions and the Ca ion incompletely liganded [4-5]. It is likely that the coordination sphere of the metal ions is completed by water molecules and each of these waters is a potential substrate.

Water oxidation

Water oxidation seems not to occur until all four of the oxidation increases have occurred and the oxidation of the two waters occurs either as a concerted 4-electron process or *via* a short-lived 2-electron peroxo-intermediate. This assertion is made based on the observation that both substrate waters are exchangeable even in the state where three of the four oxidation increases have been accumulated as measured by time resolved mass spectrometry [1]. The substrate waters almost certainly undergo deprotonation as the valence state of the Mn cluster increases, compensating for charge accumulation and preventing big increases in the redox potential.

The valence state of the Mn ions when the water oxidation occurs is not known. X-ray absorption studies taken with some electron paramagnetic resonance (EPR) studies indicate that the Mn cluster is in Mn(III) and Mn(IV) even at its most reducing step in the cycle [1]. Several models consider that a Mn(V) oxo state (or the formally equivalent Mn(IV) plus oxyl radical state) is present but hard evidence for this is lacking.

The role of the Ca^{2+} ion is unclear. Its removal from the complex leads to a block in the charge accumulation cycle after the Mn accumulated two oxidations plus formation of what is probably the Tyr_2 tyrosyl radical. The redox chemistry of the tyrosyl radical appears to be affected by the absence of the Ca ion, being more slowly oxidised by the chlorophyll cation. The only ion that can replace the Ca^{2+} is Sr^{2+} and this leads to the enzyme turning over more slowly, with slower Mn oxidation and slower water oxidation [1]. It has been suggested that Ca^{2+} plays an important role in water oxidation [10].

Water oxidation mechanisms

Based on the structural model, theoreticians are now able to test the feasibility of chemical mechanisms of water oxidation. At present the ambiguities in the structure are probably still too great for the results of these theoretical studies to be seen as other than a means of ranking possible scenarios. However interesting chemical insights have been obtained from this approach. *Figure 3* shows a simplified version of a reaction mechanism based on such modelling [10-11]. The S prefix stands for the number of charge accumulation at the active site (S_0 : 0 and S_4 : 4). The main features of this proposal are i) a crucial role of the side chain of an arginine residue (R357) in orienting the two water molecules by means of hydrogen bonds and acting as the starting point for proton evacuation route, ii) formation in the S_4 state of a high valent Mn-oxo moiety which undergoes a nucleophilic attack from an activated water molecule bound to the Ca^{2+} leading to the formation of the O-O bond.

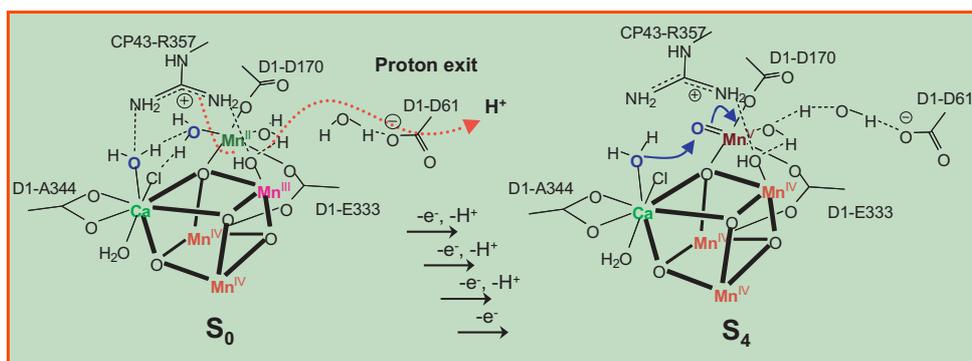


Figure 3 - Simplified version of the proposed mechanism by the Batista/Brudvig group based on theoretical and structural data. S_0 and S_4 stand for the states with 0 and 4 oxidising equivalent(s) respectively.

The dotted arrow represents the proposed route for proton exit from the OEC.

Hydrogenases as proton reducing enzymes

Hydrogenases are enzymes that catalyse the production or consumption of H_2 . They are found in many different microorganisms living in essentially anaerobic environments [12]. The main hydrogenases can be grouped into two classes according to the metal composition of their catalytically active site: [NiFe] and [FeFe] (or Fe-only) hydrogenases. Their physiological role is to either evacuate excess reducing equivalents from, e.g. fermentation, by reducing protons and producing H_2 , or to take up H_2 from the environment to obtain low potential electrons for a range of metabolic processes. In general, [FeFe] hydrogenases show much higher activity for H_2 formation than the more reversible [NiFe] hydrogenases, but they are also much more sensitive to O_2 . The differences in activity are believed to be related to the different affinities for H_2 . Depending on the species, hydrogenases interact with small redox active proteins like cytochromes or ferredoxin to couple the enzyme to the metabolism of the cell.

For both classes of hydrogenases structures obtained by protein crystallography have been published [13-15]. The active sites are bimetallic centers, bridged by two sulfur atoms and one or both of the metals ligated by CO and CN (figure 4). In [FeFe] hydrogenases a [4Fe-4S] cluster is closely connected to one of the Fe atoms making up a [6Fe6S] structure (the H cluster). In most but not all cases further FeS

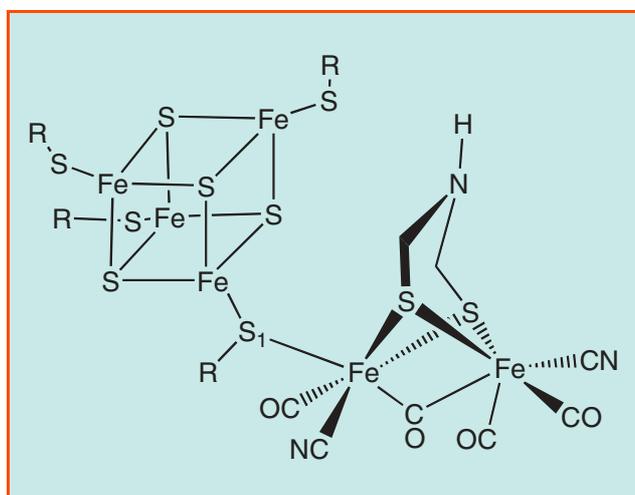


Figure 4 - Structural view of the catalytic centre of Fe-Fe hydrogenase. R stands for cysteine residues.

clusters are present and form an electron transfer pathway from the active site to the surface. In addition there are pathways for transport of substrate and product to and from the active site with hydrophobic channels for H_2 transfer and a chain of histidine and glutamate side-chains for proton transfer.

The model of the active site (figure 4) shows a possible substrate binding site between the distal (to the [4Fe-4S] cluster) iron and the bridge over the two sulphur atoms, the central atom of which is probably nitrogen. The reaction of a formal metal hydride on the distal iron with a nearby proton on the bridging secondary amine may lead to H_2 formation.

Artificial systems

There is an extensive literature where chemists have synthesised metal clusters that have been put forward as being of potential structural relevance to the active sites in these enzymes. For decades this was a relatively straightforward thing to do because the structures of the active sites were unknown. Good structural models have made this a more rigorous task (although the structural ambiguities of the water oxidising enzyme still make it a somewhat fuzzy target). For hydrogenases chemists have come close to reproducing the complex geometry and yet they have performed poorly as a catalyst. This is not surprising from a biological perspective since eons of evolutionary pressure have refined the enzymes by balancing factors like substrate access, redox (electronic) tuning, geometrical tuning, conformation effects. The aim of the biomimetic chemist is not to reproduce all the complexity of the enzyme, rather to learn from the enzyme and pick out key features that would be less obvious in standard strategies for the synthesis of catalysts.

An attractive approach has been to attempt to engineer the photocatalysts rather than catalysts alone. This may give specific advantages since it can in principle allow detailed characterisation of the catalyst in terms of electron-by-electron redox reactions and kinetics. And if it worked as a catalyst then it could be a winner. The problem is that while the fabrication of high-yield charge-separating devices has been achieved (still not a trivial achievement), there are no good catalysts ready to be connected. Furthermore linking a charge separating device with a metal catalyst is no easy matter and it is even more difficult to achieve multiple redox reactions and maintain directionality in such a complex. These difficulties have not deterred research into photocatalysts. Here we describe briefly some approaches aimed at producing both catalysts and photocatalysts.

Water oxidation catalysts inspired by Nature

The construction of a molecular catalyst for water oxidation is a particularly challenging task since the structure of the biological catalyst is not fully defined and the mechanism of water oxidation remains the subject of speculation. However ambiguities concerning the structure

of the complex are gradually being eliminated and target structures for modelling can already be set despite the lack of detailed structural knowledge. Manganese complexes reporting water oxidation have been published [16-19], but the catalysis activity has at best been disappointing and difficult to demonstrate unambiguously. In contrast ruthenium complexes have been shown "bone fide" water oxidation [20-22].

Based on the mechanistic proposals for O-O bond formation coming from the water oxidizing enzyme and from coordination metal complexes, strategies for the synthesis of artificial catalysts have been obtained. We consider here a few representative strategies based on manganese complexes.

Radical coupling between oxo groups

Formation of the O-O bond could result from activation of two close-by, well oriented Mn-ligated water molecules following a two-electron, two-proton abstraction process for each water (*figure 5a*). Such a mechanism has been postulated many times in the biological literature. An artificial complex aimed at doing this requires a ligand that can hold the two metal ions at the right relative geometry and distance. Each of the metal centres must be surrounded by a pentadentate ligand leaving an exchangeable liganding site for substrate water binding and the ligand must be robust enough to withstand the formation of high-valent Mn states. The cofacial bisporphyrin complex of Naruta [18] is an example of such a geometry and while this was reported to act as a catalyst for water oxidation, the work has not been followed up nor repeated and so doubts about its validity remain. We are synthesising a novel family of face-to-face biscompartmental salen-type ligands holding two manganese ions as shown in *figure 6* [23]. The challenge now is to adjust the Mn coordination spheres in order to generate reactive oxo species.

Nucleophilic attack of an activated H₂O molecule on a highly oxidised Mn-oxo species

This type of mechanism has been under consideration for several years for the water oxidising enzyme (see above and

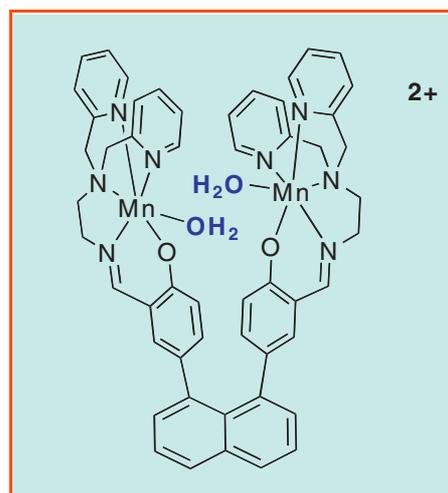


Figure 6 - Dinuclear face-to face Mn(II) complex.

[16]). Salen- or porphyrin-based manganese complexes are known to generate high-valent manganese-oxo species that can oxidise alkene to epoxide in a two-electron process. If the C-C double bond of the alkene were to be replaced by an activated form of water (e.g. OH[•]), then it may be possible to use this chemistry to create the O-O bond. However, a 4-electron process is required for the liberation of O₂ and an elegant synthetic option to do this would be to share the oxidising power on a multi-centred complex (*figure 5b*) that can provide the necessary two additional oxidizing equivalents upon the nucleophilic attack through electronic communication between the metal centers. One on-going strategy for the synthesis of such a system is to design dissymmetric dinuclear Mn complexes, where one of the Mn ions is coordinatively saturated, while the other is 5-coordinated with one exchangeable site to bind and activate a substrate water molecule.

O-O bond formation by the coupling of radical μ -oxyl bridges

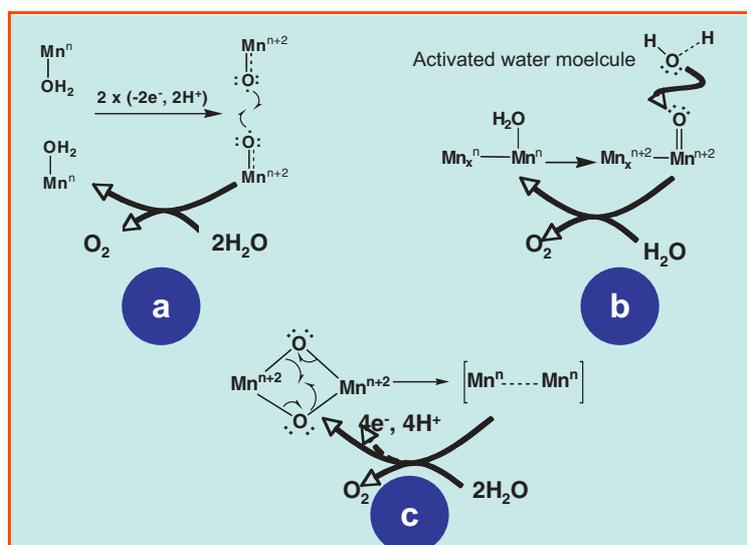


Figure 5 - Different synthetic approaches for the formation for the oxygen-oxygen bond.

The Mn cluster in PSII is thought to have four μ -oxo bridges and a possible route for O-O bond formation involves the reaction of two radical μ -oxyl bridges (*figure 5c*) [8, 24]. Relevant synthetic complexes exhibit some catalytic activity for water oxidation in the heterogeneous phase but not the homogeneous phase [25]. Such a reaction leading to the formation of a O-O bond was reported for a bis-copper complex showing an equilibrium between a (bis μ -oxo)dicopper(III) and a (μ - η^2 : η^2 -peroxo)dicopper(II) unit [26]. This option is worth considering in Mn chemistry provided that each Mn centre is kept in close proximity during all steps of the oxidation process.

Other aspects of catalyst design: charge compensation effects

In the natural system four univalent oxidation steps occur before the enzyme accumulates the oxidising power needed for the removal of four electrons from two molecules of water. Some of

these oxidation steps are accompanied by proton release from the active site and this prevents the build up of excess charge at the active site and thus allows the same oxidant (i.e. a chlorophyll cation with an E_m of around 1.1-1.2 eV) to achieve four successive oxidations at the same site. While deprotonation of water may be expected to occur as the Mn ions increase in valence, specific design features may facilitate the process and attempts have yet been made to do this in synthetic models. This probably requires efforts to engineer functional roles for the second coordination sphere of the catalytic metal centres with hydrogen-bonding interactions being the most important chemical parameters needed.

Proton reduction catalysts for H_2 production

H_2 generation by electrolysis and hydrogen oxidation in a fuel cell are catalysed by Pt electrodes. This occurs at a small over-potential and so is relatively efficient. The task for chemists here is to replace the expensive Pt metal by cheaper coordination metal complexes using first row transition metal ions. Two approaches are currently investigated: biomimetic models of the hydrogenase active site and coordination metal complexes for electrocatalysis.

In Nature Fe or Ni ions are present at the active sites of the hydrogenases. However these metal ions have unusual CO and CN ligands which are thought to confer a "noble character" on these ions by stabilising their low valent oxidation states. Since the structures of [FeFe] and [FeNi]-hydrogenases have been elucidated, a number of biomimetic models of the active sites have been synthesised [27]. Although a high degree of resemblance has been reached between the active site particularly for the [Fe]-only hydrogenase, the catalytic activity for the production of H_2 of such complexes is mediocre and needs a high overpotential. Work in this field is focussed on the fine-tuning of the redox potentials of the metal ions with a set of different monodentate ligands in their coordination spheres.

Other non-biomimetic coordination metal complexes based on Pt, Fe, Ni, Rh, Co... are active in H_2 production either by electrocatalysis or photochemically in the presence of an external electron donor. We are interested in revisiting the electrochemical properties of a family of Co-glyoxime complexes. CoDMGBF₂ (DMG: dimethylglyoxime) can catalytically evolve H_2 in an aqueous acidic solution in presence of an exogenous electron donor [28]. Electrochemical studies exhibited a catalytic reduction wave in organic solvents and in presence of an acid [29-30]. We have dispersed these complexes in a conducting medium (e.g. black carbon) and immobilised them at the surface of a glassy carbon (GC) electrode in a H^+ -conducting matrix (Nafion®). In comparison with the reference electrodes (GC with or without black carbon), a significant improvement in the hydrogen evolution reaction (HER) was found for the modified electrodes containing the Co catalysts [31]. Although the current densities observed with these confined complexes are well below that of platinum, these results are encouraging.

The main tasks for the chemists are: i) to reduce the cathodic over-voltage by a fine-tuning of the ligand around the metal centre, ii) to increase the electrical contact of the non-conducting molecular catalyst with appropriate conducting substrates for efficient supply of electrons and iii) to provide access for the protons to the metal centre and also to allow the rapid evacuation of the H_2 , i.e. optimizing transport to and from the catalyst.

Bridging catalysts to photoactive modules

Molecular organic and inorganic chromophores are known to induce charge separation under light excitation. A classic example is the ruthenium(II) trisbipyridine complex. The robustness, inertness and the unique photophysical and redox properties of this family of complexes make them good candidates for sensitizers. Upon irradiation in the metal-to-ligand charge transfer transition (MLCT) at around 450 nm, a singlet MLCT state is reached which is strongly coupled to a triplet MLCT state. This state relaxes to the ground state with a lifetime at around 800 ns. Adamson and Gaffney [32] showed that the ³MLCT state can be quenched either oxidatively (in presence of an electron acceptor) or reductively (in presence of an electron donor), generating a highly oxidizing Ru(III) complex (+1.3 V vs SCE, saturated calomel electrode) or a formal Ru(I) reducing agent (-1.2 V vs SCE), respectively. This family of complexes has been extensively used in studies of photoinduced electron transfer (ET).

The high oxidizing power of the Ru(III), photogenerated in the presence of an electron acceptor, makes it a good candidate for mimicking the redox active chlorophyll pigment of PSII. The task of building a supramolecular device to drive the photooxidation of water must deal with several issues including the following:

- The chemical nature and length of the covalent link between the photoactive part and the catalytic site in the supramolecular complex must be controlled. The spatial separation must be tuned to conserve the inherent photophysical properties of the photoactive chromophore (e.g. to avoid quenching of the excited state) and the electrochemical behavior of the linked metal complex while at the same time providing an electronic pathway between the constitutive parts.
- Multiple sequential photoinduced electron transfer processes will be necessary for the multi-charge accumulation at the catalytic unit. In the natural system, a number of cofactors provide a charge relay chain leading to efficient and unidirectional charge transfer. In the case of the artificial construct, charge transfer must be channeled in the right direction to prevent back transfer, which would annihilate the charge accumulation at the catalyst.
- As in PSII, the redox potential of the oxidised artificial chromophore fixes the potential limit available for every oxidation step. To avoid that accumulation of positive charges and the consequent increase in redox potential, a proton-coupled electron transfer mechanism maintains the redox potential of the Mn cluster below the potential of the tyrosinyl radical. An in-depth comprehension of this type of mechanism is necessary to try to incorporate it into future Mn-based photocatalysts.

First attempts at making biomimetic photocatalysts

The Hammarström/Styring group was the first to design and synthesize a series of covalently linked Ru trisbipyridine-Mn complexes (*figure 7*). Single and multi-electron transfers from the Mn core to the photogenerated Ru(III) centre have been demonstrated. It remains unclear whether the phenol fragment linked to the manganese ions acts as an electron relay between the Ru(III) and Mn ions [33]. Wieghardt and his coworkers [34] have also published a mixed Ru-Mn complex where upon excitation of the lumophore in presence of

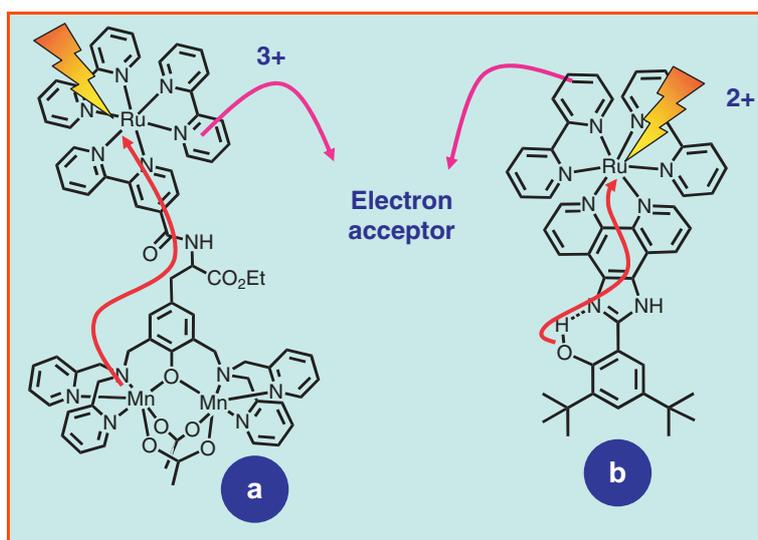


Figure 7 - **a** represents a $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{II}}_2$ system from [33] and **b** is a Ru^{II} complex holding a tyrosineZ/imidazole191 model of the PSII elaborated in Orsay. The arrows indicate the photoinduced charge shifts upon flash excitation in presence of an electron acceptor.

an external electron acceptor an intramolecular electron transfer leads to the formation of a high valent Mn(IV) complex.

Mimicking PSII, we have introduced an imidazole-phenol functionality as the analogue to the tyrosineZ-histidine191 couple between the Mn and P680 as shown in figure 7 [35]. Upon flash excitation in presence of an electron acceptor such as methylviologen, the formed $\text{Ru}(\text{III})$ disappeared much more quickly than the methylviologen radical, showing that the $\text{Ru}(\text{II})$ state is recovered by intramolecular electron transfer. Spectroscopic data showed the formation of a phenoxy-type radical hydrogen-bonded to the nitrogen atom of the imidazole ring. We are now in the process of tethering a Mn cluster to the phenol ring to obtain a supramolecular structure mimicking the main cofactors of the PSII reaction centre.

Electron transfer processes in the above examples are carried out in homogeneous medium with a reversible or sacrificial electron acceptor. The goal of this research is to recover the electrons from the photooxidation reaction to perform reduction reactions such as reductions of protons. Such a device probably requires that the photocatalysts be attached to modified transparent electrodes. Strategies for connecting the photocatalytic systems to semiconductors and to electrode surfaces are under development.

Conclusion

This article is a brief and limited survey of the biomimetic approach for making catalysts based on some of the key enzymes involved in energy conversion processes in biology. Our aim is to provide a flavour of the kind of research that is underway in this area and in particular of the strategies that we have recently adopted in our laboratories. Molecular biomimetics is an exciting interdisciplinary field where synthetic chemistry meets both molecular enzymology and a wide range of physical approaches. The ultimate aim of molecular biomimetics in this area is to obtain devices that will not only be of commercial value but will contribute to one of the greatest scientific challenges of our time: to improve the efficiency of energy use and to achieve sustainable energy production.

Acknowledgements

The authors thank Pierre Legrain and Jean-Jacques Girerd for their support and encouragement at the CEA and the University of Orsay respectively. They also thank their colleagues at Saclay and Orsay for past and on-going collaborations: A. Boussac, M. Sjodin, A. Quaranta, T. Moore, A. Moore, G. Blondin, M.-F. Charlot, E. Anxolabéhère-Mallart, P. Millet, P. Dorlet, S. Un, Y. Pellegrin, F. Lachaud, L. Sabater, B. Lassalle-Kaiser and C. Herrero, with particular thanks to C. Fufezan and J. Yano for providing figures 1 and 2. This work is funded in part by the EU through the STRP network Solar-H, CNRS Energy Program, ANR HYPHO, ANR PhotobioH₂, Biohydrogen program of the DSV CEA and the Conseil Général de l'Essonne.

References

- [1] Wydrzynski T.J., Satoh K., *Photosystem II The light-driven Water: Plastoquinone Oxidoreductase*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2005**.
- [2] Goussias C., Boussac A., Rutherford A.W., Photosystem II and photosynthetic oxidation of water: an overview, *Phil. Trans. R. Soc. London B.*, **2002**, *357*, p. 1369.
- [3] Hoganson C.W., Babcock G.T., A metalloradical mechanism for the generation of oxygen from water in photosynthesis, *Science*, **1997**, *277*, p. 1953.
- [4] Ferreira K.N., Iverson T.M., Maghlaoui K., Barber J., Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center, *Science*, **2004**, *303*, p. 1831.
- [5] Loll B., Kern J., Saenger W., Zouni A., Biesiadka J., Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II, *Nature*, **2005**, *438*, p. 1040.
- [6] Yano J., Kern J., Irrgang K.D., Latimer M.J., Bergmann U., Glatzel P., Pushkar Y., Biesiadka J., Loll B., Sauer, K., Messinger J., Zouni A., Yachandra V.K., X-ray damage to the Mn_4Ca complex in single crystals of photosystem II: a case study for metalloprotein crystallography, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2005**, *102*, p. 12047.
- [7] Peloquin J.M., Britt R.D., EPR/ENDOR characterization of the physical and electronic structure of the OEC Mn cluster, *Biochim. Biophys. Acta.*, **2001**, *1503*, p. 96.
- [8] Yachandra V.K., Structure of the manganese complex in photosystem II: insights from X-ray spectroscopy, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B.*, **2002**, *357*, p. 1347.
- [9] Yano J., Kern J., Sauer K.D., Latimer M.J., Pushkar Y., Biesiadka J., Loll B., Saenger W., Messinger J., Zouni A., Yachandra V.K., Where water is oxidized to dioxygen: structure of the photosynthetic Mn_4Ca cluster, *Science*, **2006**, *314*, p. 821.
- [10] McEvoy J.P., Gascon J.A., Barista V.S., Brudvig G.W., The mechanism of photosynthetic water splitting, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, *4*, p. 940.
- [11] McEvoy J.P., Brudvig G.W., Water-splitting chemistry of photosystem II, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, p. 4455.
- [12] Vignais P.M., Billoud B., Meyer J., Classification and phylogeny of hydrogenases, *FEMS Microbiol. Rev.*, **2001**, *25*, p. 455.
- [13] Volbeda A., Charon M.H., Piras C., Hatchikian E.C., Frey M., Fontecilla-Camps J.C., Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*, *Nature*, **1995**, *373*, p. 580.
- [14] Nicolet Y., Lemon B.J., Fontecilla-Camps J.C., Peters J.W., A novel FeS cluster in Fe-only hydrogenases, *Trends Biochem. Sci.*, **2000**, *25*, p. 138.
- [15] Peters J.W., Lanzilotta W.N., Lemon B.J., Seefeldt L.C., X-ray crystal structure of the Fe-only hydrogenase (Cpl) from *Clostridium pasteurianum* to 1.8 Å resolution, *Science*, **1998**, *4*, p. 1853.
- [16] Limburg J., Vrettos J.S., Liable-Sands L.M., Rheingold A.L., Crabtree R.H., Brudvig G.W., A functional model for O-O bond formation by the O₂-evolving complex in photosystem II, *Science*, **1999**, *283*, p. 1524.
- [17] Ruettinger W., Yagi M., Wolf K., Bernasek S., Dismukes G.C., O₂ Evolution from the manganese-oxo cubane core $\text{Mn}_4\text{O}_4^{6+}$: a molecular mimic of the photosynthetic water oxidation enzyme?, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 10353.
- [18] Shimazaki Y., Nagano T., Takesue H., Ye B.-H., Tani F., Naruta Y., Characterization of a dinuclear Mn=O complex and its efficient evolution of O₂ in the presence of water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 98.
- [19] Poulsen A.K., Rompel A., McKenzie C., Water oxidation catalyzed by a dinuclear Mn complex: a functional model for the oxygen-evolving center of photosystem II, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 2.
- [20] Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J., Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, p. 4030.
- [21] Sens C., Romero I., Rodriguez M., Llobet A., Parella T., Benet-Buchholz J., A new Ru complex capable of catalytically oxidizing water to molecular dioxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 7798.

- [22] Wada T., Tsuge K., Tanaka K., Syntheses and redox properties of bis(hydroxoruthenium) complexes with quinone and bipyridine ligands. Water-oxidation catalysis, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, p. 329.
- [23] Sabater L., Guillot R., Aukauloo A., Pillared salicylaldehyde derivatives as building blocks for the design of cofacial salen-type ligands, *Tetrahedron. Lett.*, **2005**, *46*, p. 2923.
- [24] Aullon G., Ruiz E., Alvarez S., Theoretical clues to the mechanism of dioxygen formation at the oxygen-evolving complex of photosystem II, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, p. 2508.
- [25] Ramaraj R., Kira A., Kaneko M., Oxygen evolution by water oxidation mediated by heterogeneous manganese complexes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *9*, p. 825.
- [26] Lewis E.A., Tolman W.B., Reactivity of dioxygen-copper systems, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 1047.
- [27] Tard C., Liu X., Ibrahim S.K., Bruschi M., De Gioia L., Davies S.C., Yang X., Wang L-S., Sawers G., Pickett C.J., *Nature*, **2005**, *433*, p. 610.
- [28] Connolly P., Espenson J.H., Cobalt-catalyzed evolution of molecular hydrogen, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, p. 2684.
- [29] Hu X., Cossairt B.M., Brunschwig B.S., Lewis N.S., Peters J.C., Electrocatalytic hydrogen evolution by cobalt difluoroboryl-diglyoximate complexes, *Chem. Commun.*, **2005**, p. 4723.
- [30] Razavet M., Artero V., Fontecave M., Proton electroreduction catalyzed by cobaloximes: functional models for hydrogenases, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, p. 4786.
- [31] Pantani O., Anxolabéhère-Mallart E., Aukauloo A., Millet P., Electroactivity of cobalt and nickel glyoximes with regards to the electroreduction of protons into molecular hydrogen in acidic media, *Elect. Comm.*, **2007**, *9*, p. 54.
- [32] Gafney H.D., Adamson A.W., Excited state Ru(bipy)₃²⁺ as an electron-transfer reductant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, p. 8238.
- [33] Sun L., Hammarström L., Åkermark B., Styring S., Towards artificial photosynthesis: ruthenium-manganese chemistry for energy production, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, p. 36.
- [34] Burdinski D., Wieghardt K., Steenzen S., Intramolecular electron transfer from Mn or ligand phenolate to photochemically generated Ru(II) in multinuclear Ru/Mn complexes. Laser flash photolysis and EPR studies on PS II models, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 10781.
- [35] Lachaud F., Quaranta A., Pellegrin Y., Dorlet P., Charlot M-F., Un S., Leibl W., Aukauloo A., A biomimetic model of the electron transfer between P₆₈₀ and the TyrZ-His190 pair of PSII, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *43*, p. 98.



A. Aukauloo

Ally Aukauloo est enseignant-chercheur de l'Université Paris-Sud au Laboratoire de chimie inorganique d'Orsay¹ et au Service de Bioénergétique du CEA Saclay².

Winfried Leibl est chercheur CEA et **A. William Rutherford** est directeur de recherche CNRS au Service de Bioénergétique du CEA Saclay².



W. Leibl



W. Rutherford

¹ Laboratoire de chimie inorganique, ICMO, Bât. 420, UMR 8182, Université de Paris-Sud 11, 91405 Orsay.

² Service de Bioénergétique, CEA Saclay, Bât. 532, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : alfred.rutherford@cea.fr, winfried.leibl@cea.fr



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Institut de Chimie des Substances Naturelles

L'Institut de Chimie des Substances Naturelles, l'ICSN, fondé en 1959 est implanté sur le campus CNRS de Gif-sur-Yvette. C'est le plus gros laboratoire public de recherche en chimie de France. Dans ses bâtiments de 9000 m², travaillent près de 300 personnes, sur des thématiques se rattachant à quatre domaines :

- Chimie organique des molécules complexes, Produits naturels et chimie médicinale,
- Chimie et biologie structurales, Chimie et biologie de cibles thérapeutiques.

Il accueille chaque année plus d'une vingtaine de nouveaux étudiants en thèse dont beaucoup sont financées sur ses ressources propres.

La recherche à l'ICSN a conduit, en collaboration avec deux sociétés pharmaceutiques, à la mise au point de deux médicaments antitumoraux, la Navelbine® et le Taxotère®, qui sont distribués dans le monde entier.

Les cibles actuelles sont principalement : le cancer, le diabète, les maladies neurodégénératives et les affections parasitaires (paludisme). L'ICSN s'appuie aussi sur de nombreuses collaborations industrielles et avec des pays du tiers-monde.



CNRS-UPR2301
Institut de Chimie des Substances Naturelles
1, avenue de la terrasse - Bâtiment 27
91198 Gif-sur-Yvette cedex FRANCE
Tél. : 01 69 82 30 89 - Fax : 01 69 07 77 52



Bio-inspired constructs for sustainable energy production and use

Ana L. Moore, Devens Gust and Thomas A. Moore

Résumé

Des systèmes bio-inspirés pour la production et l'utilisation de sources d'énergie renouvelable

La production d'énergie en continu pour les besoins de l'Homme à partir de systèmes bio-inspirés et de sources d'énergie renouvelable basées sur le solaire est réalisable. Cependant, plusieurs défis doivent être relevés pour atteindre ce but. L'une des solutions consiste à coupler de manière efficace la force électromotrice de l'oxydation de l'eau à la production de carburants par voie d'électrosynthèse réductrice. Tout d'abord pour l'électrolyse de l'eau, l'utilisation efficace de l'énergie solaire nécessite d'oxyder l'eau à de faibles surpotentiels, prouesse réalisée par plusieurs enzymes dans le monde du vivant. Mais pour être utilisées dans ce contexte, ces enzymes doivent être détournées de leur source usuelle de potentiel d'oxydation vers d'autres formes comme la force électromotrice dans un conducteur métallique. Les catalyseurs biologiques peuvent aussi utiliser les électrons produits par ces réactions d'oxydation afin de synthétiser des composés à faible nombre d'atomes de carbone riches en énergie (ou de l'hydrogène), avec de faibles surpotentiels et sans trop de réactions secondaires. Mais encore une fois, pour ce faire, il serait important de faire basculer ces catalyseurs naturels de leur source de potentiel de réduction vers des potentiels d'un conducteur métallique, ou vers d'autres formes de potentiel de réduction. Dans ce but, nous avons construit dans une première étape un système hybride inspiré de la cellule de Grätzel, système dans lequel la photoanode, constituée de nanoparticules d'un semi-conducteur à large bande interdite et fonctionnalisée par un photosensibilisateur de type porphyrine, est utilisée pour la conversion photochimique de la biomasse en hydrogène.

Mots-clés

Photosynthèse artificielle, force protonmotrice, énergie solaire, catalyse biologique, bioénergétique, hydrogène, pile à combustible.

Abstract

Sustainable energy production for human use based upon solar powered bio-inspired constructs and renewable resources is achievable. However, several challenges must be overcome before this goal is realized. One is the efficient coupling of electromotive force to the oxidation of water and to the electroreductive synthesis of chemical fuels for energy storage. Beginning with the electrolysis of efficient use of solar energy requires water oxidation at minimal overpotential, a feat accomplished by enzymes found in Nature. However, in order to be used in this context, these enzymes must be switched from their usual source of oxidation potential to other forms such as electromotive force in a metallic conductor. Biological catalysts can use the electrons produced by such oxidations to carry out the synthesis of energy-rich reduced carbon compounds (or hydrogen) with little overpotential and almost no side reactions. But once again, to accomplish this technologically, it will be necessary to switch Nature's catalysts from their usual source of reduction potential to electromotive force in a metallic conductor or other forms of reduction potential. In an initial step in this direction, this article presents a hybrid system in which a porphyrin-sensitized Grätzel-type nanoparticulate wide band gap semiconductor photoanode is used for the photochemical reformation of biomass to hydrogen.

Keywords

Artificial photosynthesis, protonmotive force, solar energy, biological catalysis, bioenergetics, hydrogen, fuel cell.

Glossary

The terms followed by an asterisk* in the text are defined below.

ATP: adenosine triphosphate.

emf: electromotive force.

NAD: nicotinamide adenine dinucleotide (oxidized form).

NADH: nicotinamide adenine dinucleotide (reduced form).

pmf: protonmotive force.

PSII: photosystem two.

P680: reaction center of PSII.

Q: 1,4-benzoquinone.

QH₂: 1,4-benzoquinol.

SHE: standard hydrogen electrode.

TiO₂: titanium(IV) oxide.

TW: terawatt.

In common with all living things, individual humans interact with the environment in ways that optimize the probability of passing on their genes. In the case of humans, organization into technologically-advanced societies and cultures has added a new dimension to this fierce evolutionary process: the material rewards of growing an ever increasing gross domestic product. The pursuit of this activity, fueled by abundant supplies of fossil fuels and supported by a well-developed technology for accessing this stored energy, has led to unsustainable energy production. Currently, societies spanning all developmental levels base their energy infrastructures on fossil fuels or unsustainably-consumed firewood.

Now, faced with the reality of anthropogenic climate change – a problem facing humanity that is no less significant than war, famine, disease, overpopulation, the plight of refugees and the guarantee of human rights across the lands – humans must find sustainable ways to power their societies. Fortunately, Nature has thrown us a lifeline. Solar energy provides the biosphere with about 10^{24} joules/year, making human needs of even a projected 10^{21} joules/year a deceptively achievable goal. Natural photosynthesis captures a fraction of the incoming solar energy to operate at above 100 TW* providing essential support for all life on Earth. The goal of research in artificial photosynthesis is to abstract the key photosynthetic processes using synthetic schemes [1-2]. Research in artificial photosynthesis can suggest hybrid systems and even ways to engineer living cells to increase the efficiency of the synthesis of energy-rich fuel materials such as hydrogen and reduced carbon compounds. The latter have the almost inestimable advantage that the infrastructure for distribution and use is in place.

Nature's energy conversion processes

Naturally occurring respiratory and photosynthetic systems provide paradigms for all of the important energy converting processes humans would need to achieve sustainable energy production and use. In a cell respiring aerobically, energy transduction takes place in biological "fuel cells", specialized organelles known as mitochondria (figure 1). In the mitochondria, electrons collected by the enzymatic oxidation of reduced carbon compounds, a process that reduces NAD^{+} to NADH^* , are transported down their thermodynamic gradient to ultimately reduce O_2 to water. This is accomplished by a series of electron carriers known as the electron transport system. Specialized electron carriers at appropriate positions in the electron transport

system use the drop in electrochemical potential to pump protons across the mitochondrial inner membrane. The resulting proton thermodynamic gradient, the difference in electrochemical potential of protons on the opposite sides of the membrane, is known as protonmotive force (pmf). The translation of redox potential to pmf by redox linked proton pumps is the most fundamental bioenergetic process of oxygen-dependent life on Earth. In subsequent reactions, living cells use pmf* or its thermodynamic equivalent, ATP^* , to do synthetic chemical work, mechanical work, transport work, and signal amplification/information processing work.

Figure 1 illustrates the oxidative and reductive chemistry common to both mitochondria and fuel cells. The efficiency of hydrogen/air (O_2) fuel cells is limited by the overpotential at the oxygen-reducing cathodic electrode. This electrode typically uses noble-metal catalysts that are expensive and often easily poisoned. On the anode side, the best human-made catalysts for H_2 oxidation are platinum-based. This raises the concern that, in addition to the cost and sensitivity to chemical poisons, there may not be sufficient platinum to fabricate terawatt-level energy converting devices. In contrast, the mitochondrial energy-transducing membranes operate at near the thermodynamic limit of efficiency, using copper and iron metals at their oxygen-reducing active sites. Various hydrogenase enzymes offer other examples of catalysts that would be important in fuel cells. These enzymes catalyze the proton/hydrogen half reaction at essentially its equilibrium electrochemical potential using only iron or iron and nickel metals.

Water oxidation

In the final analysis, sustainable production of energy-rich fuels must involve water oxidation, the reverse of the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ half reaction of combustion, and once again Nature does this efficiently [3-6]. Photosynthetic reaction centers using Mn-based catalysts provide slightly over 1 volt (vs SHE^*) to carry out the 4-electron oxidation of two water molecules to yield O_2 . In commercial electrolyzers, the electrochemical reactions of the fuel cell are reversed by applying an emf*. These cells use noble-metal catalysts similar to the fuel cell and operate with an applied potential of 1.75 volts at an efficiency of 70% [7]. If a human-engineered device were to achieve an efficiency comparable to that of the natural system, it would represent a significant savings in electromotive force, a commodity that must be sustainably produced from solar, wind, geo, hydro, etc, sources. In summary, Nature's catalysts use readily available metals in combination with organic components to template oxidation-reduction energy along reaction coordinates that yield the desired products with high power conversion efficiency (little loss in overpotential and few undesirable, low-energy-conserving side reactions). The challenge is clear: we

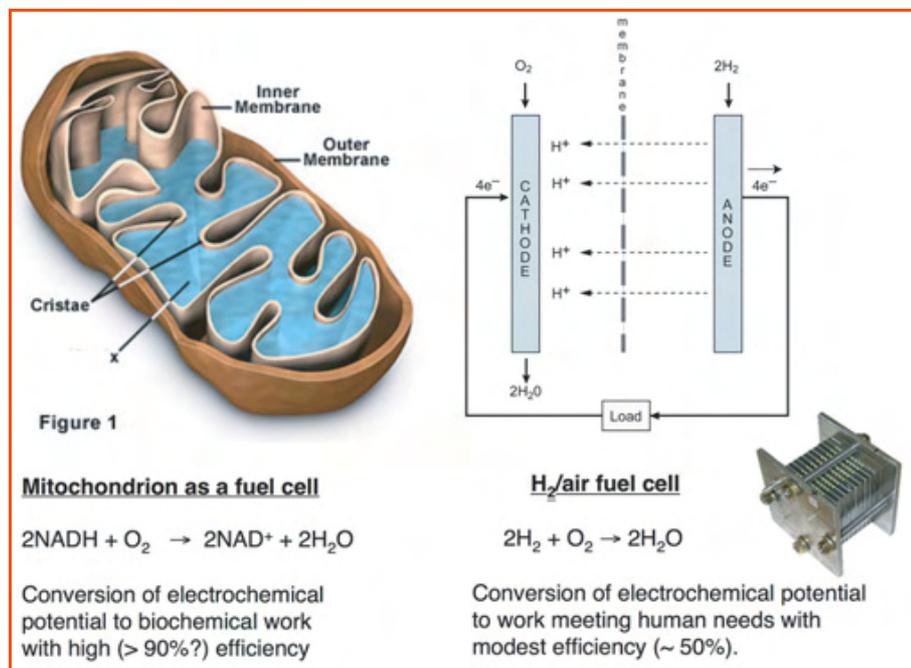


Figure 1 - Schematic of a mitochondrion and a human-engineered fuel cell illustrating that the electrochemical reduction of oxygen to water is common to both fuel cells.

The outputs are very different – pmf is the output of the mitochondrion and emf is the output of the fuel cell. Mitochondrion used with permission from M.W. Davidson.

must understand the structure, function and detailed chemical mechanisms of Nature's energy transducing processes such as photosynthesis and respiration and co-opt their essential features for human use.

Artificial photosynthesis

One approach to the development of artificial photosynthesis is to identify functional elements of the natural system and design and synthesize constructs that mimic a particular function [1-2]. In this context, it is useful to compare natural and human-engineered systems in order to identify points of functional or mechanistic similarity as starting points for design of the artificial systems and/or as interface points for the design of hybrid systems. Figure 2 compares solar energy conversion by photovoltaic devices with natural photosynthesis. Common functional features include the absorption of light, charge separation, and coupling the output of the primary processes to the performance of work.

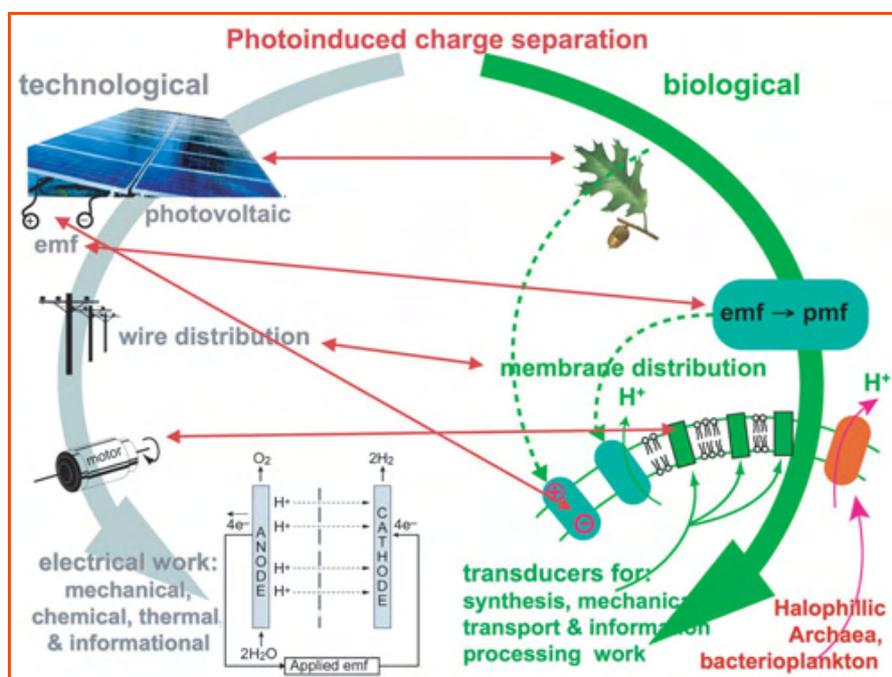


Figure 2 - Photoinduced charge separation and parallels between biological and technological solar energy conversion.

Photoinduced charge separation is common to both photovoltaic and photosynthetic processes. In photosynthesis, charge separation yields highly oxidizing and highly reducing chemical species. Nature's catalysts direct this oxidation and reduction potential along reaction coordinates that drive proton pumps that generate pmf, water oxidation that yields O_2 , and carbon reduction that yields the energy-rich carbon compounds that are the building blocks of living cells. The red arrows delineate connections in function between the two systems (see text). Electrolysis is one example of the conversion of emf to redox potential; it is illustrated on the technological branch. The recent discovery of the widespread occurrence of solar energy conversion by light-driven proton pumps in certain microorganisms is indicated on the biological branch.

On the biological branch, discrete chemical species – the chlorophyll, carotenoid, and other pigments of photosynthesis – absorb light which generates excited states in which the chemical potential is increased by a fraction of the energy of the absorbed photon. Absorption of light is followed by energy transfer which ultimately generates a chlorophyll excited state in a special transmembrane chlorophyll-containing protein complex known as the reaction center. The reaction center is the site

of charge separation, a process which generates vectorial redox potential across the biological membrane, indicated schematically in figure 2. Various mediators carry this redox potential to the catalytic sites where it drives proton pumps to generate pmf* and is used in oxidative and reductive biosynthetic processes. Pmf is distributed by the closed, bubble-like membrane which everywhere separates two aqueous phases, and is available to drive transducers that span the membrane [5-6].

On the photovoltaic branch, excitation generates electron-hole pairs in the semiconductor which translate to emf* in the attached conducting wires. Emf is distributed by the wires and is available to transducers that are connected between the wires.

Fundamental differences between biological and human-engineered solar energy conversion processes are illustrated in figure 2. Oxidation/reduction chemistry as carried out electrochemically in the laboratory, and practically in batteries, fuel cells, etc., produces electromotive force (emf), the current and voltage carried by the metallic conductors

and electrodes, which couples the chemical oxidation and reduction half reactions together. Also, emf is the energy output of photovoltaic devices. In the biological world, metallic conductors (and the corresponding emf) are not usually involved in coupling oxidizing and reducing half reactions. Rather, discrete chemical species such as co-enzymes and cytochromes act as mediators, shuttling electrons between reducing and oxidizing centers. These electron-carrying mediators (e.g., the redox components in the electron transport system described above) use the principles of molecular recognition to locate the appropriate centers for oxidation and reduction, and in this way avoid short circuit processes. In other words, the biological catalysts recognize the appropriate redox mediator and react with it so that current flow, the effective transport of electrons, is ordered. Current flow is controlled and directed in four ways: first, current flows thermodynamically down the net electrochemical gradient; second, current must flow to and through each chemical species in the order intended – it cannot skip a redox center; third, at selected redox centers allosteric and other feedback processes control electron flow in response to the needs of the cell; and fourth, if the carriers have an organization (such as across a

biological membrane), then the current flow is spatially vectorial. By contrast, energy transduction carried out by human-engineered electrical devices is controlled and directed by the physical wiring of the circuit and by myriad devices that amplify, switch and otherwise modulate emf. Fuel cells, batteries, electrolyzers, etc., do require ion flow to establish a complete circuit. The context of electrical conduction by ions in these emf-based devices is different from biological electron conduction described above.

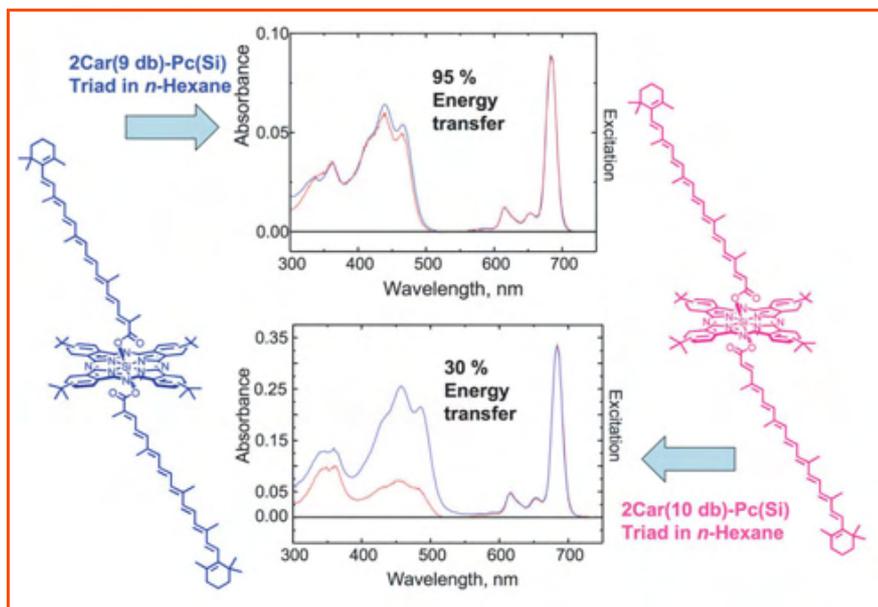


Figure 3 - Two caroteno-phthalocyanine triads that demonstrate carotenoid to tetrapyrrole singlet energy transfer.

Triads 1 and 2 differ structurally in the number of conjugated double bonds in the carotenoid moiety. The blue curve is the absorption spectrum; the red curve is the fully corrected phthalocyanine fluorescence excitation spectrum.

A fundamental difference between these systems is now clear. Nature's catalysts do not generally recognize metallic conductors and emf. It is left to human ingenuity to devise low-barrier pathways for electrons to flow across organic-metallic interfaces. Recent work in our laboratories has addressed this issue [8-9]; see references therein for work from many laboratories concerning molecule-metal conductivity.

Light harvesting and energy transfer in artificial photosynthesis

As mentioned above, artificial photosynthesis includes the design and synthesis of molecular constructs that mimic key functions found in natural photosynthetic membranes [1-2]. Figure 3 presents an example of molecular triads designed to mimic light harvesting, energy transfer and certain elements of the control of photosynthesis found in natural photosynthetic complexes [10]. These triads illustrate that subtle changes in structure can lead to large changes in function.

Triad 1 comprises carotenoids having nine conjugated double bonds linked to a tetrapyrrole through the coordinated Si atom and demonstrates nearly quantitative singlet energy transfer from the carotenoid to the tetrapyrrole. We have shown that energy transfer occurs from several excited states in the carotenoid singlet manifold including the lowest excited singlet state, S_1 , which is both relatively short lived and electric dipole forbidden. The carotenoid pigments in triad 2 have ten conjugated double bond and demonstrate remarkably different behavior from their counterparts in triad 1. Among other things, the addition of one double bond to the conjugated chain lowers the energy of S_1 , which shortens its lifetime and moves it closer to or slightly below the S_1 energy level of the phthalocyanine. The combined effect of these

changes is to markedly reduce energy transfer efficiency from the carotenoid S_1 level, which in turn reduces the overall quantum yield to about 30%. Additionally, the fluorescence yield of the phthalocyanine in triad 2 is much lower at all excitation wavelengths than that of triad 1. Quenching of tetrapyrrole excited singlet states by carotenoids in this and in similar model systems mimics the carotenoid-based control of photosynthesis in the natural system and its study leads to a deeper understanding of natural photosynthesis [11]. It is important to understand all processes that control the rate of photosynthesis in order to explore re-engineering of natural photosynthesis for increased yield. Increasing the yield of photosynthesis could have a profound impact on the food production and on sustainable energy production.

Light harvesting, energy transfer and charge separation in artificial photosynthesis

Figure 4 presents a recent example of an artificial construct that exhibits the primary photophysical functions of light absorption, energy transfer and charge separation found in natural photosynthesis [12].

The organizing framework for the heptad shown in figure 4 is a hexaphenylbenzene that bears five light-harvesting 9,10-bis(phenylethynyl)-anthracene (BPEA) groups and a Zn porphyrin. The reaction center comprises the Zn-porphyrin as the primary electron donor and a C_{60} moiety as the acceptor. The BPEA units act as antennas to provide substantial absorption cross section in the blue-green region of the spectrum. Upon capture of a photon, excitation energy is transferred efficiently among the BPEA units (indicated by the yellow shading) until it is trapped to generate the lower-energy excited state of the Zn-porphyrin (indicated by the

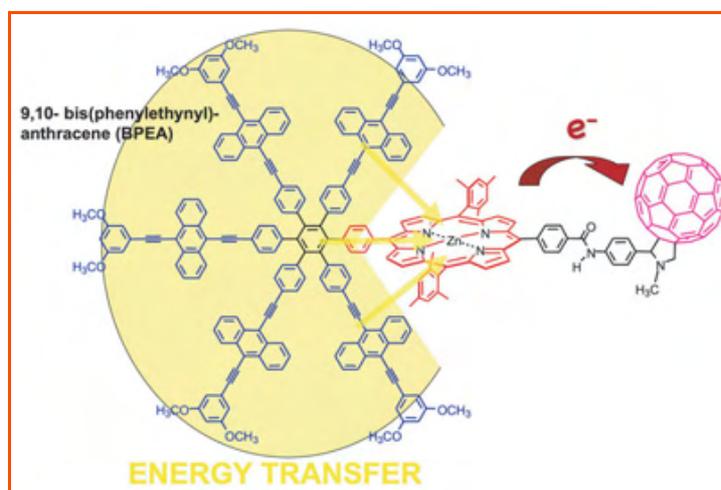


Figure 4 - A synthetic antenna-reaction center complex made up of seven active components.

yellow arrows). Once excited, the Zn-porphyrin undergoes photoinduced electron transfer (red arrow) to yield the energetic and relatively long-lived charge separated state $P_{Zn}^{*+} - C_{60}^{*-}$. Both energy and electron transfer processes depend upon thermodynamic and electronic coupling parameters between the appropriate chromophores (fully explained in [12]). In these systems, the principles of energy transfer developed initially by Förster and Dexter can be used to design structures having the necessary electronic and thermodynamic coupling to give a high quantum yield of energy transfer. Similarly, Marcus-Hush theory is used to specify the electronic and thermodynamic parameters that will result in a high quantum yield of charge separated species which have sufficient lifetime to participate efficiently in subsequent energy conversions processes.

As indicated by the red arrows in *figure 2* linking human-engineered and natural solar conversion schemes, there are several ways to imagine taking advantage of the inherent efficiency of energy transduction in biological systems and the robustness and high efficiency of photovoltaic systems by assembling hybrid devices in which energy transduction is carried out employing biological or bioinspired catalysis coupled to human-engineered devices.

A hybrid photobiofuel cell

One approach to merging biological catalysts with emf-producing constructs is shown in *figure 5*, which presents a photobiofuel cell designed in our laboratories.

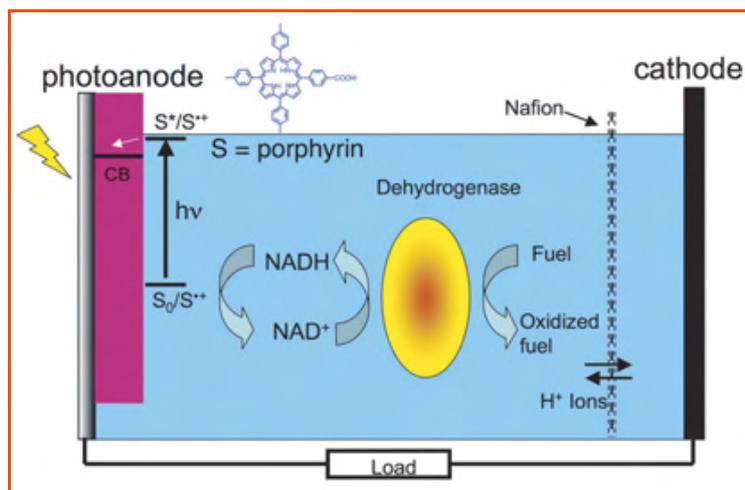


Figure 5 - A hybrid enzyme-based photoelectrochemical fuel cell producing electricity and reduced chemical species. The function of the cell is fully described in the text.

This is a non-regenerative cell in which the electrons are obtained at the anode by oxidation of biomass such as glucose or short chain alcohols; a reductive chemical reaction at the cathode and a means to transport charge between the anodic and cathodic solutions completes the circuit [13-14]. In the anode solution, a soluble dehydrogenase enzyme is used to oxidize a biological substrate and reduce NAD^+ to NADH. A porphyrin-sensitized high-surface area TiO_2^* photoanode is excited by visible photons, resulting in electron injection from the first excited singlet state of the porphyrin into the conduction band of the titanium(IV) oxide. These electrons are collected at the back contact of the photoanode and passed in the connecting

wire to the cathode, where any of a variety of reductive processes must occur. The porphyrin radical cation resulting from photoinduced electron injection oxidizes the NADH product of the enzymatic reactions regenerating NAD^+ and poisoning the $NAD^+/NADH$ couple oxidizing. The photochemical step increases the negative potential of the electrons derived from biomass. Once injected into the TiO_2 conduction band, the electrons are conducted to the cathode where the emf is sufficient to reduce protons to hydrogen gas [15]. Under our typical operating conditions (pH 8.0), the H^+/H_2 couple is among the most reducing species encountered in biology [16], and hydrogen production is therefore considered a proxy for the synthesis of a variety of products [15]. The ability of the biohybrid photoelectrochemical cell to evolve hydrogen indicates that there is sufficient driving force for other types of bio-inspired reductive synthesis to be carried out with appropriate catalysts. In fact, the hydrogen itself could be burned, used in fuel cells, or used in the production of high-value liquid fuels [17].

A detailed study of the cell under various load conditions and with mediators other than NADH has demonstrated that NADH is essentially irreversibly oxidized at the anode so that recombination reactions (electron transfer from anode to species in the anodic solution), which severely limits the emf in some cells, is minimized [18]. The near irreversibility can be understood from the details of the $NAD^+/NADH$ half reaction [19]. The one-electron oxidation of NADH produces $NADH^{*+}$ which rapidly deprotonates to yield NAD^* , the neutral radical species. NAD^* is an excellent electron donor (-0.93 V) and is further oxidized at the anode. NAD^+ is difficult to reduce by one electron (in its role as a co-enzyme with dehydrogenases it always transfers a hydride ion) and is thus kinetically stable against electron transfer (recombination) from the anode. This is an important factor in the translation of redox potential to emf and illustrates the sensitivity of power conversion efficiency to subtle chemical features of the mediators (*vide infra*). Understanding the mechanism and consequences to the cell performance suggests that this irreversible step is a key feature to incorporate into other synthetic mediators.

An experiment was carried out to illustrate the role of the mediator in controlling the emf of the cell. As shown in *figure 5*, the cell was configured with a Pt-based cathode capable of hydrogen production at pH 8. In one case NADH was used as the sacrificial electron donor. Upon illumination of the anode, current was observed to flow in the circuit and hydrogen was formed at the cathode. A similar cell was set up with a different electron donor, hydroquinone (QH_2^*), in the anodic solution. Upon illumination of the anode in this case, no current was observed to flow and no hydrogen was produced. These two cases have been further characterized electrochemically; one conclusion is that the facile participation of the quinone radical species in recombination reactions with the anode severely limits cell performance [18].

The photobiofuel cell can be thought of as functioning in two ways, depending upon the cathodic reaction. Fitted with an electrochemically-positive cathodic reaction such as the reduction of O_2 to water (assuming a suitable catalysts can be found), the work output of the cell would be emf dropped across the load shown in *figure 5*. Or, fitted with an

electrochemically-negative cathodic reaction such as the reduction of H^+ to hydrogen, the electrical load would be removed and the work output would be an energy rich fuel. In either case, advantages of this cell include being able to use a variety of biomass material, limited only by the availability of NAD-linked dehydrogenase enzymes, and the relatively high emf produced as a result of photoexcitation and the electrochemical near-irreversibility of NADH oxidation at the anode.

Future challenges

The central role of pmf in biological energy transduction suggests that proton/ion pumps could be an integral part of artificial photosynthesis. Pumps require vectorial processes and therefore added organizational dimensions. These can be provided by model biological membranes separating aqueous phases and directional incorporation of artificial reaction centers. We have reported examples of this level of organizational complexity in fully synthetic, light-driven transmembrane electron transfer and in ion pumps based solidly upon the redox loop mechanisms used by Nature [20–22]. The liposome-based proton pump was further elaborated by including ATP synthase, and the light-powered synthesis of ATP was demonstrated [23].

Integrating human-engineered systems with the full range of biological processes will require the efficient interconversion of emf and pmf. *Figure 6* illustrates the initial progress we have made in the design and assembly of hybrid constructs in which a planar model biological membrane is supported between two aqueous phases so that electrochemical processes can be used to drive a molecular transmembrane proton pump [24]. In this system, the proton pump was driven by redox chemistry between ascorbate and ferricyanide; the electrodes were used to measure the ion current. In the next step, emf will be used to drive appropriate mediators on either side of the membrane so that the electrical current will be smoothly translated to pmf.

It is imagined that a source of pmf supplied concurrently with redox potential will make it possible to assemble artificial membranes that contain naturally occurring enzymes that obligatorily couple electron transfer to proton translocation. This would open the door to exploring catalytic processes as important and diverse as reducing O_2 to water with cytochrome c oxidase and key catalytic steps in methane synthesis requiring both reduction potential and pmf.

Conclusion

Research in artificial photosynthesis offers the possibility of finding ways to use Nature's intrinsically efficient biosynthetic and energy-transforming processes to do the bidding of humans. The paradigm is clear: during ~ 3.4 billion years of fierce evolutionary competition nature has refined energy conversion efficiency. We will not be misled; the natural examples we have before us today are the successful ones.

Acknowledgement

The authors acknowledge support provided by the US Department of Energy (DE-FG02-03ER15393) and T.A. Moore acknowledges the Blaise Pascal Research Chairs for support of work in biomimetic solar energy conversion in collaboration with groups at Université Paris-Sud, Orsay, and CEA Saclay. This is publication 674 from the ASU Center for the Study of Early Events in Photosynthesis.

References

- [1] Gust D., Moore T.A., Moore A.L., Mimicking photosynthetic Solar energy transduction, *Accounts of Chemical Research*, **2001**, *34*, p. 40.
- [2] Moore T.A., Moore A.L., Gust D., The design and synthesis of artificial photosynthetic antennas, reaction centres and membranes, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, **2002**, *357*, p. 1481.
- [3] Bard A.J., Fox M.A., Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, p. 141.
- [4] McEvoy J.P., Brudvig G.W., Water-splitting chemistry of photosystem II, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, p. 4455.
- [5] *Discoveries in Photosynthesis*, Govindjee, J.T. Beatty, H. Gest, J.F. Allen (eds), Springer, The Netherlands, **2006**.
- [6] Blankenship R.E., *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell, **2002**.
- [7] For commercial electrolysis systems that operate at about $1 A/cm^2$, a voltage of 1.75 V is required. This translates into about 46.8 kW-hr/kg, which corresponds to an energy efficiency of 70%. Lowering the voltage for electrolysis, which will increase the energy efficiency of the process, is an important area for research. US Department of Energy, National Hydrogen Association (www.hydrogenassociation.org/general/faqs.asp). See also www.ginerinc.com/aerospace_ec.htm
- [8] Visoly-Fisher I., Daie K., Terazono Y., Herrero C., Fungo F., Otero L., Durantini E., Silber J.J., Sereno L., Gust D., Moore T.A., Moore A.L., Lindsay S.M., Conductance of a biomolecular wire, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, p. 8686.
- [9] Cui X.D., Primak A., Zarate X., Tomfohr J., Sankey O.F., Moore A.L., Moore T.A., Gust D., Harris G., Lindsay S.M., Simple and unambiguous measurement of single-molecule electrical conductivity, *Science*, **2001**, *294*, p. 571.
- [10] Kodis G., Herrero C., Palacios R., Mariño-Ochoa E., Gould S., de la Garza L., van Grondelle R., Gust D., Moore T.A., Moore A.L., Kennis

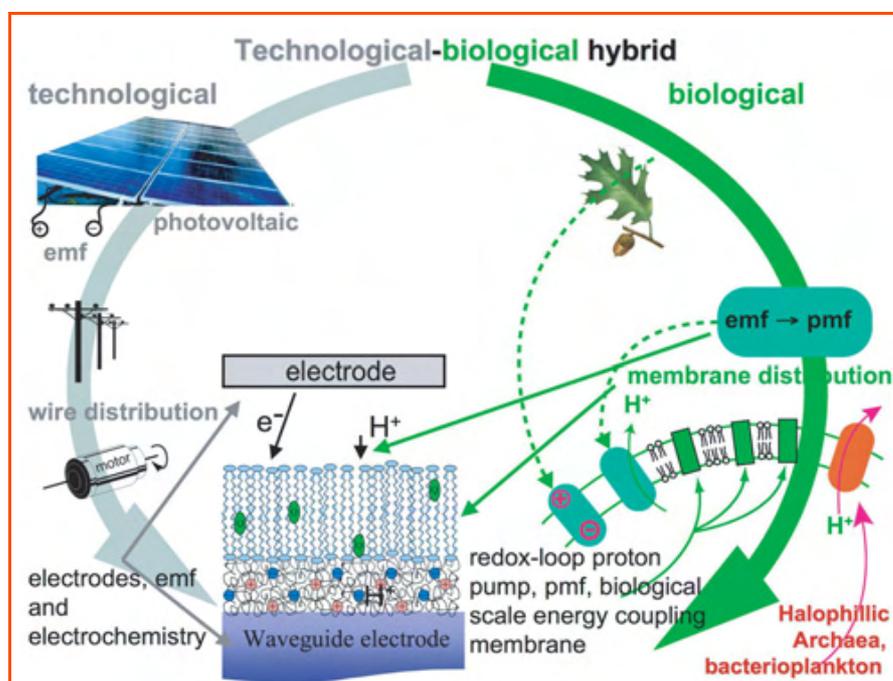


Figure 6 - A hybrid scheme in which a redox-based proton pump operating in a supported model biological membrane is coupled to electrodes and therefore to emf.

The grey arrows depict human-engineered constructs and include wires, emf and electrodes. The green arrows illustrate biological processes and include the redox-loop proton pump, pmf, and biological-scale membrane structures. The proton-carrying, lipophilic quinone is reduced at the upper electrode and oxidized at the lower one. This process is fully explained in [24]. Light-driven proton transport in *Archaea* illustrates the direct conversion of solar energy to pmf.

- J.T.M., Light harvesting and photoprotective functions of carotenoids in compact artificial photosynthetic antenna designs, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, p. 414.
- [11] Bera R., Herrero C., van Stokkum I., Vengris M., Kodis G., Palacios R., van Amerongen H., van Grondelle R., Gust D., Moore T., Moore A., Kennis J., Tetrapyrrole singlet-excited state quenching by covalently linked carotenoids: mimicking nonphotochemical quenching in oxygenic photosynthesis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, p. 5343.
- [12] Kodis G., Terazono Y., Liddell P., Andréasson J., Garg V., Hambourger M., Moore T., Moore A., Gust D., Energy and photoinduced electron transfer in a wheel-shaped artificial photosynthetic antenna-reaction center complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 1818.
- [13] Brune A., Jeong G., Liddell P. A., Sotomura T., Moore T.A., Moore A.L., Gust D., Porphyrin-sensitized nanoparticulate TiO₂ as the photoanode of a hybrid photoelectrochemical biofuel cell, *Langmuir*, **2004**, *20*, p. 8366.
- [14] de la Garza L., Jeong G., Liddell P.A., Sotomura T., Moore T.A., Moore A.L., Gust D., Enzyme-based photoelectrochemical biofuel cell, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 10252.
- [15] Hambourger M., Brune A., Gust D., Moore A.L., Moore T.A., Enzyme-assisted reforming of glucose to hydrogen in a photoelectrochemical cell, *Photochem. Photobiol.*, **2005**, *81*, p. 1015.
- [16] Alberty R.A. Standard apparent reduction potentials for biochemical half reactions as a function of pH and ionic strength, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **2001**, *389*, p. 94.
- [17] Huber G.W., Iborra S., Corma A., Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, p. 4044.
- [18] Hambourger M., Liddell P., Gust D., Moore A.L., Moore T.A., Parameters affecting the chemical work output of a hybrid photoelectrochemical biofuel cell, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, in press.
- [19] Carlson B.W., Miller L.L., Neta P., Grodkowski J., Oxidation of NADH involving rate-limiting one-electron transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, p. 7233.
- [20] Seta P., Bienvenue E., Moore A.L., Mathis P., Bensasson R.V., Liddell P., Pessiki P.J., Joy A., Moore T.A., Gust D., Photodriven transmembrane charge separation and electron transfer by a carotenoporphyrin-quinone triad, *Nature*, **1985**, *316*, p. 653.
- [21] Steinberg-Yfrach G., Liddell P.A., Hung S.-C., Moore A.L., Gust D., Moore T.A., Conversion of light energy to proton potential in liposomes by artificial photosynthetic reactions centres, *Nature*, **1997**, *385*, p. 239.
- [22] Bennett I.M., Vanegas Farfano H.M., Primak A., Liddell P.A., Otero L., Sereno L., Silber J.J., Moore A.L., Moore T.A., Gust D., Active transport of Ca⁺⁺ by an artificial photosynthetic membrane, *Nature*, **2002**, *420*, p. 398.
- [23] Steinberg-Yfrach G., Rigaud J.-L., Durantini E.N., Moore A.L., Gust D., Moore T.A., Light-driven production of ATP catalyzed by FoF1-ATP synthase in an artificial photosynthetic membrane, *Nature*, **1998**, *392*, p. 479.
- [24] McBee T., Wang L., Ge C., Beam B., Moore A., Gust D., Moore T., Armstrong N., Saavedra S., Characterization of proton transport across a waveguide-supported lipid bilayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 2184.



A.L. Moore

Ana L. Moore, Thomas A. Moore et Devens Gust sont professeurs au Center for the Study of Early Events in Photosynthesis, Arizona State University*.



T.A. Moore

Ana L. Moore et Thomas A. Moore sont également chercheurs au Service Bioénergétique du CEA Saclay**.



D. Gust

* Department of Chemistry and Biochemistry, Center for the Study of Early Events in Photosynthesis, Arizona State University, Tempe AZ (USA).

Courriels : amoore@asu.edu, tmoore@asu.edu, Gust@asu.edu

** Service Bioénergétique, DBJC, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience,
la différence

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

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue Actualité Chimique

Web : www.edif.fr

Les nouvelles cellules solaires nanocristallines

Michael Grätzel

Résumé

En imitant les principes utilisés par les plantes vertes dans la photosynthèse, nous avons développé une nouvelle cellule solaire qui réussit à récolter la lumière de façon très efficace par une couche moléculaire de sensibilisateur attachée à la surface d'un film constitué par des nanocristaux d'un oxyde semi-conducteur de large bande interdite et ayant une grande rugosité. De cette façon, il devient possible de convertir la lumière visible en courant électrique avec un rendement quantique externe proche de 100 %. Le rendement global de conversion d'énergie solaire en électricité est de 11,1 %. En vertu de leur bas coût de production et du large domaine d'application, ainsi que de leur compatibilité avec l'environnement, ces cellules sont devenues des candidats crédibles pour une production d'électricité à grande échelle à partir du rayonnement solaire.

Mots-clés

Cellules solaires à colorant, sensibilisation, oxydes nanocristallins, conversion d'énergie solaire.

Abstract

New nanocrystalline solar cells

Learning from the concepts used by green plants, we have developed a new photovoltaic device which achieves very efficient light harvesting by a molecular sensitizer grafted onto a nanocrystalline semiconductor oxide film of very high internal surface area. In this way it is possible to convert visible light to electric current with an external quantum yield close to 100%. The confirmed overall efficiency for producing electricity from sunlight is 11.1%. Due to their wide range of possible applications, their environmental compatibility, as well as the simplicity and low cost of production, these devices are credible candidates to contribute to large scale electric power production from solar energy.

Keywords

Dye-sensitized cells, sensibilization, nanocrystalline oxides, solar energy conversion.

Les cellules solaires traditionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction de semi-conducteurs. Ce sont donc des dispositifs proches des transistors ou des circuits intégrés. Le semi-conducteur remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes. Pour que ces deux processus soient efficaces, les cellules doivent être constituées de matériaux de haute pureté. Leur fabrication est par conséquent onéreuse, ce qui limite leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle. Les cellules que nous avons découvertes dans le cadre de nos recherches fonctionnent selon un autre principe, qui différencie les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques [1-3]. Par leur simplicité de fabrication, elles offrent l'espoir d'une réduction significative du prix de l'électricité solaire.

La pompe à électrons actionnée par la lumière

Dans notre cas comme dans la photosynthèse naturelle, l'absorption d'énergie solaire met en route une pompe à électrons mue par l'énergie lumineuse absorbée, dont le principe est illustré dans la figure 1. Le sensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche monomoléculaire. L'oxyde est composé par des particules dont la taille n'est que de quelques dizaines de nanomètres (figure 2), créant ainsi une structure mésoscopique qui

permet de capter la lumière efficacement. L'absorption des rayons solaires incidents porte le colorant à un état électroniquement excité S^* , d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons ainsi injectés traversent la couche et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique. Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé S^+ (recombinaison) est beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur D en solution (interception). De ce fait, la séparation de charge

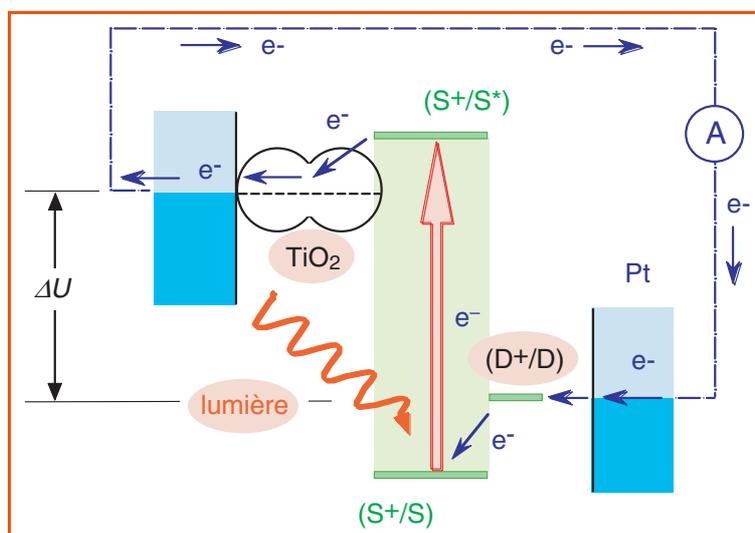


Figure 1 - Schéma énergétique de la cellule solaire nanocristalline à colorant.

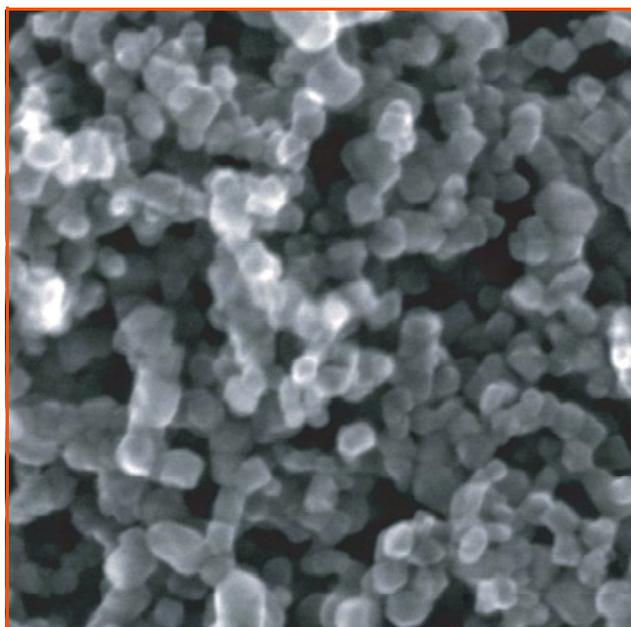


Figure 2 - Image d'une couche mésoscopique du dioxyde de titane déposée sur un verre conducteur. Chaque grain constitue un nanocristal d'une taille d'environ 20 nm.

est efficace. Le médiateur oxydé (D^+) est réduit à la contre-électrode. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La charge positive est transférée du colorant (S^+) à un médiateur (iodure) présent dans la solution qui baigne la cellule (interception). Ce médiateur, alors oxydé en triiodure, diffuse à travers la solution. Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé, transformant l'énergie solaire absorbée en un courant électrique, sans changement de la composition de quelque partie du système que ce soit.

Le rendement et la stabilité des nouvelles cellules solaires

A ce stade, nous obtenons un rendement global en plein soleil de 11,1 %, rendement confirmé par des mesures au Laboratoire de contrôle et de calibrage des cellules solaires (AIST) au Japon. A la lumière diffuse, l'efficacité augmente jusqu'à environ 15-18 %. La figure 3 donne la performance photovoltaïque d'une telle cellule de laboratoire. Outre la courbe du photocourant en fonction de la tension $I = f(V)$, elle montre également l'effet de la longueur d'onde sur le rendement de conversion de la lumière en électricité, ainsi que la structure du colorant N-719.

Une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins sans baisse de rendement significative. Une étude effectuée en commun par plusieurs laboratoires dans le cadre d'un projet européen Joule a confirmé la grande stabilité des cellules à colorant. Notre système a été soumis à une illumination à haute intensité ($2\,500\text{ W/m}^2$) pendant 8 000 h, correspondant à environ 120 000 h ou quinze ans d'exposition sous conditions naturelles. Aucune diminution notable des performances n'a été observée [4], ce qui témoigne de l'exceptionnelle stabilité du colorant et du système dans son ensemble.

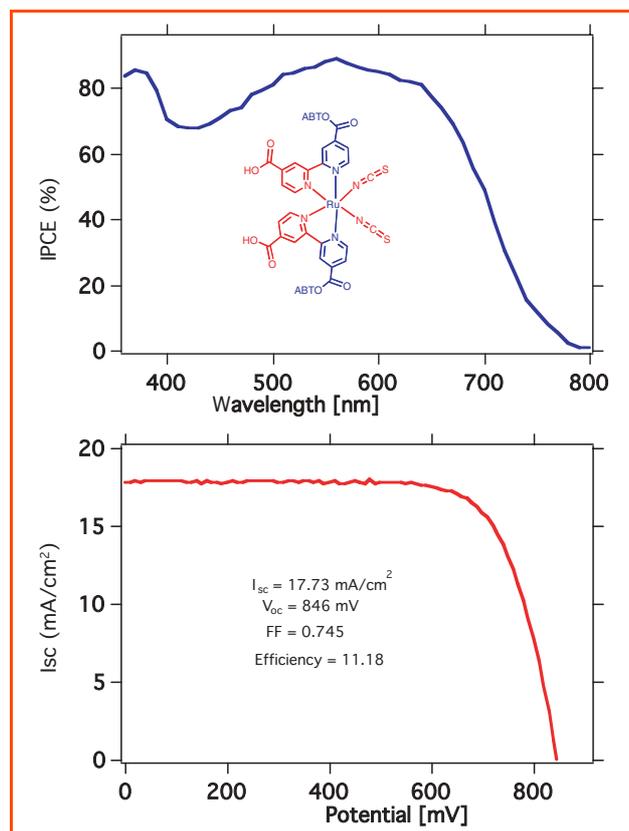


Figure 3 - Performance photovoltaïque de la nouvelle pile solaire nanocristalline.

Le rendement de conversion de photons incidents en courant électrique (IPCE) atteint plus de 80 % dans le visible et le rendement global de conversion en plein soleil ($AM\ 1,5^{(1)}\ 1\,000\text{ W/m}^2$) est de 11,18 %. I_{sc} : densité de courant de court circuit.

Cependant, il a fallu plusieurs années de recherche pour trouver un électrolyte qui résiste à la dégradation à haute température en donnant en même temps un bon rendement et en ne montrant aucune baisse de performance sous illumination prolongée. Les figures 4 et 5 montrent des résultats récents obtenus avec ce système très robuste [5-6].

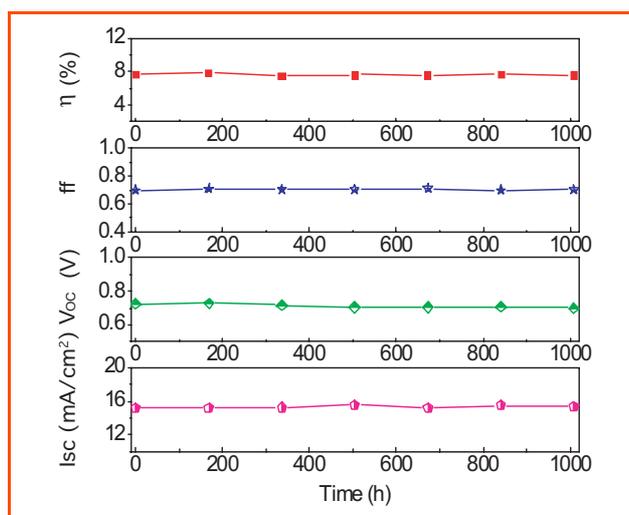


Figure 4 - Effet du vieillissement à 80-85 °C pendant une période de 1000 h sur les paramètres photovoltaïques de cellules à colorant [5].

Tension de circuit ouvert (V_{oc}), facteur d'idéalité (ff), courant de court circuit (I_{sc}) et rendement η [5].

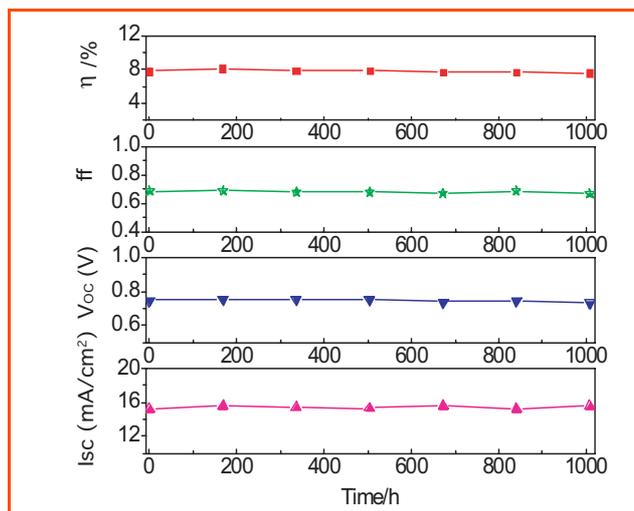


Figure 5 - Effet du vieillissement en pleine illumination ($1\,000\text{ W/m}^2$) à $60\text{-}65\text{ °C}$ pendant une période de $1\,000\text{ h}$ sur les paramètres photovoltaïques des cellules à colorant [6].

Tension de circuit ouvert (V_{OC}), facteur d'idéalité (ff), courant de court circuit (I_{SC}) et rendement η .

La commercialisation de la pile solaire nanocristalline progresse

L'invention de la cellule nanocristalline représente un saut technologique considérable par rapport aux technologies existantes, ce qui permet d'envisager de nouveaux domaines d'applications. Par exemple, par le choix de l'épaisseur de la couche nanocristalline et la taille des particules de TiO_2 , il est possible de réaliser des verres photovoltaïques transparents. On peut même envisager la fabrication de verres photovoltaïques ayant l'apparence d'une vitre normale, où le sensibilisateur n'absorbe que dans le domaine ultraviolet ou infrarouge du spectre, le rendant invisible à l'œil. Il est impossible de réaliser de tels vitrages photovoltaïques avec des piles existantes basées sur le silicium.

Parmi les avantages de la nouvelle cellule, citons encore son caractère bifacial qui permet de capter la lumière venant de tous les angles d'incidence. Ceci permet d'atteindre de très hauts rendements de conversion à la lumière diffuse (ciel nuageux, albédo⁽²⁾ provenant de l'eau, du sable ou de la neige), ouvrant le chemin à des applications importantes comme élément de façade des bâtiments. Des tests effectués par la société Aisin-Seiki au Japon utilisant de grands modules de cellules photovoltaïques à colorant ont confirmé ces avantages par rapport au silicium (figure 6). Un autre marché potentiel pour la nouvelle cellule concerne l'approvisionnement des appareils électroniques en énergie. Elle peut se servir efficacement de la lumière ambiante pour alimenter par exemple la climatisation des bâtiments. Mentionnons finalement l'invariance de son rendement avec la température, ce qui lui donne un avantage indéniable par rapport au silicium qui perd $0,5\%$ de rendement par degré Celsius. Or la température des cellules solaires monte inévitablement à 50 ou 60 °C en plein soleil, ce qui réduit le rendement des piles à silicium de 20 à 30% , alors que l'efficacité de nos cellules ne change guère dans ce domaine de température.



Figure 6 - De grands modules de cellules photovoltaïques à colorant produits par la société Aisin-Seiki-Toyota sont soumis à des tests à l'extérieur pour évaluer leurs performances et leur durabilité dans les conditions climatiques réelles régnant au Japon.

Ces résultats très prometteurs ont suscité un grand intérêt au niveau industriel. La société RWE en Allemagne se charge du développement de modules de 100 Wp et plus. L'entreprise australienne Sustainable Technologies of Australia⁽³⁾ a construit la première usine de fabrication de tuiles photovoltaïques ayant une capacité de production de 500 kW/an , et un premier bâtiment a été équipé par ces vitres électrogènes. Le géant industriel japonais Toyota présente sa future « maison de rêve » (figure 7) équipée avec des parois constituées de cellules photovoltaïques nanocristallines à colorant fabriquées par sa filiale Aisin-Seiki⁽⁴⁾.

En raison de la grande variété de ses applications potentielles, de sa compatibilité avec l'environnement, de sa simplicité de fabrication et de son faible coût, la cellule solaire nanocristalline à colorant devrait permettre d'accroître substantiellement l'exploitation des énergies renouvelables, et contribuer ainsi à l'avènement d'un développement durable pour l'humanité.

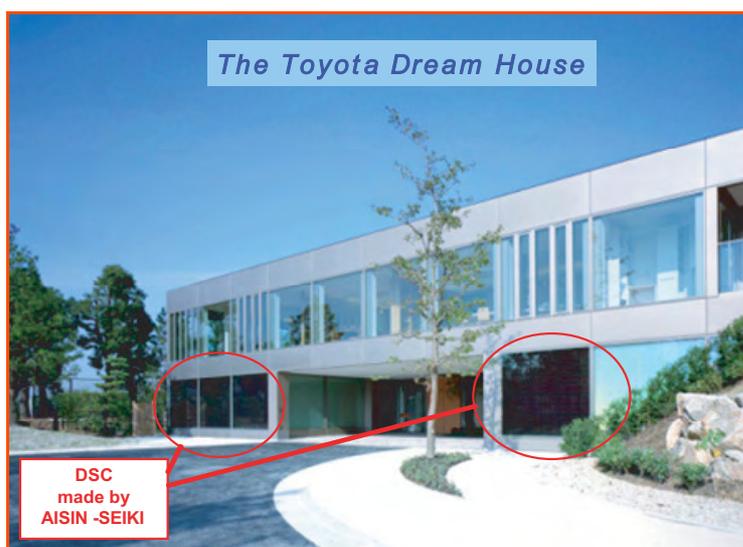


Figure 7 - Photo de la « maison de rêve » (Dream House) construite par Toyota au Japon.

Les panneaux photovoltaïques sont des cellules nanocristallines à colorant (« dye-sensitized solar cell », DSC) produites par la filiale Aisin-Seiki de Toyota.

Notes et références

- (1) L'indication AM (« Air Mass ») rend compte de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons solaires. La valeur de AM dépend de l'angle que font les rayons incidents avec la verticale (position du Soleil au zénith). AM 1,5 correspond aux conditions standards de test des cellules photovoltaïques (angle de 48,19°) et à l'épaisseur de l'atmosphère en Europe.
- (2) Albédo : fraction de la lumière incidente que réfléchit ou diffuse un corps non lumineux. L'albédo de la mer est de 0,05 à 0,15, celui du sable de 0,25 à 0,45 et celui de la neige de 0,75 à 0,90.
- (3) www.sta.com.au
- (4) www.toyota.co.jp/news/04/Dec/nt04_1204.html
- [1] O'Regan B., Grätzel M., *Nature*, **1991**, 336, p. 737.
- [2] Grätzel M., *Nature*, **2001**, 414, p. 338.
- [3] Grätzel M., Millenium special issue, *Progr. in Photovolt. Res. Appl.*, **2000**, 8, p. 171.
- [4] Chiba, Y., Islam, A., Watanabe Y, Komiya R., Koide N., Han L., *Jap. J. of Appl. Phys., Part 2: Letters & Express Letters*, **2006**, 45, p. 24.

- [5] Hinsch A., Kroon J.M., Kern J.M.R., Uhlenndorf I., Holzbock J., Meyer A., Ferber J., *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **2001**, 9, p. 425.
- [6] Wang P., Klein C., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, p. 123508.

**Michael Grätzel**

est directeur du Laboratoire de photonique et interfaces à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne*.

* École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne (Suisse).
Courriel : michael.graetzel@epfl.ch



OFFRE SPÉCIALE SFC



Les éditions EDP Sciences offrent **30 % DE REMISE**
aux membres de la SFC, sur **TOUS LES LIVRES** du catalogue.

Pour en bénéficier, rendez-vous sur www.edpsciences.org (rubrique Livres, puis Commercial), et imprimez le bon de commande spécial adhérents. Faites votre choix, et retournez-nous votre commande !

Cette offre n'est pas limitée dans le temps et vous permet de commander autant de livres que vous le souhaitez.

Ce bon de commande est également disponible sur le site de la SFC.

www.edpsciences.org

La lumière pour la protection de l'environnement

Introduction

Marie-Thérèse Maurette

Pendant des siècles, l'Homme a négligé son environnement car la nature semblait éliminer efficacement toutes les pollutions engendrées par ses activités. Cette attitude s'est poursuivie pendant l'ère industrielle jusqu'à la deuxième moitié du XX^e siècle où on continuait encore à considérer la mer comme inépuisable et comme un immense réservoir pouvant digérer tous les excès liés au développement de nos sociétés modernes. La prise de conscience que nous vivons dans un monde fini où l'augmentation de la pollution doit être absolument maîtrisée et freinée a donné lieu à des accords mondiaux (Accords de Kyoto par exemple) et à une réglementation européenne de plus en plus exigeante (voir la directive cadre pour 2015 sur le suivi de l'eau).

Aujourd'hui, la pollution de l'air, de l'eau ou des sols est due à un large éventail de composés plus ou moins toxiques. Dans l'air, on retrouve majoritairement des aérosols, les oxydes de carbone ou d'azote, ainsi que les composés organiques volatils, rejets des usines ou des voitures et du chauffage des habitations à l'heure où le bois redevient un combustible de choix. L'eau, véhicule de pollution dans l'environnement, contient de nombreuses molécules minérales ou organiques et des biocontaminants. Il est donc primordial de pouvoir détecter ces polluants, de les discriminer et de les quantifier avant de les traiter ou de les éliminer. Ces objectifs ont conduit à un développement exponentiel de méthodes de détection et d'abattement des polluants.

Parmi celles-ci, les méthodes non invasives utilisant la lumière sous différents aspects, tels que les LIDAR pour la détection des aérosols, la chimiluminescence ou la fluorescence pour la détection de certains polluants, seront développées dans le premier article. L'article suivant, « La lumière solaire à l'assaut des polluants », traite du devenir de certains produits dans des milieux naturels sous rayonnement solaire. L'utilisation directe de la lumière pour la dépollution (photolyse) est décrite dans le troisième article. Enfin, le dernier nous montre les apports et les dernières avancées sur les méthodes de dépollution par photocatalyse, où le rôle de la lumière est d'exciter un catalyseur qui induit des réactions chimiques ultérieures.

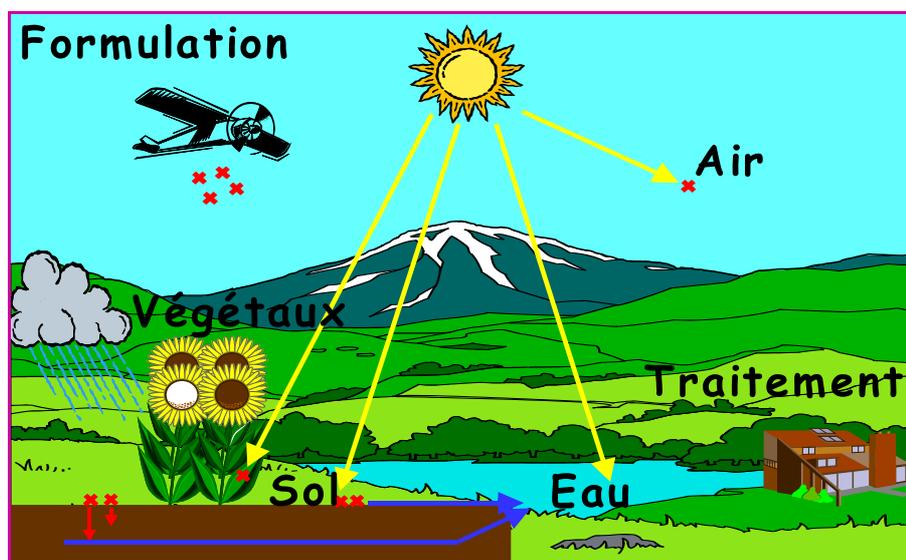
Sous ses différentes formes, la lumière joue donc un rôle essentiel pour la réduction des polluants, même si des améliorations doivent encore être apportées aux méthodologies actuelles.



Marie-Thérèse Maurette

est directrice de recherche CNRS au Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique, Université Paul Sabatier*.

* Laboratoire IMRCP - UMR 5623, Université Paul Sabatier-Toulouse 3, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9.
Courriel : maurette@chimie.ups-tlse.fr



Les photons pour détruire les polluants.

Détecter les polluants dans l'air et dans l'eau

Thu-Hoa Tran-Thi (*coordinatrice*), Patrick Chazette, Romain Dagnélie, Jérôme Kasparian, Isabelle Leray, Laurent Magne, Hélène Paolacci et Bernard Valeur

Résumé La diversité des polluants dans l'air et dans l'eau est telle qu'il ne peut exister de méthode universelle de mesure. Les méthodes de détection et de quantification des polluants doivent être ajustables aux milieux cibles. Pour les grands espaces, alors que le LIDAR (« light detection and ranging ») est devenu une méthode de routine pour le suivi de la pollution particulaire urbaine, les récents développements du LIDAR blanc femtoseconde laissent présager de nouvelles applications pour la détection des polluants biologiques et le suivi de leur propagation. Pour les mesures de routine et/ou *in situ* des polluants de l'air et de l'eau, les méthodes les plus sensibles utilisent la luminescence. Cet article décrit quelques exemples de méthodes déjà éprouvées ou encore à l'étude dans le cas de la détection de polluants toxiques réglementés tels que les particules, les oxydes d'azote et les métaux lourds (plomb, mercure) ou en voie de l'être (formaldéhyde). Un cas où la fluorescence est mise à profit, avec les traceurs hydrogéologiques, pour simuler des pollutions afin de mieux protéger la zone de captage des eaux de source est également présenté.

Mots-clés Environnement, LIDAR, laser femtoseconde, aérosols, bioaérosols, fluorescence, formaldéhyde, Fluoral-P, chimiluminescence, oxydes d'azote, métaux lourds, plomb, mercure, traceur hydrogéologique, fluoresceïne.

Abstract **Detection of pollutants in air and water**
Due to the variety of the pollutants in air and water, there is no universal method for their detection and quantification but only specific methods to be adjusted to the targeted media. For outdoor measurements, LIDAR (« light detection and ranging ») is now routinely used for the survey of the atmospheric pollution by anthropogenic aerosol emissions. Moreover, the new developments of the white femtosecond LIDAR provide a new tool for the remote sensing, identification and tracking of biological pollutants. For routine and/or *in situ* measurements of pollutants in air and water, the most sensitive methods are based on fluorescence measurements. A few examples of these methods dedicated to the detection of toxic pollutants which are regulated (particulates, nitrogen oxides, heavy ions) or whose regulation is to come (formaldehyde) are given here. Another application of fluorescence to the protection of spring water is given with a simulation of a pollution of underground water with a hydrogeological tracer.

Keywords Environment, LIDAR, femtosecond laser, aerosols, bioaerosols, fluorescence, formaldehyde, Fluoral-P, chemiluminescence, nitrogen oxides, heavy metals, lead, mercury, hydrogeological tracer, fluoresceine.

Le LIDAR pour le suivi de la pollution

Comment ça marche ?

LIDAR est l'acronyme anglais de « Light Detection And Ranging ». C'est un instrument de télédétection actif, c'est-à-dire qu'il va tout d'abord exciter le milieu et ensuite recueillir sa réponse. Cette réponse contient des informations sur les propriétés physico-chimiques du milieu recherchées. Le LIDAR fonctionne sur le même principe que les radars en utilisant des rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge à la place des ondes radio. Il est composé d'un système d'émission, le laser, et d'un système de réception, le télescope (voir *figure 1*).

Le faisceau laser se propage dans l'atmosphère et interagit avec les molécules et les particules qui y sont présentes. Cette interaction est soit une diffusion, soit une absorption de la lumière du laser. Une fraction du rayonnement réémis par rétrodiffusion est captée par le

récepteur. Comme le faisceau laser est impulsif et que sa vitesse de propagation est celle de la lumière, on est capable de connaître la distance à laquelle l'interaction a eu lieu, mais aussi d'échantillonner l'atmosphère avec une très bonne résolution verticale. Le système LIDAR présenté dans la *figure 1* permet d'obtenir une mesure des propriétés optiques des aérosols tous les 1,5 m suivant la direction de visée du laser, en air extérieur comme en air intérieur.

Principaux modes de fonctionnement

Le **LIDAR à rétrodiffusion** offre l'avantage unique de fournir à distance des cartographies bi- ou tridimensionnelles de composés atmosphériques, mais présente une limitation liée à l'usage d'une source lumineuse laser, monochromatique. En effet, la caractérisation des aérosols met en jeu de nombreux paramètres tels que leur forme, leur indice de réfraction (lié à leur composition) et l'abondance relative de chaque classe de taille. Or, le

nombre restreint de longueurs d'ondes disponibles dans la plupart des expériences LIDAR, qui utilisent un ou plusieurs lasers, limite le nombre de canaux d'information disponibles. Il est donc nécessaire de recourir à des hypothèses *a priori* sur la composition des aérosols ou la forme de leur distribution de taille. Les mesures LIDAR permettent alors, par un ajustement, de déterminer les paramètres libres des modèles *ad hoc*, par exemple la concentration totale d'aérosols ou la largeur de la distribution de taille.

Pour la mesure de polluants gazeux avec le **LIDAR à absorption différentielle** ou LIDAR DIAL, le paramètre important est le coefficient d'absorption des composés cibles. Dans ce cas, deux faisceaux laser sont utilisés, l'un servant de référence et l'autre ajusté sur une raie étroite d'absorption du polluant cible. La nécessité d'ajuster la longueur d'onde laser sur la raie d'absorption interdit la mesure simultanée de plusieurs polluants, ainsi que l'identification d'un polluant inconnu, besoin pourtant crucial par exemple dans le cas d'un accident industriel. Les limitations liées au nombre de longueurs d'onde disponibles pourraient être levées, comme nous le verrons par la suite, avec l'usage du « LIDAR blanc », un LIDAR non linéaire à impulsions brèves.

Il faut mentionner aussi le **LIDAR Doppler cohérent** qui fait appel à la cohérence temporelle des sources laser contrairement à ceux décrits précédemment. Dans ce cas, on utilise une source laser monomode stabilisée en fréquence. Un interféromètre effectue le mélange cohérent entre l'amplitude du faisceau rétrodiffusé et une fraction du faisceau émis. Cette technique, sensible au déplacement de fréquence par l'effet Doppler lié au mouvement des particules diffusantes, est utilisée pour la mesure du vent.

Par ailleurs, lorsqu'une impulsion laser ultra-brève (typiquement 100 fs, soit 10^{-13} s) et de forte puissance (quelques TW, soit 10^{12} W) entre au contact de l'air, le faisceau s'auto-focalise en raison de la non-linéarité de l'indice de réfraction pour former des « filaments de lumière » de forte intensité (10^{14} W/cm²). Il se produit un spectaculaire élargissement spectral, formant un continuum de lumière blanche qui s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge (230-4 500 nm), justifiant l'appellation de « laser blanc ». Il est alors possible de combiner la résolution spatiale du LIDAR à la résolution spectrale de la spectroscopie infrarouge à

transformée de Fourier (FTIR) ou de la spectroscopie d'absorption différentielle (DOAS). On obtient ainsi un **LIDAR blanc** à partir duquel il sera possible d'identifier et de mesurer simultanément plusieurs polluants atmosphériques.

Le LIDAR pour le suivi de la pollution particulaire

Depuis les années 1950, on sait que la pollution atmosphérique, et plus particulièrement celle liée aux particules fines de diamètre inférieur à 1 µm, représente un risque pour la santé des populations et a un impact sur le climat de notre planète [1]. En interagissant avec le rayonnement solaire, les particules vont aussi influencer la production de polluants secondaires comme l'ozone. Elles ont donc un rôle important sur la physico-chimie de l'atmosphère.

Les concentrations de particules présentes dans nos villes dépendent des sources d'émission, mais aussi des processus de transport de la basse et moyenne troposphère. Des mesures au sol ne sont donc pas suffisantes et il est nécessaire de suivre l'évolution spatio-temporelle des concentrations de particules dans la colonne d'atmosphère. Seuls les systèmes LIDAR offrent cette possibilité, surtout en milieu fortement urbanisé où les moyens aéroportés ne peuvent pas être mis en œuvre pour des raisons évidentes de sécurité des populations.

La réglementation européenne donne des seuils sanitaires en concentration massique d'aérosol alors que la mesure LIDAR est une mesure optique. Il est donc important de faire le lien entre le paramètre optique déduit de l'observation LIDAR et les concentrations massiques en PM10 ou PM2.5⁽¹⁾. Or dans de nombreux cas, il existe une relation bi-univoque entre la mesure LIDAR et les PM2.5. Cette loi est bien entendu une fonction des types de particules considérées. Elle peut être appliquée à la mesure LIDAR afin d'obtenir un estimateur des profils verticaux de concentration en masse des aérosols en région urbaine.

Observation de la couche d'air à basse altitude

Le LIDAR considéré ici utilise un laser qui émet à la longueur d'onde de 355 nm. L'énergie émise est suffisante pour détecter des aérosols avec des périodes d'échantillonnage de 10 s, tout en restant en sécurité



Figure 1 - Système LIDAR LAUV (LIDAR Aérosol UltraViolet) développé par le CEA et le CNRS pour des applications en air extérieur et intérieur.

Le système LIDAR est placé sur une monture permettant des sondages dans les trois dimensions.

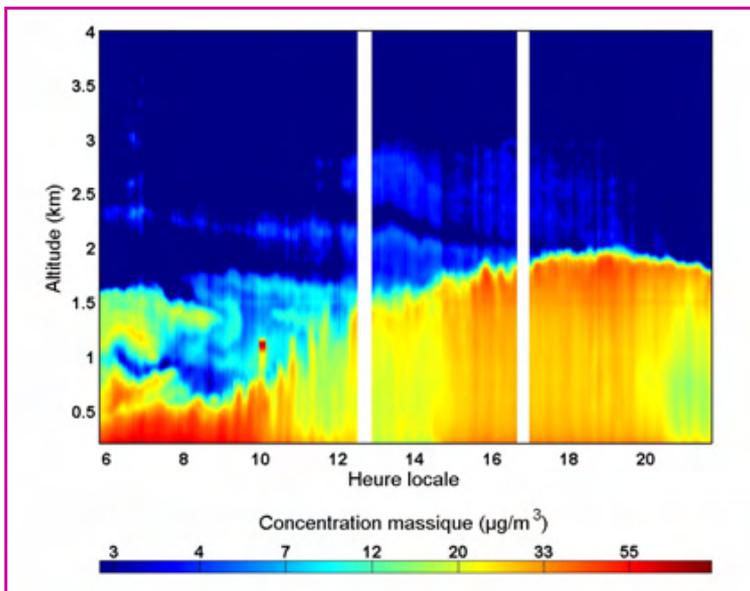


Figure 2 - Évolution diurne de la couche limite atmosphérique au-dessus de la place de l'Hôtel de Ville de Paris, le 18 mai 2005. Les concentrations d'aérosol sont données en masse en fonction de l'altitude et du temps.

culaire. Le rayonnement ultraviolet est diffusé par les particules et les molécules, et seule la partie rétrodiffusée est collectée par le télescope. Pour extraire l'information sur les particules, il est nécessaire de corriger l'effet de la concentration moléculaire de l'air ($\sim 2,6 \cdot 10^{19}$ molécules/cm³), et c'est pour cette raison que des mesures simultanées de la température et de la pression sont effectuées.

Un exemple de mesures réalisées dans le cadre du programme de recherche LISAIR⁽²⁾, conduit par le CEA en mai 2005 avec la collaboration de la mairie de Paris, est présenté dans la figure 2. Avant 11 h locale, on observe une couche résiduelle contenant des polluants particuliers entre 1 et 1,5 km d'altitude avec des concentrations en particules comprises entre 20 et 30 µg/m³. Cette couche disparaît lorsque la surface est suffisamment réchauffée par le soleil et que la couche limite atmosphérique⁽³⁾ se développe. Cette dernière atteint environ 2 km d'altitude au cours de l'après-midi. Les concentrations dans la couche d'inversion nocturne, le matin, sont supérieures au seuil sanitaire moyen annuel de 40 µg/m³ (seuil fixé à 20 µg/m³ en 2010), et elles décroissent quand la couche limite se

développe. Le volume de dilution des polluants émis en surface devient en effet de plus en plus important au cours de la matinée.

On notera que les concentrations sont assez uniformes en fonction de l'altitude dans la couche limite. Elles augmentent au sommet car l'humidité relative est plus forte et parce que certaines particules sont hydrophiles. Ces dernières sont enrobées d'une pellicule d'eau qui modifie leurs impacts sanitaires et climatiques. Les particules étant plus grosses, le signal LIDAR est alors plus intense.

Suivi de la pollution particulaire associée à la circulation automobile

Il est souvent nécessaire de suivre les polluants sur des échelles spatiales plus grandes car les sources peuvent être étendues comme celles dues au trafic automobile. Dans le cas du périurbain parisien, un système LIDAR a été embarqué à bord d'une voiture décrivant un itinéraire représentatif de ceux empruntés par les personnes se rendant à leur travail.

Entre 6 h et 7 h 30, avant que le trafic ne s'établisse sur Paris, deux couches de particules au-dessus des voies de circulation sont observées dont les concentrations restent en dessous du seuil sanitaire. Après 7 h 30 locale, le trafic du matin est bien établi et les concentrations de polluants particuliers augmentent sensiblement (figure 3). On observe même un dépassement systématique du seuil de salubrité dans la partie basse de la couche de surface. Après 9 h 30, on peut observer le mélange de la couche d'inversion nocturne et de la couche résiduelle qui se produit suite au réchauffement de la surface et donc au développement de la couche limite. C'est pratiquement un doublement de la concentration particulaire qui a été observé entre ces deux situations contrastées dans les 400 premiers mètres d'atmosphère.

Téledétection de simulants biologiques par LIDAR non linéaire

Outre l'exploitation du continuum de lumière blanche à la caractérisation des processus de nucléation et de maturation des nuages, qui jouent un rôle important dans la modélisation de l'atmosphère, à l'échelle météorologique et climatologique [2-3], le LIDAR non linéaire du TéraMobile [4] peut utiliser les hautes intensités (10^{14} W/cm²) transportées par les filaments pour générer *in situ* sur l'objet à analyser des

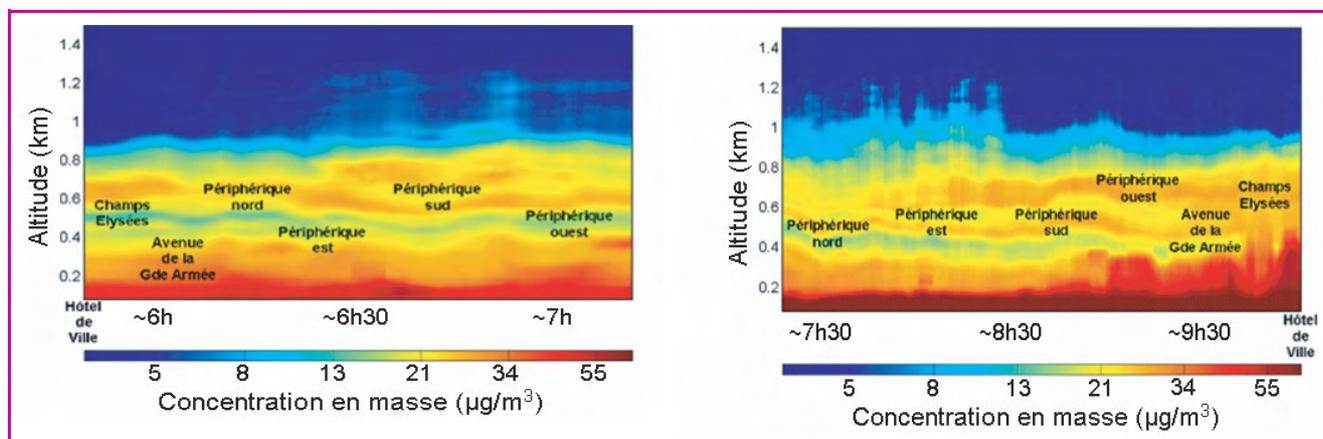


Figure 3 - Évolution de la concentration massique en particules de pollution dans une situation près-traffic du matin sur Paris intra-muros, le 25 mai 2005.

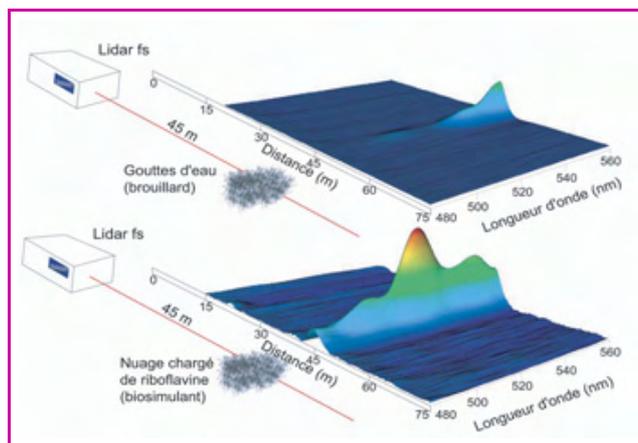


Figure 4 - Télédétection d'aérosols biologiques.

Un nuage d'eau (en haut) ne produit pas de fluorescence, contrairement à un simulant biologique (en bas). Cette fluorescence, détectée en fonction de la distance et de la longueur d'onde, permet d'identifier et de localiser le nuage potentiellement dangereux.

effets non linéaires, qui constituent un canal supplémentaire pour la télédétection et la caractérisation à distance. Cette technique est illustrée par une expérience de télédétection d'aérosol porteur de simulant biologique fluorescents.

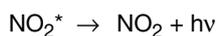
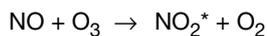
Il s'agit ici de détecter et de localiser rapidement une émission suspecte, de cartographier la dispersion du nuage émis et d'identifier des agents pathogènes potentiels parmi les divers aérosols atmosphériques de fond, dont certains comme les suies sont des composés carbonés. Grâce à la fluorescence induite par une excitation à deux photons, il a été possible, pour la première fois, de détecter et d'identifier à distance dans l'air des aérosols simulant des agents biologiques par LIDAR non linéaire (figure 4).

Si les LIDAR sont des outils de choix pour la détection et le suivi de la dispersion des polluants chimiques et biologiques dans les grands espaces, d'autres méthodes plus simples et moins coûteuses sont privilégiées pour les mesures de routine, ou encore pour des mesures de polluants de l'air intérieur. Les cas des oxydes d'azote et du formaldéhyde sont évoqués ci-après.

La détection par chimiluminescence des oxydes d'azote, polluants d'origine automobile

Le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO, NO₂) peuvent provenir de phénomènes naturels (orages et éruptions volcaniques) ou de l'activité humaine (combustibles fossiles, véhicules à moteur, centrales thermiques, etc.). Leur teneur dans l'air est réglementée et ils font partie des cinq polluants (SO₂, particules, NO_x, O₃, CO) dont les concentrations mesurées quotidiennement par les associations pour la qualité de l'air permettent d'établir l'indice ATMO de la qualité de l'air [5]. Le seuil d'alerte pour les NO_x est de 400 µg/m³ sur trois heures consécutives [6].

Une méthode déjà éprouvée et communément utilisée pour l'analyse et la mesure des oxydes d'azote est la chimiluminescence. Pour le dosage de NO, le principe repose sur la réaction sélective entre les molécules de NO et d'ozone donnant lieu à la formation de molécules de NO₂* excitées, NO₂* :



Ces dernières retournent vers le niveau fondamental en émettant un photon dans la gamme de longueur d'onde allant du visible au proche IR (660-3 000 nm) avec un pic à 1 200 nm. Lorsque la concentration d'ozone est en excès par rapport à celle de NO, les molécules de NO sont entièrement consommées et le nombre de photons collectés est directement relié au nombre de molécules de NO, ce qui permet de les quantifier.

Pour le dosage de NO₂, souvent présent simultanément avec NO dans l'atmosphère, les appareils (figure 5) disposent d'un convertisseur métallique au molybdène permettant la réduction des molécules de NO₂ en NO :



Ces dernières sont de nouveau transformées en NO₂* par réaction avec l'ozone. La luminescence collectée est alors reliée à la concentration totale de NO et de NO₂. Par différence avec la luminescence collectée avec un échantillon n'ayant pas subi de réduction catalytique, on déduit la concentration de NO₂ dans l'échantillon gazeux initial.

Les capteurs sélectifs du formaldéhyde, un polluant ubiquiste de l'air intérieur

Le formaldéhyde, composé le plus simple de la famille des aldéhydes, est un polluant ubiquiste, d'origine endogène et anthropique. Du fait de la présence de nombreuses sources

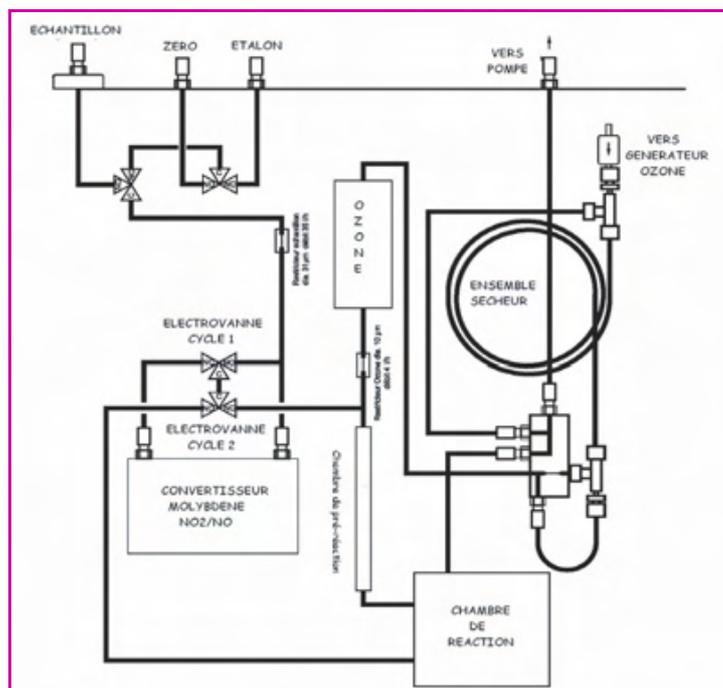


Figure 5 - Schéma d'un appareil de la gamme AC 31M-32M de Environnement SA.

La mesure se décompose en trois cycles :

-Cycle de référence : l'échantillon est dirigé vers une chambre de pré-réaction où il est mélangé à l'ozone. Les molécules de NO contenues dans le gaz sont oxydées en NO₂ avant d'atteindre la chambre de réaction. Le signal, exempt de chimiluminescence, est mesuré par le photomultiplicateur (PM) et sert de référence.

-Cycle NO : l'échantillon est acheminé directement dans la chambre de réaction où l'oxydation de NO par O₃ a lieu. Le signal de luminescence est directement corrélé au nombre de molécules de NO.

-Cycle NO_x : l'échantillon passe au travers du four convertisseur puis est mélangé à l'ozone dans la chambre de réaction. Le signal mesuré est proportionnel au nombre de molécules de NO et de NO₂ (transformé en NO) contenues dans l'échantillon.

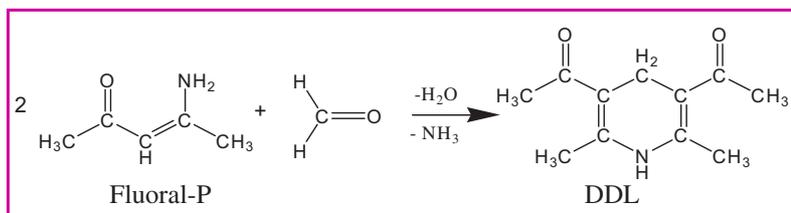


Figure 6.

d'émission dans les bâtiments (panneaux de particules, contreplaqués, peintures, tissus d'ameublement, vernis, colles, cosmétiques et fumée de cigarette), on le retrouve dans l'air intérieur à des concentrations élevées, de plusieurs dizaines à quelques milliers de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, bien supérieures à celles observées dans l'air extérieur (1 à $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Depuis que le formaldéhyde a été classé en 2004 par le Centre International de Recherche sur le Cancer comme une substance cancérigène pour l'Homme (cancers de la bouche, du nez, du pharynx et des sinus) [7], une réglementation récente (juillet 2006) est apparue, qui impose la protection des travailleurs manipulant cette substance ou utilisant des procédés faisant appel au formaldéhyde [8]. Hormis le milieu du travail, il n'existe actuellement pas de réglementation pour ce polluant mais uniquement des valeurs guide d'exposition. L'Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR) préconise une valeur de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (8 ppb) pour une exposition chronique.

Lors de la mise en place d'une réglementation pour un polluant donné, le législateur doit tenir compte de l'état de l'art de la technologie. Or, s'il existe déjà sur le marché des appareils transportables ou portables capables de mesurer de faibles teneurs de formaldéhyde dans l'air (chromatographie en phase gazeuse, réactifs colorés en solution, mesures d'absorbance sur de longues distances), ceux-ci sont fort coûteux (30 à 40 k€). Pour des mesures journalières du formaldéhyde dédiées à la qualité de l'air intérieur dans les lieux publics, des détecteurs à mesure directe bien moins coûteux (< 1 k€) sont requis. Dans cette optique, les capteurs chimiques apparaissent comme une alternative intéressante, à condition d'être suffisamment sensibles et sélectifs vis-à-vis du formaldéhyde.

Une alternative intéressante : des capteurs chimiques sélectifs et peu coûteux

De telles propriétés ont été récemment mises à jour au laboratoire Francis Perrin avec l'utilisation du Fluoral-P, une énamine capable de réagir sélectivement avec le formaldéhyde (CH_2O) (figure 6).

Le 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL), issu de cette réaction possède des caractéristiques spectrales particulièrement intéressantes : outre un spectre d'absorption très différent de ceux des réactifs, il fluoresce dans le domaine visible lorsqu'il est porté à l'état excité par absorption d'un photon UV ou visible. Ces propriétés, observées

en solution dans le passé [9], sont conservées lorsque le Fluoral-P est incorporé dans une matrice inorganique à base d'oxyde de silicium, élaborée selon le procédé sol-gel [10]. Les matrices sont des films minces nanoporeux possédant des pores de diamètre inférieur à 12 \AA qui permettent de filtrer les polluants par leur taille. Le capteur chimique est donc constitué d'une lamelle en verre sur laquelle est déposé par trempage un film mince de $-(\text{SiO}_2)_n-$ dopé de Fluoral-P.

La détection du DDL, et par conséquent celle du formaldéhyde, peut être réalisée par des mesures d'absorbance ou encore de fluorescence. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un système portable semi-miniaturisé, mis au point par le laboratoire (figure 7).

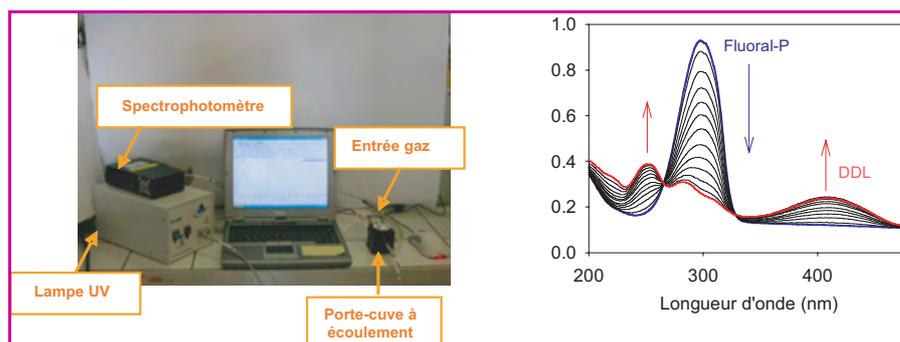


Figure 7 - À gauche : système portable d'exposition et de mesure du formaldéhyde.

Ce système est constitué d'une source lumineuse fibrée (lumière véhiculée par fibre optique), d'un porte-cuve à écoulement muni de deux entrées et d'une sortie fibrées, d'une cuve à écoulement munie d'une entrée et d'une sortie de gaz, d'un spectrophotomètre miniature (Ocean Optics) et d'un PC portable. Le capteur est inséré dans la cuve à écoulement fixée dans le porte-cuve. Ce dernier comporte également des emplacements où l'on peut intercaler des filtres optiques, respectivement pour l'excitation sélective du DDL et la collecte de la fluorescence.

À droite : détection du DDL lors de l'exposition du capteur dopé de Fluoral-P à un mélange gazeux contenant 10 ppb de CH_2O .

Le flux est de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Chaque courbe correspond à un spectre d'absorption collecté toutes les 30 min.

Un exemple de la détection du formaldéhyde par absorption est montré dans la figure 7. Le capteur est exposé à un flux gazeux constant ($200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de N_2 contenant 10 ppb (parties par billion) de formaldéhyde ($12,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Au cours du temps, on observe la disparition progressive du spectre d'absorption du Fluoral-P au profit de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption correspondant au DDL. Pour une détection en fluorescence, au cours de son exposition au flux gazeux de polluant, le capteur est excité dans le proche UV (350-450 nm) dans la bande d'absorption du DDL et la fluorescence est collectée entre 450 et 680 nm.

Des mélanges gazeux calibrés contenant des teneurs de formaldéhyde variant entre 0,8 et 200 ppb ($1-250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), dans lesquels peut être injectée de la vapeur d'eau, sont générés au laboratoire à cet usage.

Des courbes de calibration ont été établies à partir des mesures de l'absorbance ou de la fluorescence du DDL en fonction du temps pour diverses concentrations de formaldéhyde et humidité relative du mélange gazeux (figure 8). Lorsque la détection est basée sur la fluorimétrie, il est possible de détecter 5 ppb ($6,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en 15 min. La limite de détection pour ce capteur très sélectif est de 500 ppt (parties par trillion) ($0,625 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Son usage est dédié à la mesure de l'air intérieur dans la gamme de concentration de 0 à 200 ppb ($0-250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et dans une plage d'humidité relative de 0 à 60 %.

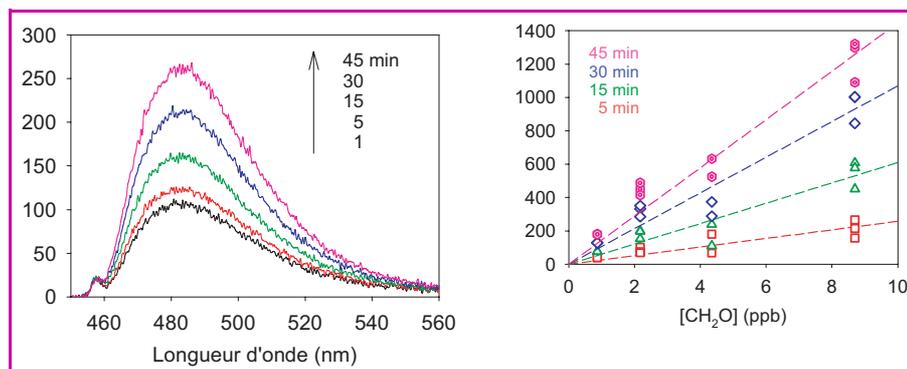


Figure 8 - Détection du DDL par fluorimétrie. Le capteur dopé de Fluoral-P est exposé à un mélange gazeux contenant 0,87 ppm de CH_2O et la fluorescence est collectée à intervalle régulier (à gauche). Courbes de calibration établies à partir des mesures de fluorescence pour divers capteurs exposés à divers mélanges gazeux contenant de faibles teneurs de CH_2O (à droite). Les intensités de fluorescence correspondent à des nombres de coups par minute.

présente l'avantage de ne pas nécessiter de référence externe contrairement aux techniques électrochimiques.

La fluorescence : une méthode sensible et sélective

La détection d'un cation par fluorescence peut être rendue très sélective en liant un récepteur sélectif du cation cible (ionophore) à une molécule fluorescente (fluorophore). Les composés ainsi réalisés dans une démarche d'ingénierie moléculaire sont appelés fluoroionophores [15].

L'ionophore peut être un chélatant, une chaîne complexante ouverte (podand), un macrocycle (coronand, éther-couronne par exemple), un macrobicyclic (cryptand),

Peut-on améliorer les performances du capteur ?

Si le capteur chimique actuel implique l'utilisation d'un film jetable car le réactif utilisé réagit de façon irréversible avec le formaldéhyde, le coût reste cependant modeste vis-à-vis des autres technologies. D'autres améliorations sont en cours telles qu'une miniaturisation plus poussée impliquant le remplacement du spectrophotomètre miniature par un photomultiplicateur miniature et une ingénierie des matrices pour un fonctionnement dans une plus large gamme d'humidité relative.

Ingénierie moléculaire pour la détection sélective de métaux lourds par fluorescence

Les métaux lourds, agents de pollution dans l'environnement

Les métaux lourds tels que le plomb, le mercure et le cadmium peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et présentent, même à faible dose, une toxicité à long terme. Les effets délétères de ces cations toxiques ont conduit l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à diffuser des recommandations sur les doses maximales admissibles à respecter (la quantité qu'un individu peut absorber sans danger, quotidiennement et tout au long de sa vie). La Communauté européenne a renforcé les consignes [11] concernant la teneur maximale admissible en plomb dans l'eau potable : $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ en 2003, valeur qui sera réduite à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ en 2013. Pour le mercure et le cadmium, les concentrations maximales admissibles sont respectivement de 1 et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Comment détecter les métaux lourds dans l'eau ?

Les techniques de spectrométrie atomique et de masse sont actuellement les plus performantes pour la détection des métaux [12], mais elles sont très coûteuses et lourdes et ne permettent pas de mesures *in situ*. Parmi les méthodes d'analyse plus légères, les techniques électrochimiques offrent des limites de détection et des sélectivités souvent très satisfaisantes [13]. Une alternative intéressante est l'utilisation de la fluorescence [14], méthode très sensible qui

un dérivé des calixarènes, etc. L'ionophore est lié au fluorophore (via un espaceur ou non) de façon telle que la complexation d'un cation provoque le changement le plus important possible des caractéristiques de fluorescence du fluorophore. Cette modification résulte de la perturbation par le cation d'un processus photophysique tel qu'un transfert d'électron photoinduit, un transfert de charge photoinduit, la formation d'excimères (dimères à l'état excité), etc.

Sélectivité, sensibilité, faible coût, rapidité des mesures sur de petits volumes, possibilité de détection à distance à l'aide de fibres optiques, sont les principaux avantages de cette méthode de détection par fluorescence. En outre, des mesures ratiométriques (c'est-à-dire des mesures d'intensité de fluorescence à deux longueurs d'onde) permettent de s'affranchir d'une référence externe et de minimiser les effets de la dégradation photochimique des fluorophores (photoblanchiment). Enfin, contrairement à certaines méthodes analytiques classiques, une préconcentration des échantillons n'est pas toujours nécessaire.

Exemples de fluoroionophores conçus pour la détection du plomb et du mercure

Contrairement à d'autres cations [15], les cations de métaux lourds ont fait l'objet de peu d'études. Nous nous limiterons à deux exemples concernant le plomb et le mercure.

Le fluoroionophore **1**, dénommé Calix-DANS4, complexe très sélectivement le plomb [16]. Le squelette est constitué d'un calixarène (molécule cyclique associant entre eux quatre noyaux phényle) sur lequel ont été greffés quatre fluorophores du type dansylsulfonamide. La complexation s'accompagne d'une exaltation de fluorescence et d'un déplacement du spectre de fluorescence vers les courtes longueurs d'onde (d'où la possibilité de mesures ratiométriques évoquées ci-dessus) (figure 9). Ces effets sont dus à la déprotonation de la fonction sulfonamide conduisant à une modification du transfert de charge photoinduit des groupes diméthylamino vers les groupes sulfonamide. La limite de détection du plomb est de $4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est tout à fait compatible avec les concentrations à déterminer dans les eaux de boisson compte tenu de la norme européenne (voir précédemment). En outre, la sélectivité vis-à-vis des ions présents dans l'eau potable est excellente.

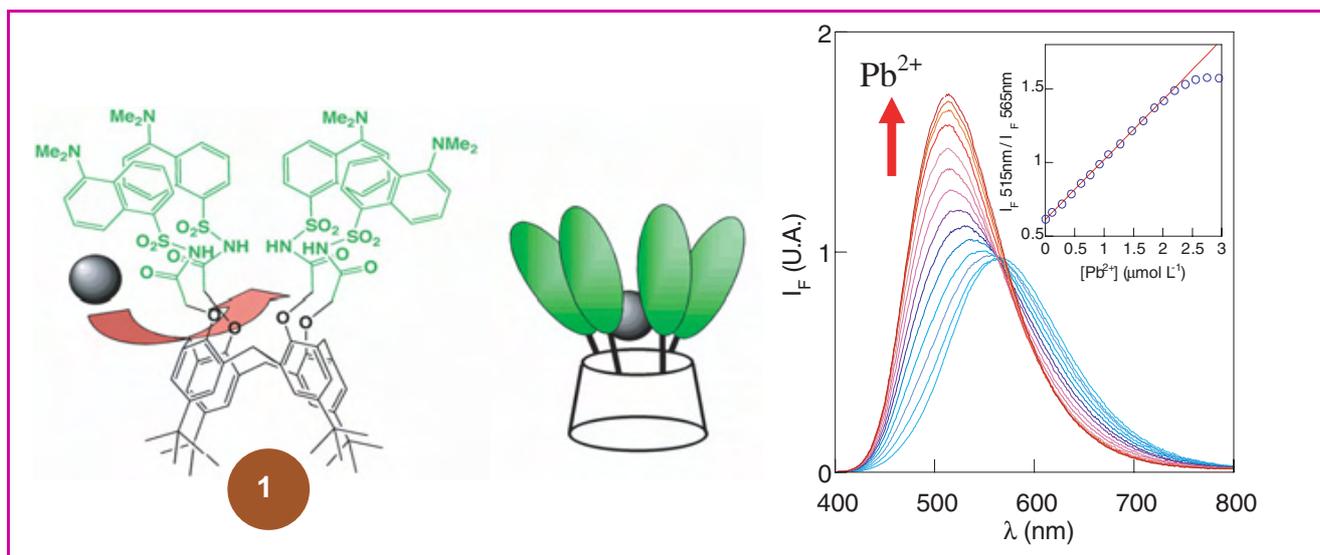


Figure 9 - Fluoroionophore Calix-DANS4 sélectif du plomb (à gauche). Évolution du spectre fluorescence lors de l'addition de Pb²⁺ (longueur d'onde d'excitation : 350 nm) (à droite).

Le fluoroionophore **2**, développé par un groupe américain en vue de la détection du mercure, est constitué d'une fluorescéine substituée par un éther-couronne comportant des atomes de soufre ayant une forte affinité pour le mercure [17]. En absence de mercure, la fluorescence émise est très faible, car le fluorophore, porté à l'état excité par absorption d'un photon, se désexcite immédiatement de façon non radiative en raison du transfert d'un électron de l'atome d'azote de la couronne vers lui.

Dans le complexe où le mercure est lié à l'atome d'azote, l'efficacité d'un tel transfert est considérablement réduite, ce qui permet au fluorophore de se désexciter avec émission de photons. Il en résulte donc une exaltation de la fluorescence par ajout de mercure (figure 10). Une limite de détection de $6,10^{-8}$ mol.L⁻¹ a été obtenue, avec en outre une très bonne sélectivité.

Perspectives

Les fluoroionophores sont des outils de choix pour la détection du plomb et du mercure dans l'eau avec une sensibilité et une sélectivité tout à fait satisfaisantes. En

revanche, il n'existe pas à l'heure actuelle de fluoroionophores sélectifs du cadmium, et les efforts doivent porter sur cette cible importante dont la toxicité fait l'objet de nombreuses études en biologie. Notons d'une façon générale l'intérêt de ces fluoroionophores pour l'étude de la toxicité des métaux lourds en milieu vivant.

La mise au point de systèmes portables pour des mesures sur le terrain suscite actuellement beaucoup d'intérêt. En attendant le remplacement des canalisations en plomb existant encore en grand nombre dans l'habitat ancien, des mesures *in situ* sont requises. Les progrès accomplis dans le domaine de la microfluidique permettent de réaliser des microréacteurs insérés dans des systèmes complets d'analyse où la détection par fluorescence dans de très petits volumes présente d'indéniables avantages. De tels systèmes offriront également la possibilité d'effectuer des analyses en continu, sur une canalisation d'eau courante par exemple.

Conclusion

Détecter les polluants chimiques et biologiques dans l'air et dans l'eau est devenu un enjeu majeur pour la protection de l'environnement mais aussi pour assurer la santé et la sécurité de l'Homme. C'est également une étape incontournable pour discerner les polluants les plus nuisibles qu'il sera nécessaire de détruire. Dans ce dernier domaine, la recherche de procédés « verts » d'abattement des polluants dans l'air et dans l'eau, tels que la photolyse, la photocatalyse et leurs applications, sont en plein essor grâce aux dernières avancées technologiques.

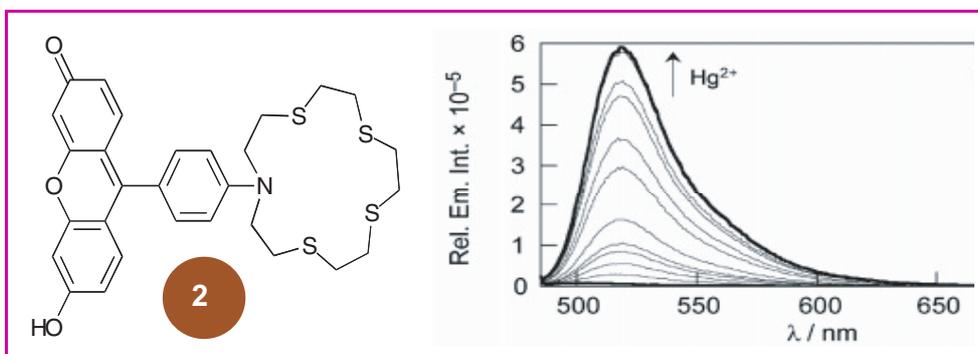


Figure 10 - À gauche : fluoroionophore sélectif du mercure ; à droite : évolution du spectre fluorescence lors de l'addition de Hg²⁺ (longueur d'onde d'excitation : 480 nm).

Simulation d'une pollution des eaux de source avec des traceurs fluorescents

La société d'économie mixte Eau de Paris a en charge l'approvisionnement de l'eau pour la ville de Paris. Une partie de ces eaux souterraines sont des eaux de source issues du karst⁽⁴⁾ de la craie. Pour comprendre le fonctionnement de ce milieu afin de mieux le protéger, la méthode du traçage à l'aide de matières fluorescentes est mise à profit de façon pluriannuelle. Les traceurs fluorescents, dont la fluoescéine, sont faciles d'emploi et sont fréquemment utilisés en hydrologie pour la mesure de débit et également en hydrogéologie karstique [18]. Dans ce dernier cas, ils permettent de mieux définir le réseau karstique des conduits souterrains, qui relie une source aux divers points d'engouffrement, pertes ou bétoires, des eaux de rivières de surface (voir *figure*). Si autrefois il fallait mettre des kilogrammes de fluoescéine afin d'observer visuellement l'arrivée du traceur à la source, aujourd'hui quelques centaines de grammes suffisent pour une détection de celui-ci avec un spectrofluorimètre. Un exemple de l'emploi de la fluoescéine pour la prévention des pollutions en hydrogéologie karstique est ici décrit.

Quelques intérêts courants du traçage en hydrogéologie

Lorsque l'on réalise un traçage en différentes saisons, il est possible en fonction du niveau de la nappe et des débits des sources, de calculer les vitesses minimales et maximales du traceur choisi, les concentrations restituées, les temps de passage aux sources, et de délimiter le bassin d'alimentation d'eaux souterraines. Sans risques pour l'environnement, la fluoescéine est utilisée pour simuler une pollution anthropique ou naturelle. En comparant les résultats avec d'autres engouffrements d'un même bassin versant, on peut définir leur importance et l'impact d'une pollution au niveau de la station de captage des eaux [19-20].

Méthodologie

La réalisation d'un traçage nécessite la connaissance du terrain : altitude de la bétoire et de la source, distance qui les sépare, niveau de la nappe, débit de la rivière qui s'engouffre, débits de la source ainsi que chroniques pluviométriques. Il existe un bruit de fond naturel de fluorescence, apporté par les matières humiques ou des algues, qui est variable en fonction de la saison. Pour cette raison, le jour du traçage, il est nécessaire de prendre un échantillon d'eau brute au point d'injection ainsi qu'à la source surveillée afin de le quantifier. Les résultats seront soustraits aux analyses pour calculer la concentration réelle du traceur. Les prélèvements sont faits avec des préleveurs automatiques et la détection réalisée avec un spectrofluorimètre.

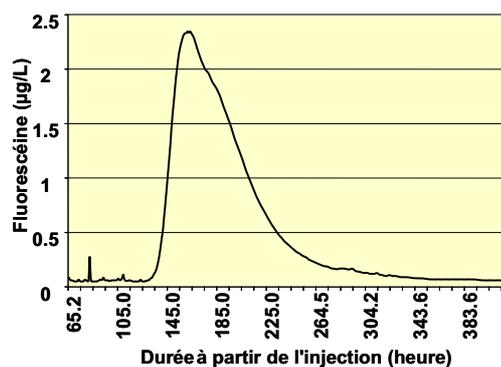
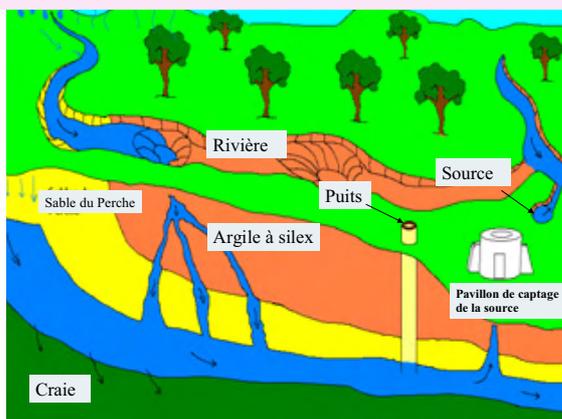
Étude de cas d'un engouffrement situé à 17 km d'une source

Le bassin versant étudié est constitué d'une couverture d'argile à silex reposant sur de la craie. Pour faciliter la compréhension du système karstique et en vue d'aborder des cas plus complexes, notamment quand la nappe se recharge, le traçage est choisi en juin, période où la nappe descend et n'est pas influencée par les eaux de pluie. Un traçage ancien avait été réalisé au mois d'août avec plusieurs kilogrammes de fluoescéine. La restitution maximale fut visible à l'œil nu, 110 heures plus tard. Le débit à la source était de $1\,011\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ et le niveau de la nappe à $-21,21\text{ m}$.

En injectant 320 g de fluoescéine dans la bétoire du ru, qui engouffre $10\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, 163 heures ont été nécessaires pour détecter la concentration maximale de $2,35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoescéine à la source, le débit de cette dernière étant de $1\,062\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ (voir *figure*). La différence de temps observée dans les deux études est attribuée à une modification du parcours souterrain, cette dernière pouvant être due à des effondrements ou élargissements des conduits souterrains. Ces effets sont fréquemment observés dans les bassins crayeux.

Application à la protection

Les résultats de ces études ont servi quelques semaines plus tard pour arrêter au bon moment et par deux fois l'exploitation de la source d'eau potable durant environ 350 heures, le temps nécessaire pour laisser passer chaque pollution, l'une naturelle et l'autre accidentelle, déversée dans la même bétoire.



À gauche, vue en coupe d'un karst : exemple d'un système karstique avec l'engouffrement d'une eau de rivière alimentant un captage.
À droite : courbe de restitution brute de la fluoescéine à la source après une injection de ce traceur au niveau d'une bétoire.

Notes et références

- (1) PMx : concentration massique de particule de diamètre inférieur à x μm .
- (2) LISAIR : LIDAR pour la Surveillance de l'AIR.
- (3) Couche limite atmosphérique : couche d'atmosphère située à proximité de la surface et qui en subit les effets thermodynamiques.
- (4) Karst : nom allemand de la région des plateaux calcaires à l'est de Trieste en Slovénie, communément utilisé pour définir un ensemble de formes superficielles et souterraines résultant des écoulements souterrains particuliers qui se mettent en place progressivement dans les roches

carbonatées (calcaires et dolomies) et dans les roches salines (gypse et parfois sel gemme).

- [1] Chazette P., Aérosol anthropique : impact climatique et environnemental, RE 21, *Environnement, Techniques de l'Ingénieur*, oct. 2004.
- [2] Kasparian J., Rodriguez M., Méjean G., Yu J., Salmon E., Wille H., Bourayou R., Frey S., André Y.-B., Mysyrowicz A., Sauerbrey R., Wolf J.-P., Wöste L., White-light filaments for atmospheric analysis, *Science*, 2003, 301, p. 61.
- [3] Kasparian J., Des filaments de lumière, Dossier pour *La Science*, oct. 2006, 53, p. 102.

- [4] www.teramobile.org
- [5] www.airparif.asso.fr
- [6] Décret n° 2003-1085 du 12 nov. 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air, *J.O.*, 19 nov. 2003, p. 19606.
- [7] <http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/vol88.php>
- [8] Arrêté du 13 juillet 2006 fixant la liste des substances cancérigènes, *J.O.*, 29 juillet 2006, texte 12.
- [9] Compton B.J., Purdy W., Fluoral-P, a member of a selective family of reagents for aldehydes, *Anal. Chim. Acta*, **1980**, 119, p. 349.
- [10] a) www-lfp.cea.fr/ast_visu.php?num=450&lang=fr; b) Paolacci H., Capteurs chimiques à transduction optique de polluants atmosphériques à base de matériaux nanoporeux. Application au formaldéhyde et autres composés carbonyles, Thèse de l'Université Paris 11, 4 déc. 2006.
- [11] Directive 98/83/EC du Conseil du 3 nov. 1998, *Official Journal of European Communities*, **1998**, L330/32-54.
- [12] Das A.K., de la Guardia M., Cervera M.L., Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions, *Talanta*, **2001**, 55, p. 1.
- [13] a) Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E., Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, p. 1593; b) Arida H.A., Kloock J.P., Schoning M.J., Novel organic membrane-based thin-film microsensors for the determination of heavy metal cations, *Sensors*, **2006**, 6, p. 435.
- [14] a) Valeur B., *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) Valeur B., *Invitation à la Fluorescence Moléculaire*, De Boeck, **2004**.
- [15] a) *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, NATO ASI Series, J.P. Desvergne, A.W. Czarnik (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1997**; b) de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E., Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 1515; c) Valeur B., Leray I., Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, p. 3; d) Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccaroni N., Luminescent chemosensors for transition metal ions, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, p. 59.
- [16] a) Métivier R., Leray I., Valeur B., A highly sensitive and selective fluorescent molecular sensor for Pb(II) based on a calix[4]arene bearing four dansyl groups, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 996; b) Lead and mercury sensing by calixarene-based fluorionophores bearing two or four dansyl fluorophores, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, p. 4480.
- [17] Yoon S., Albers A.E., Wong A.P., Chang C.J., Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 16030.
- [18] a) Lepiller M., Mondain P., Les traçages artificiels en hydrogéologie karstique. Mise en œuvre et interprétation, *Hydrogéologie*, **1986**, n° 1; b) Baudoin L., Traçage à la Combe de L'Oscence, massif du Vercors, *Spéléoscope*, 27 déc. **2005**; c) Roche M., *Hydrologie de Surface*, Gauthier-Villars, Paris, **1963**.
- [19] www.bwg.admin.ch/themen/geologie/f/praxh.htm
- [20] www.terre-et-eau.univ-avignon.fr/traceurs-et-marqueurs.htm



T.-H. Tran-Thi



P. Chazette



R. Dagnélie



J. Kasparian



I. Leray



L. Magne



H. Paolacci



B. Valeur

Thu-Hoa Tran-Thi (*coordinatrice*) est directrice de recherche CNRS, **Romain Dagnélie** est doctorant et **Hélène Paolacci** a fait sa thèse dans le Laboratoire Francis Perrin¹ (CEA-Saclay). Thu-Hoa Tran-Thi anime l'équipe « Capteurs » du groupe Édifices nanométriques.

Patrick Chazette est ingénieur chercheur au LSCE du CEA-Saclay².

Jérôme Kasparian est chargé de recherche CNRS dans le Laboratoire LASIM³ à Lyon et coordinateur du projet Téramobile.

Isabelle Leray est chargée de recherche CNRS dans le Laboratoire PPSM de l'ENS-Cachan⁴.

Laurent Magne est ingénieur environnement dans la société Eaux de Paris⁵.

Bernard Valeur est professeur au CNAM⁶ et anime une équipe de recherche mixte CNAM-ENS-Cachan⁴.

¹ CEA-Saclay, DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : thu-hoa.tran-thi@cea.fr, paolacci@gmail.com, romain.dagnelie@cea.fr

² CEA-Saclay, DSM/LCSE, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : Patrick.chazette@cea.fr

³ LASIM, CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : jkaspari@lasim.univ-lyon1.fr

⁴ CNRS UMR 8531, Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires, Département de Chimie, École Normale Supérieure de Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Courriel : icmleray@ppsm.ens-cachan.fr

⁵ Eaux de Paris, Unité des eaux souterraines, Centre de Montreuil, 2 rue des Heunières, 28500 Montreuil-sur-Eure.

Courriel : magne@eaudeparis.fr

⁶ Laboratoire de chimie générale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex.

Courriel : valeur@cnam.fr

La lumière solaire à l'assaut des polluants

Claire Richard (*coordinatrice*), Alexandra Ter Halle, Mohamed Sarakha, Patrick Mazellier et Jean-Marc Chovelon

Résumé Les polluants organiques dispersés dans la partie superficielle des eaux de surface, à la surface des sols ou des végétaux subissent des transformations chimiques dues à l'action directe du rayonnement solaire ou par l'intermédiaire des composés naturels absorbants et producteurs d'espèces réactives. Il est nécessaire d'acquérir des données sur ces réactions car elles conditionnent le devenir des polluants dans l'environnement et peuvent modifier leur toxicité.

Mots-clés **Eaux de surface, sol, végétal, photoproduits, matières organiques naturelles, ions nitrate, rayonnement solaire.**

Abstract **Solar light against pollutants**

Organic pollutants present in the upper layer of surface waters, on the surface of soil or of leaves undergo phototransformation due to the direct absorption of solar light or through intermediary natural absorbing components that photogenerate reactive species. It is really needed to improve our knowledge on these reactions that affect the fate of pollutants in the environment as well as their toxicity.

Keywords **Surface waters, soils, leaves, photoproducts, natural organic matter, nitrate ions, solar light.**

De nombreux composés chimiques sont rejetés dans l'environnement de façon chronique ou accidentelle (*figure 1*). Ces molécules représentent un danger potentiel pour les organismes vivants avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en contact (faune, flore, êtres humains) et leur présence dans les différents compartiments environnementaux est devenue un sujet de préoccupation majeur. Pour apprécier le risque réel qu'ils font courir, il est nécessaire d'obtenir un maximum de données sur leur toxicité propre ainsi que sur leur devenir dans l'environnement (transfert entre compartiments, transformation).

Une fois dispersés dans le milieu naturel, les composés organiques subissent généralement des transformations chimiques sous l'action des microorganismes ou par le biais de réactions physico-chimiques. Il est essentiel d'acquérir une meilleure connaissance de ces réactions, d'identifier les produits de transformation et de mesurer leur toxicité afin de mieux évaluer les risques encourus par le monde vivant du fait de l'introduction de ces substances dans l'environnement.

La photochimie est l'une des principales voies de dégradation abiotiques. En effet, la lumière solaire arrivant à la surface de la Terre présente une limite inférieure dans l'ultraviolet qui se situe autour de 300 nm ; or ce rayonnement est suffisamment énergétique pour provoquer la transformation chimique des substances qui l'absorbent. En accord avec ceci, les travaux publiés dans la littérature depuis plus de vingt ans ont apporté la preuve que la lumière solaire joue un rôle important dans le devenir des polluants dans les différents compartiments de l'environnement : eaux de surface, surface des sols ou des végétaux.

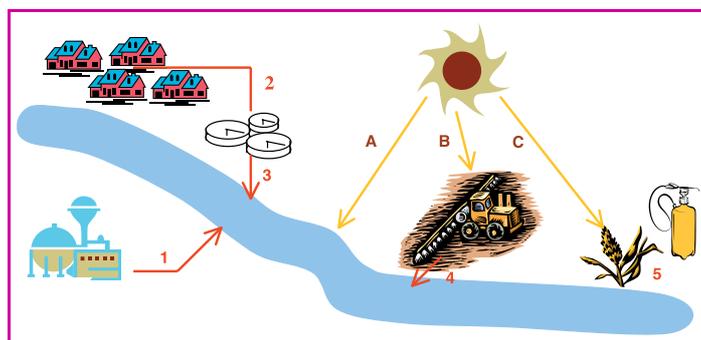


Figure 1 - Les polluants chimiques dans l'environnement.

— : transfert des contaminants dans le compartiment aquatique ;
— : réactions photochimiques (réactions A : dans l'eau ; B : sur les sols ; C : sur les végétaux).

1 : déversement accidentel, eaux usées des industries ; 2 : eaux usées urbaines ; 3 : effluents de station d'épuration ; 4 : pulvérisation et lessivage des produits phytosanitaires ; 5 : pulvérisation des produits phytosanitaires sur végétaux.

Les eaux de surface, siège des réactions photochimiques

Les eaux de surface (lacs, rivières, fleuves et océans) sont le siège de réactions photochimiques dans leur partie superficielle, c'est-à-dire dans la zone où le rayonnement solaire pénètre. Les études entreprises répondent à deux objectifs : le premier consiste à évaluer l'aptitude des polluants organiques à se photodégrader (vitesse) et à caractériser leurs voies de phototransformation (structure des produits de dégradation) ; le deuxième est d'approfondir les connaissances sur le fonctionnement du milieu aquatique

sous irradiation, ce sont alors les constituants absorbants des eaux de surface (matière organique dissoute (MOD), fer et ses complexes, ions nitrate) qui sont plus particulièrement étudiés. Ces objectifs sont en fait complémentaires car les constituants absorbants du milieu aquatique jouent un rôle majeur dans le comportement photochimique des polluants.

Deux grands types de réactions photochimiques se produisent dans la partie superficielle des milieux aquatiques (figure 2) : les réactions de **phototransformation directe** et les réactions **photoinduites** ou **photosensibilisées**. Dans le premier cas, le composé se transforme après avoir absorbé la lumière solaire. Cela suppose qu'il absorbe les photons de longueur d'onde supérieure ou égale à 300 nm et que les états excités produits donnent lieu à des réactions chimiques. Dans le deuxième cas, la lumière est absorbée par les constituants du milieu aquatique. Ces derniers vont alors générer des espèces réactives, oxydantes ou réductrices, susceptibles de réagir avec les polluants organiques et de les dégrader.

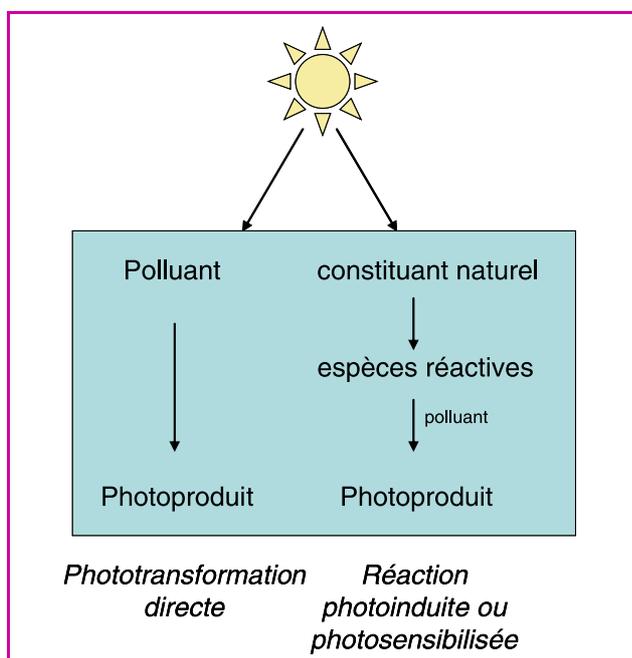


Figure 2 - Voies de phototransformation des polluants dans le milieu aquatique.

Le principal constituant des eaux absorbant la lumière solaire est la matière organique naturelle dissoute (MOD). Sous cette dénomination se trouve regroupé l'ensemble des constituants organiques du milieu aquatique de taille inférieure à 0,45 μm . La MOD est composée de molécules chimiques simples et de macromolécules de structures plus complexes (substances humiques) qui lui confèrent sa coloration brune. Ces macromolécules, qui possèdent de nombreux centres absorbants, sont le siège de réactions photochimiques diverses au cours desquelles sont générés différents types d'espèces réactives (figure 3) [1]. Des électrons solvatés sont produits, mais très peu de cas de réduction sont décrits dans la littérature. Les électrons sont préférentiellement captés par l'oxygène et les radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ ainsi formés évoluent vers la production de H_2O_2 . Les états excités triplets de la MOD (MOD^*) jouent un rôle majeur : d'une part, ils sont à l'origine de la formation d'oxygène singulet détectée dans les eaux de surface, et

d'autre part, certains d'entre eux sont impliqués dans l'oxydation des polluants. La production de radicaux hydroxyles est également rapportée dans la littérature. Ces espèces peuvent se former selon plusieurs voies, comme par exemple la réaction de Photofenton dans les eaux acides. Des radicaux de type oxyde ou peroxyde sont également vraisemblablement générés lors de l'exposition de la MOD à la lumière solaire. Cependant, le rôle exact de ces radicaux, difficiles à caractériser, est mal connu.

Les ions nitrate (NO_3^-) qui absorbent la lumière solaire autour de 305 nm sont eux aussi une source de radicaux hydroxyles [2]. Les radicaux hydroxyles sont très oxydants et réagissent avec tous les types de substrats. Peu sélectifs, ils sont aussi facilement captés par les constituants du milieu aquatique, tels que la MOD ou les ions carbonate (HCO_3^-), de sorte que leur rôle dans la transformation des polluants organiques reste très limité. Le radical-anion carbonate $\text{CO}_3^{\cdot-}$ formé par oxydation des ions carbonate par les radicaux hydroxyles réagit avec une grande variété de substrats [3].

De nombreuses études de photodégradation en milieu aquatique sont rapportées dans la littérature. Elles concernent les différentes catégories de composés anthropogéniques présents dans le milieu aquatique ou susceptibles de l'être : produits phytosanitaires, produits pharmaceutiques, détergents, notamment. Nous avons choisi d'illustrer cette synthèse bibliographique par l'exemple du Diclofénac, un anti-inflammatoire utilisé dans le monde entier et produit à des centaines de tonnes par an. Ce composé est connu pour être peu biodégradable et sa présence dans les effluents de stations de traitement des eaux a souvent été mentionnée. Une étude détaillée, qui avait pour cadre les eaux du lac suisse Greifensee particulièrement pollué par ce médicament, lui a été consacrée [4]. L'objectif de l'étude était d'identifier les sources de pollution et de suivre le devenir du Diclofénac. Le lac Greifensee, qui reçoit les eaux de plusieurs villages et de trois stations de traitement, est un excellent site d'étude car il est instrumenté et des prélèvements à l'entrée et en sortie de lac peuvent être réalisés. Suivant la période de l'année et la localisation du site de prélèvement, des concentrations de Diclofénac comprises entre 370 et 12 ng/L ont été mesurées. L'analyse des différentes données a permis d'établir que la principale source de pollution était les stations de traitement des eaux du lac et que la concentration de Diclofénac se réduisait d'environ 90 % au cours de son passage dans le lac, surtout en été. Ces observations montrent que le Diclofénac subit une transformation photochimique.

En marge des études de terrain, des expériences de laboratoire ont été entreprises pour caractériser les produits

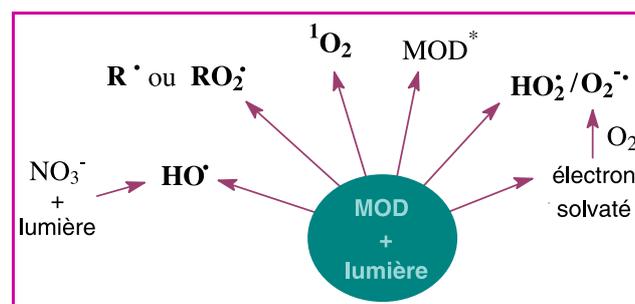


Figure 3 - Espèces réactives produites photochimiquement dans les eaux de surface.

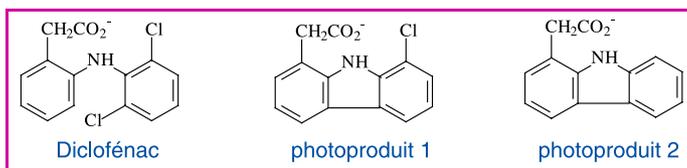


Figure 4 - Structure chimique du Diclofénac et de ses deux principaux produits de photodégradation.

de photodégradation. Des échantillons d'eau du lac ont été prélevés et enrichis en Diclofénac pour obtenir des concentrations finales de 100 ng/L. Ces solutions ont été exposées à la lumière solaire et analysées. Une dégradation rapide du composé (durée de vie ~ 1 jour) a alors été observée. L'analyse par couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse des échantillons irradiés a permis de détecter trois photoproduits, dont deux ont pu être caractérisés de façon certaine (voir leur structure *figure 4*). Le premier résulte du départ de HCl, ce qui conduit à une cyclisation. Le second est un analogue déchloré du premier. Le passage de l'un à l'autre est vraisemblablement photochimique, mettant en jeu les constituants réducteurs dissous dans l'eau, à savoir la MOD. Les deux composés sont photodégradables et ne s'accumulent pas dans le milieu. Cependant, il n'a pas été possible de caractériser les produits de réaction ultérieurs du fait d'une grande dilution des solutions. Cette étude sur le Diclofénac est un excellent exemple de l'apport de la photochimie dans l'autoremédiation du milieu aquatique. Cependant, bien que très complète sur les aspects cinétiques, elle laisse dans l'ombre de nombreuses questions concernant la nature des produits stables de réaction, leur devenir et leur toxicité. On peut néanmoins supposer que les photoproduits qui sont moins halogénés que le Diclofénac présentent une plus faible toxicité.

Le sol, un milieu complexe et multifonctionnel

Le sol est un milieu complexe et multifonctionnel : il est constitué d'une partie minérale (argiles, limons, sables, oxydes de métaux de transition...) et d'une partie organique (acides humiques, fulviques...) qui lient les particules minérales. Chaque sol possède des proportions d'argiles, de limons et de sables qui lui sont propres et qui lui confèrent sa texture. Beaucoup de polluants organiques sont présents en quantité non négligeable à la surface des sols, et il est admis que sur les premiers dixièmes de millimètre, ils peuvent subir une dégradation sous l'action du rayonnement solaire. Plus profondément, seuls les processus de biodégradation peuvent intervenir.

Les processus photophysiques et/ou photochimiques induits par l'absorption des photons par des composés organiques à la surface du sol sont plus complexes que dans l'eau. Il a souvent été montré qu'un polluant déposé ou adsorbé sur de l'argile ou sur le sol présente des propriétés spectroscopiques différentes de celles observées en solution aqueuse : le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde et l'efficacité d'absorption, c'est-à-dire le coefficient d'absorption molaire, est plus importante

qu'en solution. Ainsi certaines molécules, qui n'absorbent pas le rayonnement solaire en solution, présentent une absorption significative à $\lambda > 300$ nm sur support solide et vont ainsi être photodégradés sous l'action directe de la lumière solaire. Pour ces différentes raisons, la photodégradation des polluants organiques sur les sols mérite elle aussi d'être examinée. Nous aborderons successivement les aspects cinétique et analytique des réactions, en insistant sur les principaux facteurs qui conditionnent ces réactions et en nous appuyant sur quelques exemples de la littérature.

Les études cinétiques se heurtent à plusieurs difficultés. D'une part, le suivi du composé rend nécessaire son extraction et sa mise en solution, cette étape devant être quantitative. D'autre part, estimer la fraction de lumière absorbée par le composé à l'état solide est toujours délicat. Trois phénomènes différents sont impliqués : la transmission et la réflexion de la lumière ainsi que l'absorption par les constituants du sol, tels que l'argile et la matière organique (*figure 5a*). Il a été clairement démontré que la pénétration de la lumière dans le sol est très limitée et ne concerne que les 200 premiers micromètres pour les longueurs d'onde comprises entre 275 et 500 m [5].

L'allure générale de la courbe de disparition du polluant à la surface du sol en fonction de la durée d'irradiation présente deux parties distinctes (*figure 5b*) : la première partie, rapide, représente la photodégradation du polluant sur les premières couches du sol, alors que la seconde, lente, correspond à la diffusion du polluant de la partie non éclairée vers la partie irradiée du sol [6]. Les vitesses dépendent de la nature du polluant, de la texture et de la composition du sol. Outre la pénétration de la lumière, plusieurs autres facteurs ont une influence sur la vitesse de disparition du polluant [7] :

- L'augmentation de la porosité du milieu favorise la diffusion du polluant et la pénétration de la lumière. Par exemple, la durée de demi-vie de certains herbicides passe de 17 à 10 jours quand la teneur du sable augmente de 3 à 68 %.
- La teneur en humidité augmente considérablement la vitesse de disparition en favorisant la diffusion du polluant et en modifiant les processus d'adsorption.
- La présence de matière organique peut conduire à deux effets radicalement opposés : soit favoriser la dégradation des polluants par photolyse induite, soit au contraire la diminuer par effet de filtre (la lumière est absorbée majoritairement par la matière organique) ou par désactivation des états excités du polluant. Dans le cas de la photolyse induite, la phototransformation met en jeu la formation d'espèces réactives capables de dégrader le polluant jusqu'à une éventuelle minéralisation, comme en solution aqueuse.

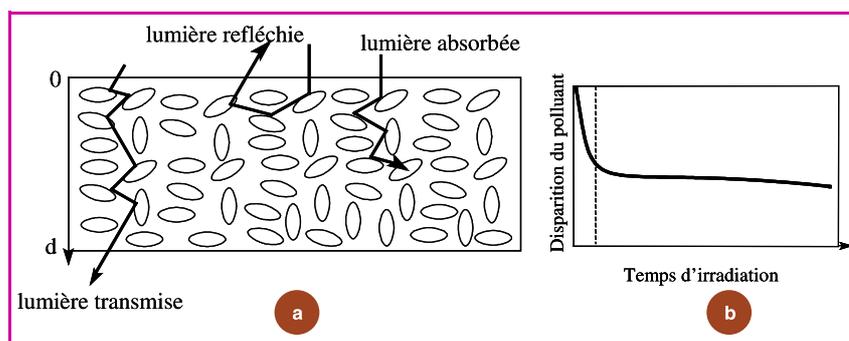


Figure 5 - (a) Pénétration de la lumière dans le sol. (b) Profil de disparition du polluant.

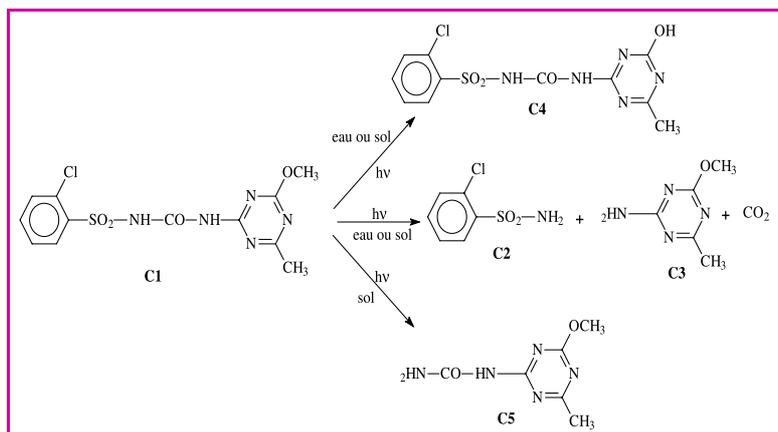


Figure 6 - Photolyse du chlorsulfuron dans l'eau et sur le sol.

- Pour beaucoup de composés aromatiques, la durée de vie des états excités réactifs tels que les triplets est plus élevée quand ils sont adsorbés sur la silice ou l'alumine, rendant ainsi ces molécules plus aptes à être transformées par des processus photochimiques.

- Il est rapporté dans la littérature que l'excitation photochimique de certaines argiles peut produire des espèces activées de l'oxygène, tel le radical hydroxyle.

Sur le plan analytique, les réactions de phototransformation sur le sol sont assez difficiles à réaliser. Tout d'abord, l'étape d'extraction à l'aide de solvants organiques ne permet pas toujours de récupérer l'ensemble des photoproduits adsorbés. Ensuite, on peut s'attendre à observer beaucoup de photoproduits, car outre ceux issus de la photodégradation directe, il faut rajouter ceux provenant de la biodégradation. Nous allons illustrer ces propos avec les sulfonilurées, une famille d'herbicides largement utilisés dans l'agriculture.

Le chlorsulfuron (C1) est un composé de cette famille dont la photodégradation a été étudiée dans l'eau et sur sol [8]. L'irradiation solaire en solution aqueuse conduit à la formation de plusieurs produits (*figure 6*), qui résultent de la coupure de la liaison NH-CO assistée par l'eau avec formation des composés C2 et C3 et de dioxyde de carbone. Il y a également substitution du groupement OCH₃ par un groupement OH pour former le composé C4. Dans le sol, ces mêmes réactions, qui semblent pourtant nécessiter l'intervention de l'eau, ont été observées. Le produit C5 formé par coupure de la liaison SO₂-NH est en revanche détecté à la surface du sol mais pas en solution aqueuse. Une explication serait que cette réaction est spécifique du milieu solide, ou que le produit ainsi formé n'est pas détectable dans l'eau à cause de son instabilité dans ce milieu. Les auteurs ont enfin comparé la vitesse de biodégradation du chlorsulfuron dans le sol avec sa vitesse de photodégradation à la surface du sol. Ils en ont conclu que la photodégradation, bien que mineure, jouait un rôle dans la transformation du composé. Cette étude mériterait d'être complétée par des bilans massiques et par des études de toxicité des produits de transformation.

Les feuilles de végétaux, une niche sous-estimée pour des réactions photochimiques

Sur Terre, la végétation représente une surface considérable : près de 80 % des continents sont recouverts

par des plantes et la surface d'un végétal est de 6 à 14 fois plus importante que l'espace qu'il occupe au sol. Ce compartiment est sujet à la pollution, au même titre que l'eau, l'air et le sol : d'une part, les végétaux sont contaminés par des pesticides lors du traitement des cultures, et d'autre part, les feuilles sont de véritables filtres à air ayant la capacité de piéger les polluants organiques persistants de l'atmosphère (POP). Il est donc nécessaire de tenir compte des réactions photochimiques se produisant à la surface des végétaux pour évaluer le devenir des polluants dans l'environnement. Ces réactions sont importantes car les feuilles s'orientent naturellement vers le soleil pour améliorer le rendement de photosynthèse.

La surface des feuilles est recouverte d'un mince film lipidique, la cuticule, de 0,1 à 10 µm d'épaisseur, qui permet à la plante de réduire les pertes d'humidité tout en empêchant l'entrée de pathogènes ou xénobiotiques dans les feuilles (*figure 7*). Il y a accumulation des polluants dans la cuticule [9] et c'est dans cette seule région que les réactions photochimiques peuvent avoir lieu. En effet, une fois la molécule entrée dans les cellules internes, la voie métabolique est prédominante. La cuticule est principalement constituée de cire cuticulaire ; elle comprend des alcanes et des alcools à longues chaînes, des acides gras et leurs dérivés estérifiés auxquels s'ajoutent des substances minoritaires telles que les triterpènes, les stérols et des flavonoïdes.

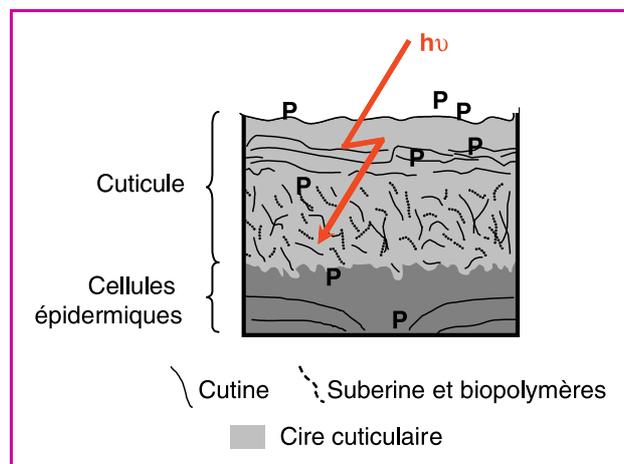


Figure 7 - Coupe transversale d'une feuille.

Peu de travaux ont été consacrés jusqu'alors à la phototransformation des polluants sur les surfaces végétales, mais ils prouvent tous la pertinence de ce type d'étude. Dans le cas de pollution des végétaux par dépôt atmosphérique, le dosage des POP dans des espèces d'arbres communes est souvent utilisé comme bio-indicateur afin de surveiller la qualité de l'air. Cependant, tant que les phénomènes de dégradation photochimique de ces polluants ne seront pas pris en compte, faute de données expérimentales, ces modèles de veille de la pollution atmosphérique resteront incomplets [10].

Dans le cas de la contamination des cultures par les pesticides, une meilleure connaissance des réactions photochimiques permettrait d'estimer la persistance des

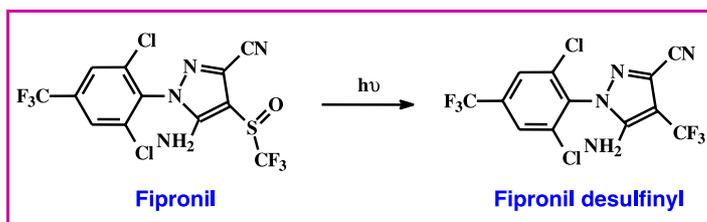


Figure 8 - Phototransformation du fipronil.

matières actives, d'identifier les photoproduits et d'étudier en détail leur risque toxicologique. Le cas du fipronil est intéressant (figure 8). Cet insecticide, mis au point par Rhône-Poulenc en 1987, a été commercialisé à partir de 1993 sous le nom de Régent et son utilisation est actuellement interdite. Le fipronil possède un groupement trifluorométhylsulfanyl qui lui confère une réactivité photochimique particulière. Sous irradiation, le fipronil subit une réaction de photoextrusion qui conduit au produit desulfinylyl. Cette réaction a été observée dans différents milieux (dans l'eau, sur les sols et sur les cultures). Mais alors que dans l'eau, la durée de demi-vie du fipronil est de deux à quatre jours [11], elle devient inférieure à une journée sur les feuilles de poiriers (ensoleillement au mois d'août) [12]. Le photoproduit desulfinylyl est très stable à la lumière solaire, quelque soit le milieu d'étude. Dans la mesure où il possède une activité neurotoxique similaire à celle du fipronil, il y a matière à s'interroger sur la nature du composé réellement impliqué dans l'activité insecticide observée: le fipronil ou son photoproduit ? Le fipronil constitue un exemple type de composé pour lequel les données sur le devenir dans l'environnement sont incomplètes.

Conclusion

La photochimie est une voie avérée de transformation de polluants organiques dans les différents compartiments de l'environnement. Pour un composé donné, la réactivité est propre à chaque milieu : elle dépend des constituants du milieu et de l'état physique du polluant. L'essentiel des travaux entrepris concerne les eaux de surface. Pourtant, les autres compartiments méritent également l'attention et doivent être intégrés dans les études pour une vue plus globale sur le comportement photochimique des polluants dans l'environnement.

Références

- [1] Richard C., Canonica S., Aquatic phototransformation of organic contaminants induced by coloured dissolved natural organic matter, *The Handbook of Environmental Chemistry*, O. Hutzinger (ed), vol. 2 (L) : *Environmental Photochemistry*, Part II., P. Boule, D. Bahneman, P. Robertson, **2005**, p. 299.
- [2] Warneck P., Wurzinger C., Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of nitrate in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, p. 6278.
- [3] Neta P., Huie R.E., Ross A.B., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, *17*, p. 1027.
- [4] Buser H.R., Poiger T., Müller M.D., Occurrence and fate of the pharmaceutical drug Diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, p. 3449.

- [5] Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach P.R., Determination of molar absorption coefficients of organic compounds adsorbed in porous media, *Chemosphere*, **2005**, *61*, p. 1410.
- [6] Balmer M.E., Goss K.U., Schwarzenbach R.P., Photolytic transformation of organic pollutant on soil surfaces - An experimental approach, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, p. 1240.
- [7] Romero E., Dios G., Mingorance M.D., Matallo M.B., Pena A., Sanchez-Rasero F., Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight, *Chemosphere*, **1998**, *37*, p. 577.
- [8] Streck H., Fate of chlorsulfuron in the environment. 2. Field evaluations, *Pestic. Sci.*, **1998**, *53*, p. 29.
- [9] Schreiber L., Schorn K., Heimburg T., ²H NMR study of cuticular wax isolated from *Hordeum vulgare* L. leaves: identification of amorphous and crystalline wax phases, *Eur. Biophysics J.*, **1997**, *26*, p. 371.
- [10] Niu J., Chen J., Martens D., Henkelmann B., Quan X., Yang F., Seidlitz H.K., Schramm K.W., The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles, *Sci. Total Environ.*, **2004**, *322*, p. 231.
- [11] Walse S.S., Morgan S.L., Kong L., Ferry J.L., Role of dissolved organic matter, nitrate, and bicarbonate in the photolysis of aqueous fipronil, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, p. 3908.
- [12] Hainzl D., Casida J.E., Fipronil insecticide: novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1996**, *93*, p. 12764.



C. Richard



A. Ter Halle



M. Sarakha



J.-M. Chovelon

Claire Richard (coordinatrice) est directrice de recherche, **Alexandra Ter Halle** est chargée de recherche, et **Mohamed Sarakha** est professeur au Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire à



P. Mazellier

l'Université Blaise Pascal¹, dirigé par Claire Richard.

Jean-Marc Chovelon est professeur à l'Université de Lyon 1 dans le laboratoire IRCELYON².

Patrick Mazellier est chargé de recherche au Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement (LCEE), Université de Poitiers³.

¹ Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand 2), 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.

Courriels : Claire.richard@univ-bpclermont.fr, Alexandra.ter-halle@univ-bpclermont.fr, Mohamed.sarakha@univ-bpclermont.fr

² IRCELYON, UMR 5256, Université Claude Bernard-Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : jean-marc.chovelon@ircelyon.univ-lyon1.fr

³ Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement (LCEE), Université de Poitiers, bât. ESIP, 40 av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

Courriel : patrick.mazellier@univ-poitiers.fr

Les photons peuvent détruire directement les pathogènes et les polluants

Marie-Thérèse Maurette (*coordinatrice*), Nathalie Karpel Vel Leitner, Florence Benoit-Marquié et Cédric Féliers

Résumé Cet article présente un bref aperçu de l'utilisation des photons UV (ultraviolet) et UV-V (ultraviolet du vide) dans le traitement et la désinfection de l'eau, ainsi que celle des photons UV-V dans le traitement de l'air.

Mots-clés Irradiations UV et UV-V, radicaux hydroxyle, traitement de l'air et de l'eau.

Abstract Photons used against pathogens and pollutants
A brief survey of water treatment and disinfection with UV (ultraviolet) and V-UV (vacuum-ultraviolet) irradiation and also of air treatment with V-UV irradiation is reported in this article.

Keywords UV and UV-V irradiation, hydroxyl radicals, water and air treatment.

Lorsque les photons sont utilisés seuls pour la dépollution ou la désinfection, ils peuvent :

- soit interagir directement avec des réactifs oxydants photo-activables tels que l'eau oxygénée ou l'ozone ;
- soit interagir directement avec un polluant ou un micro-organisme (photolyse) susceptible d'absorber son énergie, induisant des réactions de dégradation ;
- soit réagir avec l'eau, mais uniquement lorsque l'irradiation s'effectue dans l'ultraviolet du vide (UV-V).

Dans le premier et le dernier cas, un oxydant puissant et peu sélectif est généré : le radical hydroxyle HO[•], qui a prouvé son efficacité pour le traitement de l'eau [1] ou de l'air [2].

Quelle source lumineuse pour quel usage ?

Pour la photolyse de l'eau oxygénée ou de l'ozone, ou pour la désinfection de l'eau, deux types de lampes UV conventionnelles sont généralement utilisées : les lampes à mercure dites « basse pression », émettant à 253,7 nm mais dont la puissance ne dépasse pas 600 W, et les lampes à mercure « moyenne » pression polychromatiques (*figure 1*) pouvant atteindre une puissance électrique de plusieurs dizaines de kW.

En revanche, la photolyse de l'eau nécessite des photons de plus grande énergie, c'est-à-dire des radiations UV-V de longueurs d'onde inférieures à 200 nm. L'UV-V a longtemps été le domaine des physiciens et de la chimie atmosphérique. Depuis quelques années, la mise au point de lampes à excimères [3] a ouvert de vraies perspectives d'applications industrielles [4-5]. En effet, ces lampes, qui peuvent être très puissantes et dont l'émission est pratiquement monochromatique, présentent une souplesse de forme très intéressante (plane, cylindrique ou autre) et une gamme de radiations monochromatiques allant de l'UV-V à l'UV-A, suivant la nature du gaz qu'elles contiennent

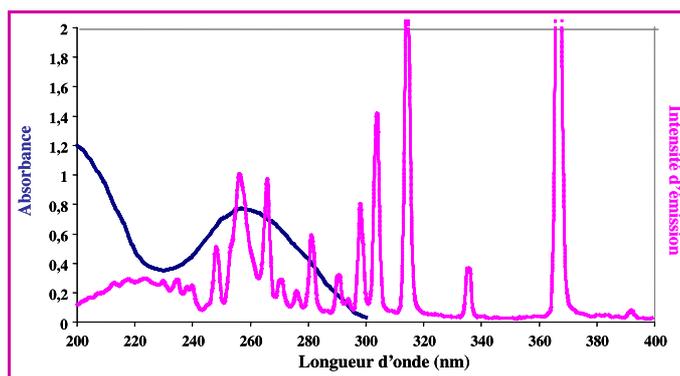


Figure 1 - Spectre d'absorption de l'ADN (bleu) et spectre d'émission d'une lampe à mercure moyenne pression. L'émission dans le visible n'est pas présentée car seule la partie UV est active.

Tableau I - Principaux gaz et mélange de gaz utilisés dans les lampes à excimère et longueurs d'onde d'émission respectives [9].

		Néon	Argon	Krypton	Xénon
			126	146	172
Fluor	154	108	193	249	351
Chlore	258		175	222	308
Brome	291		165	207	283
Iode	341			190	253

(*tableau I*) [6]. Ce gaz peut être un gaz noble (Ar, Kr, Xe) pour l'UV-V ou un halogénure de gaz noble (KrF, XeBr, XeCl, XeF, KrCl) pour l'UV. Leur principe repose sur la formation par décharges électriques dites silencieuses de molécules à l'état excité (excimères pour deux atomes identiques ou exciplexes si les deux atomes sont différents). La désactivation de ces molécules se fait avec émission d'une

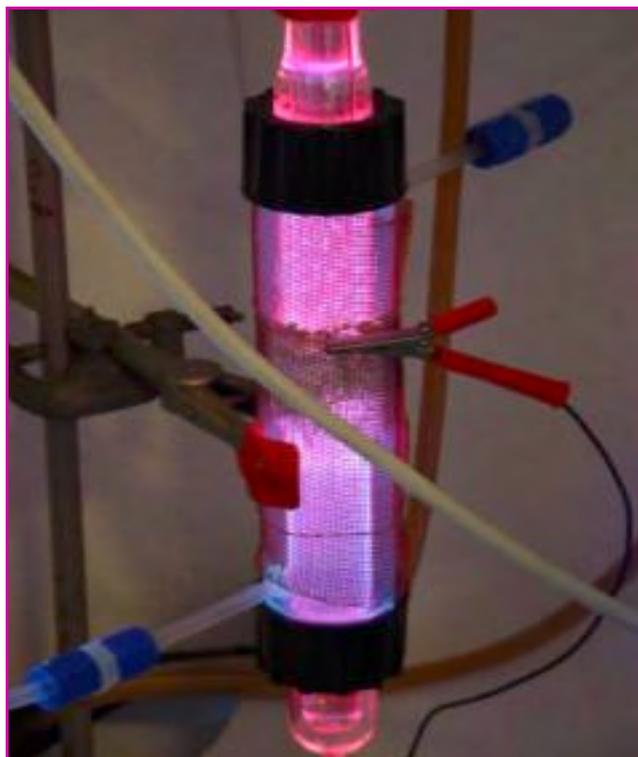
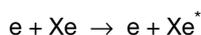


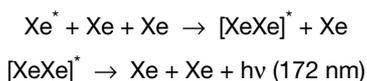
Figure 2 - Réacteur pour le traitement de l'air équipé d'une lampe à excimère xénon (172 nm).

Actuellement, des lampes sont commercialisées par la société Radium pour l'obtention d'eau ultra-pure, mais pas encore pour l'épuration d'eaux usées qui reste à l'échelle pilote.

radiation monochromatique. Les équations suivantes dans le cas du xénon illustrent le processus :



La formation de l'excimère $[\text{XeXe}]^*$ est une réaction dite à trois corps : elle sera favorisée par une augmentation de la pression du gaz dans la lampe.



Les lampes UV-V permettent la production dans l'eau de très fortes concentrations en radicaux HO^\bullet entraînant une minéralisation rapide des polluants. Ces lampes sont également très efficaces pour le traitement des effluents gazeux (figure 2), à condition de maîtriser la vitesse de passage des gaz à travers le réacteur par l'utilisation, par exemple, de zéolithes [7].

Les applications pour la potabilisation de l'eau

La destruction des polluants dissous dans l'eau repose sur l'action des radicaux HO^\bullet (photochimie induite [8]) dont les mécanismes sont connus pour des molécules de structure simple pour lesquelles les sous-produits non toxiques ont été identifiés. C'est le cas de solvants comme le trichloréthylène (TCE), le perchloréthylène (PCE) ou le méthyl tertiobutyl éther (MTBE) que l'on trouve dans les essences et dans les solvants à usage domestique. Certains

polluants comme les pesticides sont cependant récalcitrants car les sous-produits formés conservent souvent une structure intermédiaire analogue et restent toxiques. Pour cette raison et compte tenu de la réglementation concernant les teneurs en pesticides ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) et en sous-produits totaux ($0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$), le traitement des eaux contenant des pesticides par les radicaux HO^\bullet est interdit en France. Leur emploi reste cependant autorisé pour l'élimination de polluants spécifiques tels que les solvants chlorés, sous réserve de prouver la non-toxicité des sous-produits. Très peu d'installations sont ainsi recensées en France. La réglementation est différente dans d'autres pays d'Europe comme aux Pays-Bas où l'usage des procédés d'oxydation radicalaire en eau potable est admis. Les risques de présence de sous-produits toxiques sont limités avec l'ajout d'une étape d'adsorption de produits organiques sur du charbon actif, après l'oxydation.

Dans le domaine de la désinfection des eaux potables ou résiduaires, on utilise des rayonnements, le plus souvent dans l'UV-C (entre 200 et 280 nm), qui provoquent des réactions photochimiques dans les micro-organismes et bloquent leur réplication. En 2000, environ 50 000 installations de potabilisation à travers le monde étaient équipées de tels réacteurs UV et les usines d'assainissement, notamment en zones sensibles de baignade ou de pêche, les utilisent de plus en plus.

Avec des lampes à mercure moyenne pression, la dose moyenne est de 400 J.m^{-2} , ce qui implique un temps de passage généralement très court des eaux usées dans les réacteurs dont le débit est adapté pour obtenir un temps de passage de l'ordre de 5 secondes.

Les mesures radiométriques effectuées en continu permettent de vérifier les doses envoyées par la lampe et de détecter les anomalies telles qu'un dépôt de matière sur la lampe. Les doses nécessaires varient suivant les micro-organismes présents dans l'eau. Ainsi, pour les bactéries *Salmonella typhirium*, une dose entre 35 et 41 J.m^{-2} est nécessaire, alors que pour les spores de *Legionella pneumophila* et de *Bacillus subtilis*, il en faut respectivement 50 et 500 J.m^{-2} . Il en est de même pour les virus de l'hépatite A dont la dose se situe entre 82 et 137 J.m^{-2} , ou le polyovirus qui nécessite une dose entre 87 et 110 J.m^{-2} , alors que l'adénovirus 40 en nécessite 600 J.m^{-2} .

Références

- [1] Anbar M., Neta P., A compilation of specific bimolecular rate and hydroxyl radical with inorganic and organic compounds in aqueous solution, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **1967**, 18, p. 493.
- [2] Atkinson R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, p. 69.
- [3] Eliasson B., Kogelschatz U., UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges, *Appl. Phys. B*, **1988**, 46, p. 299.
- [4] Braun A.M., Pintori I.G., Popp H.P., Wakahata Y., Worner M., Technical development of UV-C- and V-UV-photochemically induced oxidative degradation processes, *Water Sci. Technol.*, **2004**, 49(4), p. 235.
- [5] Lomaev M.I., Sosnin E.A., Tarasenko V.F., Schitz D.V., Skakun V.S., Erofeev M.V., Lisenko A.A., Excilamps of barrier and capacitive discharges and their applications, *Pribory i Technika Eksperimenta*, **2006**, 5, p. 5.
- [6] Gellert B., Kogelschatz U., Generation of excimer emission in dielectric barrier discharges, *Appl. Phys. B*, **1991**, 52, p. 14.
- [7] Monneyron P., de la Guardia A., Manero M.H., Oliveros E., Maurette M.T., Benoit-Marquié F., Co-treatment of industrial air streams using A.O.P. and adsorption processes, *Int. J. Photoenergy*, **2003**, 5, p. 167.
- [8] Bolton J.R., Carter S.R., Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, surface and aquatic environmental photochemistry, Lewis Pub., Boca Raton FL, **1994**, Chap. 33, p. 467.
- [9] Photochimie 94, *L'Act. Chim.*, **1994**, suppl. au n° 7, p. 48.



M.-T. Maurette

Marie-Thérèse Maurette est directeur de recherche CNRS et **Florence Benoit-Marquié** est maître de conférences au Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique, Université Paul Sabatier¹.

Nathalie Karpel Vel Leitner est directrice de recherche CNRS au Laboratoire Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers².

Cédric Féliers est ingénieur chez Véolia-Anjou Recherche³.



F. Benoit-Marquié



N. Karpel Vel Leitner

¹ Laboratoire IMRCP, UMR 5623, Université Paul Sabatier - Toulouse 3, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9.

Courriels : maurette@chimie.ups-tlse.fr, florence@chimie.ups-tlse.fr

² Laboratoire LCME, UMR 6008, Bât. ESIP, 40 av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

³ Véolia-Anjou Recherche, Chemin de la Digue, BP 76, 76603 Maisons-Laffitte.



C. Féliers



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience,
la différence

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

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue *Actualité Chimique*

Web : www.edif.fr

La photocatalyse pour l'élimination des polluants

Sylvie Lacombe et Thu-Hoa Tran-Thi (*coordinatrices*),
Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, Valérie Keller-Spitzer,
Nicolas Keller, Marie-Thérèse Maurette, Pierre Pichat, Thierry Pigot,
Cesar Pulgarin, Angela-Guiovana Rincon et Didier Robert

Résumé Cet article présente les principes fondamentaux de la photocatalyse, ainsi que les avancées récentes dans ce domaine. Les principales applications commerciales ou industrielles pour la dépollution ou la désinfection de l'eau et de l'air sont développées.

Mots-clés Photocatalyse, dioxyde de titane, semi-conducteur, dépollution, désinfection.

Abstract Photocatalysis used against pollutants

The main concepts of photocatalysis are described. The latest research developments in this field are reviewed, as well as the principal commercial and industrial applications for water and air depollution or disinfection.

Keywords Photocatalysis, titanium dioxide, semi-conductor, depollution, disinfection.

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

La photocatalyse : comment ça marche ?

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_C - E_V$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_V) à la bande de conduction (E_C). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (*figure 1*).

L'oxygène moléculaire O_2 étant l'accepteur d'électron le plus probable, il peut être réduit en radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ ou, selon le pH, en sa forme protonée, le radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} ($pK_a = 4,7$). Ces radicaux sont moins réactifs que le radical HO^{\bullet} vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée, H_2O_2 , ou encore le radical hydroxyle HO^{\bullet} par des réductions successives. Cependant, la voie la plus directe de formation du radical HO^{\bullet} est l'oxydation par un trou de H_2O ou d'un ion OH^- adsorbés. Ce radical, l'un des plus réactifs et des moins sélectifs, attaque la plupart des molécules en fournissant d'autres radicaux qui réagissent avec O_2 . En outre, les composés organiques, P,

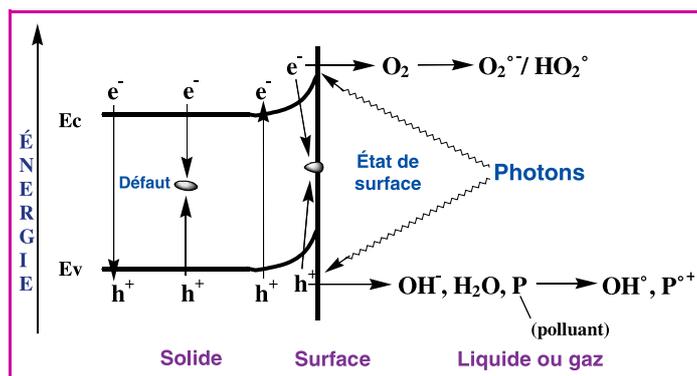


Figure 1 - Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que TiO_2 .

Sous excitation photonique, les transferts d'électron ont lieu entre ces bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées ou déposées.

qui ont un potentiel d'oxydoréduction supérieur à E_V , peuvent se comporter en donneurs d'électron, ce qui conduit généralement à la formation d'un radical cation $P^{\bullet+}$ (*figures 1 et 2*). Ce dernier est susceptible de réagir ensuite, par exemple avec H_2O , $O_2^{\bullet-}$ et O_2 , voire de se déprotoner s'il est très acide. Enfin, des cations (solution aqueuse) et quelques composés organiques comme CCl_4 ou autres halométhanés peuvent être réduits si leur potentiel d'oxydoréduction est inférieur à E_C .

Ces divers transferts électroniques sont à la base des transformations chimiques des composés et micro-organismes adsorbés ou déposés sur le semi-conducteur [1-2]. Dans la plupart des applications relatives à la dépollution, l'objectif final idéal est la minéralisation des polluants (*figure 3*), si son coût n'est pas prohibitif.

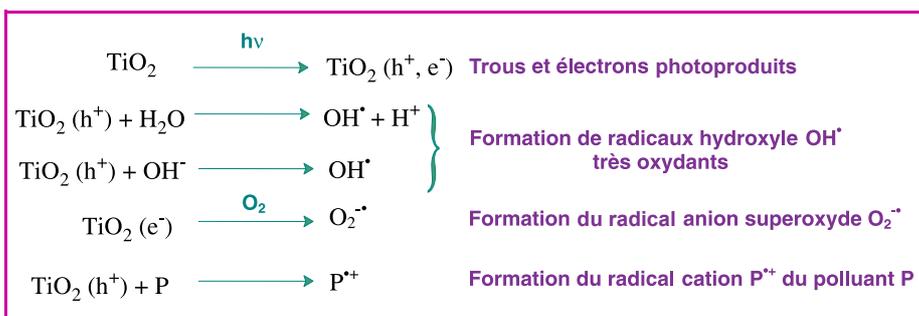
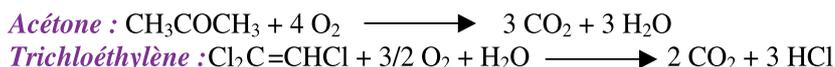
Figure 2 - Équations de formation des espèces réactives à la surface du TiO_2 .

Figure 3 - Exemples de minéralisation par photocatalyse.

Peut-on améliorer le rendement des réactions photocatalytiques ?

L'une des réactions les plus importantes pouvant limiter le rendement énergétique (ou quantique) de la photocatalyse est la recombinaison des électrons et des trous. En d'autres termes, les électrons reviennent à leur position énergétique normale dans la bande de valence, soit directement, soit le plus souvent indirectement, par des processus radiatifs ou non radiatifs (figure 1). Ces derniers font intervenir des défauts au sein ou à la surface du semi-conducteur. Les impuretés, par exemple sous la forme de cations en position interstitielle ou substitutionnelle dans le réseau du semi-conducteur, font partie de ces défauts. Une « purification » plus poussée conférerait une plus grande activité au matériau, mais n'est envisageable que si elle ne s'avère pas trop coûteuse pour les applications recherchées. L'activité photocatalytique dépend de façon complexe des défauts de surface du semi-conducteur et de la nature des composés impliqués, si bien qu'il n'existe pas de spécimen de TiO_2 qui soit le plus efficace dans toutes les conditions. Enfin, accroître le flux irradiant pour améliorer le rendement photocatalytique n'est pas forcément intéressant économiquement car cela provoque une augmentation de la vitesse de recombinaison des charges.

Pourquoi le dioxyde de titane ?

Toutes les applications actuelles de la photocatalyse emploient TiO_2 comme semi-conducteur pour plusieurs raisons. Le dioxyde de titane, sous ses formes commerciales courantes n'est pas toxique (mis à part les réserves récentes concernant l'emploi de nanoparticules) et, du fait de sa photostabilité dans l'air et dans l'eau, ne libère pas d'éléments toxiques. Comme le titane est un élément relativement abondant, le coût de TiO_2 n'est pas trop élevé, du moins pour certaines applications. La forme cristallographique la plus largement utilisée est la forme anatase, car le TiO_2 de structure rutile (bien que présentant une valeur de bande interdite plus faible permettant d'absorber la lumière dans le début du spectre visible) est notablement moins actif. La composition commerciale la plus efficace actuellement est le TiO_2 Degussa P25 (80 % anatase, 20 % rutile).

Le remplacement du TiO_2 par d'autres matériaux plus efficaces et aussi économiques demeure un défi pour la recherche fondamentale. De nombreuses pistes existent et certaines sont relatées dans la suite de cet article.

Quel avenir pour la photocatalyse solaire ?

TiO_2 n'absorbe qu'environ 3 % du spectre solaire et de nombreuses recherches tentent donc d'élargir le domaine spectral utile vers le visible, en modifiant le semi-conducteur. Il s'agit de créer des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite et/ou de déplacer convenablement les bandes de valence et/ou de conduction. Des résultats positifs ont été obtenus en substituant à Ti ou O d'autres atomes (dopages), en rendant TiO_2 sous-stœchiométrique en oxygène, ou en couplant TiO_2 avec un autre semi-conducteur [3]. L'intérêt dépend du coût de la modification, de la photosensibilité obtenue et de l'application envisagée.

Quelles sont les applications ?

L'obtention de matériaux autonettoyants sous exposition solaire est actuellement l'application la plus importante, car les composés à dégrader sont présents à la surface (pas de problème de transfert de la phase fluide à la surface) et une cinétique « lente » est acceptable. Néanmoins, il existe des limites : salissures épaisses ou à développement rapide (algues, mousses, etc.). Une autre application intéressante concerne la purification et désodorisation d'air dans l'habitat ou autres espaces confinés, étant donné les faibles concentrations des composés toxiques (hors CO) irritants ou malodorants et des micro-organismes. Enfin, la possibilité de traiter des effluents gazeux ou aqueux, ou de rendre potable de « petites quantités » d'eau doit être évaluée au cas par cas : il existe des « niches » d'applications. Bien entendu, la photocatalyse peut être associée à d'autres méthodes. Toutes ces applications seront détaillées dans les paragraphes suivants.

Les avancées récentes relative aux matériaux photocatalytiques

Le devenir de la photocatalyse comme procédé efficace de traitement des effluents dans le cadre d'une politique de développement durable nécessite que la communauté scientifique et les industriels impliqués dans ce domaine relèvent un certain nombre de défis. Pour la recherche fondamentale, le premier défi est la mise au point de matériaux photocatalytiques de nouvelle génération permettant d'améliorer les performances des catalyseurs utilisés jusqu'à présent dans le proche UV (UVA), mais aussi et surtout de développer les catalyseurs du futur, actifs dans le visible [4]. Parallèlement, un autre défi mené en partenariat avec les industriels sera de rendre ces matériaux intégrables dans des procédés industriels pour une commercialisation viable. Dans cet objectif, une nouvelle étape doit être franchie avec la mise au point de nouvelles formulations de

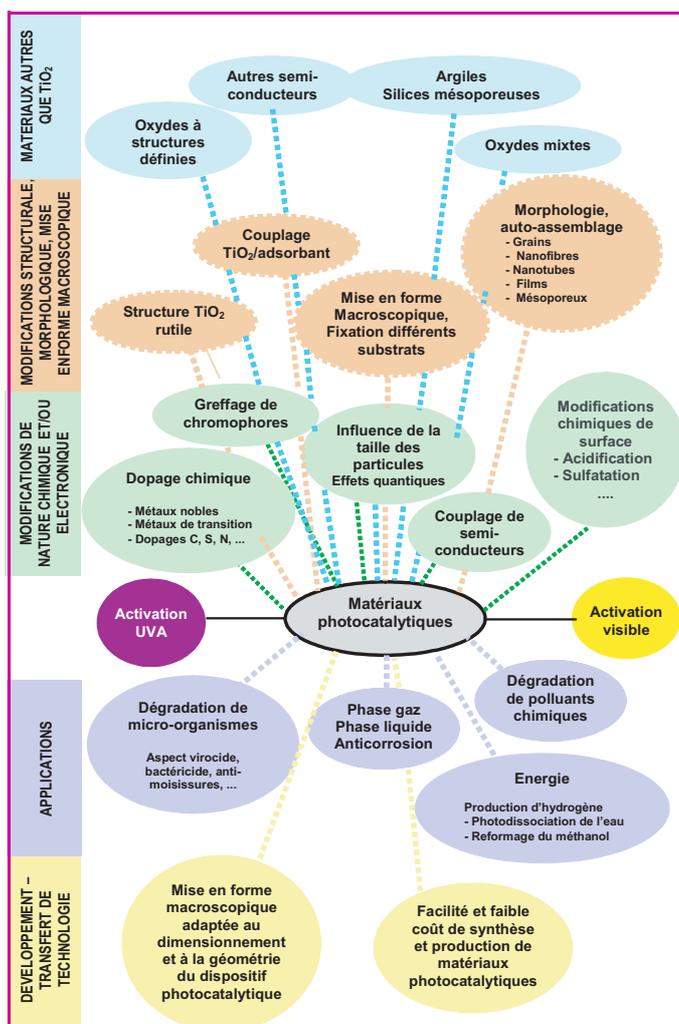


Figure 4 - Une multitude de développements possibles pour les matériaux photocatalytiques.

matériaux photocatalytiques plus efficaces, à base de TiO₂ et/ou d'autres semi-conducteurs. L'obtention de nouveaux matériaux plus performants à base de TiO₂ implique des modifications de nature chimique et/ou électronique, des modifications de type structural ou morphologique et une optimisation de la mise en forme macroscopique (figure 4).

Modifications chimiques et/ou électroniques

Les modifications chimiques proviennent du dopage au carbone [5-6], à l'azote [7-8], au soufre [9], du dopage par des métaux de transition ou des métaux nobles, du traitement chimique de surface (acidification...) ou du greffage de chromophores. Les modifications électroniques peuvent résulter de la variation de la taille des particules ou du couplage de semi-conducteurs (TiO₂ et un autre semi-conducteur à bande interdite adéquate).

Le dopage

L'ajout de faibles quantités d'un métal noble comme le platine [10] permet d'améliorer considérablement les performances d'oxydation de certains polluants en phase gazeuse, que ce soit pour une activation dans l'UV-A ou dans le visible [4]. Il en résulte une augmentation de l'adsorption de certains réactifs sur le photocatalyseur comme le monoxyde de carbone (CO), dont l'adsorption est

très faible sur TiO₂ seul. Mais cet ajout peut également parfois être bénéfique pour la séparation des charges photogénérées : l'interface entre le platine et le TiO₂ entraîne que seuls les électrons photogénérés peuvent être transférés aux nanoparticules de platine, les trous demeurant sur les particules d'oxyde (barrière de Schottky). Le TiO₂ peut également être dopé par des métaux de transition comme le chrome, le manganèse [11-12] ou le fer [13]. Il présente alors des propriétés photocatalytiques prometteuses du fait de son activation possible dans le visible [10]. Le dopage par l'hétéroélément azote N semble cependant être l'une des voies les plus prometteuses pour des applications environnementales, en particulier pour le traitement de l'eau et de l'air [14-16].

Le traitement chimique des surfaces

Les modifications chimiques ou électroniques des photocatalyseurs à base de TiO₂ peuvent être adaptées à un polluant ou à une famille de polluants (alcools, cétones, composés aromatiques...) afin d'adapter les propriétés d'adsorption/désorption du photocatalyseur. Ces modifications peuvent ainsi favoriser l'adsorption des réactifs, mais également la désorption d'intermédiaires réactionnels, évitant ou limitant la désactivation du matériau sous flux réactionnel. C'est le cas du TiO₂ sulfaté (SO₄²⁻-TiO₂), utilisé pour la réaction de photo-oxydation des composés aromatiques monocycliques en phase gaz [17]. En effet, la présence de groupements sulfates SO₄²⁻ de surface limite l'empoisonnement du catalyseur par des intermédiaires aromatiques partiellement oxydés et la recombinaison des paires électron-trous, ce qui permet d'obtenir des catalyseurs stables et efficaces sous illumination UV-A et sous flux continu.

Couplage de semi-conducteurs

L'association de TiO₂ avec un autre semi-conducteur absorbant dans le visible, tel que CdS [18], Bi₂S₃ [19] ou WO₃ [20], offre plusieurs avantages, à savoir : une extension du domaine d'action dans le visible, et des transferts de charges photogénérées entre le semi-conducteur choisi et TiO₂ pouvant limiter les phénomènes de recombinaison des paires électron-trous. Nick Serpone et ses collègues ont été parmi les premiers à mettre en évidence le transfert d'électrons entre particules, expliquant en partie le processus de photosensibilisation de TiO₂ par un semi-conducteur approprié (SC) et à l'avoir rapidement appliqué à l'amélioration des processus de photo-oxydoréductions [18]. La figure 5 illustre ce mécanisme.

C'est ainsi que, concrètement, des photocatalyseurs TiO₂-WO₃ se sont avérés très efficaces pour la dégradation de polluants chimiques en phase gazeuse (acétate de butyle, toluène, éthylène... [20-21] ou en phase liquide (dérivés du benzène, colorants...) [19].

L'association ou le couplage avec un colorant absorbant dans le visible

Il est possible d'augmenter l'efficacité de l'excitation photonique avec l'utilisation d'un colorant ou sensibilisateur chimisorbé ou physisorbé à la surface du semi-conducteur. C'est aussi un moyen d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation du sensibilisateur dont l'excitation est suivie d'un transfert de charge vers le semi-conducteur, produisant ainsi la forme oxydée du sensibilisateur et un électron de conduction [22]. On retrouve ce même processus dans le cas des cellules de Graëtzel à base de Ru(bpy)₃ [23].

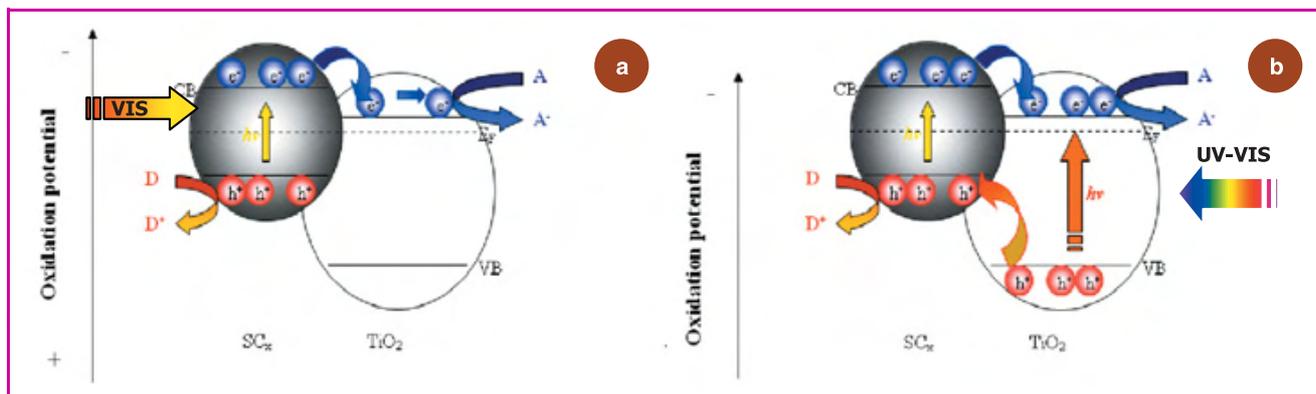


Figure 5 - Illustration du transfert d'électrons.

(a) sous lumière visible du semi-conducteur (SC) photoactivé vers le TiO_2 non activé. Les électrons passant dans la bande de conduction du SC sont transférés dans la bande de conduction du TiO_2 . Il y a moins de recombinaison de charges et les composés donneur ou accepteur d'électron peuvent alors réagir avec le semi-conducteur ; (b) sous irradiation UV-visible : dans ce cas, les deux semi-conducteurs sont activés. Le processus précède à lieu pour SC, mais des électrons et trous sont également générés à partir du TiO_2 , ce qui entraîne un double transfert d'électrons dans les bandes de conduction et de trous dans les bandes de valence des deux semi-conducteurs.

Taille des particules

Une autre voie prometteuse consiste à diminuer en contrôlant la taille des particules de TiO_2 afin d'obtenir des photocatalyseurs à forte surface externe dans le dessein d'améliorer les surfaces de contact entre les polluants (et plus généralement les réactifs) et le photocatalyseur. Lorsque cette taille devient inférieure à une valeur critique, variable selon les conditions et les matériaux, on voit apparaître des propriétés intéressantes liées notamment aux effets quantiques [24].

Modifications structurales

Dans cette optique, il faut englober non seulement les différents types de morphologies des poudres de TiO_2 à l'échelle nano- ou micrométrique (sous forme de grains, de nanofibres, de nanotubes, de nanoaiguilles...), les différents types d'auto-assemblage des particules de TiO_2 (sous forme de structures mésoporeuses ordonnées, de films, de couches minces...), mais également la mise en forme macroscopique et la fixation sur divers types de substrats (verre, acier...).

Morphologie et auto-assemblage

Il peut être extrêmement intéressant et prometteur de se tourner vers de nouvelles structures unidimensionnelles en TiO_2 , de type nanotubes ou nanofibres (figure 6) [25]. Ces nanostructures permettent de réduire le phénomène de limitation diffusionnelle qui peut concerner à la fois les réactifs et les produits de réaction, tout en conservant une récupération aisée par filtration en fin de procédé photocatalytique.

La nanostructuration est un autre exemple de modification structurale. Depuis la découverte de la silice mésoporeuse MCM-41 [26], un effort important s'est porté sur les procédures d'empreinte avec auto-assemblage ou l'utilisation de surfactants amphiphiles pour synthétiser des matériaux mésoporeux non siliciques. Le dioxyde de titane n'a pas échappé à cet engouement [27] avec la mise au point de synthèses de type sol-gel utilisant des surfactants catio-

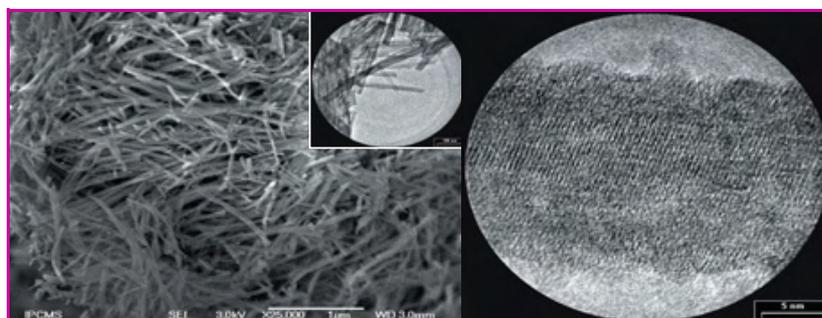


Figure 6 - Nouvelles géométries de matériaux photocatalytiques en TiO_2 , de type nanotubes (gauche et insert) ou nanofibres (droite : nanofibres de TiO_2 anatase (ϕ 15-30 nm)).

Ces photocatalyseurs à forte surface externe et à transfert de matière élevé, présentent des propriétés de faible limitation diffusionnelle, et sont donc particulièrement intéressants et adaptés pour la phase liquide, en suspension ou fixés.

Photos MEB (microscopie électronique par balayage) et TEM (microscopie électronique par transmission) : CNRS et Université Louis Pasteur-Strasbourg 1.

niques ou des copolymères di- ou triblocs comme agents structurants. De nouveaux matériaux photocatalytiques en TiO_2 sont ainsi apparus (figure 7) [28].

Mise en forme et fixation

Du fait de leur toxicité et/ou des difficultés liées à la filtration des nanomatériaux sous forme pulvérulente, les problèmes de dispersion des nanoparticules de TiO_2 en

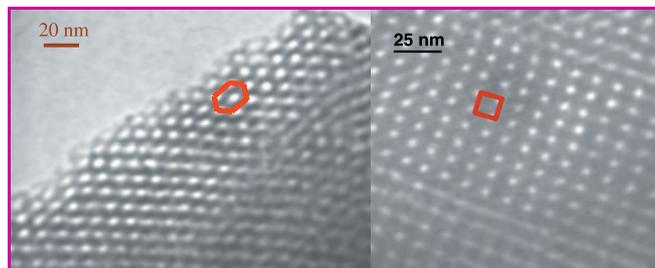


Figure 7 - Nouvelles géométries de matériau photocatalytique en TiO_2 anatase mésostructuré ordonné : structure hexagonale (gauche), structure cubique (droite).

Photos MET : F. Bosc, A. Ayrat, L. Datas, Universités Montpellier 2 et Paul Sabatier (Toulouse).

phase liquide imposent le concept de fixation et de mise en forme macroscopique de ces nanoparticules sur un support ou une surface. Les films de polymères incorporant du TiO_2 sont actuellement étudiés pour l'obtention de revêtements photocatalytiques bon marché et facilement applicables sur tout type de surface. Outre une mise en forme aisée, le polymère offre une surface d'ancrage importante pour le TiO_2 qui permet une bonne dispersion et une bonne accessibilité aux réactifs. L'intégration de TiO_2 dans une membrane polymérique présente l'avantage d'éviter la perte d'une partie du photocatalyseur et relance les possibilités d'utilisation à grande échelle pour la purification de l'eau potable. Parmi les nombreuses membranes polymériques testées, seules celles en polyacrylonitrile (PAN) et « fluoropolysulfone-polypropylène » (PS-PP) résistent à la dégradation par photocatalyse [29].

L'utilisation de différents types de substrats comme le verre (figure 8) [30-31], l'acier, la silice, les textiles, les structures fibreuses, les matériaux carbonés ainsi que des fibres optiques pour la fixation des nanoparticules de TiO_2 est en pleine expansion à l'heure actuelle (voir encadré 1).

Des applications existent déjà sur le marché, comme les verres autonettoyants (Saint-Gobain, Pilkington...). Leur principe allie le traitement de polluants déposés par photocatalyse et le concept de super-hydrophilie (augmentation de l'angle de contact de l'eau pour les verres au TiO_2 sous irradiation, favorisant l'écoulement de l'eau et

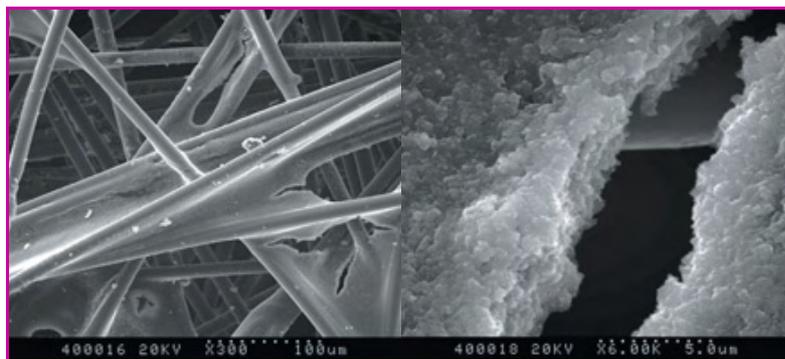


Figure 8 - Fibres de verre recouvertes de TiO_2 (collaboration Saint-Gobain/Univ. de Metz) observées par microscopie électronique.

Le dépôt est effectué par voie sol-gel sur des fibres vierges. A gauche, on distingue les fibres recouvertes de TiO_2 ; la photo de droite est un agrandissement permettant de voir une répartition uniforme des cristaux à la surface [31] (photo : UHP Nancy).

des salissures). Dans l'exemple du média photocatalytique commercialisé par la société Ahlstrom, le support de fixation à base de cellulose se comporte comme un adsorbant sur lequel est fixé le TiO_2 (voir encadré 2).

La photocatalyse pour préserver l'eau

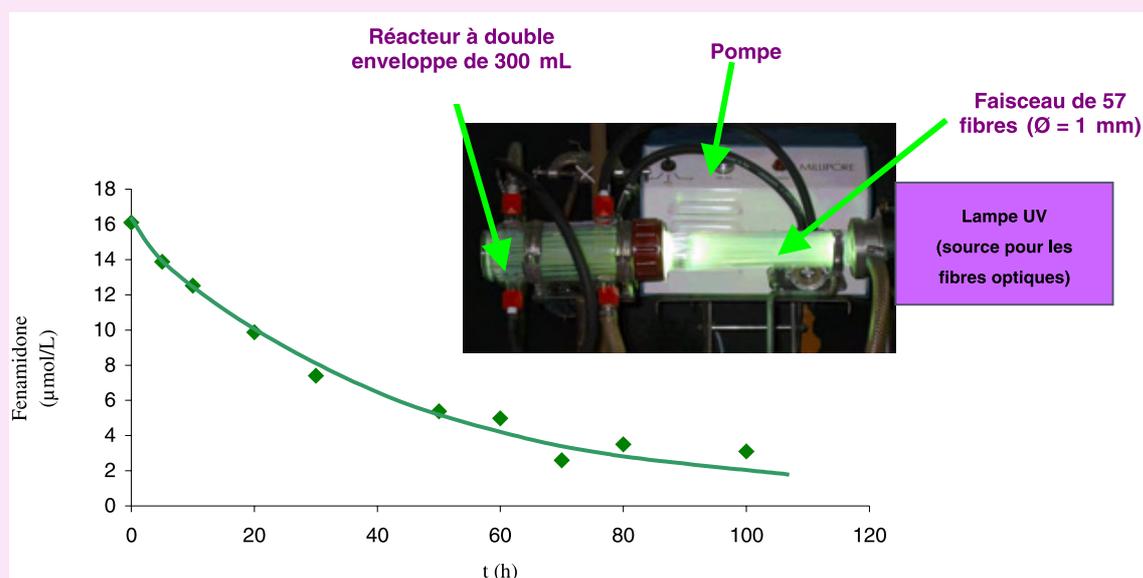
La dépollution de l'eau est devenue l'un des problèmes majeurs de nos sociétés modernes, que ce soit pour produire de l'eau potable ou pour limiter les rejets polluants dans le milieu récepteur. Pour la production d'eau potable,

Encadré 1

Un concept innovant : du TiO_2 supporté sur des fibres optiques

L'efficacité de la plupart de ces nouveaux matériaux est toujours limitée par leur faible utilisation de la lumière ainsi que par le transport des polluants vers la surface irradiée du photocatalyseur. Afin d'améliorer les contacts entre lumière/photocatalyseur et polluant/photocatalyseur irradié, l'idée a été d'utiliser comme support des fibres optiques qui serviront de guide de lumière en la distribuant directement sur le photocatalyseur en contact avec le polluant. Des fibres photocatalytiquement actives ont été préparées en déposant un sol-gel à base de TiO_2 par trempage

(« dip-coating ») [32]. Un exemple de dégradation d'un pesticide, la fénamidone, est représenté sur la figure. Ce matériau offre la possibilité de mieux utiliser les photons et est approprié pour éliminer des polluants (ou micro-organismes) présents à des endroits inaccessibles à la lumière. La limitation actuelle est la fabrication industrielle de « mauvais » guides de lumière susceptibles de distribuer la lumière sur un dépôt de photocatalyseur.

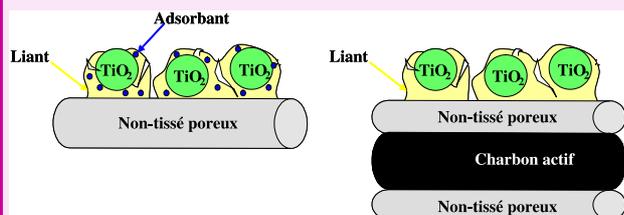


Dégradation de la fénamidone dans un réacteur contenant 57 fibres optiques.

Encadré 2

Procédé de fixation de dioxyde de titane développé par Ahlstrom

Le principe consiste à associer un support fibreux poreux (papier ou fibres textiles non tissés) avec un photocatalyseur et un liant inorganique. Ces supports sont utilisés pour le traitement d'effluents aqueux ou gazeux. Dans le cas des effluents gazeux, ils présentent l'énorme avantage de permettre au flux pollué de traverser le support photocatalytique : le contact entre les COV et le TiO_2 est maximal. Les pertes de charges engendrées par ces supports sont faibles. Ces supports photocatalytiques sont faciles à intégrer dans un réacteur photocatalytique (voir le chapitre sur les dispositifs et les applications). Des matériaux mixtes comportant une couche de charbon activé sont également disponibles [33].



Développement de procédés d'enduction pour fixer le TiO_2 sur le média (Ahlstrom).

les procédés de traitement fréquemment utilisés consistent en des étapes successives de filtration, suivies par une ultime étape de désinfection (le plus souvent une chloration). Cependant, cette étape ultime peut, en présence de matière organique résiduelle, générer des substances ayant une toxicité chronique, les sous-produits de désinfection notés « désinfection by-products » (DBP), comme par exemple les trihalométhanes (THM).

Le traitement des effluents (urbains ou industriels) fait souvent intervenir des processus biologiques aérobies. Toutefois, lorsque les rejets présentent une faible part biodégradable (comme par exemple les lixiviats de décharges anciennes, les rejets d'industries chimiques...), les traitements biologiques sont peu efficaces ou insuffisants. Il convient alors de les coupler à d'autres procédés d'oxydation chimiques plus énergétiques. Parmi les différentes techniques existantes, la photocatalyse hétérogène a été testée avec succès pour éliminer bon nombre de micropolluants biorécalcitrants.

De nombreuses familles de polluants peuvent ainsi être traitées : les polluants inorganiques (ammonium, nitrite, métaux, etc.), les polluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), solvants chlorés, polychlorobenzènes (PCB), colorants, médicaments, etc.), et ceux issus de la microbiologie (bactéries, virus, levures, champignons, etc.), dont les mécanismes et voies de dégradation par photocatalyse diffèrent.

Polluants inorganiques

Pour les produits inorganiques, l'élément central sera oxydé à son degré d'oxydation maximal, sous la forme duquel il est en général moins toxique. Une exception concerne l'azote qui, à son degré d'oxydation maximal, se trouve sous forme d'ions nitrate, souvent présents en grande quantité dans les effluents et dont la concentration limite autorisée pour l'eau potable est de 50 mg.L^{-1} . Dans le cas des ions ammonium, les temps de traitement trop longs et

fortement dépendants du pH de la solution rendent le procédé photocatalytique inadéquat pour répondre à cette problématique [34].

Les produits minéraux soufrés (H_2S , HS^- , S^{2-} , SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sont tous oxydés en ions sulfate SO_4^{2-} stables, les phosphites en phosphates, les ions cyanure CN^- en ions isocyanate OCN^- qui sont ensuite hydrolysés en carbonate d'ammonium.

En ce qui concerne les métaux, la photocatalyse peut aider à les éliminer. Dans le cas du plomb par exemple, Pb^{2+} est photo-oxydé en PbO_2 qui se dépose sur TiO_2 et peut être récupéré afin de régénérer le catalyseur. La photoréduction de certains métaux peut être envisagée par photocatalyse (par ordre de réactivité décroissante : $\text{Ag}^+ > \text{Pd}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{Pt}^{4+} \gg \text{Rh}^{3+} \gg \text{Ir}^{4+}$) [35]. On peut citer par exemple la photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} beaucoup moins toxique [36]. L'équation générale de photoréduction des métaux est la suivante :



Polluants organiques

La variété des polluants pouvant être minéralisés est très grande car elle porte sur l'ensemble des produits organiques de synthèse, des solvants, des pesticides, des colorants, etc. En général, la partie hydrocarbonée est totalement oxydée et minéralisée en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ce qui participe à la purification de l'eau. Chaque hétéroatome conduit dans le meilleur des cas à un produit minéral final (produits soufrés en sulfate, dérivés halogénés en halogénures, dérivés phosphorés en phosphates...).

La situation de l'azote est plus complexe. Les produits contenant un groupement amino sont majoritairement hydrolysés en ammonium dont l'oxydation est inhibée par les protons. Il faut cependant considérer la molécule dans sa globalité. En effet, le groupe amino de l'amélide ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_2\text{NH}_2$) est transformé pratiquement à 100 % en NO_3^- , alors que celui de l'aminophénol est transformé en majorité en ammonium [34]. L'augmentation de la densité électronique sur le cycle aromatique est *a priori* à l'origine de la plus grande dégradabilité des composés organiques porteurs de groupements donneurs [37]. Ces hypothèses sont en accord avec l'étude du mécanisme de dégradation de cycles triazolidine et triazole [38].

Les groupements azoïques $-\text{N}=\text{N}-$ sont sélectivement transformés en N_2 . Ce résultat est très intéressant car plus de 50 % des colorants sont de type azoïque. Cependant, lorsque la formation de la forme isomère hydrazone est présente (figure 9), l'azote est transformé en NH_4^+ .

La photocatalyse, comme tous les autres procédés d'oxydation poussées, ne peut ouvrir les cycles triaziniques. En revanche, elle peut les convertir en acide cyanurique $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, composé inoffensif.

Bien que la photocatalyse permette d'éliminer efficacement la quasi totalité des molécules organiques, il est parfois intéressant, pour des raisons économiques, de la coupler à d'autres procédés, notamment pour le traitement de lixiviats de décharge.

La photocatalyse en renfort du procédé biologique

La biodégradation des polluants est la méthode la plus économique et la plus courante pour le traitement des

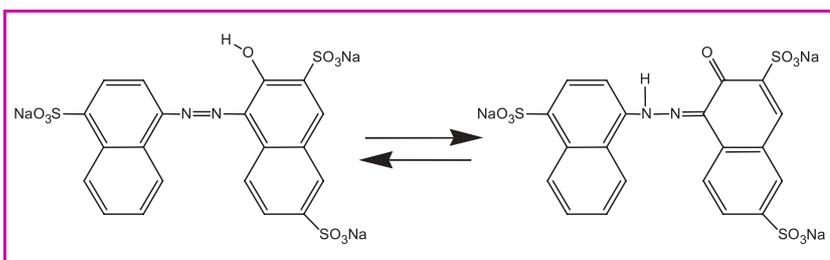


Figure 9 - Interconversion azo/hydrizo dans le cas de l'amarante.

lixiviats. Cependant, elle ne permet pas d'éliminer la totalité des substances indésirables, notamment dans les anciennes décharges où les acides humiques, constituants majeurs biorécalcitrants du carbone organique, sont en fortes concentrations.

Des études expérimentales ont mis en évidence une augmentation de la biodisponibilité du carbone organique pendant l'irradiation des acides humiques, indiquant que la photocatalyse a permis de couper et/ou réarranger les structures moléculaires de ces composés et de les rendre biodégradables [39]. Les tests de laboratoire suggèrent un mécanisme en deux étapes : une première étape de photodépolymérisation, et une seconde de dégradation photocatalytique des petites molécules formées.

C'est un résultat très encourageant pour l'application d'un système photocatalytique et biologique couplé pour le traitement des lixiviats de décharge, illustré par la figure 10, où le procédé photocatalytique est placé entre deux traitements biologiques.

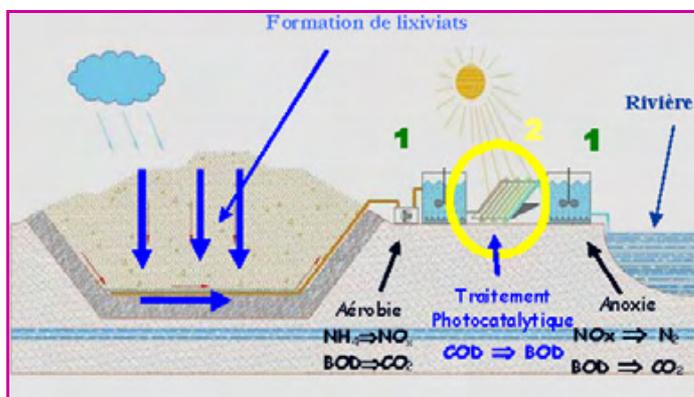


Figure 10 - Co-traitement biologique et photocatalytique des lixiviats. La photocatalyse permet de transformer le carbone organique dissous (COD) en dérivé biodégradable (BOD) consommé lors de la dénitrification de l'azote dans le bassin anoxique situé en aval du traitement photocatalytique.

Désinfection de l'eau : mécanisme d'action du TiO_2 illuminé sur les bactéries

Le mode d'action du TiO_2 illuminé sur les bactéries n'est pas encore complètement élucidé mais quelques hypothèses, parfois étayées avec des observations expérimentales, commencent à donner des pistes convergentes. La nécessité d'un contact étroit et prolongé entre les agrégats de TiO_2 et les bactéries par exemple est nécessaire pour que l'inactivation cellulaire puisse se produire sous l'effet des espèces oxydantes (H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$ et surtout HO^{\bullet}) générées à la surface du TiO_2 (figure 11). Cette condition

permet d'expliquer la faible vitesse d'inactivation bactérienne observée quand le TiO_2 , fixé sur un support, présente une surface de contact moindre avec les bactéries.

La première cible des entités oxydantes est la paroi cellulaire qui, une fois modifiée ou détruite partiellement, laisse la voie libre à une attaque des composants internes de la cellule. Cependant, l'altération des composants intracellulaires n'a pu être reliée jusqu'à aujourd'hui à la pénétration de grains de TiO_2 dans la cellule.

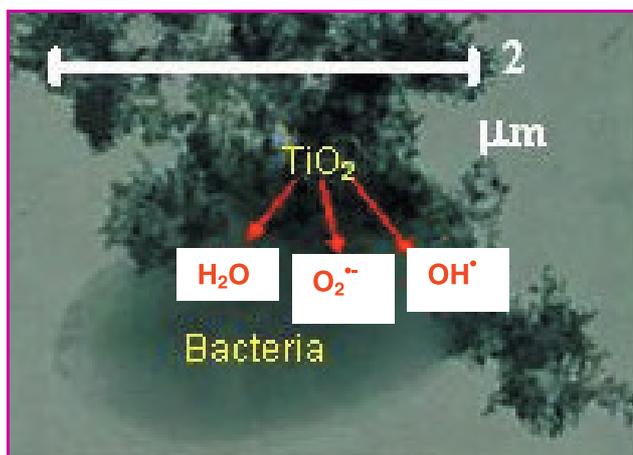


Figure 11 - Dispersion de TiO_2 en contact avec la bactérie modèle *E. coli*, observée par microscopie électronique par transmission [40].

Facteurs influençant la cinétique de l'inactivation bactérienne

Face à l'action photocatalytique, les bactéries ont une sensibilité différenciée selon leur type et leur état physiologique. La cinétique de désinfection est généralement accélérée par une augmentation de la température, de l'intensité lumineuse ou de la quantité de photocatalyseur, ou encore par la non-intermittence des rayonnements UV. Elle dépend également de la concentration en bactéries.

La composition chimique de l'eau a aussi une influence sur la vitesse d'inactivation. Par exemple, PO_4^{3-} et HCO_3^- ont un effet doublement négatif en inhibant la surface du TiO_2 et en piégeant les radicaux HO^{\bullet} [40]. En général, la présence de matière organique diminue la vitesse d'inactivation des bactéries car elle capte de façon compétitive les radicaux photogénérés pendant la photocatalyse.

Pour toutes les raisons évoquées précédemment, la vitesse d'inactivation photocatalytique doit être optimisée pour chaque milieu à traiter en fonction de ses caractéristiques spécifiques. Les caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 , spécialement le point de charge nulle (PZC), ont aussi une influence [41]. Des paramètres tels que la méthode de préparation, la charge superficielle, la taille des agrégats et la structure cristalline du TiO_2 jouent un rôle important dans le type d'interaction et les transferts de charge potentiels entre le TiO_2 et la bactérie modèle *E. coli*.

Effet désinfectant résiduel

Les oxydants générés par photocatalyse n'ont pas un effet oxydant résiduel du même type que celui du chlore car

leurs temps de demi-vie sont très courts (10^{-6} - 10^{-9} s), à l'exception de H_2O_2 . Cette dernière molécule est toutefois rarement détectée à des concentrations significatives (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ à partir d'une suspension de 1 g.L^{-1} de TiO_2) dans une suspension de TiO_2 illuminé car elle réagit dès sa formation à la surface du catalyseur. Cependant, même si le traitement photocatalytique est arrêté à un moment où le nombre de bactéries cultivables n'est pas nul, les bactéries encore actives continuent à se désactiver à l'obscurité. Ce phénomène est attribué aux atteintes portées aux cellules pendant la phase photocatalytique. Dans tous les cas, il est important de définir le temps d'illumination nécessaire pour éviter que les micro-organismes ne « réapparaissent » dans les 24-48 heures après l'arrêt de l'illumination. Ce temps est appelé « temps efficace de désinfection » ou « efficient disinfection time » ($\text{EDT}_{24,48}$) et sa valeur est affectée par les caractéristiques des micro-organismes, de l'eau, du catalyseur, du rayonnement et du réacteur. L'un des avantages de la photocatalyse est de raccourcir les EDT_{24} .

La lumière pour améliorer la qualité de l'air

Avantages de la photocatalyse pour le traitement de l'air

Nous subissons directement, plus que nous ne choisissons, l'air que nous respirons. Le « droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé », mis en avant dans la loi sur l'air de décembre 1996, est admis dans notre société moderne où des analyses de qualité de l'air (air intérieur, effluents industriels, atmosphères des zones urbaines...) sont courantes et où des dispositifs permettant de l'améliorer sont progressivement mis en place. Des solutions techniques pour limiter les concentrations en polluants et autres composés organiques volatils (COV) existent, le plus souvent basées sur l'adsorption. Cependant, les méthodes utilisant la lumière, et plus particulièrement la photocatalyse, font partie des technologies émergentes. Comme on l'a vu précédemment, la photocatalyse s'est développée initialement pour le traitement d'effluents aqueux et ses applications pour le traitement de l'air sont plus récentes (année 1994, *figure 12*). La plupart des brevets dans ce domaine sont d'origine japonaise (80 %), bien que les brevets coréens et chinois soient en progression depuis 2001 (10 %). Le marché est émergent en Europe et aux États-Unis, en particulier pour l'air intérieur, même si le nombre de brevets européens reste très limité.

La photocatalyse présente plusieurs avantages par rapport aux procédés plus classiques : c'est un procédé destructif et un grand nombre de polluants peuvent être minéralisés à température et pression ambiantes, l'activation étant fournie par la lumière, le plus souvent dans le domaine des UV-A, les moins énergétiques (320-400 nm).

La minéralisation de nombreuses molécules telles que les alcanes, les oléfines, les aromatiques, les alcools et aldéhydes aliphatiques, l'acétone, l'acide isobutyrique, la pyridine, la nitroglycérine, le méthanthiol, le trichloréthylène... a été observée en laboratoire. Pour une liste plus exhaustive des travaux sur ce sujet, le lecteur peut consulter le site web du National Renewable Energy Laboratory (Colorado) qui a publié jusqu'en 2001 une liste exhaustive des

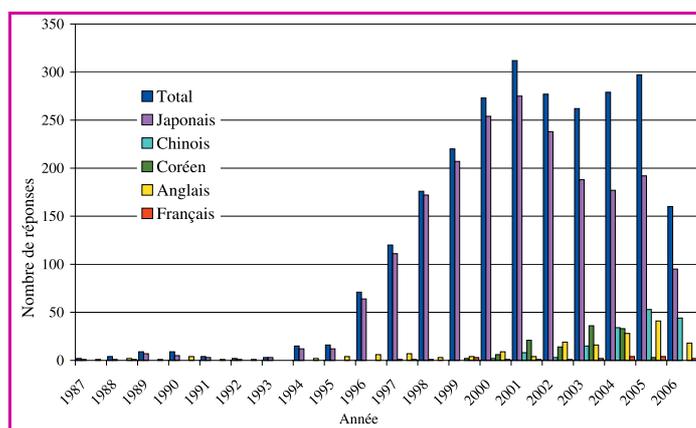


Figure 12 - Nombre de brevets sur les mots-clés « photocatalysis » et « gas phase odor or deodorization or air purification » et langue de publication (Base SCIFINDER, août 2006).

molécules oxydées par photocatalyse, ainsi qu'un exemple de mécanisme réactionnel [42].

Les mécanismes sont moins bien connus qu'en solution. Très souvent, le radical hydroxyle HO^\bullet , très oxydant et peu sélectif, est supposé se former à partir d'eau adsorbée sur le photocatalyseur, et est proposé pour expliquer les produits finals d'oxydation. Cependant, notamment en l'absence d'eau dans l'effluent, la réaction directe du polluant adsorbé P avec la lacune électronique photogénérée ne peut être exclue, en particulier dans le cas des alcools, des aldéhydes, des amines, des sulfures et des produits aromatiques (voir début de l'article). Parallèlement à la formation du radical-cation $\text{P}^{+\bullet}$ de la molécule adsorbée, la réaction de transfert d'électron entre le photocatalyseur et l'oxygène conduit à la formation du radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$. Le plus souvent, l'addition du radical anion superoxyde sur le radical cation est suivie de réactions complexes, de type radicalaire (voir l'exemple de la *figure 13*).

La mise en œuvre du procédé photocatalytique est simple et économique et les coûts d'exploitation sont inférieurs aux traitements traditionnels pour des effluents à débits et concentrations en polluant faibles, domaine privilégié de la photocatalyse (*figure 14*).

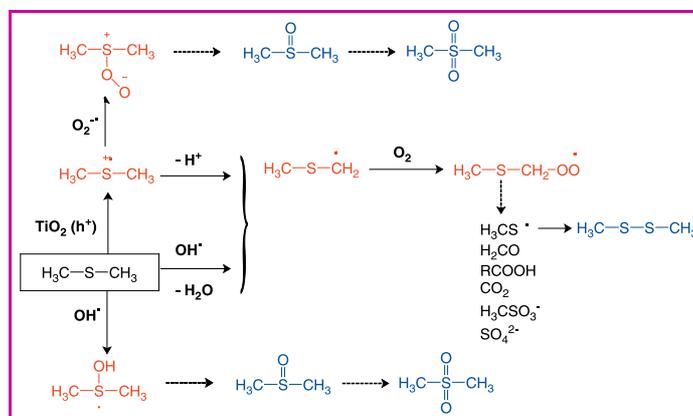


Figure 13 - Exemple de schéma réactionnel proposé pour la réaction du diméthyle sulfure sur TiO_2 .

En rouge, intermédiaires non détectés ; en bleu, intermédiaires détectés [43-44].

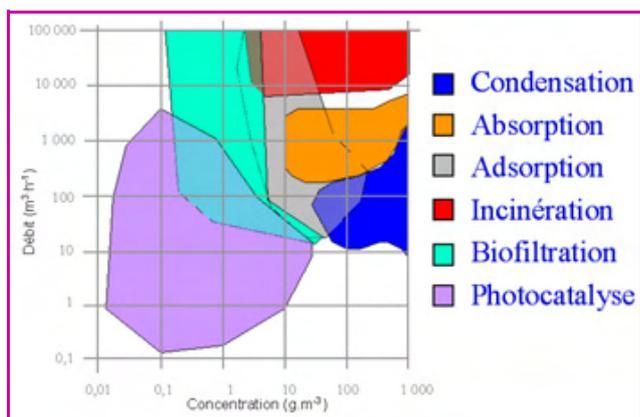


Figure 14 - Place de la photocatalyse par rapport aux techniques traditionnelles de purification de l'air [45].

Quelques COV et odeurs traités avec succès par photocatalyse

Comme on l'a vu plus haut, l'oxydation par photocatalyse d'un grand nombre de molécules dans les effluents gazeux a été étudiée. Dans la plupart des cas, le photocatalyseur est constitué de dioxyde de titane fixé sur différents supports. L'objectif recherché est la minéralisation, mais celle-ci n'est pas immédiate et certains intermédiaires toxiques ou nauséabonds peuvent se former et s'accumuler en cours de traitement, ce qui représente l'un des inconvénients majeurs du procédé pour le traitement de l'air. Pour qu'un dispositif photocatalytique fonctionne correctement, il faut donc s'assurer :

- qu'il soit correctement dimensionné par rapport au débit et aux concentrations à traiter,
- que les polluants visés soient minéralisés avec des temps de séjour raisonnables sur le photocatalyseur sans formation d'intermédiaires toxiques,
- que la durée d'activité du matériau photocatalytique dans les conditions utilisées soit connue ; il faut tenir compte en effet de l'empoisonnement progressif de la surface par les produits oxydés minéraux.

L'exemple des composés soufrés réduits

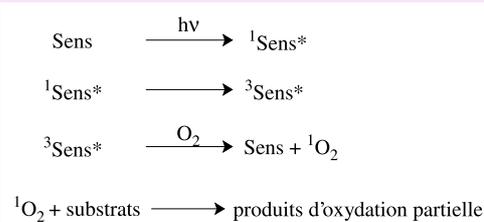
Les composés soufrés réduits tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S), le méthanthiol (CH_3SH), le diméthyle sulfure (CH_3SCH_3) et le diméthyle disulfure (CH_3SSCH_3) sont des composés toxiques et nauséabonds, souvent associés aux technologies de production d'énergie, aux bassins de décantation, aux usines de pâte à papier Kraft... et présentent des seuils de détection olfactive très bas. L'étude de leur abattement par photocatalyse est assez récent et permet de distinguer quelques paramètres influents tels que le type de réacteur (« batch » ou continu), le débit de l'effluent et donc le temps de séjour du polluant sur le photocatalyseur, la concentration initiale en polluant, l'humidité relative, l'intensité lumineuse et le type de photocatalyseur (pour une revue, voir [46]). Même si les résultats ne sont pas toujours comparables entre les différents auteurs, quelques conclusions s'imposent.

Les composés les plus étudiés de cette famille, les alkylsulfures (RSR), sont partiellement minéralisés, et un certain nombre de sous-produits (disulfure, trisulfure, aldéhyde, alcool, sulfoxyde, sulfone...) ont été identifiés lors de la réaction photocatalytique, à la fois dans l'effluent

Encadré 3

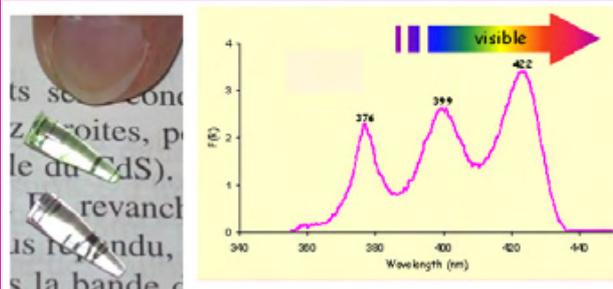
Existe-t-il d'autres méthodes photochimiques pour la décontamination de l'air ?

Une solution alternative aux photocatalyseurs à base de TiO_2 consiste à fixer des photosensibilisateurs organiques sur des matrices organiques ou minérales tels que des polymères ou des gels de silice. Dans ces conditions, les mécanismes d'oxydation sont la plupart du temps gouvernés par l'addition d'oxygène singlet, 1O_2 , sur des polluants sensibles à cette espèce réactive de l'oxygène, et la minéralisation des composés n'est plus observée.



Ainsi, pour la photo-oxydation des sulfures dans les effluents gazeux, ce type de matériau a démontré son efficacité puisque dans un réacteur en flux continu, la totalité du polluant est convertie en sulfoxyde et sulfone, composés fortement polaires et à forte valeur ajoutée, retenus par le gel de silice. Dans ces conditions, l'effluent gazeux en sortie de réacteur est totalement décontaminé et aucun sous-produit n'est détecté. Le matériau perd cependant son activité progressivement par accumulation des produits oxydés. Sous certaines conditions, ces matériaux hybrides peuvent être régénérés et utilisés sur plusieurs cycles, comme le dioxyde de titane [46, 51].

Cette méthode est donc différente de la photocatalyse par les semi-conducteurs, mais peut s'avérer complémentaire pour l'oxydation de certains polluants. L'un des avantages de la méthode est la possibilité de choisir des photosensibilisateurs actifs en lumière visible (figure). L'autre avantage est que les produits partiellement oxydés peuvent être récupérés par désorption. On couple donc ici la production photo-induite et très efficace d'oxygène singlet avec les propriétés d'adsorption de la matrice [51].



Monolithe de silice élaboré par la méthode sol-gel non dopé (en bas) et dopé avec un photosensibilisateur, le 9,10-dicyanoanthracène, générateur d'oxygène singlet sous irradiation dans le visible (en haut). À droite : son spectre UV en réflexion diffuse (DRUV).

gazeux ou adsorbés à la surface du matériau. En général, le photocatalyseur se désactive au bout d'un certain temps, du fait de l'adsorption de sulfates, et la vitesse de désactivation dépend de l'humidité relative (RH), de la charge en catalyseur, de la concentration en sulfure et du temps de résidence. A faible humidité relative, la formation de disulfure

est favorisée [47-49]. Il est possible de réactiver le catalyseur, même si une certaine désactivation du matériau persiste [50]. Un résultat prometteur sur l'efficacité d'un dioxyde de titane dopé avec du soufre mérite d'être souligné : malgré une vitesse de minéralisation plus lente qu'en UV, sous irradiation dans le visible, un abattement du diméthyle sulfure de l'ordre de 99 % a été rapporté. Le disulfure est ici le seul intermédiaire détecté. Ce résultat entraîne une utilisation optimisée de la lumière solaire [43].

La désinfection de l'air par photocatalyse

Parallèlement à l'abattement des odeurs et des toxiques chimiques, l'application de la photocatalyse au domaine des micro-organismes a revêtu une ampleur croissante dans la dernière décennie. Comme pour les odeurs et COV, l'effet bactéricide des suspensions de TiO_2 a d'abord été étudié en solution aqueuse. Cependant, l'impact évident de la problématique de désinfection de l'air sur la santé publique a créé une émulation importante dans le monde, en premier lieu en Asie (Chine, Corée, Japon), encore accrue par l'émergence ces dernières années des cas de légionellose, des risques médiatisés liés au bacille du charbon (communément appelé Anthrax), et par la récente crise mondiale liée au virus du SRAS ou aux risques de grippe aviaire.

A l'heure actuelle, la plupart des solutions de désinfection des flux d'air (procédés de filtration, traitements thermiques, désinfection chimique...) sont relativement coûteuses et/ou complexes à mettre en œuvre, et de plus leur efficacité n'est pas toujours satisfaisante. Une approche différente consiste à n'utiliser que des UV-A pour la désinfection de l'air. En effet, les virus et bactéries sont constitués de molécules organiques assemblées en structures plus ou moins complexes qui, comme les toxiques, odeurs et autres COV, sont susceptibles d'être dégradés par photocatalyse. Cependant, des différences marquées demeurent, telles que la taille des agents biologiques, schématiquement submicronique pour les virus et micronique pour les bactéries, champignons et spores, donc nettement supérieure à celle nanométrique des molécules chimiques classiques. L'un des attraits essentiels



Figure 15 - Montage pour tests photocatalytiques sous UVA (LMSPC-Strasbourg), permettant de désinfecter en mode mono-passage plusieurs dizaines de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'air contaminé par exemple par *Escherichia coli* et *Legionella pneumophila*.

de la photocatalyse dans cette problématique est sa non-sélectivité, liée à la formation des radicaux hydroxyle HO^\bullet , vis-à-vis de la matière organique à la base même de la constitution des micro-organismes.

Avec *Escherichia coli*, *Legionella pneumophila*, *Bacillus subtilis* et le virus bactériophage T_2 comme micro-organismes modèles, on peut concevoir et dimensionner des dispositifs de désinfection de l'air exclusivement par UV-A, depuis l'échelle du laboratoire (pour des débits d'air depuis quelques $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ sur du TiO_2 P25 commercial de Degussa, figure 15), en passant par un prototype semi-industriel (pour des débits de quelques dizaines de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). L'efficacité est supérieure à 94 % en mode continu et à 99,9 % en mode recirculation, jusqu'à des appareils travaillant à quelques centaines, voire quelques milliers de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [52].

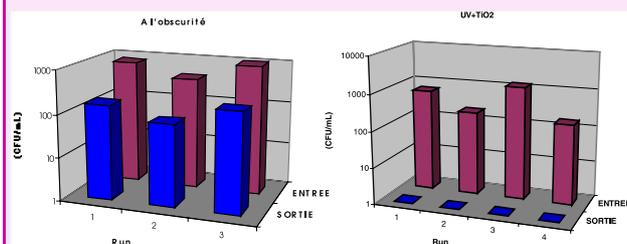
Des méthodes associant des rayonnements UV-C plus énergétiques que les UV-A et le photocatalyseur TiO_2 déposé sur support sont également en développement (voir encadré 4). Les avantages de cette association sont multiples : i) une attaque directe de l'ADN des bactéries par les UV-C se produit, ii) le photocatalyseur absorbe une quantité de lumière plus importante, générant ainsi plus

Encadré 4

La lumière pour détruire le virus de la grippe aviaire

Le virus de la grippe aviaire est constitué en surface de deux types de protéines : l'hémagglutinine (H) et la neuramidase (N). Cette dernière, à l'origine de la propagation du virus, a toutes les chances d'être dégradée par photocatalyse et des travaux sur la souche A/H5N2, qui sert de modèle pour la souche A/H5N1, ont été entrepris récemment (collaboration entre la société Buxair*, le LACE (UMR CNRS 5634) et l'UMR CNRS 5537 de virologie et pathogénèse virale). La solution adoptée consiste à développer une géométrie de photoréacteur adaptée et à associer les ultraviolets germicides (UV-C) et la photocatalyse. Cependant, il ne suffit pas de déposer du dioxyde de titane sur un tube. En effet, le contact entre le virus et le TiO_2 irradié est indispensable. Un paramètre également important est le temps de contact. Des tests ont été effectués sur le réacteur Buxair dans les conditions normales de fonctionnement (un seul passage et débit de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Le défi a consisté ici à générer un aérosol de virus et à le prélever tout en travaillant à des débits élevés. Il a donc fallu concevoir un montage de taille importante et le tester en laboratoire habilité de type P3. Le test démontre que plus de 99,93 % des virus A/H5N2 contenus dans un aérosol titré à $10^{3,2} \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ sont détruits dans des conditions normales de fonctionnement ($40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et en un seul passage (figure). Ces travaux sont poursuivis sur différents micro-organismes (virus, bactéries, levures...) afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation et ainsi faire progresser la technologie.

*www.imuvair.com

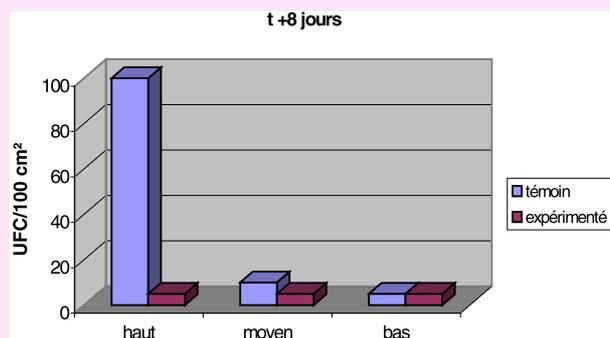


Mesure des concentrations en virus A/H5N2 à l'entrée et à la sortie du réacteur, à l'obscurité puis sous irradiation.

Encadré 5

La photocatalyse dans les réfrigérateurs : plus d'odeurs ni de bactéries...

Les odeurs alimentaires proviennent de molécules organiques simples : butanedione (beurre rance), diméthyle disulfure (choux), furfural (lait brûlé), 2-heptanone (fromages), etc. Ces molécules sont totalement dégradables en CO_2 et H_2O par photocatalyse en phase gazeuse dans l'air humide. L'atmosphère froide du réfrigérateur (+ 4° C) est favorable à l'adsorption des odeurs sur TiO_2 ainsi que de leurs intermédiaires réactionnels et ne nuit pas à l'activation du photocatalyseur, totalement indépendante de la température. La lumière UV-A est fournie par des diodes UV (LED) qui n'ont aucun effet thermique et possèdent une durée de vie voisine de celle du réfrigérateur. Bien entendu, leur longueur d'onde est ≤ 380 nm pour pouvoir activer TiO_2 . Le réacteur photocatalytique consiste en une petite cellule à lit traversé où TiO_2 est déposé sur un support perméable aux gaz, à base de papier photo-inerte Ahlstrom® [33] sur lequel les particules de photocatalyseur sont collées par un liant à base de silice amorphe transparente aux rayons UV. Le micro-photoréacteur est placé au sommet du réfrigérateur sur le circuit de recirculation d'air destiné à uniformiser la température. Les tests préliminaires ont été effectués *in situ* dans un modèle de série, en travaillant à la fois sur des composés odorants et sur des microorganismes (figure). L'étude s'est conclue par deux brevets [77] qui ont immédiatement conduit au lancement d'une première série de 40 000 unités suivie d'une seconde de 70 000.



Dénombrement de micro-organismes à trois niveaux du réfrigérateur en présence (expérimenté) et en absence (témoin) d'irradiation par des diodes électroluminescentes (dispositif photocatalytique situé dans le haut du réacteur).

d'espèces actives, et iii) les toxines et COV générés lors du traitement (par UV-A aussi bien que par UV-C) sont détruits à leur tour.

Les particularités des réacteurs photocatalytiques

L'élaboration d'un réacteur photocatalytique est un problème plus complexe que pour la majorité des réacteurs photochimiques : la nature hétérogène du phénomène et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoutent des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie photochimique (transfert de matière et turbulence, vitesse de réaction, homogénéité de l'effluent à traiter, minimisation des volumes morts, etc.). Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les paramètres requis d'un réacteur photochimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière.

Les réacteurs pour le traitement de l'eau

Dans le cas des réacteurs dédiés au traitement de l'eau, l'épaisseur de la lame d'eau est un paramètre non négligeable. Quelques réacteurs photocatalytiques ont été plus particulièrement étudiés en laboratoire :

- le réacteur photocatalytique fontaine de Li Puma *et al.* [54], où la solution à traiter est mélangée au catalyseur TiO_2 en poudre, et dispersée en une lame d'eau très fine et éclairée par des lampes situées au-dessus de la fontaine ;
- le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette [55-56]. Le transfert de matière de la solution à traiter est assuré par un vortex de Taylor, créé par deux cylindres concentriques tournant à vitesse différente. Le fluide circulant entre ces deux cylindres est soumis au vortex de Taylor, ce qui assure une turbulence importante en chaque point du réacteur et un transfert de matière favorisé entre la solution à traiter et le catalyseur ;
- le réacteur à disque tournant développé par Dionysiou *et al.* [57], qui permet la formation d'une couche mince de fluide à la surface d'un disque rotatif éclairé et enduit de TiO_2 ;
- les réacteurs à fibres optiques [58].

Les réacteurs pour le traitement de l'air

Parmi les nombreux réacteurs utilisés, nous ne citerons ici que les plus courants, c'est-à-dire les réacteurs à lit fixe permettant de privilégier le contact entre le catalyseur et le polluant [59]. Les photoréacteurs annulaires à film déposé (figure 16) sont caractérisés par le fait que le matériau photocatalytique est déposé en couche mince à même la paroi ou sur un support adapté au niveau de la surface interne du plus grand des deux tubes, ce qui permet la détermination précise de la quantité de catalyseur exposé à l'irradiation UV [43, 60].

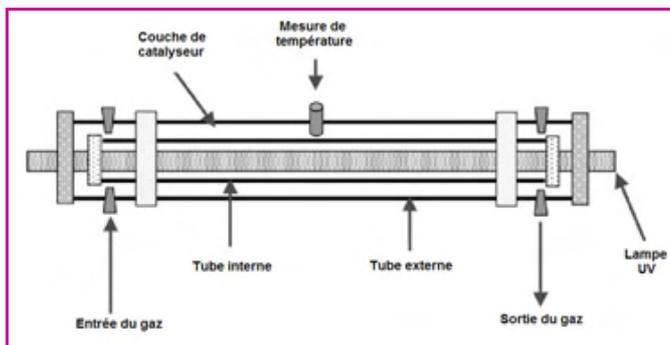


Figure 16 - Photoréacteur annulaire à lit fixe et débit continu.

Pour le traitement de grandes quantités de gaz, on peut également citer les réacteurs monolithiques en nid d'abeille, évolution du réacteur à film déposé. Ils permettent d'améliorer le transfert grâce à une grande section de passage, ce qui limite au maximum les pertes de charge tout en maintenant un ratio surface de contact/volume très élevé et optimise le contact entre les composés à traiter et le catalyseur [61-63].

Des ouvrages de référence peut être consultés pour plus d'information sur les réacteurs dédiés au traitement de l'air [59, 64].

Les dispositifs commerciaux et les applications pilotes ou industrielles

Bien que les études de laboratoire aient prouvé depuis plus d'une décennie les fortes potentialités du procédé photocatalytique, les applications industrielles ont tardé à venir pour diverses raisons. En effet, l'utilisation de dioxyde de titane en poudre conduisait à la mise en place d'une étape de filtration, souvent considérée comme coûteuse, et de plus en plus, le TiO_2 en poudre est remplacé par des catalyseurs supportés. Par ailleurs, les premières applications visaient le remplacement des systèmes de traitement d'eau (chloration, ozonation...) et étaient mal ciblées. Cependant, la principale raison demeure l'absence actuelle de réglementations sur les rejets de volumes limités d'eau polluée, pour lesquels le traitement photocatalytique devrait être particulièrement adapté.

Traitement des effluents liquides

L'arrêté à paraître cette année sur l'utilisation des agents phytosanitaires va reconnaître officiellement l'utilisation de systèmes de traitement par procédés chimiques, physiques ou biologiques. Le 6 avril 2006, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), mandaté par le Ministère de l'Écologie et du Développement durable, a donné un avis favorable pour quatre systèmes : le lit biologique, la dégradation biologique en milieu liquide, l'osmose inverse et la photocatalyse [65].

Pour ces effluents liquides, l'aménagement d'aires de lavage pour les pulvérisateurs, tracteurs, bidons, etc., ayant été en contact avec des produits phytosanitaires est un secteur en plein développement. Deux réacteurs industriels français : Phytocat, commercialisé par la société Résolution [66], et Phytomax, commercialisé par la société Agro-Environnement [67], utilisent le média photocatalytique de la société Ahlstrom [33] comme lit catalytique fixe et peuvent traiter des volumes de 10 à 100 m^3 .

Certains appareils sont conçus pour traiter à la fois les effluents gazeux et liquides, comme Photo-Cat, proposé par la société canadienne Purifics [68], qui utilise le dioxyde de titane en poudre associé à un système de filtration en continu (figure 17). Les polluants gazeux sont transférés en phase aqueuse et traités ensuite par photocatalyse.

Ces réacteurs sont dimensionnés pour répondre à des traitements d'eau relativement chargée en composés organiques. Les puissances utilisées sont de l'ordre de 10 à 50 kW. Leur procédé est complètement automatisé et la société rivalise au niveau du coût et des performances avec les technologies conventionnelles telles que le charbon actif et les systèmes O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, etc. Les applications préconisées par la société sont multiples : air des cabines d'aéronefs, procédés industriels et agricoles, cabines de peinture, émissions collectives, émissions liées au transport et à l'énergie, traitement curatif des eaux souterraines, traitements des eaux industrielles et militaires, traitement d'eau en vue de sa potabilisation, élaboration d'eau ultrapure. L'un de ces réacteurs photocatalytiques a été installé en août 2005 à Edmonton (Canada) afin de traiter des effluents de traitement de décapage d'avions (figure 17). Des puissances de 25 kW et un débit de 4,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sont utilisés



Figure 17 - Dispositif photocatalytique pilote Photo-Cat proposé par la société Purifics.

pour passer d'une eau contenant jusqu'à 12 000 ppm de DCO (Demande Chimique et Oxygène) à un effluent répondant aux normes sanitaires. Ce même type de réacteur est également installé depuis juillet 2005 à Halifax (Canada) pour traiter de l'eau lourde contenant 1 500 ppm de carbone organique total (COT). Dans ce cas, une énergie de 15 kW permet de produire une eau à 25 ppm.

Traitement des effluents gazeux

Toutes les applications connues utilisent le dioxyde de titane comme photocatalyseur et de nombreux dispositifs sont actuellement proposés pour le traitement d'atmosphères confinées. Certaines sociétés sont spécialisées dans le traitement de l'air, comme la société Alcion Environnement [70] qui propose des dispositifs avec différents dimensionnements, de même que Photoclean Quartz [71] qui utilise un catalyseur original à base de fibres de silice. On peut également citer les sociétés CIAT [72] (appareil destiné au chais pour éliminer le goût de bouchon), Daikin [73], Valeo [74] (pour les habitacles de voiture), Biowind, start-up nouvellement créée [75]. Quelques-uns de ces réacteurs fonctionnent avec le dispositif photocatalytique non tissé à base de dioxyde de titane commercialisé par Ahlstrom.

Au niveau du traitement d'effluents industriels, les applications sont moins nombreuses. On peut citer les travaux récents de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes pour le traitement d'effluents issus des élevages porcins ($5\,000\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) [76]. Photoclean Quartz propose également un dispositif adapté à des débits jusqu'à $3\,600\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, compatibles avec des centrales de traitement d'air.

La société KSE aux États-Unis [77] a mis au point un système commercial qui traite des débits de $700\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Ce procédé vise à décontaminer une nappe d'eau sur un site industriel pollué en déplaçant les polluants dans un effluent gazeux, lui-même traité sur le dispositif photocatalytique. Le FSEC (Florida Solar Energy Center) aux États-Unis [78] a également développé un réacteur photocatalytique destiné au traitement de COV issus de la contamination des sols ou de l'eau et d'effluents industriels. Les comparaisons des coûts entre le procédé photocatalytique FSEC et deux autres technologies plus conventionnelles (adsorption sur charbon actif, incinération catalytique) sont fournies dans la figure 18 [78].

On peut également citer des applications dites « passives » en vue de répondre à des problèmes d'odeurs

Encadré 6

L'« héliophotocatalyse » : photocatalyse solaire

Grâce aux 3 à 5 % (selon l'altitude) d'énergie lumineuse en UV-A du spectre solaire, il est possible de transposer la photocatalyse utilisant de la lumière UV artificielle à celle utilisant les rayons UV solaires : c'est l'« héliophotocatalyse ».

Les pionniers dans ce domaine sont les laboratoires américains (Sandia, etc.) et espagnols, Plataforma Solar de Almería (PSA) du CIEMAT [69]. Les mêmes réactions de dépollution étudiées à l'échelle du laboratoire ont été transposées avec succès à l'héliophotocatalyse à l'échelle pilote, principalement à la plateforme solaire d'Almería.

Du point de vue du génie des procédés, les premiers photoréacteurs solaires étaient à lit catalytique agité en suspension (« slurry ») (figure a). Par la suite, en vue d'une application pratique dans le traitement de l'eau et surtout de sa potabilisation, le photocatalyseur TiO_2 a été fixé sur un support

photo-inerte afin de s'affranchir de l'étape finale de filtration (Média Ahlstrom). Un premier réacteur à « film ruisselant » a été conçu et validé par comparaison avec le réacteur « slurry » (figure a). L'eau à traiter descend par cascades sur des marches d'escaliers recouvertes du catalyseur supporté (la turbulence induite favorise l'adsorption d'oxygène). Deux programmes européens, « Solwater » avec l'Amérique Latine et « Aquacat » avec l'Afrique du Nord, ont permis de développer un prototype solaire autonome permettant de fournir de l'eau potable à des communautés isolées sans eau ni électricité dans des régions semi-arides où l'éclairement solaire est considérable (figure b).



Figure a - Pilote solaire utilisant des suspensions (« compound parabolic collector », CPC) (à gauche) et utilisant le catalyseur supporté Ahlstrom (à droite).

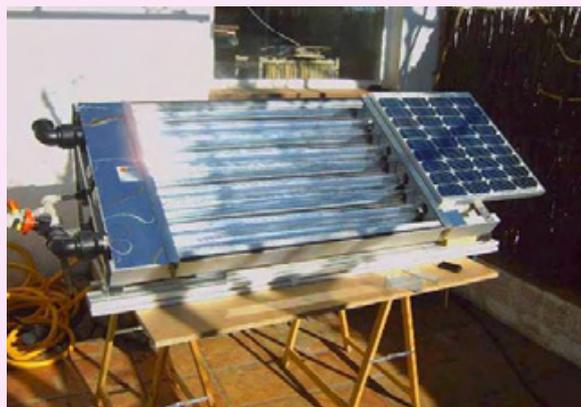


Figure b - Photoréacteur pilote solaire totalement autonome.



Figure 18 - Coûts comparés de la photocatalyse par rapport à d'autres procédés, pour un dispositif mis au point par FSEC [78] : a) dispositif de traitement ouvert avec vue sur les lampes ; b) dispositif de traitement fermé avec systèmes d'entrée des flux. Site web FSEC.

*ACFM : actual cubic feet per minute.

générées lors de traitements biologiques anaérobies. Dans ce cas, ce sont des bâches photocatalytiques qui sont utilisées. Ces bâches, développées par la société Ahlstrom, sont constituées d'une part de charbon actif qui capte les mauvaises odeurs et d'autre part, d'un dépôt de dioxyde de titane qui, sous l'action des rayons UV solaires, permet de détruire les odeurs et de régénérer les sites d'adsorption du

charbon actif. On trouve les applications de ces couvertures en viticulture, industrie agroalimentaire, lagunage et margines. La figure 19 montre le schéma d'un bassin anaérobie d'une industrie agroalimentaire fabricant de l'huile d'olive.

Conclusion

Qu'elle soit curative ou préventive, de santé publique ou simplement acteur de notre confort moderne, solution technique à des problèmes industriels et à impact fort sur l'environnement ou également stratégique en terme de défense nationale, l'apport de la photocatalyse à la désinfection de l'air et

de l'eau est déterminant, notamment dans la mesure où la photocatalyse sous UV-A semble pouvoir offrir une solution globale, vis-à-vis à la fois des toxiques, odeurs ou COV et des micro-organismes. A terme, l'avenir de la photocatalyse pour la purification/décontamination de l'air et de l'eau, qui repose comme on l'a vu sur ses avantages économiques, implique que les dispositifs photocatalytiques en gestation



Figure 19 - Bassin anaérobie d'une industrie agroalimentaire avec et sans couverture.

ou qui éclosent actuellement sur le marché se révèlent à la hauteur des performances revendiquées et des espérances qu'ils ont fait ou pourraient faire naître au niveau du grand public.

Références

- [1] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *TiO₂ Photocatalysis*, BKC, Tokyo, 1999.
- [2] Pichat P., Photocatalytic degradation of pollutants in water and air: basic concepts and applications, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, M.A. Tarr (ed), Marcel Dekker, New York, 2003, p. 77.
- [3] Agrios A.G., Pichat P., An overview of the state of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35, p. 655.
- [4] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25, p. 1523.
- [5] Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., Carbon-doped anatase TiO₂ powder as visible-light sensitive photocatalyst, *Chemistry Letters*, 2003, 32, p. 772.
- [6] Sakhtivel S., Kisch H., Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angewandte Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, p. 4908.
- [7] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Auki K., Taga Y., Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Sciences*, 2001, 293, p. 269.
- [8] Sakhtivel S., Janczarek M., Kisch H., Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, p. 19384.
- [9] Takeshita K., Yamakata A., Ishibashi T., Onishi H., Nishijima K., Ohno T., Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, 177, p. 269.
- [10] Sato S., White J.M., Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 72, p. 83.
- [11] Herrmann J.M., Disdier J., Pichat P., Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 108, p. 618.
- [12] Anpo M., Takeuchi M., The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catalysis*, 2003, 216, p. 505.
- [13] Wang J., Uma S., Klabunde K.J., Visible light photocatalytic activities of transition metal oxide/silica aerogels, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 75, p. 143.
- [14] Gole J.L., Stout J.D., Burda C., Lou Y., Chen X., Highly efficient formation of visible light tunable TiO₂-xNx photocatalysts and their transformation at the nanoscale, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, p. 1230.
- [15] Sakhtivel S., Kisch H., Properties of nitrogen-doped titanium dioxide, *ChemPhysChem*, 2003, 4, p. 487.
- [16] Irokawa Y., Morikawa T., Aoki K., Kosaka S., Ohwaki T., Taga Y., Photodegradation of toluene over TiO₂-xNx under visible light irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, p. 1116.
- [17] Barraud E., Bosc F., Keller N., Keller V., High efficiency toluene gas phase degradation on sulfate promoted titania photocatalyst, *Chemistry Letters*, 2005, 34, p. 336.
- [18] Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H., Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, 85, p. 247.
- [19] Robert D., Weber J.V., Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunction, Y. Bessekhouad (ed), *Catalysis Today*, 2005, 161, p. 15.
- [20] Li X.Z., Li F.B., Yang C.L., Ge W.K., Photocatalytic activity of WO₃-TiO₂ under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 141, p. 209.
- [21] Keller V., Bernhardt P., Garin F., Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *J. Catalysis*, 2003, 215, p. 129.
- [22] Gerischer H., Gobrecht J., On the power characteristics of electrochemical solar cells, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1976, 80, p. 327.
- [23] a) Vlachopoulos N., Liska P., Augustynski J., Grätzel M., Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, p. 1216 ; b) Desilvestro J., Grätzel M., Kavan L., Moser J., Augustynski J., Highly efficient sensitization of titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, p. 2988.
- [24] Anpo M., Takeuchi M., The design and development of highly reactive titanium dioxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.*, 2003, 216, p. 505.
- [25] a) Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 1998, 14(12), p. 3160 ; b) Rosseler O., Grandcolas M., Karkmaz M., Keller N., Keller V., résultats non publiés.
- [26] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 1992, 359, p. 710.
- [27] Davydov L., Reddy E.P., France P., Smirniotis P.G., Transition-metal-substituted titania-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light, *J. Catal.*, 2001, 203, p. 157.
- [28] Bosc F., Edwards D., Keller N., Keller V., Ayrat A., TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation, *Thin Solid Films*, 2006, 495, p. 272.
- [29] a) Molinari R., Mungari M., Dioli E., Di Paola A., Loddo V., Palmisano L., Schiavello M., Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification, *Catal. Today*, 2000, 55, p. 71 ; b) Molinari R., Pirillo F., Falco M., Loddo V., Palmisano L., Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor, *Chem. Engineering and Processing*, 2004, 43, p. 1103.
- [30] Mills A., Hodgen S., Lee S.K., Self-cleaning titania films: an overview of direct, lateral and remote photo-oxidation processes, *Res. Chem. Intermed.*, 2005, 31, p. 295.
- [31] Piscopo A., Robert D., Marzollin C., Weber J.V., TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *J. of Mat. Sci. Lett.*, 2000, 19, p. 683.
- [32] Danion A., Disdier J., Guillard C., Abdelmalek F., Jaffrezic-Renault N., Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 52, p. 213.
- [33] www.ahlstrom.com
- [34] Bui T.H., Dégradation photocatalytique des principaux composés azotés présents dans les effluents aqueux, issus de l'industrie textile, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, 2005.
- [35] Herrmann J.-M., Disdier J., Pichat P., Photocatalytic deposition of platinum and other noble metals on titania, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, p. 6028.
- [36] Yoneyama H., Yamashita Y., Tamura H., Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts, *Nature*, 1979, 282, p. 817.
- [37] Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P., Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electro density, hydrophobicity and polarizability properties, *Wat Research*, 1996, 30, p. 1137.
- [38] Guillard C., Horokoshi S., Watanabe N., Hidaka H., Pichat P., Photocatalytic degradation mechanism for heterocyclic derivatives of triazolidine and triazole, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 179, p. 155.
- [39] Wiszniewski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J.V., Leachate detoxification by combination of biological and TiO₂ photocatalytic processes, *Water Science and Technology*, 2006, 53, p. 181.
- [40] Rincón A.G., Pulgarin C., Field solar *E. coli* inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection?, *Solar Energy*, 2004, 77, p. 635.
- [41] Gumy D., Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., Hajdu R., Kiwi J., Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: influence of the isoelectric point, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 63, p. 76.
- [42] www.nrel.gov/biomass/renew_efficient.html ; Benoit-Marqué F., Boisdon M.P., Braun A.M., Oliveros E., Maurette M.-T., Dégradation de composés organiques en phase gazeuse par photocatalyse et par photolyse V-UV, *Entropie*, 2000, 228, p. 36.
- [43] Demeestere K., Dewulf J., Ohno T., Salgado P.H., Van Langenhove H., Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, 61, p. 140.
- [44] Latour V., Pigot T., Cardy H., Simon M., Lacombe S., Photo-oxidation of di-n-butylsulfide by various electron transfer sensitizers in oxygenated acetonitrile, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, 4, p. 221.
- [45] Le Cloirec P., *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*, Lavoisier, 1998.
- [46] Cantau C., Larribau S., Pigot T., Simon S., Maurette M.-T., Lacombe S., Oxidation of nauseous sulphur compounds by photocatalysis or photosensitization, *Catal. Today*, 2007, 122, p. 27.
- [47] Vorontsov A.V., Savinov A.E.N., Davydov L., Smirniotis P.G., Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂, *Appl. Catal. B*, 2001, 32, p. 11.

- [48] Kozlov D.V., Vorontsov A.V., Smirniotis P.G., Savinov E.N., Gas-phase photocatalytic oxidation of diethyl sulfide over TiO₂: kinetic investigations and catalyst deactivation, *Appl. Catal. B*, **2003**, *42*, p. 77.
- [49] Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H., Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: parameter study and reaction pathways, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, *60*, p. 93.
- [50] Vorontsov V., Savinov A.E.N., Lion C., Smirniotis P.G., TiO₂ reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor, *Appl. Catal. B*, **2003**, *44*, p. 25.
- [51] Cantau C., Pigot T., Brown R., Mocho P., Maurette M.-T., Benoit-Marqué F., Lacombe S., Photooxidation of dimethylsulfide in the gas phase: a comparison between TiO₂-silica and photosensitizer-silica based materials, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *65*, p. 77.
- [52] Keller V., Keller N., Lett M.C., Ledoux M.J., Inactivation d'agents biologiques dispersés en milieu gazeux par un semi-conducteur photoactif, Brevet FR 2879104 et WO 200661518, **2004**.
- [53] a) 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** ; b) Guillard C., Herrmann J.-M., Chevrier J.-P., Bertrand C., Philibert E., Air flow treatment device, in particular for a refrigerator, Brevet international n° WO 2005/097302 A1, 20 oct. **2005**.
- [54] Li Puma G., Yue P.L., A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation, *Chem. Eng. Science*, **2001**, *56*, p. 2733.
- [55] Sczechowski J.G., Koval C.A., Noble R.D., A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis, *Chem. Eng. Science*, **1995**, *50*, p. 3163.
- [56] Dutta P.K., Ray A.K., Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, *Chem. Eng. Science*, **2004**, *59*, p. 5249.
- [57] Dionysiou D.D., Balasubramanian G., Suidan M.T., Khodadoust A.P., Baudin I., Lainé J.M., Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water, *Water Research*, **2000**, *34*, p. 2927.
- [58] Danion A., Disdier J., Guillard C., Paisset O., Jaffrezic-Renault N., Photocatalytic degradation of imidazolinone fungicide in TiO₂-coated optical fiber reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, *62*, p. 274.
- [59] Laplanche A., Gracian C., Pollution de l'air, nature et traitement, *Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires*, 2^e éd., R. Moletta (éd.), Coll. STAA, Lavoisier, **2006**.
- [60] Pichat P., Disdier D., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis, *Catal. Today*, **2000**, *63*, p. 363.
- [61] Sauer M.L., Ollis D.F., Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *J. of Catal.*, **1996**, *158*, p. 570.
- [62] a) Sopajaree K., Quasim S.A., Basak S., Rejeshwar K., An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part II: Experiments on the ultrafiltration unit and combined operation, *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, *29*, p. 1111 ; b) Tsuru T., Toyasada T., Yoshioka T., Asaeda M., Photocatalytic reactions in a filtration system through porous titanium dioxide membranes, *J. Chem. Eng. Jp.*, **2001**, *34*, p. 844.
- [63] Dibble L.A., Raupp G.B., *Catal. Letters*, Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide, **1990**, *4*, p. 345.
- [64] Bouchy M., Zahraa O., Photocatalytic reactors, *Int. Journ. of Photoenergy*, **2003**, *3*, p. 191.
- [65] Phytoma, mai **2006**, n° 593.
- [66] www.residusolution.com
- [67] www.agroenvironnement.com/articles.php?lng=fr&pg=75
- [68] www.purifics.com/products/p_c_air.html
- [69] Blanco J., Malato S., Solar Detoxification, *UNESCO Org. Pub.*, Paris, **2003**.
- [70] www.alcion-env.com/photoclean.htm
- [71] www.photocleanquartz.com
- [72] www.ciat.fr/fr/produits/trai_spe
- [73] www.aaa.fr/actualite.htm
- [74] www.valeo.com/automotive-supplier
- [75] www.biowind.fr ; Biowind est issue d'une collaboration avec le LMSPC (UMR 7515) de Strasbourg.
- [76] Vallet C., Dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse. Applications aux élevages porcins, Thèse Université Rennes 1, **2006**, n° 3358.
- [77] www.p2pays.org/ref/07/06642/alex2.pdf#search=%22KSE%20Inc%22a
- [78] www.fsec.ucf.edu/en/research/environment/pollution/index.htm



S. Lacombe



T. Pigot



T.-H. Tran-Thi



C. Guillard



J.-M. Herrmann



V. Keller-Spitzer



N. Keller



M.-T. Maurette



P. Pichat



C. Pulgarin



A.-G. Rincon



D. Robert

Sylvie Lacombe (coordinatrice) est directrice de recherche et **Thierry Pigot** est maître de conférences dans l'équipe de Chimie Physique de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM)¹.

Thu-Hoa Tran-Thi (coordinatrice) est directrice de recherche CNRS dans le Laboratoire Francis Perrin² (LFP, CEA Saclay) et anime l'équipe « Capteurs » du groupe Édifices nanométriques.

Chantal Guillard et **Jean-Marie Herrmann** sont directeurs de recherche CNRS et sont respectivement co-animatrice du Groupe « Traitement de l'eau et des effluents liquides » et directeur-adjoint à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)³.

Valérie Keller-Spitzer et **Nicolas Keller** sont chargés de recherche au Laboratoire des matériaux, surface et procédés pour la catalyse (LMSPC), Université Louis Pasteur de Strasbourg⁴. **Marie-Thérèse Maurette** est directrice de recherche CNRS au Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique, Université Paul Sabatier⁵.

Pierre Pichat est directeur de recherche CNRS, STMS/Photocatalyse et Environnement, École Centrale de Lyon⁶.

Cesar Pulgarin est maître d'enseignement et de recherche à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne⁷.

Angela-Gioiovana Rincon est docteur ès sciences de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et actuellement post-doctorante au California Institute of Technology (Caltech)⁸.

Didier Robert est chef du Département Chimie à l'Université Paul Verlaine-Metz⁹.

¹ Équipe de Chimie Physique, IPREM, UMR 5254, Université de Pau, Avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 9 ; www.iprem.org

Courriels : sylvie.lacombe@univ-pau.fr, thierry.pigot@univ-pau.fr

² CEA-Saclay, DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : thu-hoa.tran-thi@cea.fr

³ IRCELYON, UMR CNRS/UCBL 5256, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex ; www.irceylon.univ-lyon1.fr

Courriels : chantal.guillard@irceylon.univ-lyon1.fr, jean-marie.herrmann@irceylon.univ-lyon1.fr

⁴ LMSPC, UMR 7515 CNRS, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex.

Courriels : vkeller@chimie.u-strasbg.fr, nkeller@chimie.u-strasbg.fr

⁵ IMRCP, UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9 ; http://imrcp.ups-tlse.fr

Courriel : maurette@chimie.ups-tlse.fr

⁶ STMS/Photocatalyse et Environnement, École Centrale de Lyon, 69134 Ecully Cedex.

Courriel : pichat@ec-lyon.fr

⁷ École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne (Suisse).

Courriel : cesar.pulgarin@epfl.ch

⁸ W. Keck Laboratories, California Institute of Technology (États-Unis).

Courriel : agrincon@caltech.edu

⁹ Laboratoire de chimie et applications (LCA), Chimie pour l'environnement et procédés propres, Université Paul Verlaine-Metz, IUT de Moselle-Est, rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold.

Courriel : Didier.Robert@iut.univ-metz.fr

Des photons pour éclairer, détecter et analyser

Introduction

Bernard Valeur, coordinateur

La lumière joue un rôle primordial dans notre existence, non seulement la lumière naturelle essentielle à la vie, mais aussi la lumière artificielle que l'Homme a su générer d'une multitude de façons, du simple feu à l'extraordinaire laser. Le but : s'éclairer bien sûr, mais aussi détecter et analyser. Tels sont les trois volets qui seront illustrés dans les pages suivantes par des exemples relevant des domaines de l'éclairage, de la sécurité et de l'art.

De la torche à l'éclairage électrique en passant par l'éclairage au gaz, l'Homme n'a pas manqué d'imagination pour trouver le meilleur moyen de s'éclairer. Un record de longévité : la bonne vieille lampe à incandescence qui n'a subi aucune modification depuis les années 1930, et qui est encore vendue à plus de dix milliards d'exemplaires par an dans le monde ! Bien d'autres types de sources lumineuses ont vu le jour : les lampes à décharge (en particulier les lampes et tubes fluorescents), les diodes électroluminescentes, etc. Leurs parts de marché restent modestes mais progressent continuellement. Augmenter le rendement, améliorer la qualité de la lumière, minimiser la pollution, tels sont les enjeux des recherches actuelles, avec un impact économique considérable.

De la richesse des interactions lumière/matière sont nés de fantastiques outils de détection et d'analyse dans des domaines aussi variés que l'environnement, la sécurité ou l'art. Les méthodes optiques font appel à diverses techniques impliquant l'absorption de la lumière, la réflectance, la luminescence (en particulier la fluorescence), les ondes évanescentes, etc.

La détection de polluants dans l'air et dans l'eau fait l'objet d'une section dédiée dans la partie précédente consacrée à l'environnement. Dans le domaine de la sécurité, la détection d'explosifs dans les lieux à risque – comme les aéroports – et pour le déminage militaire revêt une importance toute particulière de nos jours. Des capteurs optiques à base de polymères dont la fluorescence est considérablement réduite en présence de vapeurs d'explosifs sont très prometteurs ; ils pourraient concurrencer la nouvelle génération de spectromètres de masse portables.

Le marquage de documents – les billets de banque en particulier – et de divers objets en vue de rendre la contrefaçon difficile fait largement appel à la lumière. Les techniques de marquages visibles, invisibles ou cachés sont extrêmement variés : couchages iridescents, fils et dépôts métallisés, encres fluorescentes, encres thermochromes (qui changent de couleur si la température varie), etc.

En criminalistique, des procédés mettent également à profit la lumière : détection d'empreintes digitales (même sur le papier) à l'aide de composés fluorescents, détection de traces de sang par chimiluminescence, etc.

Dans le domaine de l'art, la lumière est un outil de choix pour l'identification et l'agencement des pigments, des colorants, de leurs mélanges et des vernis, car elle est à la base de techniques non destructives, sans contact et portables : goniométrie, colorimétrie, fluorimétrie, etc. Conservateurs, restaurateurs et historiens de l'art disposent alors d'informations précieuses. Enfin, parmi les méthodes de datation des œuvres d'art, celles qui utilisent la luminescence (thermoluminescence et luminescence stimulée optiquement) sont particulièrement intéressantes pour les objets à base de matériaux inorganiques spécifiques (en particulier les céramiques).

De la diversité de ses effets à la multiplicité de ses applications, la lumière n'a pas fini de nous émerveiller par sa beauté et les outils qu'elle nous offre.



Bernard Valeur

est professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers et anime une équipe de recherche mixte CNAM/ENS Cachan au sein de l'UMR 8531*.

* Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires,

École Normale Supérieure de Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Et : Laboratoire de chimie générale, CNAM, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex.

Courriel : valeur@cnam.fr

Les sources de lumière pour l'éclairage

Éric Roaux

Résumé	Cet article présente les principales sources lumineuses utilisées aujourd'hui : lampes à incandescence, lampes à décharge et diodes électroluminescentes. L'historique nous montre tout d'abord que la majorité des grandes innovations est due à l'utilisation de nouveaux matériaux et des technologies qui leur sont associées. Puis, les caractéristiques électriques et photométriques des lampes sont analysées pour des domaines d'application spécifiques. Enfin, les perspectives d'avenir, qui tiennent compte entre autres des phénomènes environnementaux actuels, sont mentionnées.
Mots-clés	Lampes, incandescence, luminescence, halogène, mercure, sodium, halogénures métalliques.
Abstract	This article presents the principal sources of light used today: incandescent lamps, discharge lamps, and electroluminescent diodes. The history shows us first of all that the great innovations are mainly due to the use of new materials and technologies which are associated for them. Then, the electric and photometric characteristics of the lamps are analyzed for specific applications. Lastly, the future prospects are mentioned, taking current environmental phenomena into account.
Keywords	Lamps, incandescence, luminescence, halogen, mercury, sodium, metal halides.

L'éclairage électrique a mis longtemps à supplanter l'éclairage au gaz : les lampes à manchon à gaz Carl Auer von Welsbach (manchon aux oxydes de thorium et de cérium avec brûleur bunsen) ont fonctionné dans de nombreux pays après la guerre 1939-1945, notamment pour l'éclairage urbain. La mise sur le marché d'une innovation correspond souvent à des avancées technologiques importantes, même si la découverte des principes physiques utilisés est bien antérieure.

L'histoire des sources lumineuses et leur date de commercialisation sont importantes à connaître si l'on veut comprendre la technologie parfois dépassée de certaines lampes encore présentes sur le marché. En effet, peut-on imaginer un produit de grande consommation, comme la lampe à incandescence standard, n'ayant subi aucune modification depuis plus de 70 ans et fabriquée encore aujourd'hui à plus de dix milliards d'exemplaires dans le monde ?

De nombreuses sources ont été proposées pour la remplacer : lampes mixtes, tubes fluorescents dits lampes à économie d'énergie, diodes électroluminescentes... Certes, elles ont toutes conquis des secteurs d'application non négligeables, mais sans jamais effacer la célèbre lampe. La raison principale est que ces sources de remplacement présentent des caractéristiques intéressantes, mais également des inconvénients limitant leur diffusion : prix et qualité de la lumière émise.

Cet article décrit tout d'abord les différents types de sources lumineuses couramment utilisés aujourd'hui, en précisant leurs principales caractéristiques électriques et photométriques ainsi que leurs domaines d'application. Les perspectives d'avenir dans l'éclairage sont abordées ensuite, avec comme toile de fond les impératifs de réduction de la pollution (RT 2000 selon les accords de Kyoto) tout en éclairant mieux...

Deux principes physiques régissent le fonctionnement des sources lumineuses : l'incandescence et la luminescence. La présentation tiendra compte de ces éléments : tout d'abord les lampes à incandescence, standard et halogènes, puis les lampes à décharge, basse et haute pression, et enfin les diodes électroluminescentes.

Lampes à incandescence

Lampes standard

Les premiers balbutiements d'éclairage électrique obtenu en portant un filament à l'incandescence remonte au début du XIX^e siècle (Louis Jacques de Thenard en 1801, puis Sir Humphrey Davy vers 1805 et Auguste Arthur de la Rive en 1820). Le long développement de la lampe à incandescence (plus d'un siècle !) s'est focalisé tout d'abord sur la recherche du bon matériau pour le filament et sur son élaboration.

En 1903, Alexander Just et Franz Hanamann produisent la première réalisation exploitable d'une lampe utilisant un filament de tungstène. C'est en 1910 que William D. Coolidge trouve une technologie pour rendre le tungstène ductile et en faire un filament de grande longueur, nécessaire pour obtenir une résistance électrique suffisante, et aussi augmenter au maximum sa surface d'émission.

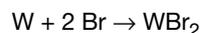
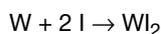
Le tungstène s'affirme comme étant le meilleur métal pour réaliser le filament non seulement parce qu'il possède le point de fusion le plus élevé (3 400 °C), mais surtout parce qu'il présente une très faible tension de vapeur, ce qui minimise son évaporation. Un autre avantage du tungstène est que son émissivité n'est pas constante en fonction des longueurs d'ondes : dans l'infrarouge au-delà de 0,8 µm son émissivité chute rapidement, ce qui minimise les pertes

rayonnées et le rend plus compétitif – pour ce qui concerne l'efficacité lumineuse⁽¹⁾ – que le corps noir ! La dernière amélioration importante est apportée par Irving Langmuir en 1912 qui trouve que l'évaporation du filament peut être considérablement réduite en remplissant l'ampoule d'un gaz neutre. On utilise tout d'abord l'azote, puis l'argon, et aujourd'hui le krypton.

On démontre que plus la masse de l'atome ou de la molécule est importante et la pression élevée, meilleure est la protection du filament.

Lampes aux halogènes

Malgré le gaz de remplissage à l'intérieur d'une lampe standard, on ne peut éviter l'évaporation du tungstène et sa condensation sur la surface interne de l'ampoule. Le flux lumineux d'une telle lampe chute d'environ 40 % à la fin de sa durée de vie normalisée à 1 000 h. L'introduction d'un halogène (iode ou brome) dans la lampe déclenche une réaction chimique entre les atomes de tungstène et l'halogène :



Cette réaction s'effectue aux températures de 1 000 °C pour l'iode et 1 500 °C pour le brome. L'halogénure de tungstène ne se dépose pas sur l'ampoule qui doit être à plus de 260 °C, et se dissocie dans la zone de température la plus élevée, c'est-à-dire près du filament. Le tungstène retourne alors sur celui-ci et l'halogène se trouve disponible pour entrer à nouveau en réaction. Il ne faut pas croire que le filament devient « inusable » car malheureusement, les atomes de tungstène ne reviennent pas nécessairement à la place qu'ils ont quittée.

Pour réaliser ce « cycle halogène », il est nécessaire de changer complètement la technologie de la lampe. La

figure 1 montre une lampe classique à côté d'une lampe halogène. L'ampoule de cette dernière est comparativement de petite taille pour assurer les conditions de température aux parois. Naturellement, le verre sodocalcique⁽²⁾ (point de ramollissement : 400 °C) de la lampe conventionnelle est remplacé par un verre aluminosilicate⁽³⁾ (verre dur ; point de ramollissement : 1 020 °C) ou par du quartz⁽⁴⁾ (1 580 °C), entraînant le double avantage suivant :

- augmentation de la pression du gaz de remplissage (plusieurs bars au lieu de 0,6 à 0,8 bar) ;
- utilisation du xénon, plus efficace que le krypton ; le prix élevé du xénon est compensé par une quantité réduite. En effet, le rapport des volumes entre les deux types de lampes est compris entre 100 et 1 000 selon les puissances.

L'halogène, qui n'apporte au départ qu'une maintenance de flux quasi parfaite (pas de noircissement), offre finalement des conséquences très importantes sur les caractéristiques des lampes, reportées dans le *tableau I*.

Tableau I - Caractéristiques des lampes à incandescence « standard » et halogène.

Type de lampe	Efficacité lumineuse (lm/W)	Durée de vie (h)	Température de couleur ⁽⁵⁾ (K)
Standard	12 - 14	1 000	2 700
Halogène	17 - 27	3 000 - 5 000	2 900 - 3 100

Lampes à décharge

L'origine des premières observations de décharges électriques dans des gaz raréfiés remonte à 1675, quelques années après l'invention du baromètre par Torricelli (1644). Jean Picard note des phénomènes lumineux dans le « vide » au-dessus du mercure. C'est seulement en 1846 que Julius Plücker, assisté du verrier Heinrich Geissler, réalise des décharges électriques dans des « tubes à vide » à l'aide des bobines d'induction de Ruhmkorff. De nombreux chercheurs comme Hittorff, Crookes et Goldstein constatent que les phénomènes lumineux obtenus varient avec la pression et aussi avec la nature des gaz ou des vapeurs en présence. Le premier essai d'éclairage est expérimenté en 1894 par D. McFarlan Moore, avec l'azote puis le dioxyde de carbone.

Lampes basse pression

Tubes fluorescents

Les premières expériences en laboratoire relatives aux poudres fluorescentes et phosphorescentes datent de 1857 (A.E. Becquerel). Dès 1860, J.T. Way réalise les premières manipulations de décharge électrique dans la vapeur de mercure, et il faut attendre 1901 pour que Cooper Hewitt construise une lampe à décharge de mercure basse pression stabilisée à l'aide de lampes à incandescence. En 1935, au congrès de l'IES (Illuminating Engineering Society) à Cincinnati, André Claude présente le premier tube fluorescent à « cathode chaude ». Les premiers tubes apparaissent sur le marché américain en 1938.

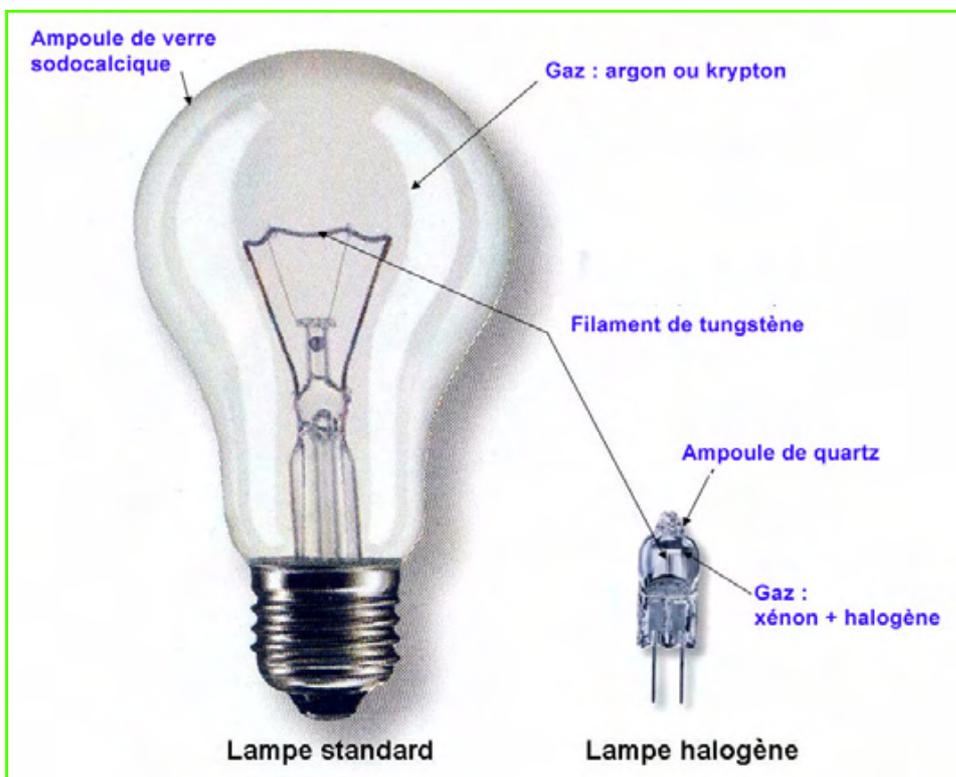


Figure 1 - Les lampes à incandescence.

La *figure 2* montre le fonctionnement du tube fluorescent : les électrons issus de la cathode en tungstène (chargée d'oxydes de barium, strontium et calcium) ou produits par le plasma (ionisation) entrent en collision avec des atomes de mercure qu'ils excitent ; ces derniers émettent un spectre riche en rayonnement ultraviolet qui excite à son tour un luminophore correctement choisi (voir l'article de B. Moine page 101). Les tubes fluorescents sont aujourd'hui

des lampes de grande diffusion – on en fabrique plus de quatre milliards/an –, d'une grande diversité de formes, de luminophores et de puissances, avec ou sans alimentation incorporée... Les applications sont multiples :

- domestique : lampes à économie d'énergie,
- bureaux, industries, commerces... : tubes linéaires, lampes compactes,
- gymnases, piscines, tunnels : tubes linéaires, lampes à induction.

La lampe à induction est une lampe fluorescente sans électrode, dont l'excitation de la vapeur de mercure est produite par un champ magnétique de haute fréquence. Elle a la particularité d'avoir une très grande durée de vie (> 50 000 h), les électrodes étant effectivement les principaux éléments limitant la durée de vie des lampes à décharge. La première lampe (Everlight 23 W), fabriquée et commercialisée par Matsushita, est apparue en 1989. En 1991, Philips a mis sur le marché une lampe à induction (QL) de 85 W ayant une durée de vie de 60 000 h.

La *figure 3* montre l'ensemble du système, qui comprend trois parties distinctes :

- la lampe contenant :
 - un amalgame de mercure (Bi/Hg) permettant d'augmenter la température optimale de fonctionnement de la lampe,
 - un gaz neutre (argon ou krypton) servant, comme dans le tube fluorescent standard, à l'amorçage (loi de Paschen⁽⁶⁾) et à l'optimisation de l'excitation des atomes de mercure en « réglant » le libre parcours moyen des électrons libres,
 - un luminophore.
- « l'antenne » constituée d'un noyau de ferrite et d'un bobinage qui délivre le champ magnétique.
- l'alimentation haute fréquence (2,65 MHz).

Ce type de lampe relativement coûteux est réservé aux applications où le remplacement (« relamping ») est particulièrement difficile : bâtiments de grande hauteur, piscines, tunnels...

Lampes au sodium

Le sodium est utilisé dans les décharges car d'une part, c'est un métal qui présente une tension de vapeur élevée à température ambiante (point de fusion : 98 °C), comme le mercure, et d'autre part, son spectre d'émission à basse pression (1 Pa) lui confère la médaille d'or de l'efficacité lumineuse avec 200 lm/W. En effet, son spectre est réduit dans le visible à un doublet à 589 nm proche du maximum de la courbe de sensibilité de l'œil (555 nm) (voir *figure 4a* : excitance énergétique spectrique⁽⁷⁾). Malheureusement, cette performance se paie très cher car évidemment, la lumière émise est monochromatique et très peu exploitable. Les

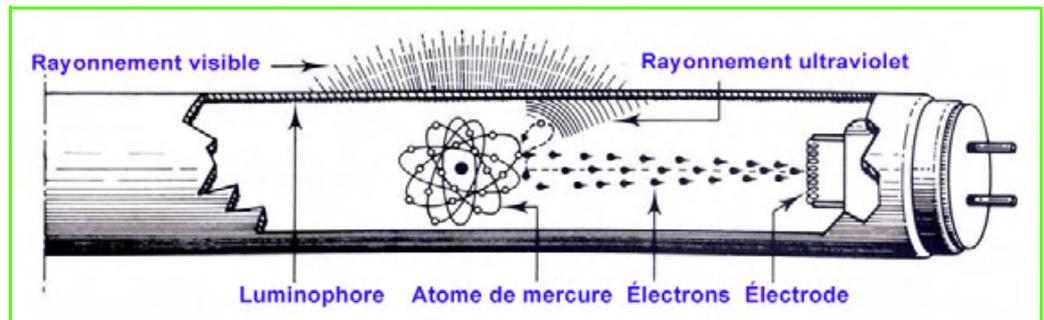


Figure 2 - Fonctionnement du tube fluorescent.

lampes sodium basse pression sont donc utilisées dans les applications où la reconnaissance des couleurs n'est pas importante : éclairage des routes, des tunnels, et éventuellement comme éclairage de sécurité. Historiquement, il est intéressant de noter que la première lampe a été développée en 1923 par A.H. Compton et C.C. van Voorhis aux États-Unis suite à la découverte par le même A.H. Compton en 1920 d'un verre riche en oxyde borique pouvant contenir le sodium. Les premières réalisations d'éclairage public en Hollande et Allemagne datent de 1931.

Lampes haute pression

Lampes à mercure

En 1906, Küch et Retschinsky observent que l'efficacité lumineuse d'une décharge de mercure croît avec la pression (donc avec la température). L'intensité des radiations visibles augmente au détriment des radiations UV. Mais de nombreux problèmes restent à résoudre concernant l'amorçage, la stabilisation de l'arc et surtout la technologie du quartz, les scellements, les électrodes... Ce n'est que vers 1935 que l'on commence à maîtriser ces technologies et que l'on commercialise les premières lampes à mercure haute pression avec des électrodes en tungstène, un brûleur en quartz ou en verre dur, un gaz de remplissage, et une électrode auxiliaire pour amorcer la décharge.

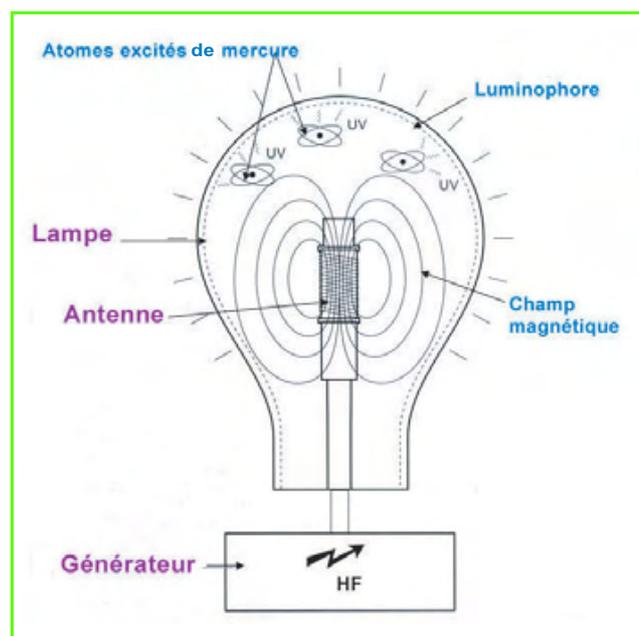


Figure 3 - La lampe à induction.

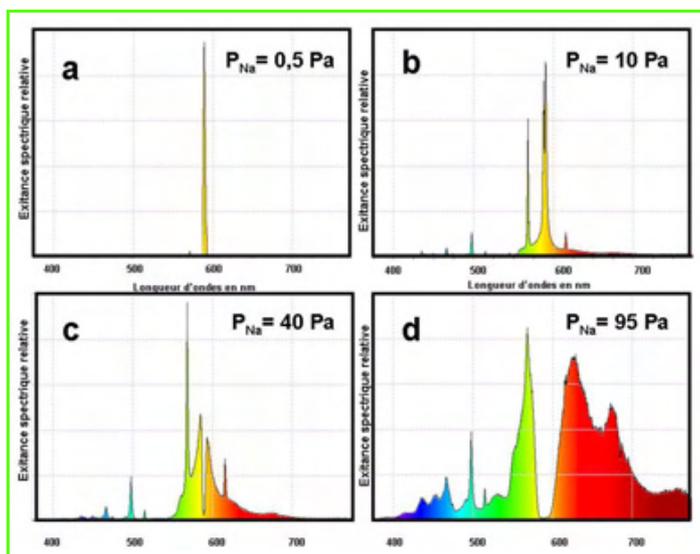


Figure 4 - Courbes spectrales de différentes lampes au sodium.

Afin de compléter le spectre d'émission relativement pauvre du mercure, limité dans le visible à deux raies bleues (404 et 434 nm), un raie verte (546 nm) et un doublet jaune (579 nm), la lampe est très vite équipée d'un luminophore émettant une lumière rouge excitée par le rayonnement UV résiduel. Malgré des caractéristiques aujourd'hui dépassées ($\eta = 60 \text{ lm/W}$, indice de rendu des couleurs IRC⁽⁸⁾ = 52), ces lampes sont encore utilisées dans l'éclairage industriel et public.

Lampes au sodium

Comme pour le mercure, des recherches furent entreprises dès la réalisation des premières lampes sodium basse pression afin d'augmenter la pression. Malheureusement, aucun verre, y compris le quartz, ne pouvait contenir la vapeur de sodium à haute température. Ce n'est qu'en 1964 que Bill Loudon et Kurt Schmidt développèrent aux États-Unis un brûleur en alumine polycrystalline qui aboutit en 1965 à la commercialisation des premières lampes sodium haute pression.

L'accroissement de la pression ($P = 10 \text{ kPa}$) apporte un changement radical du spectre d'émission (voir figure 4b-d), qui se poursuit ($P = 95 \text{ kPa}$) jusqu'à l'auto-absorption de la raie fondamentale du sodium. Une telle lampe, appelée « sodium blanc », existe depuis 1985. Le tableau II résume les caractéristiques des principaux types de lampes sodium haute pression.

Tableau II - Caractéristiques des lampes au sodium haute pression.

Type de lampe	Efficacité lumineuse (lm/W)	Température de couleur proximale (K)	Indice de rendu des couleurs
Standard, $P = 10 \text{ kPa}$	140	1 950	23
« Confort », $P = 40 \text{ kPa}$	95	2 200	60
Sodium blanc, $P = 95 \text{ kPa}$	48	2 500	85

Tableau III - Caractéristiques des lampes « triodures ».

Type de lampes « triodures » 400 W	Efficacité lumineuse (lm/W)	Température de couleur proximale (K)	Indice de rendu des couleurs
Sans luminophore	85	4 000	65
Avec luminophore	94	3 800	69

On constate que l'augmentation de la pression de sodium entraîne une indéniable amélioration de la qualité de la lumière (l'étalement du spectre d'émission implique un meilleur indice de rendu des couleurs) qui s'accompagne malheureusement d'une forte dégradation de l'efficacité lumineuse. Ceci explique une fois encore la raison principale de la multiplicité des types de lampes... Aujourd'hui, les lampes sodium haute pression jouent un rôle important dans l'éclairage public et industriel. Le « sodium blanc » semble incontournable dans l'éclairage des magasins grâce à sa température de couleur proche des lampes à incandescence, mais surtout grâce au métamérisme⁽⁹⁾ engendré par l'absence de radiations jaunes dans le spectre. Ceci a pour conséquence d'accentuer les stimuli verts et rouges ; ce phénomène visuel est particulièrement recherché dans l'éclairage des commerces de fruits et légumes...

Halogénures métalliques

L'idée d'ajouter d'autres vapeurs métalliques au mercure, afin d'augmenter à la fois l'efficacité lumineuse et surtout le rendu des couleurs, n'est pas nouvelle. En 1912, M. Wolke essaya de réaliser une lampe mercure avec du cadmium et du zinc. Hélas, d'une part la température de l'arc n'était pas suffisante pour que les additifs soient efficaces et d'autre part, ces vapeurs métalliques attaquaient le quartz. Ces deux obstacles (faible tension de vapeur et attaque du quartz) ont été levés grâce à l'utilisation des halogénures métalliques. Sans doute influencé par le développement des lampes aux halogènes (1959), G.H. Reilling dépose en 1961 le brevet d'une lampe mercure haute pression avec des composés halogénés (InI_3 , TlI , NaI , SnI_3 ...).

Rappelons que le cycle de l'halogène consiste en la formation de l'halogénure dans les parties froides et en la libération du métal et de l'halogène dans les zones de température élevée (filament pour les lampes à incandescence, et centre de l'arc électrique pour les lampes à décharge). Ainsi fonctionne la lampe aux halogénures métalliques, chaque halogénure ayant son propre cycle. Une première génération de lampes (lampe aux triodures : In , Na , Tl) est commercialisée à partir de 1965 pour l'éclairage sportif et pour remplacer avantageusement les lampes mercure et sodium dans l'industrie et les grandes surfaces commerciales. Pour cette dernière application, la deuxième enveloppe de la lampe est recouverte intérieurement d'un luminophore qui améliore les caractéristiques photométriques, comme l'indique le tableau III.

Une seconde génération, les lampes aux lanthanides (dysprosium, holmium, thulium...), offre des performances encore améliorées ($\eta = 100 \text{ lm/W}$, avec un indice de rendu

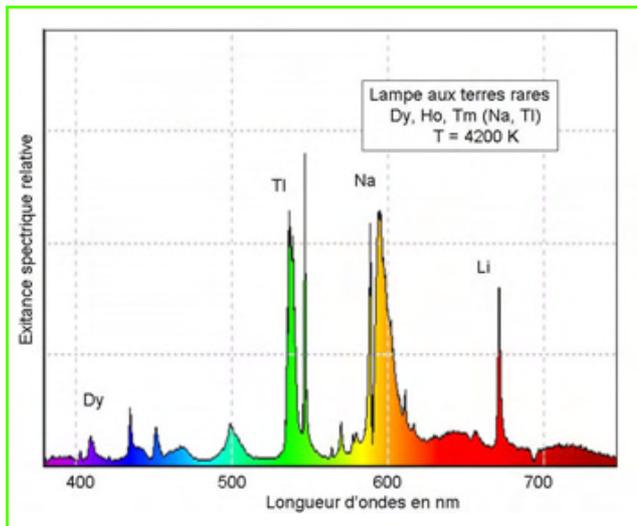


Figure 5 - Spectre d'émission d'une lampe aux halogénures métalliques.

des couleurs IRC > 90) et permet l'éclairage des stades de compétition ($P_{\text{lampe}} = 2 \text{ kW}$) et même des commerces ($P_{\text{lampe}} = 150 \text{ W}$). La figure 5 montre le spectre d'une telle lampe. Cependant, il reste encore quelques progrès à accomplir pour une utilisation massive, notamment dans l'application en boutiques et magasins : obtenir une température de couleur de 3 000 K, limiter la dérive de la température de couleur en fin de vie des lampes, et diminuer la puissance des lampes.

Depuis 1995, ce programme d'amélioration est pleinement réalisé grâce notamment au remplacement du brûleur quartz par un brûleur céramique (alumine polycristalline) identique à celui de la lampe sodium haute pression. Les puissances disponibles sont 70, 35 et même 20 W ; le choix de la température de couleur est de 3 000 ou 4 200 K. L'indice de rendu des couleurs peut atteindre 96 ! Ces lampes peuvent être alimentées électroniquement avec possibilité de régulation de la puissance (pour l'éclairage public).

L'application principale est le commerce, aussi bien pour l'éclairage général que pour l'éclairage d'accentuation (mise en valeur d'objets particuliers). Ces nouvelles lampes permettent également de développer de nouveaux concepts d'illumination des bâtiments.

Diodes électroluminescentes

Avant 2002, les diodes électroluminescentes étaient principalement utilisées pour la signalisation, mais depuis qu'il est possible d'obtenir une lumière blanche, elles sont vraiment entrées dans le monde de l'éclairage. Leurs caractéristiques physiques, qui sont continuellement en voie d'amélioration, en font de redoutables concurrentes des lampes classiques :

- durée de vie : 50 000 h avec une maintenance de flux de 70 %,
- petite taille permettant l'intégration de l'optique, d'où un rendement du « luminaire » associé proche de 100 % (au lieu de 60 à 70 % pour les luminaires équipés de lampes à incandescence ou à décharge),
- allumage instantané : < 100 ns (au lieu 200 ms pour les lampes à incandescence et de 3 s à 10 mn pour les lampes à décharge).

L'utilisation d'hétérojonctions III-V⁽¹⁰⁾ offre de nombreuses possibilités : les couleurs froides (vert, bleu, cyan) sont obtenues à partir de InGaN et les couleurs chaudes (rouge, ambre, rouge-orange) avec AlInGaP. La lumière blanche est obtenue par synthèse additive soit des trois diodes rouge, verte et bleue, soit de la diode bleue ($\lambda = 470 \text{ nm}$) avec un luminophore jaune. On peut ainsi faire varier la température de couleur de 3 000 à 8 000 K, avec un IRC > 90 pour des températures variant de 3 200 à 3 500 K.

Les améliorations concernent principalement le rendement de sortie de la lumière émise par la jonction et la puissance électrique de la diode. Dans les années 1990, la puissance était de 0,1 W ; aujourd'hui, elle peut atteindre 5 W. Évidemment, ceci nécessite l'utilisation d'un radiateur pour dissiper la chaleur. Bien que l'efficacité lumineuse ne soit pas le bon paramètre pour comparer les diodes aux lampes car les diodes émettent dans une direction donnée (il faudrait mieux parler d'intensité lumineuse), les valeurs publiées sont de 30 lm/W et l'on espère atteindre 100 lm/W d'ici dix ans, soit autant que les meilleurs tubes fluorescents actuels. Les domaines d'application des diodes s'étendent à l'automobile, les flashes pour caméra, les écrans plats, les illuminations, l'éclairage résidentiel, l'éclairage d'accentuation statique et dynamique (qui peut changer de couleur en fonction d'un scénario)...

Prospectives d'avenir

Comme nous venons de le voir, les innovations sont nombreuses, mais elles n'arrivent jamais à supprimer totalement les anciens types de lampes. Actuellement, les grands axes de recherche portent sur :

- **Le système global pour une application donnée** : on développe des sources, des appareillages et des luminaires associés pour une application bien précise. Citons par exemple l'éclairage des feux avant de voiture à l'aide de la lampe microdécharge au scandium D1 de 35 W, les projecteurs de stade avec des lampes aux halogénures métalliques de 2 kW...

- **L'utilisation de l'électronique** : depuis 1982, les tubes fluorescents peuvent être alimentés par des ballasts électroniques⁽¹¹⁾ haute fréquence. C'est un réel progrès en ce qui concerne le fonctionnement des tubes : meilleure durée de vie, pas de papillotement, pas d'effet stroboscopique, meilleure efficacité lumineuse, possibilité de régulation du niveau lumineux... Aujourd'hui, l'électronique s'applique au ballast pour les lampes haute pression de basse puissance ($P < 150 \text{ W}$). Elle pourra s'étendre dans l'avenir aux lampes de forte puissance.

- **La miniaturisation** : l'intérêt de développer des sources de plus en plus compactes est évident si l'on se réfère à l'association lampe/luminaire. Plus la source est petite, meilleur est le rendement du luminaire. C'est une des raisons pour lesquelles les tubes fluorescents n'ont cessé de voir leur diamètre diminuer : 38 mm en 1942, 26 mm en 1978, 16 mm en 1995... Soulignons que dans ce domaine, les diodes électroluminescentes ont pris une longueur d'avance.

- **L'environnement** : c'est sans doute l'axe le plus important, auquel se rattache d'ailleurs les trois précédents. L'amélioration de l'efficacité lumineuse de l'ensemble lampe/ballast et du rendement du luminaire associé est une priorité. Il est également important de tenir compte de l'utilisation de produits dangereux dans la composition des sources.

Les produits utilisés classés comme dangereux sont le mercure, l'antimoine, le baryum, le plomb, le thallium, le

thorium et les lanthanides. Beaucoup d'efforts ont été faits, par exemple en 1994 : réduction à 3 mg de la quantité de mercure dans les tubes fluorescents au lieu de 30 à 40 mg, suppression du verre au plomb... Dans ce domaine, il faut considérer le cycle de vie global de la lampe, qui comprend non seulement son rejet en fin de vie mais aussi sa fabrication, son utilisation, son conditionnement, son transport, son recyclage... À elle seule, l'utilisation représente 90 % de la pollution globale, c'est pourquoi l'efficacité lumineuse est importante. Si dans chacun des 145 millions de foyers européens, on changeait trois lampes à incandescence de 60 W par des lampes à économie d'énergie de 11 W, on économiserait avec une utilisation moyenne de 4 h par jour l'équivalent de dix centrales de 600 MW ! Les accords de Kyoto (RT 2000 Règlement thermique pour la réduction de l'émission de CO₂) vont dans ce sens en limitant les puissances installées dans les installations du tertiaire et en préconisant des lampes à fort rendement pilotées par électronique (détection de présence, modulation de la lumière).

Notes

- (1) *Efficacité lumineuse d'une source* : quotient du flux lumineux émis en lumens (lm) par la puissance consommée en watts (W).
- (2) *Verre sodocalcique* : verre dont les composants principaux sont SiO₂, CaO et Na₂O.
- (3) *Verre aluminosilicate* : verre dont les composants principaux sont SiO₂, CaO et Al₂O₃.
- (4) *Quartz* ou silice SiO₂.
- (5) La *température de couleur* d'une source exprime la chromaticité de son rayonnement en référence au corps noir (température du radiateur de Planck). Elle s'exprime en Kelvin (K). On peut admettre en première approximation, qu'un filament de tungstène émet un rayonnement dont la température de couleur est identique à celle du corps noir à la même température effective. Pour les lampes à décharge dont le rayonnement (spectre de raies) est éloigné de celui du corps noir, on calcule une

- « température de couleur proximale » qui est la température du corps noir ayant une chromaticité la plus proche de celle de la source à définir.
- (6) La *loi de Paschen* permet de déterminer la tension disruptive d'un gaz donné ou d'un mélange de gaz en fonction de la pression et de la distance interélectrodes.
 - (7) *Exitance énergétique* : quotient du flux énergétique émis par un élément de surface, par l'aire de cet élément. *Exitance spectrique* : densité spectrale du rayonnement en W/m².μm.
 - (8) *Indice de rendu des couleurs IRC* : nombre compris entre 50 et 100 caractérisant la qualité de la lumière émise en ce qui concerne la reconnaissance des couleurs.
 - (9) *Métamérisme* : phénomène induisant une perception différente de la couleur d'un objet en fonction de la nature de l'éclairage.
 - (10) *Hétérojonctions III-IV* : jonctions semi-conductrices constituées de plusieurs matériaux différents dont la couche de valence comporte respectivement trois et cinq électrons.
 - (11) *Ballasts électroniques* : expression courante pour désigner les appareillages électroniques qui assurent non seulement la fonction de stabilisation de la décharge – limitation du courant –, mais aussi son amorçage tout en maintenant un facteur de puissance conforme à la norme. Il serait alors plus juste de parler de « platines électroniques ».

Bibliographie

- Stoer G.W., *History of light and lighting*, Philips Lighting, **1986**.
- Roaux E., Les lampes halogènes, *Lux*, sept. **1989**.
- Elenbaas W., *Light sources*, Mac Millan, **1972**.
- Waymouth J.F., *Electric discharge lamps*, MIT Press, **1971**.
- Cayless M.A., Marsden A.M., *Lamps and lighting*, E. Arnold, **1983**.
- Valeur B., *Lumière et luminescence*, Belin-Pour la science, **2005**.



Éric Roaux

est expert auprès de l'Association Française de l'Éclairage (AFE).

Courriel : Eric.roaux@wanadoo.fr



Quelques exemples de lampes utilisées couramment aujourd'hui, montrant l'immense diversité des sources de lumière.

Les luminophores pour l'éclairage fluorescent

Bernard Moine

Résumé

Le principe de l'éclairage fluorescent repose sur l'émission lumineuse des ions lanthanides excités par un rayonnement ultraviolet. Jusqu'à présent, ce rayonnement était produit par des vapeurs de mercure. Étant extrêmement toxique pour l'environnement, ce dernier doit être supprimé des nouvelles générations de lampes. Le xénon semble être le candidat le plus prometteur pour se substituer au mercure, mais son domaine d'émission plus énergétique induit un changement des transferts d'énergie de l'ultraviolet lointain au visible. Des travaux de recherche fondamentale sur de nouveaux matériaux sont menés dans les laboratoires français et étrangers et s'orientent vers des systèmes dans lesquels des « cascades » de photons se produiront, conduisant à l'émission de plusieurs photons pour chaque photon ultraviolet lointain absorbé.

Mots-clés

Éclairage, luminophore, ultraviolet, cascade de photon, ions lanthanides.

Abstract

Fluorescent lighting is due to the emission of lanthanides ions excited by an ultraviolet radiation. Until now, this radiation was produced by mercury vapors. Being extremely toxic for the environment, this last must be replaced by xenon in the new generation of lamps. Fundamental research tasks on new materials are undertaken in the French and foreign laboratories and direct themselves towards systems in which "cascades" of photons will occur, leading to the emission of several photons for each ultraviolet absorbed photon.

Keywords

Lighting, phosphor, ultraviolet, cascade of photon, lanthanides ions.

Principe de l'éclairage fluorescent

Les luminophores sont des matériaux ayant comme principale propriété d'émettre de la lumière colorée après avoir absorbé de l'énergie fournie par une source excitatrice. Cette énergie excitatrice peut provenir soit d'un bombardement par des électrons, soit de rayonnements hautement énergétiques (rayons gamma, X ou ultraviolet). La recherche scientifique sur les luminophores a débuté il y a plus de cent ans et ils ont de nombreuses applications [1-2] : les sources de lumière que sont les lampes fluorescentes, les écrans d'affichage, les détecteurs de rayons X, l'ensemble des applications de marquage comme les peintures phosphorescentes, les marquages de timbres ou de billets de banque, etc.

Dans le cas de l'éclairage fluorescent, les luminophores sont des matériaux isolants qui n'absorbent pas la lumière visible et qui, par conséquent, se présentent sous la forme de poudres fines (grains de l'ordre du μm) et blanches (d'où l'aspect des tubes fluorescents). Lors de la synthèse de ces matériaux, on introduit volontairement des impuretés (*ions activateurs*) qui vont leur conférer leur propriété luminescente. Ces impuretés sont soit des ions de métaux de transition (comme le manganèse, le chrome...) ou plus souvent des ions lanthanides trivalents ou bivalents (comme l'euporium, le terbium...). Les ions impuretés, introduits en très faible quantité (quelques %), brisent la périodicité du réseau cristallin et leurs électrons se placent sur des niveaux d'énergie qui leur sont propres et qui se situent dans la bande interdite du matériau hôte, entre la bande de valence et la bande de conduction (voir *figure 1*). La plupart du

temps, ces électrons sont dans le niveau le moins énergétique que l'on désigne sous le nom de *niveau fondamental*, mais ils peuvent également se placer sur des



Figure 1 - Schéma de bandes d'énergie simplifié avec les niveaux d'un ion impureté qui se situent dans la bande interdite.

niveaux plus énergétiques dits « excités » tout en restant intimement liés à leur atome d'origine. C'est en absorbant l'énergie lumineuse que les électrons peuvent atteindre ces niveaux excités, et c'est en « retombant » sur l'état fondamental qu'ils cèdent, sous la forme d'un photon, l'énergie acquise précédemment.

Les émissions lumineuses des ions lanthanides présentent l'avantage de se faire sous forme de raies assez fines quasi-monochromatiques correspondant à des couleurs très saturées, ce qui permet, en utilisant des matériaux émettant respectivement dans le bleu, le vert et le rouge, de créer une lumière blanche donnant un excellent rendu des couleurs. Ceci est dû au fait que les transitions électroniques responsables de ces émissions se produisent entre les niveaux électroniques de la couche incomplète 4f, qui est protégée des influences des ions proches voisins au sein du matériau par les couches électroniques pleines 5s et 5p. Cependant, les transitions électroniques sont sujettes à des règles de sélection sur la parité et sur le spin, qui font que celles des ions lanthanides sont faiblement permises [3]. Ceci se traduit par des rendements lumineux relativement peu élevés.

Les lampes fluorescentes actuelles

Dans les lampes fluorescentes utilisées jusqu'à présent, les photons excitateurs sont issus d'une décharge électrique dans un gaz qui contient un peu de mercure. Les photons ultraviolets de longueur d'onde de 254 nm émis par les atomes de mercure excités sont absorbés par les luminophores qui recouvrent la face interne de la lampe. Ce mécanisme est relativement efficace, mais présente un inconvénient majeur : le mercure est extrêmement nocif pour l'environnement et le traitement des lampes usagées coûte très cher. Il devient donc nécessaire d'utiliser une source excitatrice non polluante et c'est le mélange xénon-néon qui semble le plus adéquat, mais l'efficacité de la décharge est moindre que celle du mercure et de plus, l'émission ne se produit plus dans le domaine ultraviolet, mais dans celui de l'ultraviolet lointain (UVL), entre 145 et 180 nm (figure 2). Ceci a une conséquence immédiate : les lampes sont moins performantes car les luminophores ont été optimisés pour une excitation à 254 nm et les processus d'excitation sont différents dans l'UVL. Il faut donc étudier le comportement des luminophores dans ces conditions particulières et développer de nouveaux matériaux mieux adaptés à ce mode de fonctionnement.

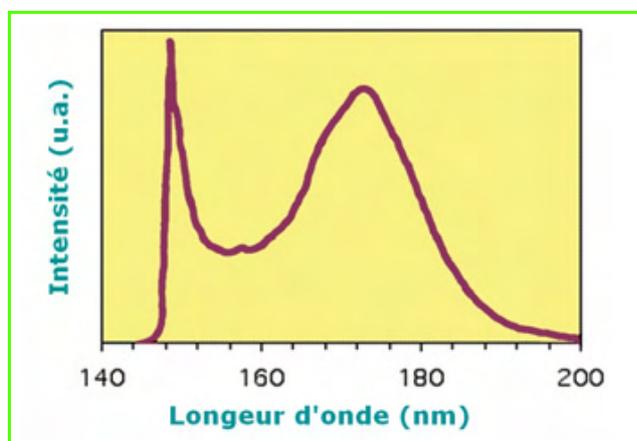


Figure 2 - Émission du mélange xénon-néon.

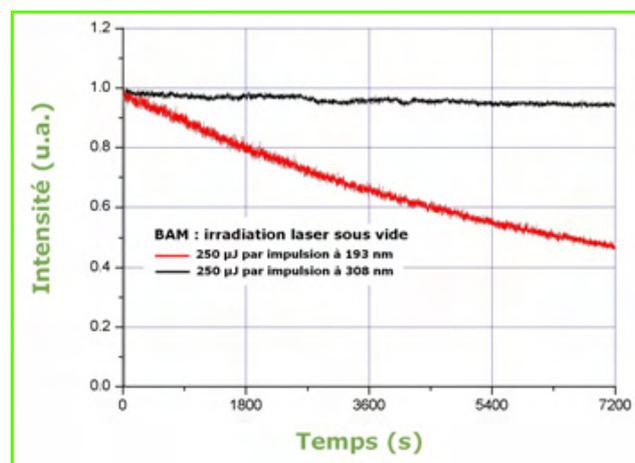


Figure 3 - Vieillessement du $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) sous deux excitations distinctes.

La courbe noire est obtenue par une excitation dans le proche ultraviolet (308 nm) ; la courbe rouge, par une excitation dans l'ultraviolet lointain (193 nm).

Il serait fastidieux de donner une liste exhaustive des luminophores utilisés de nos jours dans les lampes fluorescentes tant ils sont nombreux. Cependant, on peut retenir que les principaux sont, pour la plupart, des oxydes comme $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour le rouge, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ et $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pour le vert, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}^{2+}$ pour le bleu.

Certains d'entre eux, comme $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (connu sous le nom de BAM) ou $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ subissent un vieillissement accéléré sous irradiation UVL (voir figure 3), ce qui conduit à une dérive de la couleur blanche de la lampe. Des études récentes ont montré que ceci était dû à la formation de lacunes d'oxygène dans le matériau sous l'action du rayonnement UVL [4-5]. Ces lacunes sont des pièges à électrons très efficaces qui empêchent les migrations de charges dans le matériau et réduisent l'efficacité lumineuse de celui-ci. Il est cependant possible de limiter cet effet avec un enrobage des grains de luminophore par une fine couche d'oxyde qui réduit la désorption d'oxygène du luminophore.

Perspectives : augmenter le rendement énergétique

Le problème majeur des luminophores sous excitation UVL reste celui du rendement énergétique. En effet, le rendement de la décharge xénon-néon est de l'ordre de 10 %, une partie des photons UVL créés est perdue et le rapport énergétique entre un photon visible et un photon UVL est de l'ordre de 0,25, ce qui fait que le rendement énergétique final est inférieur à 2 %. Pour l'augmenter, les recherches actuelles s'orientent vers la synthèse de nouveaux matériaux dans lesquels d'une part, la perte d'énergie incombant au processus d'excitation soit minimale, et d'autre part, à l'absorption d'un photon UVL corresponde l'émission de plusieurs photons visibles (au moins deux). De tels matériaux permettront, à terme, de réduire notablement la consommation énergétique associée à l'éclairage.

Pour répondre à la première contrainte, il faut des matériaux à large bande interdite, c'est-à-dire des matériaux dans lesquels des photons de longueur d'onde comprise

entre 140 et 180 nm ne soient pas absorbés par la matrice hôte afin de limiter la création de paires électron/trou pouvant donner lieu à des phénomènes de piégeage et donc à une perte d'énergie lumineuse. Il est également important de choisir des matrices dans lesquelles les probabilités de relaxations non radiatives soient les plus faibles possible afin d'en réduire l'effet néfaste sur le rendement lumineux. De plus, il faut sélectionner des ions lanthanides dont l'absorption des photons UVL émis par le mélange xénon-néon est forte.

L'émission en cascade de photons est le moyen de satisfaire la deuxième condition. Elle est en principe possible sur un même ion activateur. En effet, un électron transféré vers un niveau électronique hautement énergétique par l'absorption d'un photon UVL peut rejoindre le niveau fondamental de l'ion *via* un niveau intermédiaire en émettant deux photons successivement. Cependant, il est difficile de contrôler la couleur de l'émission lumineuse dans un tel système, les deux photons émis ayant le plus souvent des longueurs d'onde différentes. Ceci a été observé pour la première fois dans le matériau $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ [6-7]. Un mécanisme impliquant deux types d'ions activateurs est donc préférable. Le premier ion se charge de l'absorption du rayonnement UVL et du transfert de l'énergie successivement à deux ions activateurs de l'autre type. Ainsi, l'émission des deux photons pouvant se produire à partir d'un même niveau électronique, la couleur générée est plus saturée. Un tel mécanisme a été observé dans $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ [8]. Le schéma des niveaux électroniques correspondant à ce système est présenté sur la *figure 4*. Le gadolinium absorbe un photon dans son niveau ^6G , puis transfère une partie de l'énergie vers un premier ion europium par un mécanisme de relaxation croisée (1) et transfère l'énergie restante vers un deuxième ion europium (2). On obtient alors deux ions europium dans leur niveau excité $^5\text{D}_0$ qui émettent alors deux photons rouges (620 nm). Dans ces conditions, le rendement quantique de ce matériau est proche de 200 %, mais l'absorption du niveau ^6G du gadolinium étant relativement faible, le rendement lumineux n'est que de 32 % [9].

Afin d'accroître le rendement lumineux des matériaux luminescents, les recherches actuelles s'orientent donc vers des matériaux dans lesquels l'ion sensibilisateur (Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} ...) aura une forte absorption dans le domaine UVL et sera capable de transférer son énergie efficacement aux ions émetteurs. Cette forte absorption peut se faire *via* les transitions permises du type $4f \rightarrow 5d$ des ions lanthanides trivalents et les ions émetteurs retenus seront vraisemblablement : Eu^{3+} pour le rouge, Tb^{3+} pour le vert et Tm^{3+} pour le bleu. La position énergétique des bandes « d » des ions activateurs étant très sensible à l'environnement cristallin, les matrices hôtes seront choisies de manière à ce que ces bandes se positionnent de façon à rendre le transfert par relaxation croisée le plus efficace possible. Il faut également réduire au maximum les probabilités des transitions non radiatives : en ce sens, les matériaux fluorés apparaissent comme les plus souhaitables, d'autant plus que leur bande interdite (voir *figure 1*) est plus large que celle des matrices oxygénées.

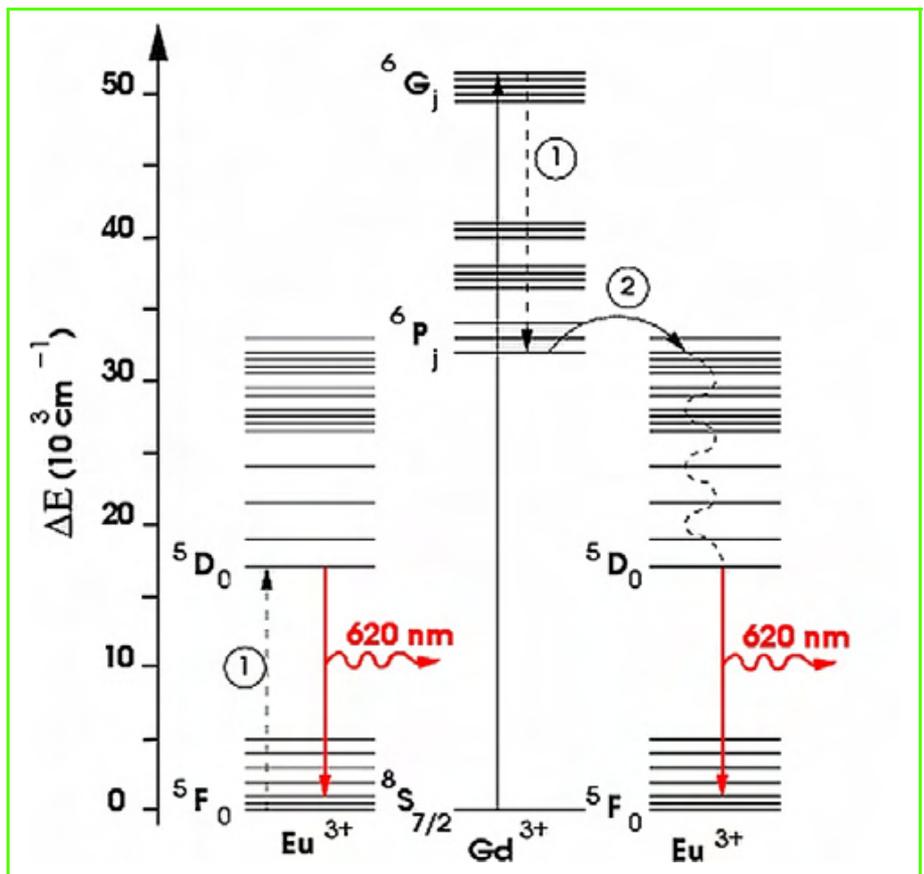


Figure 4 - Émission de photons en cascade dans $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$. Schéma simplifié des niveaux d'énergie.

De nombreux laboratoires dans le monde travaillent sur ces nouveaux matériaux luminescents, car les enjeux économique et écologique sont considérables. Éclairer plus en consommant et en polluant moins est un challenge que la recherche fondamentale se doit de relever dans les prochaines années.

Références

- [1] Fouassier C., Les luminophores, *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 98.
- [2] Shionoya S., Yen W.M., *Phosphor Handbook*, CRC Press, 1998.
- [3] Di Bartolo B., *Optical Interactions in Solids*, Wiley and Sons, New York, 1968.
- [4] Bizarri G., Moine B., *J. Applied Phys.*, 2005, 98, p. 1.
- [5] Moine B., Bizarri G., *Optical Mat.*, 2006, 28, p. 587.
- [6] Piper W.W., de Lucas J.A., Ham F.S., *J. Lumin.*, 1974, 8, p. 344.
- [7] Sommerdijk J.L., Bril A., de Jager A.W., *J. Lumin.*, 1974, 8, p. 341.
- [8] Wegh R.T., Donker H., Oskam K.D., Meijerink A., *J. Lumin.*, 1999, 82, p. 93.
- [9] Feldmann C., Jüstel T., Ronda C.R., Wiechert D.U., *J. Lumin.*, 2001, 92, p. 245.



Bernard Moine

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents*.

* Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents, UMR CNRS 5620, Université Claude Bernard Lyon 1, 10 rue A.M. Ampère, 69622 Villeurbanne.
Courriel : moine@pcml.univ-lyon1.fr

La détection d'explosifs

Vers de nouvelles solutions technologiques

Pierre Le Barny, Édouard Obert, Vesna Simic et Isabelle Leray

Résumé	Cet article fait le point sur les techniques déjà utilisées et sur les différentes techniques en cours de développement pour détecter des traces d'explosifs dans le but d'une part de prévenir les attaques terroristes sur les installations sensibles, et d'autre part de faciliter le déminage humanitaire. Il apparaît que la surveillance en continu de lieux publics requiert des capteurs possédant un temps d'analyse plus court et n'exigeant pas d'intervention humaine. La détection de mines antipersonnel répondant à une problématique différente nécessite la mise au point de capteurs très sensibles, peu coûteux et robustes.
Mots-clés	Détection d'explosifs, spectromètre de masse, spectrométrie à mobilité d'ions IMS, capteurs fluorescents, onde acoustique de surface SAW.
Abstract	Detection of explosives: towards new technological solutions This article aims at reviewing currently available techniques and systems under development for the detection of explosive traces, in order to both prevent terrorist attacks against strategic installations and facilitate humanitarian demining. Continuous monitoring of public sites requires sensors having a shorter analysis time and able to self-operate. As regards landmine detection, which respond to a different problematic, needs are related to the development of highly sensitive, low cost and robust devices.
Keywords	Detection of explosives, mass spectrometer, ion mobility spectrometry IMS, fluorescent sensors, surface acoustic wave SAW.

Depuis le traumatisme du 11 septembre 2001, prévenir les attaques terroristes sur toutes les installations sensibles (aéroports, ports, prisons, stades, sites touristiques, etc.) est devenu prioritaire dans tous les pays occidentaux. Cette problématique s'étend à présent à l'ensemble des menaces potentielles : nucléaire, radiologique, biologique et chimique. Outre le contrôle préventif des lieux « stratégiques », l'autre principal domaine nécessitant la détection d'explosifs est le déminage humanitaire. Ce dernier, plus difficile et dangereux que le déminage militaire, consiste à éliminer totalement toute mine antipersonnel abandonnée sur un terrain et de permettre le retour de celui-ci à une exploitation sans risques. Les besoins en matière de détection de mines antipersonnel sont malheureusement considérables : quelques 60 millions de mines jonchent le sol de plus de 70 pays de toutes les régions de la planète, tuant ou mutilant une personne toutes les trente minutes. Les victimes sont généralement des femmes, des enfants et des agriculteurs de pays en développement [1]. Les méthodes de détection les plus simples, basées sur des détecteurs de métaux, sont bien adaptées à la détection d'armes conventionnelles, mais elles se révèlent complètement inefficaces pour les mines terrestres modernes utilisant des enveloppes en plastiques, pour les armes à feu en céramique, ainsi que pour les systèmes explosifs utilisés par les terroristes. Pour ces derniers, les principales méthodes de détection sont basées sur l'utilisation de « chiens » ou d'appareils de mesure volumineux, coûteux, nécessitant un temps long entre chaque analyse. Afin de remplacer l'animal posant quelques problèmes de logistique et de fiabilité et dans le but de systématiser la détection d'explosifs dans les lieux à

risque, les laboratoires de recherche travaillent aujourd'hui à la réalisation de « nez » électroniques et de détecteurs de mines portatifs. Cet article présente les contraintes liées au développement de ces capteurs d'explosifs ainsi que les différentes solutions technologiques envisagées.

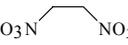
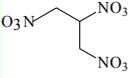
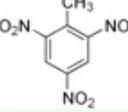
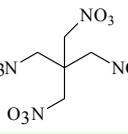
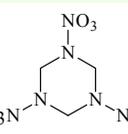
Les contraintes

La principale difficulté associée à la détection de vapeurs d'explosifs repose sur la faible volatilité de ces substances. Le *tableau 1* présente quelques valeurs de pressions de vapeurs saturantes de composés communément employés. Ces valeurs reflètent les faibles concentrations pouvant être obtenues dans un espace clos, par simple évaporation ou sublimation de la substance. Dans des conditions réelles de détection, ces concentrations sont encore plus basses. Elles dépendent de nombreux facteurs tels que les conditions climatiques de la zone examinée (température et humidité relative), de la distance de sondage à la source d'émission de ces vapeurs ou encore de l'emplacement de l'explosif (enfoui sous le sol ou dissimulé dans un bagage).

Les capteurs actuellement utilisés

Deux techniques sont aujourd'hui utilisées pour détecter et identifier la présence d'explosifs : la spectrométrie de masse et de la spectrométrie à mobilité d'ions (IMS : « ion mobility spectrometry »).

Tableau I - Pression de vapeur saturante à 25 °C d'explosifs classiques [2].
*Nomenclature IUPAC.

Type d'explosif	Structure chimique	Pression de vapeur (Pa) à 25 °C
EGDN Éthylène Glycol DiNitrate 1,2-Bis-nitrooxy-ethane*		3,73
NG NitroGlycérine 1,2,3-Tris-nitrooxy-propane*		$5,86 \cdot 10^{-2}$
TNT 2,4,6-TriNitroToluène 1-Méthyl-2,4,6-trinitrobenzene*		$9,46 \cdot 10^{-4}$
PETN ou Penthrite PentaÉrythritol TétraNitrate 1,3-Bis-nitrooxy-2,2-bis-nitrooxyméthyl-propane*		$1,87 \cdot 10^{-6}$
RDX ou hexogène		$6,13 \cdot 10^{-7}$

soit de spectromètres destinés à l'examen des passagers comme le Ionscan Sentinel II [4]. Le Ionscan 400B est petit (40 x 34 x 32 cm) et relativement léger (22 kg). Il peut détecter et identifier quarante explosifs ou narcotiques en six à huit secondes. Son utilisation requiert la présence d'un agent en charge des contrôles de sûreté. En pratique, ce dernier effectue un prélèvement sur les objets suspects à l'aide d'un chiffon absorbant qu'il insère ensuite dans l'appareil pour analyse. Dans le cas du Ionscan Sentinel II, le passager vient se positionner au milieu du portique. Un système de soufflerie permet de déloger et collecter les particules emprisonnées dans les cheveux, vêtements et chaussures. Ces particules sont ensuite dirigées vers l'appareil pour analyse. Jusqu'à sept personnes par minute peuvent ainsi être contrôlées.

Systèmes en développement

Plusieurs voies sont explorées pour développer un système si possible portable capable de détecter des traces d'explosifs en un temps très court sans fausse alarme. Parmi les plus abouties, on peut citer des capteurs utilisant comme transducteur un oscillateur à onde acoustique de surface (SAW pour « surface acoustic wave ») ou de volume, un spectromètre de masse portable et deux systèmes mettant en jeu l'extinction de fluorescence d'un polymère lorsque ce dernier est mis en contact avec le polluant.

Spectrométrie de masse

Les appareils actuellement commercialisés sont volumineux et requièrent un temps trop long de préparation de l'échantillon avant analyse pour être utilisés dans le contrôle systématique d'objets ou de personnes. Les spectromètres de masse sont donc dédiés à la vérification d'objets suspects.

Spectrométrie à mobilité d'ions

Deux types de spectromètres IMS équipent aujourd'hui certains aéroports (figure 1). Il s'agit soit de spectromètres dédiés à l'examen de bagages comme le Ionscan 400B [3],



Figure 1 - Ionscan 400B et Ionscan Sentinel II : deux types de spectromètres à mobilité d'ions équipant des aéroports.

Capteur à onde acoustique

Le Naval Research Laboratories (NRL) propose un capteur d'explosifs nitrés [5] portable (p-CAD) utilisant des polymères portant des fonctions alcool comme le SXFA ou le FPOL (figure 2a-b) déposés sur un oscillateur SAW. Le p-CAD détecterait 14 ppb de 2,4-dinitrotoluène avec un temps de réponse inférieur à 0,1 s.

Le CEA/Le Ripault développe quant à lui des capteurs utilisant un oscillateur de volume (une microbalance à quartz) résonnant autour de 9 MHz et fonctionnalisé avec un matériau organique sélectif. Les taux globaux de fiabilité sont supérieurs à 90 % pour des expositions de 100 ppbv [6] des composés recherchés [7].

Spectromètre de masse portable

Des chercheurs de l'Université de Purdue (E.-U.) en collaboration avec le laboratoire du professeur Cooks ont mis au point un prototype de spectromètre de masse portable (le Mini 10 [8]). Cet appareil sans fil, pesant 10 kg, est capable de surveiller les aéroports et les métros en temps réel.

Capteurs optiques

Le système Nomadics Inc.

La couche sensible du capteur Nomadics Inc., développée en collaboration avec le MIT [9], est un polymère fluorescent de la famille du C14 (figure 2c). La couche sensible est un polymère fluorescent II conjugué préparé par le groupe de T. Swager. La présence des fonctions iptycène permet de créer un site d'extinction de fluorescence lorsque celui-ci est

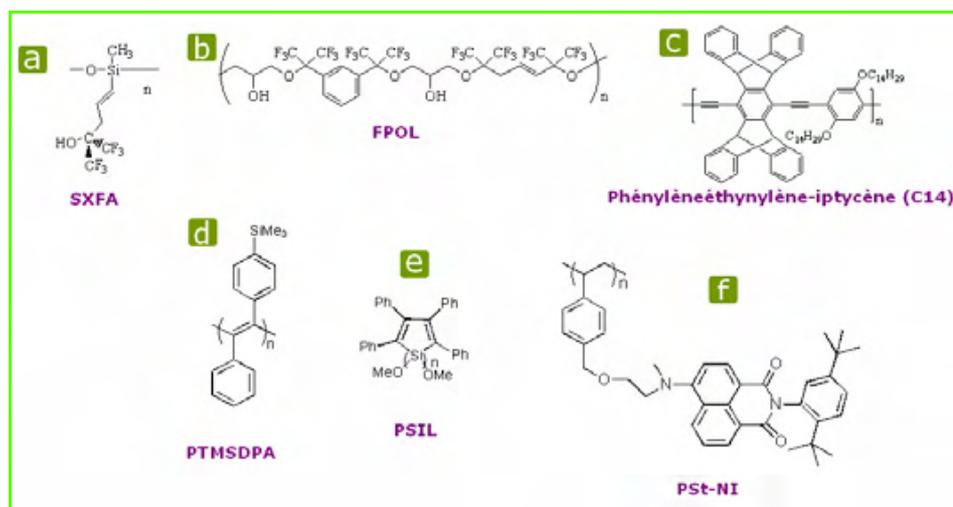


Figure 2 - Structures de polymères utilisés pour la détection d'explosifs.

en présence de dérivés nitrés aromatiques, et l'activation d'un site d'extinction entraîne l'extinction complète de la fluorescence de la macromolécule. Les auteurs parlent d'amplification de l'extinction. Un laser émettant à 405 nm excite la fluorescence du polymère. Un photomultiplicateur mesure la diminution de l'intensité de fluorescence lorsqu'une molécule de dérivé nitré est piégée par le polymère (figure 3). Selon Nomadics Inc., le prototype FIDO peut détecter dix parties par quadrillion (ppq) de TNT.

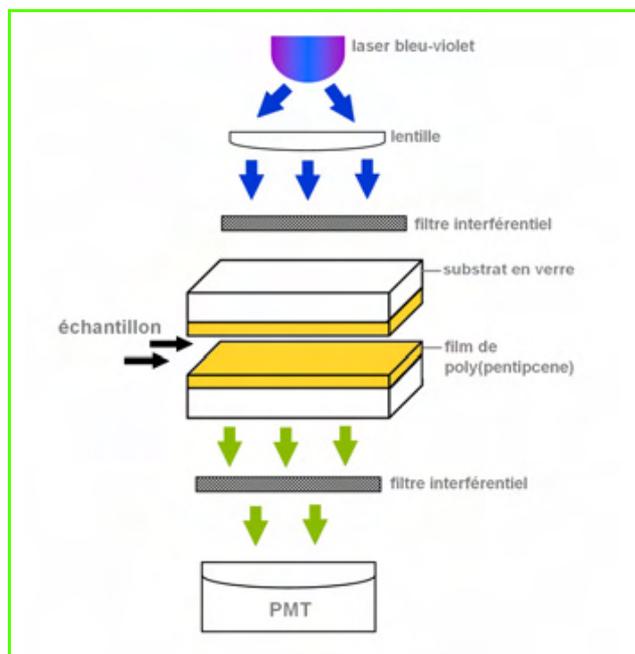


Figure 3 - Schéma de principe du capteur Nomadics Inc.

Capteur développé par Sandia National Laboratories [10]

Sandia National Laboratories a mis au point un capteur capable de détecter à distance la présence d'explosifs nitroaromatiques à la surface d'un terrain où l'on soupçonne la présence de mines antipersonnel. La couche sensible est un polymère fluorescent II conjugué préparé par le groupe de T. Swager. Ce polymère imprègne des particules de polystyrène réticulé par du divinyl benzène. Un LIDAR (voir le

principe de fonctionnement dans l'article de P. Chazette *et al.*, p. 62) vient relire à distance la diminution de l'intensité de fluorescence des particules réparties sur le sol. Cette diminution est la conséquence d'une part de la préconcentration des explosifs grâce à une constante de partage des dérivés nitrés en faveur de leur présence dans la particule, et d'autre part de l'interaction du TNT avec le polymère fluorescent comme ce qui a été observé dans le système Nomadics. Utilisant ce système, Sandia National Laboratories a démontré la possibilité de détecter 1 ppm de TNT dans le sol à une distance de 0,5 km dans des conditions de type laboratoire.

En raison des très grandes potentialités de la fluorescence

comme moyen de détection, des recherches sont menées afin d'optimiser la structure du polymère. Des polymères conjugués tels que des polyacétylènes ou des polymères inorganiques tel que des polysiloles (figure 2d-f) ont été utilisés pour la détection de dérivés nitrés. La fluorescence de films du polymère conjugué constitué de poly(1-phényl-2-(4-triméthylsilylphényl)acétylène) (PTMSDPA) [11] est éteinte par exposition à des concentrations inférieures au ppb de nitroaromatiques. Dans le cas des polysiloles (PSIL) [12], une importante extinction de la fluorescence a été observée lors de l'exposition à des vapeurs de nitroaromatiques. Du fait du caractère donneur de ces polymères, une bonne sélectivité vis-à-vis des nitroaromatiques a été mise en évidence. L'utilisation de polymères greffés constitue également une voie intéressante dans la réalisation de couche sensible pour la détection de dérivés nitroaromatiques. Dans ce contexte, il a été montré que le polymère constitué de polystyrène greffé avec des naphthalimides (PSt-NI) pouvait constituer des systèmes particulièrement efficaces pour la détection de nitroaromatiques [13]. Les films obtenus avec ce polymère ont un rendement quantique de fluorescence important (0,6), du fait de l'absence d'interaction entre les chromophores en raison des groupes tertio-butyl présents sur les fluorophores. Une importante extinction de la fluorescence a été observée par exposition à des vapeurs d'explosifs. Un tel phénomène s'explique par un transfert d'énergie efficace entre les chromophores dans le film de polymère.

Afin d'obtenir un système hautement sensible, une approche intéressante consiste à coupler le film de polymère à un préconcentrateur [14]. Ce concept de capteur « tandem » développé dans le cadre du projet européen « DETEX » [15] intègre à la fois un préconcentrateur constitué d'un polymère à empreinte moléculaire (MIP) et une couche mince de polymère fluorescent hautement sensible vis-à-vis des explosifs (figure 4). Les polymères à empreintes moléculaires sont des matériaux poreux possédant des cavités spécifiques résultant de la polymérisation de monomère autour d'un gabarit. Un effet de mémoire est généralement obtenu grâce à un fort taux de réticulation permettant de conserver la forme de la cavité et l'agencement des points de complexation après le retrait du gabarit. L'utilisation de ces matériaux en amont du dispositif permet dans un premier temps l'adsorption sélective et la préconcentration des vapeurs d'explosifs, puis le relargage

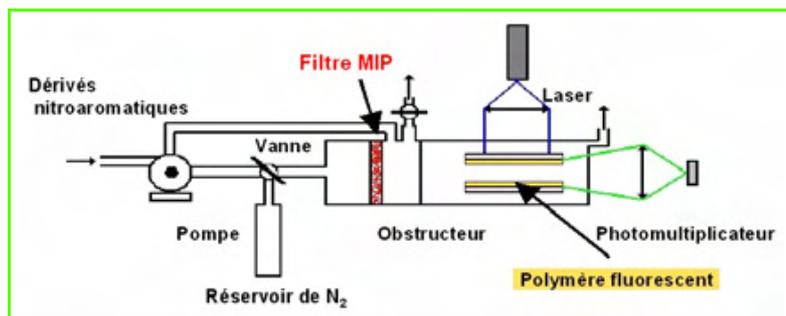


Figure 4 - Schéma de principe du capteur DETEX.

de ces substances par traitement thermique vers la chambre contenant le polymère fluorescent. L'originalité de ce nouveau concept réside dans le couplage d'une première membrane (MIP) ayant une sélectivité très élevée aux dérivés aromatiques et d'une couche sensible basée sur la fluorescence extrêmement sensible.

Conclusion

Des solutions commencent à apparaître pour la détection d'explosifs dans des lieux publics, mais les temps d'analyse sont encore trop longs pour assurer la surveillance en continu des lieux à risque. On peut raisonnablement penser que la nouvelle génération de spectromètres de masse portables pourrait très prochainement assumer ce rôle. Par

ailleurs, si les capteurs fluorescents associés à des filtres MIP tiennent leurs promesses, ils pourraient ouvrir la voie à une nouvelle génération de capteurs peu coûteux, sensibles et sélectifs.

Notes et références

- [1] Handicap International, www.handicap-international.org/hi/index.html
- [2] Krausa M., Chances of and demands on chemical vapor explosives detection, Fraunhofer-Institut für chemische Technologie, <http://serac.jrc.it/nose/minutes/pdf/krausa.pdf>
- [3] <http://trace.smithsdetection.com/products/Default.asp?Product=16§ion=Transportation>
- [4] www.global-security-solutions.com/lonScanSentinel.htm
- [5] Houser E.J., Misna T.E., Nguyen V.K., Chung R., Mowery R.L., Mc Gill R.A., *Talanta*, **2001**, 54, p. 469.
- [6] ppbv : partie par milliard (billion) en volume.
- [7] Montméat D., Théry-Merland F., Hairault L., *Capteurs chimiques pour la détection d'explosifs*, Techniques de l'Ingénieur, IN14, 1-7, **2003**.
- [8] www.chem.purdue.edu/NewsFeed/newsstory.asp?itemID=173
- [9] www.nomadics.com
- [10] Yang J.-S., Swager T.M., *JACS*, **1998**, 120, p. 11864.
- [11] Liu Y., Mills R.C., Boncella J.M., Schanze K.S., *Langmuir*, **2001**, 17, p. 7452.
- [12] Sohn H., Sailor M.J., Magde D., Trogler W.C., *JACS*, **2003**, 125, p. 3821.
- [13] Le Barny P.L., Obert E.T., Soyer F., Malval J.P., Leray I., Lemaître N., Pansu R., Simic V., Doyle H., Redmond G., Loiseaux B., *Proc. SPIE 5990*, **2005**, p. 195.
- [14] Fiorini-Debuisschert C., Simic V., Vigneau O., Le Barny P., Demande PCT (Patent Cooperation Treaty) : WO 2005088279, **2005**.
- [15] DETEX (DEvelopment of a "Iandem" chemosensor system based on both highly selective and highly sensitive innovative materials: application to ultra-trace detection of EXplosives), www.detex-project.org/index-2.html



Pierre Le Barny

est responsable du Laboratoire des Matériaux Organiques de Thales Research and Technology-France¹ et professeur associé à l'ENS-Cachan.

Édouard Obert

est doctorant chez Thales Research and Technology-France¹.

Vesna Simic (auteur correspondant)

est ingénieur-chercheur au CEA².

Isabelle Leray

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) de l'ENS-Cachan³.

¹ Département Optique et Systèmes Sécuritaires, THALES Research and Technology-France, route départementale 128, 91767 Palaiseau Cedex.

Courriels : pierre.lebarny@thalesgroup.com, edouard.obert@thalesgroup.com

² CEA-Saclay, DRT-LIST/DETECS/SSTM/LTD, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : vesna.simic@cea.fr

³ UMR 8531, Laboratoire PPSM, École Normale Supérieure de Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Courriel : icmleray@ppsm.ens-cachan.fr



E. Obert



I. Leray

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

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

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

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

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



Lumière et matière : des interactions au service de la lutte contre la contrefaçon

Fabienne Monfort-Windels

Résumé La contrefaçon coûte chaque année des millions d'euros et des centaines d'emplois à l'industrie et ne concerne plus seulement les billets de banque ou les œuvres d'art, mais tous les produits industriels. La lutte contre ce fléau passe par le marquage des produits, qui permet de les distinguer des articles contrefaits. Plusieurs techniques sont disponibles, avec des caractéristiques, des niveaux de sécurité, des applications et des coûts différents. Le produit peut être marqué par addition de micro- ou de nanoparticules, par étiquetage, par interaction de la matière avec un laser. La lecture optique du code peut mettre en œuvre des radiations visibles, UV ou infrarouges. Elle peut consister en une observation simple de formes, de codes ou de couleurs, en une mesure de luminescence ou de fluorescence, en une analyse d'image ou un décodage d'empreinte numérique.

Mots-clés Contrefaçon, marquage, lumière, traçabilité.

Abstract **Light and matter: interactions to serve anti-counterfeiting fight**
The counterfeiting costs each year millions of euros and hundreds of jobs to the industry and does not concern only bank notes or artwork, but involves more and more commercial products. The fight against this plague goes through marking products in order to distinguish them from faked articles. Several marking techniques are available, with different characteristics, security levels, applications and costs. The product can be marked either by addition of micro- or nanoparticles, by labeling, or by interaction of the matter with a laser. The optical read-out of the code can use visible rays, UV rays or IR radiations. It can consist in a simple reading of the shape, the code, the color, by a luminescence or fluorescence measurement, by an image analysis or a decoding of numerical imprint.

Keywords Counterfeiting, marking, light, traceability.

La contrefaçon : un problème préoccupant

La contrefaçon, qui coûte chaque année des millions d'euros et des centaines d'emplois à l'industrie, représenterait 6 à 8 % du commerce mondial. Les secteurs concernés ne sont plus seulement les banques ou l'industrie du luxe, on rencontre les produits piratés dans tous les domaines : lentilles de contact, outillage électrique, appareils ménagers, pièces automobiles (plaquettes de freins, pare-chocs...), vêtements, matériel électronique, produits agroalimentaires (vins, alcools), industrie pharmaceutique (médicaments).

La contrefaçon représente une menace pour le développement économique, mais aussi un risque important pour la sécurité des biens et des personnes, notamment dans le secteur du jouet, de la pièce de rechange ou du textile technique. Ce phénomène prend de telles proportions qu'il s'agit aujourd'hui d'une véritable économie parallèle, qui évolue vers une criminalité organisée.

Pour se défendre, les entreprises disposent de l'arsenal des outils de la propriété industrielle : brevets, marques, dessins, modèles. Mais pour mettre en application ces mesures de protection, elles doivent pouvoir identifier leurs produits parmi des articles contrefaits. Dès lors,

les développements de techniques de marquage et d'authentification des produits se multiplient.

L'intervention de la lumière

Plusieurs procédés sont disponibles, avec des caractéristiques, des niveaux de sécurité, des applications et des coûts différents. S'il existe des moyens basés sur l'incorporation de particules magnétiques ou l'apposition d'une étiquette de radiofréquence (RFID), la plupart d'entre eux se basent sur les interactions d'un rayonnement lumineux avec la matière.

La lumière peut intervenir comme outil de **création** du marquage anticontrefaçon. Par exemple, un laser peut être utilisé pour marquer un matériau de manière indélébile (*figure 1*). L'interaction entre le faisceau et la matière dépend de la nature de celle-ci, de la longueur d'onde du laser et des paramètres opératoires. Le matériau absorbe certaines longueurs d'onde et son apparence s'en trouve altérée irréversiblement. Ainsi, dans le cas d'une pièce plastique, il peut s'agir d'un moussage par vaporisation du pigment, d'une carbonisation, ou au contraire d'une décoloration du polymère, d'une gravure ou d'une ablation, de l'élimination d'un revêtement coloré, etc.



Figure 1 - Lecture d'un code barre bidimensionnel (datamix) de $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ gravé à l'intérieur d'une seringue en verre (Lasea).

La lumière intervient également dans la **visualisation** du marquage et sa lecture. On connaît par exemple les appareils de lecture en lumière ultraviolette destinés à identifier les faux billets de banque par la révélation de signes à l'encre fluorescente.

Marquages visibles

Un premier type de marquage, dit de premier niveau, est constitué de dispositifs explicites, qui sont accessibles à tous, perceptibles en lumière visible, à l'œil nu. Il s'agit d'un motif, d'un logo, d'un code à barres, plus ou moins difficiles à copier pour les faussaires. Les techniques utilisent souvent des éléments optiquement variables : hologrammes, encres à changement de couleur, couchages iridescents, surfaces réfléchissantes, fils et dépôts métallisés...

Les hologrammes sont ainsi des images enregistrées à l'aide d'une onde laser, qui ont la propriété de diffracter la lumière et de créer de cette façon un microrelief et des animations (figure 2). Ces propriétés les rendent impossibles à reproduire par les scanners, les imprimantes et les photocopieurs.



Figure 2 - Marquage par hologramme (Gen'etiQ).

Marquages cachés

Si de plus en plus de produits et d'emballages comprennent des éléments de sécurité visibles, ce marquage a le défaut évident de se dévoiler immédiatement au contrefacteur. Dès lors, un deuxième niveau de sécurisation est constitué d'éléments invisibles ou semi-cachés, plus difficiles à contrefaire puisqu'il faut d'abord que le faussaire ait identifié leur présence. Cette solution offre donc un degré de protection plus élevé.

Ces dispositifs sont détectables au moyen d'un outil d'inspection simple, comme un calque, une source de lumière UV, une loupe, un pointeur laser... et sont destinés aux grossistes et distributeurs, aux douanes, aux services de police. Ils comprennent des encres fluorescentes ou sensibles aux UV révélées par des lecteurs appropriés, des encres thermochromes qui changent de couleur sous l'effet d'une bombe de froid ou d'une source de chaleur, des pigments spécifiques, des papiers de texture particulière, des microtextes ou des textes sous des étiquettes à gratter, des zones réactives révélées à l'aide d'un feutre imprégné de substances spécifiques...

Il est possible, par exemple, d'ajouter au cœur de la matière ou sous forme de vernis des marqueurs microscopiques composés de particules caractérisées par des strates colorées. La séquence des couleurs forme un code unique, chacun étant certifié et enregistré dans la base de données du fabricant des particules de marquage. La taille des particules varie de $20 \mu\text{m}$ à 1mm selon l'application visée. L'identification est basée sur la détection des couleurs. Ces microtraceurs présentent un haut niveau de sécurité : ils forment « l'empreinte digitale » du produit et ne peuvent être dupliqués (figure 3).



Figure 3 - Marqueur par particules à strates colorées (Microtrace).

Marquages invisibles

Le marquage de troisième niveau, imperceptible, requiert quant à lui un appareillage de détection plus sophistiqué, un lecteur personnalisé par exemple. Il est mis en œuvre lorsque le coût de la contrefaçon devient très élevé car il est lui-même onéreux. L'identification d'un produit par les interactions entre lumière et matière constitue ici souvent une première étape, complétée en cas de doute par une analyse plus approfondie d'un autre type : chimique comme le traceur moléculaire, biologique comme l'ADN,



Figure 4 - Code à bulles (Proofitag).

électronique comme l'étiquette radiofréquence... en relation avec une base de données de références.

On peut classer dans cette catégorie de marquage les techniques très prometteuses d'utilisation des caractéristiques physiques du produit lui-même. Il s'agit d'extraire de la surface du matériau, par des techniques optiques de balayage (laser, caméra CCD) ou autres, une information aléatoire, unique et infalsifiable, contenue dans le support. Elle résulte de la disposition spécifique à chaque pièce d'imperfections ou de particularités, comme des microbulles dans une colle ou un vernis (figure 4), ou de la structure naturellement chaotique du matériau lui-même, comme l'enchevêtrement des fibres dans un papier ou dans un textile. L'information extraite est numérisée et éventuellement combinée avec un code obtenu par un algorithme de chiffrement. La base de données ainsi constituée sert de référence pour authentifier les produits douteux.

Dispositifs légaux

Le marquage de quatrième niveau utilise un système de codage qui constitue une preuve absolue devant les tribunaux. Il requiert une analyse en laboratoire de la composition du produit et du marqueur d'authentification, le code ayant été déposé au préalable chez un huissier ou autre. Les caractéristiques de ces dispositifs ne sont connues que de quelques personnes dans l'entreprise.

Combinaison des techniques

Un dispositif d'authentification peut combiner plusieurs niveaux de marquage, un codage confidentiel permettant d'identifier le produit en cas de reproduction illicite ou de destruction des codes visibles. Un hologramme, par exemple, est un marquage explicite, mais il peut contenir des images cachées constituant une signature numérique dissimulée dans le décor imprimé. Un billet de banque fait appel à une trentaine de techniques de marquage.

Conclusion

L'innovation en matière de moyens de marquage a connu ces dernières années une accélération à la hauteur de la gravité du problème de la contrefaçon. Les multiples interactions entre la lumière, quelle qu'elle soit, et la matière permettent une large panoplie de possibilités, tant pour la création de fonctions de sécurisation que pour leur identification et leur lecture. L'industrie reste cependant toujours à la recherche de moyens de détection plus rapides et à plus faible coût.

Pour en savoir plus

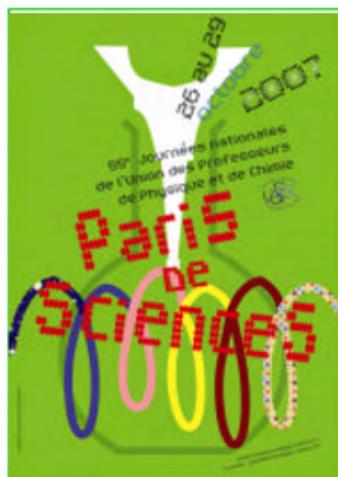
- Sur l'actualité de la traçabilité : www.tracenews.info/tracenews
- Union des Fabricants (association française de lutte anticontrefaçon) : www.unifab.com
- Institut National de la Propriété Intellectuelle : www.inpi.fr (rubrique « lutte anticontrefaçon »).
- Sites proposant des solutions commerciales (citées dans l'article) :
www.lasea.be
www.genetiq.fr
www.microtracesolutions.com
www.prooftag.com



Fabienne Monfort-Windels

est responsable Information et Veille au Centre d'excellence de l'industrie technologique (CRIF)*.

* CRIF, Science Park, Rue du Bois Saint-Jean 12, B-4102 Ougrée (Belgique).
Courriel : fabienne.windels@crif.be



26-29 octobre 2007

55^e Journées nationales de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie

... et le mardi 30 octobre 2007

« Vacances scientifiques » à Paris !

• <http://www.udppc.asso.fr>

La trace mise en lumière dans l'enquête policière

Éric Théry

- Résumé** La lumière est le premier révélateur de la trace dans l'enquête policière, mais elle peut aussi être son pire ennemi lorsque, trop puissante, elle détruit l'indice biologique par exemple. En la maîtrisant, grâce à des outils ou des protocoles physico-chimiques simples d'utilisation sur les scènes d'infraction, l'enquêteur dispose de moyens supplémentaires pour qu'à partir de « l'observation de ces petits riens », il puisse mettre la vérité en lumière.
- Mots-clés** **Criminalistique, trace, ADN, fluorescence, phosphorescence, chimiluminescence.**
- Abstract** **Light and trace in police inquiry**
The light is the first developer of the trace in police inquiries but it also can damage it, breaking for example the biological clue if too powerful. Controlling it thanks to simple tools or physicochemical protocols on the crime scene, the investigator has extra resources to observe trifles and clarify the truth.
- Keywords** **Criminalistic, trace, DNA, fluorescence, phosphorescence, chemiluminescence.**

En criminalistique, on parle de révélation lorsqu'il s'agit de mettre en lumière une trace sur la scène d'infraction. Une trace est le résultat d'un dépôt ou d'un enlèvement de matière dont la composition et la forme réagissent différemment avec la lumière.

Depuis l'Antiquité, on sait que la propagation des rayons lumineux est rectiligne dans un milieu homogène. C'est probablement la propriété de la lumière la plus utile à la recherche des traces sur une scène d'infraction. Un rayon lumineux le plus parallèle possible à la surface d'observation crée des jeux d'ombres et de lumières au contact d'obstacles, rehaussant ainsi le relief de la matière (technique dite de la lumière rasante), tandis qu'un rayon incident permettra plutôt d'en distinguer la couleur. Utilisée en éclairage direct selon un axe perpendiculaire à la surface d'observation (technique dite du bombardement), la lumière va mettre en évidence les brillances de la matière, voire provoquer une émission de lumière (photoluminescence). En contre-jour, sur un milieu transparent, elle fait ressortir les contours de la trace (technique dite de la lumière transmise).

Les matières observées les plus utiles à la progression de l'enquête sont celles qui renvoient à l'identification directe possible d'un individu : il s'agit des matières biologiques émises ou perdues au moment des faits comme les sudations des extrémités digitales et palmaires qui forment les traces papillaires, ou encore la salive, le sang, le sperme et les desquamations qui renferment de l'ADN permettant de réaliser un profil génétique.

Parmi les matières biologiques invisibles en lumière blanche, certaines sont naturellement fluorescentes (c'est-à-dire qu'elles émettent de la lumière lorsqu'elles sont soumises à une excitation lumineuse de longueur d'onde particulière), d'autres sont fluorescentes après traitement chimique. Le sperme par exemple présente une fluorescence sous rayonnement UV de courte longueur d'onde (254 nm) que l'on peut obtenir au moyen d'une simple lampe de Wood. Cependant, de nombreux produits

réagissent de la même façon à cette même longueur d'onde. Il est donc préférable de détecter la substance par une réaction chimique colorante comme celle consistant à mettre en évidence une activité enzymatique propre au liquide spermatique, la phosphatase acide, qui présente une couleur bleue après traitement. Le souci en criminalistique est de ne pas dégrader l'élément identifiant principal, l'ADN, en détectant son milieu par l'utilisation de révélateurs chimiques trop acides ou de sources lumineuses trop puissantes.

Les sudations des extrémités digitales comportent des protéines et donc des acides aminés. Lorsqu'elles ont été absorbées par une surface poreuse comme le papier monnaie, une réaction colorante seule ne suffit pas pour distinguer correctement le tracé qu'elles forment sur le support déjà riche en traits de couleur et en marquages de sécurité photoluminescents. Dans ce cas, il convient de faire réagir un composé fluorescent avec les acides aminés et de révéler la fluorescence de ce composé sous excitation lumineuse à une longueur d'onde appropriée, ce qui permet de faire ressortir uniquement le tracé digital. L'une des possibilités est l'immersion du document dans une solution de 1,8-diaza-9-fluorénone, suivie d'un séchage, puis d'un éclairage sous UV et d'une observation à travers un filtre orange.

Une tache de sang qui a été effacée volontairement ne l'est jamais totalement puisqu'elle laisse une trace invisible à l'œil nu dans les micro-anfractuosités de son support. Une méthode efficace consiste à effectuer une réaction chimique entre le luminol et l'eau oxygénée qui s'accompagne d'une émission de lumière (chimiluminescence) à condition que du fer soit présent (catalyseur). Or les globules rouges contiennent précisément du fer. L'aspersion d'une solution à base de luminol et d'eau oxygénée sur des traces de sang provoque l'émission d'une lumière d'un bleu intense observable dans une semi-obscurité. L'intérêt d'une telle réaction est qu'elle révèle la présence d'une matière dont on

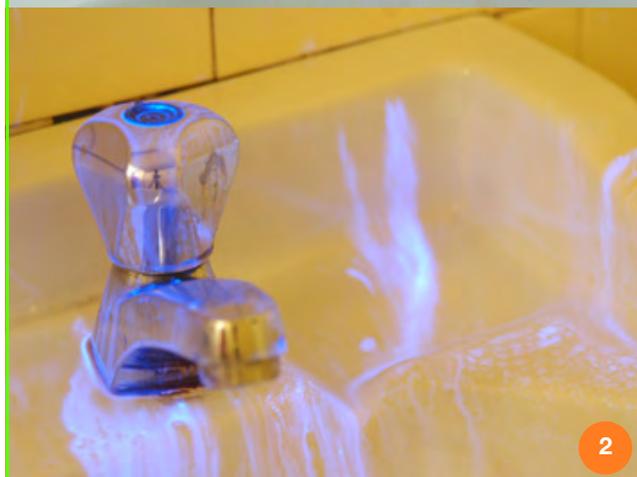


Figure 1 - Mise en évidence de traces de sang par chimiluminescence : en lumière blanche, avant aspersion de la solution révélatrice (1) ; dans la pénombre, après aspersion (2) ; dans l'obscurité totale (3).

Prochain numéro thématique :

Chimie et patrimoine

octobre-novembre 2007

a essayé d'effacer la trace, autrement dit une action : celle d'un auteur qui a tenté de nettoyer une scène d'infraction où le sang a coulé (figure 1). Utilisée en présence de l'auteur présumé, cette chimiluminescence peut avoir un impact psychologique sur son comportement car cette révélation d'une action passée le renvoie instantanément face à la réalité de son acte.

Bibliographie

- Valeur B., *Lumière et luminescence*, Pour la Science, Belin, 2005.
- Buquet A., *Manuel de criminalistique moderne*, PUF, 2001.



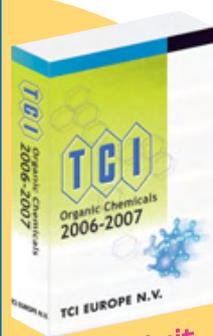
Éric Théry

est capitaine de police aux Sections techniques de recherches et d'investigations de l'Identité judiciaire*.

* Identité judiciaire de la Préfecture de Police, 3 quai de l'Horloge, 75001 Paris.
Courriel : eric.thery@interieur.gouv.fr

Pour tous nos clients en Europe!

Nous livrons tous nos produits directement de LA BELGIQUE.



gratuit

**TCI Catalogue
2006 - 2007
en Euros**

- ✓ 18 000 produits chimiques organiques
- ✓ 1 000 nouveaux produits
- ✓ encore plus de propriétés physiques
- ✓ encore plus de structures chimiques

... et **DES PRIX PLUS BAS** pour beaucoup d'articles!

Demandez aujourd'hui votre exemplaire!

Visitez-nous!

Chemspec Europe 2007 : L9
27 - 28 juin 2007, Amsterdam



TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be

<Head Office>
TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
www.tci-asiapacific.com

La lumière pour une meilleure connaissance des œuvres d'art

Mady Elias

Résumé	L'optique a permis de développer de nouvelles techniques d'analyses non destructives, sans contact, réalisables <i>in situ</i> , adaptables à toute position de l'œuvre d'art et dont les résultats sont obtenus en temps réel. L'identification des pigments et des colorants est effectuée par spectrométrie de réflexion diffuse dans le domaine du visible ; celle des vernis est réalisée par spectrométrie d'émission de fluorescence-UV. La spectrométrie de réflexion diffuse permet également la détection précoce de l'altération des verres et des glaçures. Enfin, plusieurs techniques artistiques peuvent être discriminées optiquement, toujours sans prélèvement, par goniophotométrie et par colorimétrie.
Mots-clés	Spectrométrie, réflexion diffuse, fluorescence UV, goniophotométrie, colorimétrie, vernis, pigment, œuvres d'art.
Abstract	Optics for a better knowledge of works of art Optics allow to develop new techniques to analyze works of art which are non-destructive, without contact, implementable <i>in situ</i> , with results in real time. Identification of pigments and varnishes are realized using respectively diffuse reflectance and UV-fluorescence spectrometry. Different artistic techniques can be discriminated by goniophotometry and colorimetry.
Keywords	Spectrometry, diffuse reflectance, UV-fluorescence, goniophotometry, colorimetry, varnish, pigment, works of art, glass alteration, gold applying, art glaze.

L'un des buts de l'étude scientifique des œuvres d'art est d'identifier leurs constituants ainsi que leur agencement au sein des couches picturales. Ces résultats deviennent de plus en plus nécessaires aux restaurateurs, aux conservateurs et aux historiens de l'art, qui les confrontent à leurs connaissances historiques. Or les œuvres d'art sont uniques et fragiles. Il faut donc faire appel à des techniques non destructives, sans contact, portables, et donnant si possible des résultats en temps réel. Le domaine des ondes électromagnétiques est alors un outil privilégié. Plusieurs techniques répondent actuellement à ces besoins, nous les résumons ici en distinguant les techniques d'examen et les techniques d'analyses. Pour plus de détails et d'exemples d'application, le site du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) [1] ou le dossier « Art et Sciences » du site Sagascience du CNRS [2] pourront être consultés.

Lors de l'examen ou du constat d'état de l'œuvre, il est fait appel à la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 0,38 et 0,78 μm) lors des photographies noir et blanc, couleurs et en lumière rasante pour l'étude du relief. Le domaine du rayonnement infrarouge est utilisé pour la photographie (films sensibles jusqu'à des longueurs d'onde de 1 μm) ainsi que pour la réflectométrie (caméras sensibles jusqu'à une longueur d'onde de 2 μm), pour mettre en évidence les dessins sous-jacents et les repentirs. Le domaine du rayonnement ultraviolet est utilisé en photographie (longueurs d'onde incidentes comprises entre 0,35 et 0,4 μm) pour mettre en évidence les constituants fluorescents (verniss, colorants, gemmes et certains pigments) et décrire leurs inhomogénéités. Les repeints et les reprises de patines non fluorescents sont également localisés par leur

absence de fluorescence. Les trois domaines du visible, de l'infrarouge et de l'ultraviolet ont enfin été récemment réunis dans les techniques d'imagerie multispectrales [3]. Le domaine du rayonnement X (longueurs d'onde comprises en 0,1 μm et 1 nm) est mis à contribution lors des radiographies, des émissiographies (émission d'électrons secondaires lors d'une excitation par un rayonnement X très énergétique) et des stratiradiographies (scanner), produisant des images par transmission qui permettent d'observer l'état de conservation du support, la structure interne d'une sculpture et la nature des couches picturales.

Les techniques d'analyses quantitatives font également appel aux mêmes domaines électromagnétiques. Le domaine du visible est utilisé dans la spectroscopie de réflexion diffuse, la goniophotométrie et la colorimétrie. Ces trois méthodes d'analyse seront développées dans la suite de ce texte. Il est également fait appel à la lumière visible lors de la mise en œuvre de la spectroscopie Raman [4] qui conduit à une analyse structurale des constituants non fluorescents. Dans ce cas, un rayonnement laser (rouge ou vert généralement) excite les niveaux d'énergie vibrationnels des liaisons, qui se dés excitent en diffusant un rayonnement de fréquence inférieure (Stokes) ou supérieure (anti-Stokes) à la fréquence du laser exciteur. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier [5] permet l'identification structurale des composés organiques à partir de leurs groupements fonctionnels, mais elle nécessite encore un prélèvement et n'appartient pas pour le moment au domaine des techniques non destructives. La spectroscopie de fluorescence sous rayonnement ultraviolet est parfois utilisée pour identifier certains pigments ou colorants [6]. Par opposition aux photographies dans le même domaine, c'est

un rayonnement monochromatique qui est utilisé ici et qui permet l'analyse des spectres d'émission dans le visible. Selon la source de rayonnement (laser pulsé ou lampe xénon associée à un monochromateur), cette technique fournit soit une cartographie des composants fluorescents par mesure et comparaison de leur intensité et de leur temps de désexcitation (méthode FLIM [7]), soit une identification des composés fluorescents par l'étude de leurs spectres d'émission. Cette dernière application sera détaillée ici lors de l'identification des vernis. Enfin, la spectrométrie de fluorescence X [8], par étude de l'énergie des photons X secondaires émis sous l'excitation d'un rayonnement X plus énergétique, conduit à une analyse élémentaire des composants lourds (de fort poids moléculaire) des couches picturales.

Les techniques décrites ci-dessous ont comme origine l'observation de la couleur des œuvres sur leur lieu d'exposition, sujet qui a étonnamment émergé il y a moins d'une décennie chez les physiciens. L'analyse physique de la couleur a ainsi conduit à des techniques d'identification des matériaux et des techniques artistiques ainsi qu'à la compréhension de l'aspect visuel des œuvres polychromes à partir de leurs constituants, par l'étude de l'interaction lumière-matière dans le domaine privilégié du visible.

Un goniospectrophotocolorimètre adapté

Pour répondre aux critères précédents, un appareil portable a été développé au sein du C2RMF, puis finalisé à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) [9]. Il est visible en haut à gauche de la *figure 1*.

Un faisceau de fibres optiques éclaire en lumière blanche un disque de 6 mm de diamètre de l'œuvre étudiée. Un second faisceau de fibres optiques entremêlées aux



Figure 1 - Pastel de Quentin Delatour (Musée de Troyes) analysé par goniospectrophotocolorimétrie (cliché INSP).

précédentes recueille la lumière diffusée par cette zone, dans la même direction et en sens inverse de la lumière incidente. Cette configuration de rétrodiffusion minimise l'encombrement de l'appareil et le rend portable. L'ensemble est monté sur une table de translation, une rotule de rotation, un goniomètre, et enfin sur un pied photographique pour que la position de l'appareil soit adaptable à n'importe quelle position de l'œuvre, sur son lieu d'exposition. Une lentille achromatique ainsi qu'un vernier permettent d'assurer la focalisation du faisceau lumineux, sans contact entre l'appareil et l'œuvre et tout en maintenant leur distance constante. La lumière recueillie est analysée par un spectromètre à réseau muni d'une CCD (« coupled charge device ») reliée à un ordinateur et fournit des résultats immédiats. Ceci permet aux différents acteurs de prendre une décision devant l'œuvre pendant l'analyse ou de demander une mesure à un autre emplacement.

Plusieurs types de mesures sont possibles. La spectrométrie de réflexion diffuse permet l'identification des pigments et des colorants des couches picturales superficielles. Elle sert également à établir un diagnostic précoce de l'état d'altération des verres et des glaçures. La goniophotométrie permet de chiffrer l'état de la surface des œuvres et ses écarts par rapport à la planéité. La colorimétrie permet d'établir un constat d'état chiffré de la palette des couleurs à des fins d'archivage ou de comparaison, mais aussi d'identifier certaines techniques artistiques. Enfin, la fluorescence sous ultraviolet sert à l'identification des vernis et sera, dans un futur proche, associée aux techniques précédentes sur le même appareil, en remplaçant la source de lumière blanche par un rayonnement ultraviolet monochromatique.

Nous décrivons dans un premier temps les différentes méthodes d'identification des constituants des couches picturales, puis nous développerons les méthodes permettant de reconnaître différentes techniques artistiques.

Identification des pigments et colorants

Le spectre de réflexion diffuse représente la répartition de la lumière diffusée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. C'est l'étiquette optique du chromophore (pigment, colorant ou mélange) présent dans la surface analysée. Une base de données spectrales d'environ deux cents pigments et colorants de référence a donc été construite, en respectant toujours la même configuration. L'angle de rétrodiffusion est choisi égal à 16° , donc loin de l'incidence normale, ce qui minimise la lumière spéculaire caractéristique de l'état de surface au bénéfice de la lumière diffuse caractéristique du chromophore et recueillie par l'instrument. La comparaison informatique entre un spectre inconnu et ceux de la base donne immédiatement les six meilleurs choix possibles [10]. L'état géométrique de la surface étudiée ainsi que la présence d'un éventuel vernis sont pris en compte dans la comparaison. La rugosité de la surface étudiée se traduit par une translation ascendante du spectre inconnu (exemple de la *figure 2*). La présence d'un vernis sur la surface étudiée se traduira soit par une translation descendante du spectre due au lissage de la surface, soit par une homothétie descendante due à l'indice du vernis et à son absorption.

L'identification des composants d'un mélange pigmentaire peut également être réalisée par spectroscopie de réflexion diffuse, mais elle n'est pas aussi directe. Elle

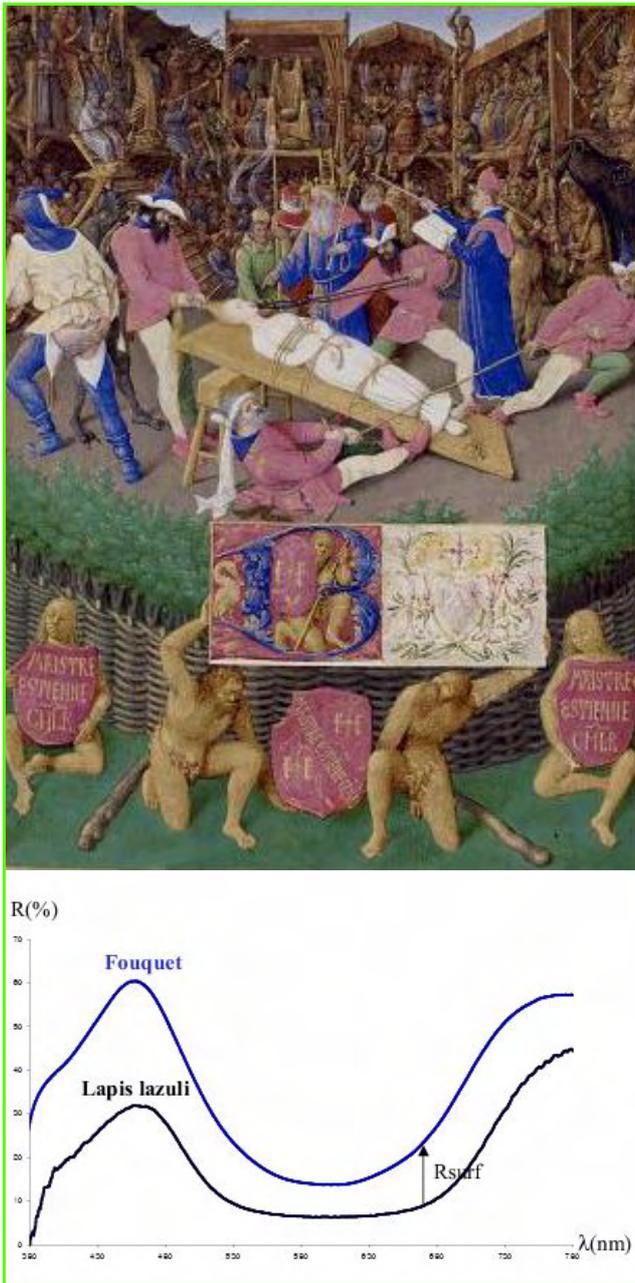


Figure 2 - Le martyre de Sainte Apolline, Jean Fouquet, 1420-1480, *Livre d'heures d'Étienne Chevalier*, Musée de Chantilly (cliché Musée de Chantilly). En bas : Spectres de réflexion diffuse des zones bleues du pastel de J. Fouquet et d'un lapis-lazuli de la base de données. La translation R_{surf} traduit la rugosité du pastel.

nécessite de comparer les coefficients d'absorption et de diffusion des chromophores inconnus à ceux d'une base de données des mêmes coefficients de pigments de référence. Enfin, si la technique décrite ci-dessus ne s'adresse qu'aux couches superficielles, la reconnaissance des composants de couches picturales stratifiées est en cours de réalisation à partir d'une technique de tomographie optique cohérente spectrale (SOCT) [11], également non destructive.

Altération des verres et de glaçures

La restauration des verres archéologiques altérés lors d'un enfouissement prolongé en milieu terrestre ou marin fait

appel à des techniques destructives car elle consiste à retirer au scalpel les zones atteintes. Ces dégradations correspondent en général à la migration d'ions. Or de nouvelles techniques sol-gel (simple polymérisation à faible température des précurseurs moléculaires du verre en solution et à viscosité variable) développées récemment permettent de stopper cette altération lorsqu'un diagnostic précoce est effectué, ce que permet également la spectroscopie de réflexion diffuse. Lors de l'altération des verres, les réactions chimiques (diffusion d'ions Pb^{2+} , Na^+ ou K^+ du verre vers le milieu d'accueil) entraînent tout d'abord une augmentation de la rugosité de la surface du verre, puis la création d'une couche superficielle transparente donnant lieu à des phénomènes d'iridescence. Ces deux phénomènes sont observables sur un spectre de réflexion diffuse : une première translation ascendante du spectre traduit l'augmentation de la rugosité, puis des oscillations dues aux réflexions multiples dans la couche superficielle se surimposent au spectre précédent [12]. La modification de l'état de surface ainsi que l'épaisseur de la couche altérée peuvent également être déduites et chiffrées à partir des spectres enregistrés. La comparaison des spectres de différentes zones du même objet permet ainsi de détecter le début d'une altération précoce de glaçures ou de verres archéologiques ou de vitraux.

Identification des vernis

Les vernis vieillissent mal et leur allègement représente le principal travail des restaurateurs. La nature de la résine composant un vernis est essentielle pour choisir le solvant à utiliser lors de cette opération. Cette identification était jusqu'ici réalisée par chromatographie en phase gazeuse à partir d'un prélèvement. Par ailleurs, la photographie sous rayonnement ultraviolet conduisant à une émission de fluorescence est couramment utilisée par les restaurateurs pour visualiser l'inhomogénéité des vernis d'une peinture. Pour mettre en œuvre une technique non destructive de reconnaissance de ces vernis, l'étude quantitative des spectres de fluorescence ultraviolet a donc été choisie et réalisée à partir d'un rayonnement ultraviolet monochromatique. Le spectre d'émission étudié est comparé à ceux d'une base de données de vernis de référence, de recettes de référence, d'âges différents, tous réalisés avec la même longueur d'onde excitatrice [13]. La comparaison informatique permet d'identifier la nature de la résine ainsi que la recette utilisée (huile, térébenthine ou mixte). À ce jour, le spectre d'émission est obtenu grâce à un spectrofluorimètre Spex FluoroLog 3 (Jobin Yvon) à partir des cotons d'allègement fournis par le restaurateur. Dans un futur proche, la méthode sera couplée au goniospectrophotocolorimètre précédemment décrit, en remplaçant la lumière blanche incidente actuelle par un rayonnement ultraviolet monochromatique.

Identification des techniques d'application de l'or

Selon les époques et les régions, l'or a connu différentes techniques d'application en art. Les artistes italiens du XV^e siècle appliquaient la feuille d'or sur un « bol », constitué d'une terre (ocre rouge le plus souvent) mélangée à un liant aqueux. Au cours du séchage, la feuille d'or était polie pour obtenir une surface relativement lisse. Les artistes d'Europe du Nord de la même époque appliquaient la feuille d'or sur un mélange oléo-résineux au séchage lent. Le polissage était donc impossible et la surface obtenue était plus rugueuse.

Enfin, la peinture à l'or, dite « or coquille », produit des surfaces fortement rugueuses.

La goniophotométrie permet de distinguer ces différentes techniques d'application en quantifiant l'état géométrique de la surface étudiée. Il est ainsi possible de deviner ce qui se cache sous l'or sans avoir de prélèvement à effectuer. La configuration de rétrodiffusion est ici encore particulièrement adaptée. Si l'on suppose que la surface rugueuse étudiée est composée d'un grand nombre de microfacettes formant des angles variables avec le plan moyen, seules les microfacettes dont l'angle est égal à l'angle de rétrodiffusion participeront à la lumière recueillie. Ainsi, une surface parfaitement plane ne produira de la lumière rétrodiffusée que pour un angle de 0° . En faisant varier l'angle de rétrodiffusion, à une longueur d'onde fixe, la luminance recueillie sera donc proportionnelle à la répartition angulaire de ces facettes. Plus la surface sera rugueuse, plus cette courbe sera étalée angulairement. Enfin, l'état de surface, chiffré par le rapport rugosité r.m.s./longueur de corrélation, est déduit directement de ces résultats graphiques. Ces courbes permettent de comparer les trois techniques d'application de l'or décrites précédemment [14], comme le montre la figure 3. Elles permettent alors de déterminer la technique employée, lorsqu'un doute est émis, comme dans le cas de la colonne d'or du Concert des Anges du retable d'Issenheim attribué à Grünewald (figure 3).

Identification des glacis

La technique des glacis a été développée par les Primitifs flamands (Van Eyck, Van der Weyden) au XV^e siècle. Elle consiste à moduler la clarté d'un aplat (souvent un drapé) en jouant sur le nombre de couches picturales, toutes de même composition (pigment unique fortement dilué dans de l'huile de lin). A la même époque, les peintres italiens jouaient sur la quantité de pigment blanc ou noir ajouté au pigment de base pour moduler cette clarté. L'effet obtenu n'est cependant pas le même. Les glacis conduisent à une saturation exceptionnelle de la couleur, qui n'est jamais atteinte par un mélange pigmentaire. Dans le premier cas, la couleur semble être construite à l'intérieur de la couche picturale, alors que dans le second, elle semble n'être produite que par la réflexion de la lumière à la surface de l'œuvre [15].

La colorimétrie définit trois coordonnées (teinte, clarté et saturation par exemple), directement déduites du spectre de réflexion diffuse. Elle permet de distinguer les deux techniques artistiques précédentes en étudiant, dans un même aplat, les variations de clarté en fonction de la saturation. Elle a été mise en œuvre, après validation, sur des œuvres où la technique utilisée par le peintre n'était pas historiquement évidente (Primitifs français ou allemands). Cette exceptionnelle saturation obtenue par les glacis a été expliquée théoriquement en modélisant la diffusion de la lumière dans de tels milieux diffusants hétérogènes : les glacis privilégient la diffusion multiple de la lumière par plusieurs pigments ainsi que la diffusion par la couche de préparation, alors que le mélange pigmentaire donne lieu essentiellement à de la diffusion simple, d'où une plus faible saturation de la couleur [16].

En conclusion, les techniques optiques non destructives, portables et sans contact, donnant des résultats en temps réel, voient leur développement s'amplifier dans le domaine artistique, tout comme dans le domaine du vivant. Elles auront

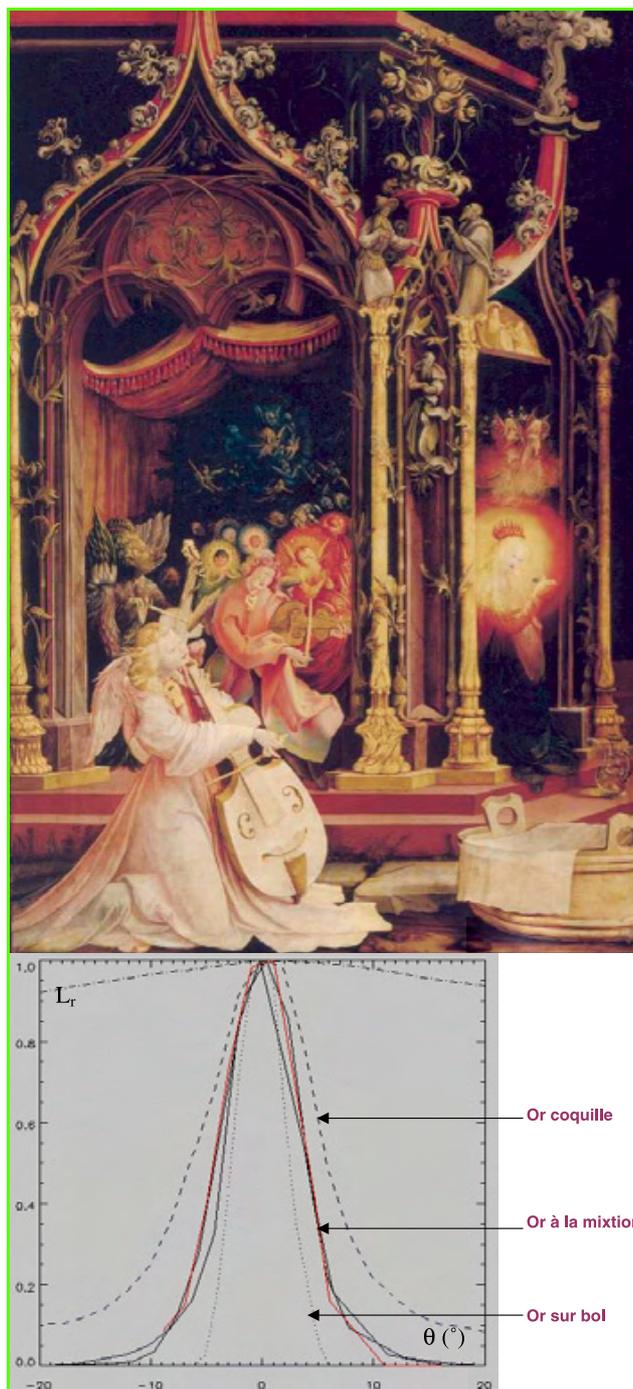


Figure 3 - Concert des anges du retable d'Issenheim, Grünewald, Musée de Colmar (cliché Musée d'Issenheim-Colmar). En bas : luminance relative en fonction de l'angle de rétrodiffusion pour différentes techniques d'application de l'or.

cependant toujours besoin des techniques chimiques issues de prélèvements pour être validées.

Notes et références

- [1] www.c2rmf.fr
- [2] www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosart/accueil.html
- [3] Cotte P., Dupouy M., Crisatel high resolution multispectral system, *PICS Conference*, Rochester, NY, États-Unis, 2003, p. 161.
- [4] Edwards H.G.M., Newton E.M., Russ J., Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art, *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 550-551, p. 245.

- [5] Doménech Carbó M.T., Peris Martínez V., Gimeno Adelantado J.V., Bosch Reig F., Moya Moreno M.C.M., Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of sculptures and wall decoration, *Journal of Molecular Structure*, **1997**, 410-411, p. 559.
- [6] Borgia I., Fantori R., Flamini C., Di Palma T.M., Guidoni A.G., Mele A., Luminescence from pigments and resins for oil paintings induced by laser excitation, *Appl. Surf. Science*, **1998**, 127-129, p. 95.
- [7] Cornelli D., D'Aandrea C., Valentini G., Cubeddu R., Colombo C., Toniolo L., Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as tools for non destructive analysis of works of art, *Appl. Optics*, **2004**, 43, p. 2175.
- [8] www.c2rmf.fr/pages/page_id18339_u112.htm
- [9] Elias M., Menu M., Characterization of surface states on patrimonial works of art, *Surf. Eng.*, **2001**, 17, p. 225.
- [10] Dupuis G., Elias M., Simonot L., Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 56, p. 1329.
- [11] Liang H., Gomez Cid M.G., Cucu R.G., Dobre G.M., Podoleanu A.G., Pedro J., Saunders D., En-face optical coherence tomography – a novel application of non-invasive imaging to art conservation, *Optics Express*, **2005**, 13, p. 6133.
- [12] Charbonneau C., Elias M., Frigerio J.M., Non destructive study of lead glasses alteration by reflectance spectroscopy, *Optics Comm.*, **2007**, 270, p. 280.
- [13] Thoury M., Elias M., Frigerio J.M., Non-destructive identification of varnishes by UV-fluorescence, *Actes du congrès SPIE International Symposium on Optical Metrology*, Munich, All., **2005**.
- [14] Elias M., L'or flamand du retable d'Issenheim, *Pour la Science*, janv. **2005**, p. 94.
- [15] Simonot L., Elias M., Special visual effect of art-glazes explained by radiative transfer equation, *Appl. Opt.*, **2004**, 43, p. 2580.
- [16] Elias M., Simonot L., Exceptional saturation of the colour in art-glazes explained by radiative transfer, *Appl. Opt.*, **2006**, 45, p. 3168.



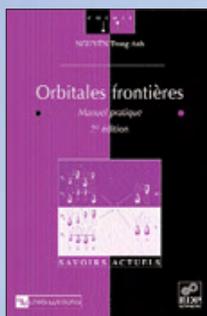
Mady Elias

est professeur à l'Université d'Évry Val d'Essonne et détachée auprès du CNRS à l'Institut des NanoSciences de Paris*, où elle anime le groupe « optique et art ».

* Institut des NanoSciences de Paris (INSP), UMR CNRS 7588, Université Pierre et Marie Curie, Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris.
Courriel : elias@physique.univ-evry.fr



Dernières parutions EDP Sciences



Orbitales frontières

Manuel pratique - 2^e édition

Nguyễn Trong Anh

Cet ouvrage, profondément remanié après une 1^{re} édition maintenant épuisée, traite de la méthode des perturbations ; celle-ci permet, par son approximation des Orbitales Frontières, de résoudre des problèmes de réactivité et de structure rencontrés en chimie. La 1^{re} partie introduisant la théorie

des perturbations a été généralement peu modifiée. En revanche, la 2^e partie traitant des problèmes de stéréosélectivité et de structure a été entièrement réécrite, ainsi que le chapitre traitant de la méthode de calcul des OF, afin de tenir compte de l'évolution de la chimie par ordinateur. Cette nouvelle édition, tout aussi accessible au non-théoricien que la précédente, s'adresse à l'étudiant en master, et à toute personne intéressée par les mécanismes réactionnels.

- Collection *Savoirs Actuels*
- Avril 2007 • ISBN 978-2-86883-879-7 • 304 pages • 32 €



Énergie et environnement

Les risques et les enjeux d'une crise annoncée

Bernard Durand

Le développement humain est étroitement corrélé à l'utilisation d'énergies. Mais chacun commence à réaliser aujourd'hui que la croissance de la consommation d'énergie et celle de la pollution qui l'accompagne ne peuvent se poursuivre indéfiniment à leur rythme actuel. Cet ouvrage permet de comprendre la nature des difficultés qui nous attendent à brève échéance, d'en prévoir l'importance et d'identifier les actions à mener pour y remédier. L'ouvrage explicite tout cela et le lecteur, ainsi conscient de la gravité de la situation mais aussi des perspectives existantes, pourra s'inscrire dans une démarche d'action appropriée. Il apporte aussi de nombreuses informations chiffrées. Sa lecture est facilitée par une présentation didactique mettant en valeur des connaissances indispensables des thèmes d'approfondissement.

- Collection *Grenoble Sciences*
- Mai 2007 • ISBN 978-2-7598-0001-8 • 328 pages • 29 €

www.edpsciences.org

La datation par luminescence

Antoine Zink et Elisa Porto

Résumé La luminescence peut être utilisée pour dater la dernière chauffe ou la dernière exposition à la lumière de minéraux. En effet, les minéraux accumulent de l'énergie au cours du temps provenant de la radioactivité naturelle. Sous l'effet d'une chauffe ou d'une stimulation optique, cette énergie est libérée sous forme de lumière. La quantité de lumière émise est donc proportionnelle au temps écoulé.

Mots-clés Thermoluminescence, luminescence stimulée optiquement, datation, dosimétrie, minéraux.

Abstract **Dating by luminescence**

The luminescence can be used to date the last heating or the last light exposure event of minerals. Indeed, the minerals accumulate energy during time coming from the natural radioactivity. Under the effect of a heating or an optical stimulation, this energy is drained and emitted in the form of a photon. The quantity of light is proportional to elapsed time.

Keywords Thermoluminescence, optical stimulated luminescence, dating, dosimetry, minerals.

La première mention scientifique incontestable d'un phénomène de thermoluminescence a été rapportée par Sir Robert Boyle le 28 octobre 1663 devant la Royal Society à Londres. Il s'agissait d'une expérience où ayant pris un diamant avec lui dans son lit « au contact d'une partie chaude de son corps nu », le diamant avait émis une « faible lueur » (rapporté dans [1]). Daniels *et al.* suggérèrent, parmi d'autres applications possibles, d'utiliser les propriétés dosimétriques de la thermoluminescence pour dater les minéraux et les céramiques archéologiques [2]. Ce fut chose faite en 1960 simultanément par deux équipes, une suisse [3] et une américaine [4]. Après une décennie de mise au point technique, la datation par thermoluminescence est devenue réellement opérationnelle au début des années 70.

Principe physico-chimique

Les minéraux (quartz, feldspaths, zircons) ont la faculté d'absorber et d'accumuler l'énergie provenant de la radioactivité ambiante et du rayonnement cosmique. Concrètement, l'énergie radioactive absorbée est transmise aux électrons des niveaux superficiels des atomes qui s'ionisent et se retrouvent dans la bande de conduction. De là, ils peuvent se déplacer librement dans tout le cristal. Toutefois, la plupart retournent à leur niveau initial en restituant l'énergie absorbée sous forme lumineuse : il s'agit de la radioluminescence. Mais du fait de l'imperfection du cristal, une partie des électrons se retrouvent piégés par des défauts, qui reçoivent le nom de pièges. L'agitation thermique fait qu'il existe toujours une certaine probabilité pour que les électrons piégés se libèrent et retournent à leur niveau initial en émettant de la lumière. La durée de rétention dans le piège peut être plus ou moins longue, de quelques fractions de seconde à plusieurs millions ou milliards d'années. Ce vidage peut être accéléré en apportant une énergie externe sous forme thermique ou optique : dans le premier cas, on parle de *luminescence stimulée thermiquement* ou plus communément de *thermoluminescence* (TL) ; dans le second cas, on parle de *luminescence stimulée optiquement* (ou OSL, pour « optical

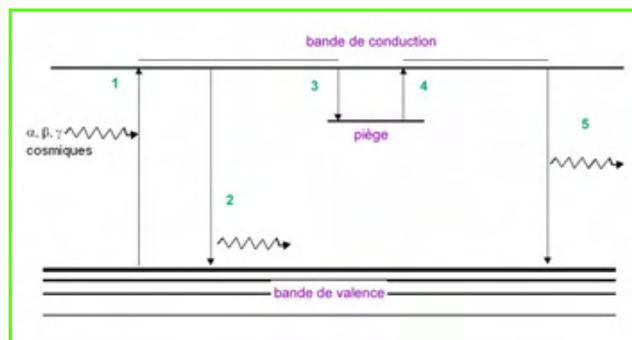


Figure 1 - Description du phénomène de la luminescence dans le modèle des bandes.

Passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction lors de l'irradiation (1) ; retour radiatif au niveau initial (2) ; piégeage par des défauts (3) ; sortie du piège spontanément ou par excitation thermique (thermoluminescence) ou optique (luminescence stimulée optiquement) (4) ; émission de photons (5).

stimulated luminescence ») (figure 1). Ces deux méthodes se caractérisent par le fait qu'il s'agit de phénomènes irréversibles : après la chauffe ou l'éclairement, les pièges sont vidés et le phénomène cesse. Elles se distinguent en cela d'autres phénomènes comme l'incandescence (ou l'émission du corps noir) et la photoluminescence, l'électroluminescence, etc.

Dosimétrie et horloge

Remise à zéro et accumulation sont les deux caractéristiques permettant l'application de la luminescence à la datation. En effet, pour pouvoir dater, on doit disposer d'une horloge, c'est-à-dire un phénomène physique évoluant avec le temps et comportant un instant remarquable. En l'occurrence, le phénomène est l'accumulation de l'énergie absorbée, c'est-à-dire de la dose : il s'agit donc d'une méthode dosimétrique, l'instant remarquable (ou initial) étant le dernier vidage des pièges. Celui-ci peut être la création du minéral

(stalagmites), une chauffe au-delà de 500-600 °C environ (céramiques, pierres chauffées), une exposition à la lumière, comme une journée avec un ciel couvert (sédiment éolien ou fluvial), ou un choc (faille sismique).

Toutefois, la datation ne se limite pas à la dosimétrie de l'objet. En effet, la mesure du débit de dose, ou dose annuelle, par des méthodes analytiques ou radiométriques permet d'obtenir un âge en faisant le rapport. L'équation d'âge est définie selon :

$$\text{âge} = \text{dose accumulée} / \text{dose annuelle}$$

Cette équation a de remarquable qu'elle donne un temps aux dimensions : c'est-à-dire que l'on obtient toujours un âge calendaire. À titre de comparaison, la méthode la plus connue de datation, le carbone 14, donne un âge dit C14 ; pour avoir un âge calendaire, on doit recourir à des calibrations externes, généralement au moyen d'une autre méthode de datation comme la dendrochronologie. On peut en fait décomposer l'équation d'âge en d'une part, le numérateur correspondant à l'horloge physique et d'autre part, le dénominateur qui joue le rôle de facteur correctif de l'erreur introduite par le milieu. D'un point de vue physique, le dénominateur représente ce que l'on sait de l'environnement de l'objet : l'horloge TL/OSL allant plus ou moins vite selon que l'on est dans un milieu très radioactif (ex : granites) ou non (ex : loess).

Applications

L'âge maximum est limité par le nombre maximum d'électrons pouvant être piégés en même temps. Étant lié à la saturation des pièges, il est fonction à la fois du taux de remplissage (dose annuelle) et de la nature du cristal étudié. Pour un minéral donné, cette saturation arrive plus ou moins rapidement selon la radioactivité ambiante. À titre d'ordre de grandeur, un quartz en milieu radioactif sature en 100 000 ans, alors qu'un feldspath en milieu faiblement radioactif peut n'être saturé qu'au bout de 700 000 ans. En comparaison, le carbone 14 ne permet pas de dater au-delà de 50 000 ans, et n'est calibré officiellement que jusqu'à 26 000 ans.

Concrètement, la gamme d'âge couverte par les méthodes de datation par luminescence s'étend donc de quelques dizaines d'années à 300 000 ans environ. Ainsi, l'ancienneté de l'homme moderne au Proche-Orient aux alentours de 100 000 ans a pu être mise en évidence par la thermoluminescence de silex chauffés [5]. Beaucoup plus près de nous, l'évolution depuis le milieu du XVIII^e siècle du système dunaire de Texel aux Pays-Bas a pu être datée par OSL [6]. La datation des céramiques conservées dans les musées est compliquée du fait de la méconnaissance de leur environnement de conservation. L'environnement actuel, en salle ou en réserve, n'est pas représentatif de l'environnement moyen rencontré par l'objet au cours de son histoire. Cela entraîne de fait une incertitude élevée sur la dose annuelle et donc sur l'âge. En effet, si les radiations alpha et bêta sont absorbées très rapidement par la matière, il n'en va pas de même pour le rayonnement gamma dont la contribution provient de plusieurs dizaines de centimètres autour de l'objet. Malgré cela, il est possible d'obtenir des résultats appréciables, comme sur la collection des figurines de Tanagra du Louvre, où l'emploi des méthodes de datation par luminescence ont permis de distinguer clairement entre les pièces authentiques (4^e-3^e siècles av. J.-C.) et les copies modernes de la fin du XIX^e siècle [7] (figure 2).

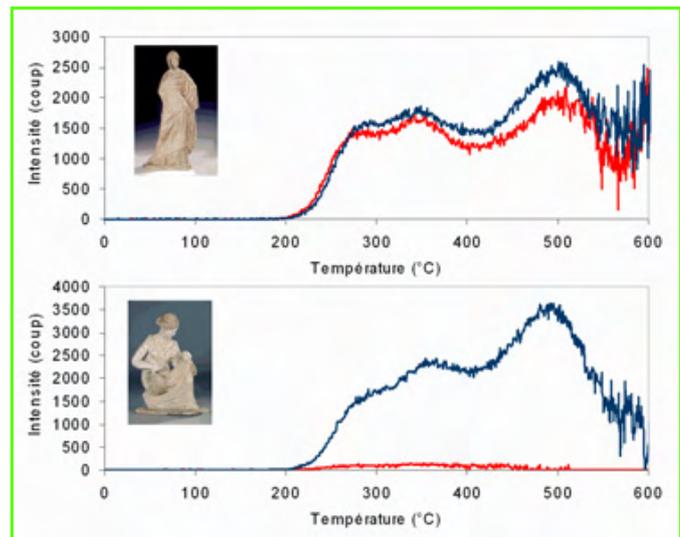


Figure 2 - Comparaison du signal de thermoluminescence de figurine de Tanagra (rouge) et de celui induit avec une dose connue en laboratoire (irradiation 3,5 Gray, noir).

(a) Cas d'une Tanagra authentique (n° inv. MNB 585, Musée du Louvre) ; (b) Cas d'une copie du XIX^e siècle (n° inv. CA6068, Musée du Louvre). Crédit photo : D. Bagault/C2RMF.

Conclusion

Si la prise en compte de la dose annuelle dans l'équation d'âge augmente les sources d'incertitudes (la précision est de l'ordre de $\pm 7\%$ sur un âge), elle a l'avantage de corriger l'erreur introduite par l'environnement. De ce fait, l'âge obtenu par luminescence peut être qualifié d'absolu. Ainsi, ces méthodes permettent de caler des chronologies relatives (stratigraphie, typologie), de calibrer d'autres méthodes physiques (archéomagnétisme) et de contrôler l'ancienneté d'artefacts.

Références

- [1] Aitken M.J., *Thermoluminescence Dating*, Academic Press, Londres, 1985.
- [2] Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F., Thermoluminescence as a research tool, *Science*, 1953, 117, p. 343.
- [3] Grögler N., Houtermans F.G., Stauffer H., Ueber die datierung von keramik und ziegel durch thermolumineszenz, *Helvetica Physica Acta*, 1960, 33, p. 595.
- [4] Kennedy G.C., Knopf L., Dating by thermoluminescence, *Archaeology*, 1960, 13, p. 147.
- [5] Valladas H., Reyss J.L., Joron J.L., Valladas G., Bar-Yosef O., Vandermeersch B., Thermoluminescence dating of Mousterian "Proto-Cro-Magnon" remains from Israel and the origin of modern man, *Nature*, 1988, 331, p. 614.
- [6] Ballarini M., Wallinga J., Murray A.S., van Herteren S., Oost A.P., Bos A.J.J., van Eijk C.W.E., Optical dating of young coastal dunes on a decadal time scale, *Quaternary Science Review*, 2003, 22, p. 1011.
- [7] Zink A., Porto E., Luminescence dating of the Tanagra terracottas of the Louvre collections, *Geochronometria*, 2005, 24, p. 21.



A. Zink

Antoine Zink est ingénieur de recherche (Ministère de la Culture) et Elisa Porto est technicienne de recherche (Ministère de la Culture) au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)*.



E. Porto

* Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, UMR 171 CNRS-MCC, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.
Courriel : antoine.zink@culture.gouv.fr

Abonnement 2007

(11 numéros par an, numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

France	<input type="checkbox"/> 95 €	Particuliers	Étranger	<input type="checkbox"/> 100 €	Particuliers
	<input type="checkbox"/> 110 €	Lycées		<input type="checkbox"/> 130 €	Lycées
	<input type="checkbox"/> 195 €	Institutions		<input type="checkbox"/> 205 €	Institutions

Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont également disponibles en version électronique sur le site

- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 30 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 30 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 18 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 18 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 18 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2003 ; 18 € de 2003 à 2005 ; 20 € à partir de 2006
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Bon de commande

Nom Prénom Fonction

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

Code Postal Ville Pays

Tél. Fax Courriel

Montant total de la commande :

..... €

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC 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

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

XXIII^e Olympiades Nationales de la Chimie

Cette année encore, quelques 2 300 lycéens ont concouru pour la 23^e édition des Olympiades Nationales de la Chimie – présidée pour la première fois par Gérard Lhommet qui succède à Michel Boyer – dans les 27 centres régionaux, sur le thème « Chimie, transport et développement durable ». Les 41 lauréats scientifiques et les 12 élèves de 1^{ère} concourant au « projet d'action de communication » ont été récompensés le 30 mars dernier à la Maison de la Chimie à Paris à la suite de trois épreuves nationales (conférence-questionnaire, entretien de groupe et manipulation : dosage du borohydrure de sodium). Ils ont été chaleureusement félicités et récompensés, grâce à l'implication de nombreux partenaires, dont la SFC et *L'Actualité Chimique* font partie – les lauréats scientifiques recevant entre autres un abonnement d'un an à la revue.

À l'issue de la cérémonie, les trois grands gagnants ont été désignés. Le premier prix revient à **Aurélien Schuller** (Lycée Georges Clemenceau, Reims) qui s'apprête aujourd'hui à entrer en classe préparatoire aux grandes écoles. Il sera reçu sous la coupole du Sénat le 20 novembre prochain pour y recevoir une médaille. **Florian Denis** (Lycée Thuillier, Amiens), très ému de l'issue de son parcours, arrive second des épreuves (voir ci-dessous le témoignage de Joël Delmotte qui l'a aidé à en arriver là). La troisième place revient à **Élise Duboué-Dijon** (Lycée René Cassin, Bayonne). Cette troisième place récompense l'implication de deux enseignants qui ont décidé il y a cinq ans de mettre en avant la chimie dans leur lycée. Notons qu'Élise Duboué-Dijon s'est également classée première au concours de sélection des Olympiades Internationales de Chimie et qu'elle défendra les couleurs de la France aux côtés de Benjamin Bousquet, Quentin Lefebvre et Simon Gourdin-Bertin (premier lauréat des Olympiades Nationales de la Chimie en 2006) à Moscou du 15 au 24 juillet prochain.

Les lauréats du projet de communication, Jean Minetto et Sylvain Wlodarczyk, viennent également du lycée George Clemenceau de Reims. Avec « La flûte enchantée », ils ont rendu honneur à leur terroir, en réalisant un clip vidéo sur l'origine « chimique » des bulles de champagne.

Les Olympiades participent depuis plus de vingt ans à la motivation de jeunes futurs chimistes potentiels en leur faisant découvrir la chimie d'une autre façon, et même ceux qui ne se dirigent pas ensuite vers la chimie en gardent une vision généralement différente de celle du « grand public ». L'implication et la motivation des enseignants et des aides de laboratoire qui les guident bénévolement est primordiale. Joël Delmotte, qui a suivi Florian Denis, en est un bon exemple. Il témoigne de son engagement et des difficultés qu'il a su surmonter :

« La chimie est une passion qui m'a été transmise par deux de mes enseignants de lycée en classe de seconde et de terminale. Je suis venu aux Olympiades de la Chimie pour faire de la chimie autrement, les programmes de chimie ne laissant pas beaucoup de libertés. Un des avantages de ces Olympiades est que l'on peut faire ce que l'on veut une fois que le thème a été défini et donc que l'on peut travailler à différents niveaux si nécessaire sans être pris par les impératifs de programme. Je pense que lorsque l'on est motivé et passionné, les élèves suivent d'autant plus facilement. Mes premières Olympiades n'ont pas été faciles : je n'avais que deux élèves qui avaient cours le mercredi après-midi ; par chance, le délégué régional m'a prêté des locaux à la fac de sciences. Un de ces élèves a gagné le concours régional et obtenu un prix national ; ce premier succès m'a assuré des candidats les années suivantes, et ainsi de suite puisque la réussite a souvent été présente. L'un des gros problèmes des Olympiades est d'obtenir des chefs d'établissement que les candidats aient le mercredi après-midi libre, ce qui n'est pas toujours facile. Il se trouve que l'apparition de la spécialité en terminale n'est pas gênante car nous avons souvent des élèves de la spécialité maths et parfois sciences de la vie et de la Terre. L'autre problème est d'avoir le soutien des collègues, ce qui n'est pas toujours le cas. Il faut reconnaître qu'accepter de travailler le mercredi après-midi, et bénévolement qui plus est, ne paraît pas normal à tous dans l'Éducation nationale et peut vous faire passer pour un fada. Depuis trois ans, nous commençons à préparer nos élèves dès la 1^{ère} S, et tous les ans, nous en présentons au moins trois au concours régional avec des résultats fort satisfaisants, ce qui les motive pour continuer en terminale et nous crée un vivier pour l'année suivante. Dans trois ans au plus tard, je vais quitter mes collègues en sachant qu'ils vont continuer à transmettre à nos élèves cette passion, tout en restant critiques vis-à-vis de la chimie. J'ai connu de grandes joies avec nos élèves, et en particulier avec Florian Denis qui m'a prouvé que l'on pouvait avoir d'excellents résultats avec de petits moyens – ce dont je n'étais pas persuadé pour la Picardie –, et dont l'investissement a été extraordinaire puisqu'il se prépare depuis plus d'un an, ce qui prouve qu'avec beaucoup de travail, on peut arriver à un très haut niveau. Je n'ai fait que l'accompagner et lui transmettre quelques connaissances sur des sujets qui ne sont plus enseignés alors qu'ils font partie de notre vie quotidienne. Il faut aussi reconnaître que les Olympiades permettent de ne pas se scléroser puisque le thème change tous les deux ans, et qu'il faut aborder un sujet pour lequel nous n'avons pas été formés, tel le dernier thème, ce qui nous relance inévitablement dans de nouvelles aventures et maintient notre curiosité en éveil, et je pense que ce doit être une des qualités d'un chimiste. »

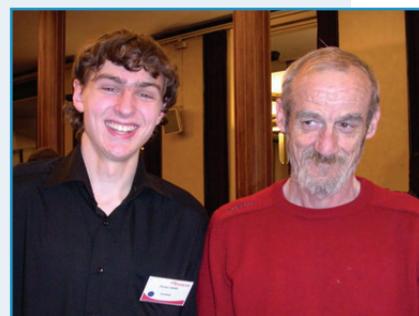
Il se trouve que l'apparition de la spécialité en terminale n'est pas gênante car nous avons souvent des élèves de la spécialité maths et parfois sciences de la vie et de la Terre. L'autre problème est d'avoir le soutien des collègues, ce qui n'est pas toujours le cas. Il faut reconnaître qu'accepter de travailler le mercredi après-midi, et bénévolement qui plus est, ne paraît pas normal à tous dans l'Éducation nationale et peut vous faire passer pour un fada. Depuis trois ans, nous commençons à préparer nos élèves dès la 1^{ère} S, et tous les ans, nous en présentons au moins trois au concours régional avec des résultats fort satisfaisants, ce qui les motive pour continuer en terminale et nous crée un vivier pour l'année suivante. Dans trois ans au plus tard, je vais quitter mes collègues en sachant qu'ils vont continuer à transmettre à nos élèves cette passion, tout en restant critiques vis-à-vis de la chimie. J'ai connu de grandes joies avec nos élèves, et en particulier avec Florian Denis qui m'a prouvé que l'on pouvait avoir d'excellents résultats avec de petits moyens – ce dont je n'étais pas persuadé pour la Picardie –, et dont l'investissement a été extraordinaire puisqu'il se prépare depuis plus d'un an, ce qui prouve qu'avec beaucoup de travail, on peut arriver à un très haut niveau. Je n'ai fait que l'accompagner et lui transmettre quelques connaissances sur des sujets qui ne sont plus enseignés alors qu'ils font partie de notre vie quotidienne. Il faut aussi reconnaître que les Olympiades permettent de ne pas se scléroser puisque le thème change tous les deux ans, et qu'il faut aborder un sujet pour lequel nous n'avons pas été formés, tel le dernier thème, ce qui nous relance inévitablement dans de nouvelles aventures et maintient notre curiosité en éveil, et je pense que ce doit être une des qualités d'un chimiste. »

Le thème « Chimie, transport et développement durable » est reconduit pour les prochaines Olympiades, dont la cérémonie de remise des prix est d'ores et déjà fixée au 4 avril 2008. Bonne chance aux futurs candidats !

Séverine Bléneau-Serdel



Les lauréats 2007. Au centre du premier rang, le « trio gagnant » : Florian Denis, Élise Duboué-Dijon et Aurélien Schuller. © Olympiades Nationales de la Chimie.



Florian Denis et Joël Delmotte.
Photo : S. Bléneau-Serdel.

Recherche et développement

Accord entre le CNRS
et la Chine

Shen Changyu, président de l'Université de Zhengzhou, et Gilberte Chambaud, directrice du département Chimie, lors de la cérémonie de signature. © CNRS.

Un accord de collaboration portant sur la création d'un laboratoire de chimie dédié aux recherches sur la synthèse de composés organophosphorés a été signé à Zhengzhou (province du Henan) le 6 avril dernier entre l'Université de Zhengzhou et le CNRS. Il s'agit du premier laboratoire chinois dont la création a été confiée à un chercheur du CNRS, **François Mathey**, directeur de recherche au CNRS, membre de l'Académie des sciences et ancien président de la SFC. Ce nouveau laboratoire bénéficie d'un fort soutien de l'Université et de son département de chimie. Il disposera d'équipements très performants dans un environnement scientifique d'excellente qualité dont la réputation s'appuie sur la présence de deux académiciens chinois, les professeurs Wu Yangjie, spécialiste en chimie organique, et Zhong Xiangchong, spécialiste en sciences des matériaux.

La nouvelle Université de Zhengzhou, qui compte actuellement 90 000 étudiants, bénéficie d'un fort soutien des instances nationales de la recherche. Elle est en effet placée en bonne position parmi les cent premières universités chinoises et le département chimie est classé en quatrième position parmi l'ensemble de la chimie chinoise.

Cette création franco-chinoise concrétise la collaboration déjà existante entre François Mathey et le jeune professeur Duan Zheng qui a effectué un séjour scientifique dans l'équipe de François Mathey à l'Université de Riverside (E.-U.). Le nouveau laboratoire est en cours d'installation et le démarrage de ses activités est prévu pour septembre 2007. Outre les professeurs Mathey et Duan, il va regrouper dans sa phase initiale huit doctorants déjà sélectionnés avec des axes de recherche d'ores et déjà définis qui porteront essentiellement

sur la synthèse de nouvelles molécules organophosphorées permettant l'élaboration de matériaux nouveaux pour les équipements de haute technologie.

• Source : CNRS, 11/05/2007.

Prix IUPAC
pour les jeunes chimistes

Les « IUPAC Prizes for Young Chemists » ont été créés pour encourager de jeunes chercheurs méritants en sciences chimiques en début de carrière, récompensant les meilleurs post-doctorats décrits dans un essai de 1 000 mots. Les lauréats 2007 ont été annoncés en avril dernier : Deanna D'Alessandro (James Cook University, Australie), « Stereochemical effects on intervalence charge transfer » ; Euan R. Kay (University of Edinburgh, G.-B.), « Mechanized molecules » ; Anna Aleksandra Michrowska (Polish Academy of Sciences, Pologne), « Search for new Hoveyda-Grubbs catalysts and their application in metathesis of alkenes » ; Taleb Mokari (The Hebrew University, Israël), « Developing a new composite of nanocrystals with semiconductor-insulator and semiconductor-metal interfaces » ; Feng Tao (Princeton University, E.-U.), « Nanoscale surface chemistry of organic layers on solid surfaces formed through weak noncovalent interactions and strong chemical bonds ».

Les candidatures pour l'édition 2008 sont d'ores et déjà ouvertes. **Date limite de dépôt des dossiers : 1^{er} février 2008.**

• Présentation des travaux des lauréats 2007 : www.iupac.org/news/prize/2007_winners.html
Candidatures pour 2008 : www.iupac.org/news/prize.html

Industrie

Reprise annoncée pour 2007

Après une année 2006 difficile en France, une croissance plus dynamique se dessine pour l'industrie chimique en 2007. En effet, après une année de stagnation marquée par le renchérissement du coût des matières premières et de l'énergie, ainsi que de nombreux arrêts

(techniques et fermetures) dans la chimie de base, la production de l'industrie chimique devrait renouer avec une croissance supérieure à sa tendance de long terme en France (+ 2,5 % hors pharmacie). Cette évolution s'inscrit dans un contexte économique mondial où la croissance se maintient à un niveau élevé malgré la perspective d'un léger tassement de l'économie américaine. Cependant, le raffermissement de l'euro vis-à-vis du dollar et du yen devrait pénaliser le commerce extracommunautaire, même si l'Europe reste le moteur des échanges extérieurs de l'industrie chimique en France.

Dans la **chimie minérale**, les restructurations devraient maintenant produire leurs effets. Il n'est pas envisagé d'arrêts conjoncturels d'unités comme en 2006 (qui étaient liés aux hausses du gaz naturel dans le secteur des engrais). L'activité de l'ensemble du secteur devrait atteindre un rythme de croissance voisin de 1,9 %, rattrapant ainsi la baisse de 2006. En 2008, une meilleure utilisation des capacités existantes maintiendrait le taux de croissance.

La production de la **chimie organique** enregistrerait une progression légèrement inférieure à sa croissance moyenne sur dix ans (+ 2,3 % en 2007), marquée par quelques restructurations et arrêts pour maintenance en pétrochimie, une reprise lente et progressive de la production automobile en France et un possible affaiblissement des exportations hors Europe.

Dans les **spécialités chimiques**, l'activité (hors produits chimiques pour la photographie) serait tirée par le bâtiment et la consommation privée, qui constituent encore un socle solide de la demande en France en 2007. Les perspectives pour 2008 restent favorablement orientées avec le retour d'une demande du secteur automobile plus forte.

Le secteur des **savons, parfums et produits d'entretien** devrait bénéficier en 2007 et en 2008 de la bonne tenue de la consommation des ménages sur l'ensemble de leurs marchés.

« Cette reprise de la croissance reste cependant fragile » a déclaré Alain

Prévisions sectorielles de l'industrie chimique en France
(*hors produits chimiques pour la photographie) :

Évolution en volume, en % par an	Réel 2006	Prévisions 2007	Prévisions 2008
Chimie minérale	- 1,9	1,9	1,9
Chimie organique	0,7	2,3	2,8
Spécialités chimiques	- 5,7	1,3*	2,1*
Savons, parfums, produits d'entretien	4,4	4,4	5,3
Chimie hors pharmacie	0	2,5	3,1

Devic, président de l'Union des Industries Chimiques (UIC). Il rappelle la nécessité de mettre en place des mesures rapides, pour renforcer la compétitivité de l'industrie chimique en France, en particulier dans le cadre de la mise en œuvre de REACH au 1^{er} juin 2007.

• Source : UIC, 03/05/2007.

BASF : « Contribution invisible, succès visible »

BASF, « The Chemical Company », a lancé en mars dernier une campagne institutionnelle de communication en France avec une annonce consacrée au traitement de l'eau (un autre thème est à découvrir au dos de ce numéro de *L'Actualité Chimique*). Cette campagne presse (quotidiens, magazines, presse scientifique, féminine et thématique) a été relayée en mai par un spot diffusé sur les principales chaînes hertziennes de télévision, du câble et de la TNT, et également en ligne. Une seconde vague suivra en septembre. Utilisée également dans onze autres pays en Europe, cette campagne vise un public fortement impliqué dans les questions économiques, industrielles et politiques, et désireux d'assumer des responsabilités citoyennes dans la société. Elle illustre le développement, par BASF et ses partenaires, de solutions adaptées pour aujourd'hui et pour demain.

En France, où l'industrie chimique souffre d'une image négative, peu de gens savent en effet que BASF élabore des solutions durables pour purifier l'eau, la dessaler ou encore l'économiser. Depuis le lancement de la campagne en 2004, la société a communiqué sur des exemples similaires de contributions invisibles mais dont le succès pour ses partenaires et pour le consommateur final est bien réel. Elle vise ainsi à affirmer sa position de leader mondial dans l'industrie chimique et à rendre son image plus visible en France et en Europe.

À quand d'autres campagnes dévoilant les « faces cachées » de l'industrie chimique ?

• www.basf.fr

Sécurité et environnement

Mieux gérer les crises

C'est ce que se proposent de faire l'UIC Nord-Pas de Calais et Altéris Environnement, société nordiste spécialiste de la communication environnementale et de la gestion de crise, qui viennent de signer un contrat d'accompagnement à la gestion de la crise le 4 mai dernier.

Grâce à ce contrat, les entreprises adhérentes de l'UIC NPC pourront bénéficier en cas d'accident de conseils en matière de communication avec les autorités, les riverains et les associations de protection de l'environnement.

« Depuis plusieurs années, dit François Trouillet, délégué général de l'UIC NPC, nos entreprises ont affiché leur volonté d'ouverture et de dialogue avec le voisinage. Elles développent des contacts suivis avec leur environnement social, participent à de nombreuses instances de concertation, pour tisser des relations de confiance et développer une culture commune des risques et de la sécurité industriels. Mais communiquer en temps de crise est complexe et demande des savoir-faire spécifiques. Myriam Duchene, qui dirige Altéris Environnement, travaille avec nous depuis cinq ans pour développer notre communication « en temps de paix » ; elle connaît nos problématiques et nos sites, elle a formé la plupart des directeurs d'usines à la gestion de crise. Nous avons voulu franchir une étape supplémentaire. » Cette signature intervenait juste après l'engagement de l'UIC avec le Ministère de l'Écologie et du Développement durable dans une démarche volontaire pour mieux communiquer après un incident ou un accident ; la profession va dorénavant utiliser un nouvel indice de gravité d'un incident ou d'un accident qui doit faciliter une information claire des riverains.

• Source : UIC NPC, 10/05/2007.

La chimie au quotidien

Festival Paris-Montagne 2007 : « Sur les traces des chercheurs »

Forts du succès de la première édition en 2006 où près de 2 000 visiteurs sont venus découvrir quarante animations et douze spectacles, et du retentissement médiatique autour de l'événement, les organisateurs du festival Paris-Montagne ont reconduit leur aventure pour cet été.

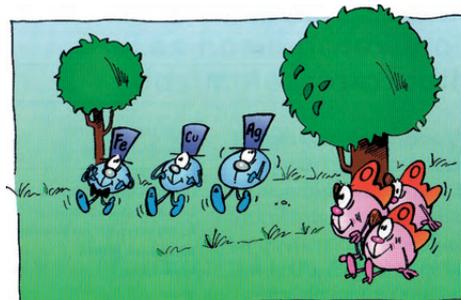
Créé par des étudiants et des chercheurs désireux de partager leur passion des sciences, de rendre l'univers de la science et de la recherche accessible à tous, avec l'ambition de conjuguer excellence et solidarité, le festival se décline en plusieurs activités animées par des chercheurs, des animateurs scientifiques, des troupes de théâtre de science, des associations de culture scientifique et technique...

Cette seconde édition se déroulera du

21 au 25 juillet 2007 dans les murs de l'École Normale Supérieure, sur la montagne Sainte-Geneviève. Cette année, le festival veut offrir au public une occasion d'appréhender le monde de la recherche. Chacun doit pouvoir y découvrir le quotidien d'un chercheur et la démarche scientifique. Entrée gratuite à tous les amoureux des sciences, petits et grands !

• www.paris-montagne.org

Le Monde étrange des atomes



Les soeurs Oxygènes guettent sournoisement les atomes encore célibataires.

Les illustrations de « cette fiction amusante ayant pour but de permettre à un large public peu connaisseur de la chimie, de s'y intéresser, de comprendre comment la matière est faite, d'avoir une idée sur la constitution des atomes et de faire connaissance avec la décroissance radioactive et la fission nucléaire » nous avaient servi de fil rouge pour le numéro thématique « Le chimiste et le profane » (novembre-décembre 2004). L'auteur, Jacques Deferne, vient de mettre son contenu et les dessins d'Alain Gassener à la disposition de tous sur le site « Kasuku - Les secrets de notre planète », qui contient également d'autres textes de vulgarisation scientifique.

• www.kasuku.ch/pdf2.html#a_atomes

Expo Nano

Difficile de se représenter les nanotechnologies ? La Cité des sciences présente une exposition pour mieux comprendre ces nouvelles technologies qui nous entourent, leurs dimensions et leur structure, les techniques et l'innovation, leurs propriétés et leurs applications, leurs enjeux économiques, sans oublier les problèmes de société et d'éthique. Débats, rapports et expertises sont également à découvrir sur le site.

• Jusqu'au 2 septembre 2007.

www.cite-sciences.fr/francais/ala_cite/expositions/nanotechnologies/index.html



© Cité des sciences.

Livres



Lumière et luminescence
Ces phénomènes lumineux
qui nous entourent

B. Valeur

207 p., 25 €

Belin, Pour la science, 2005

À l'image des produits chimiques, les phénomènes lumineux sont omniprésents dans notre vie quotidienne. Le sous-titre l'affirme et la lecture de l'ouvrage de Bernard Valeur le confirme. Entre art et science, le livre guide le lecteur – dont la culture n'est pas censée dépasser le niveau d'un baccalauréat scientifique – à travers l'univers fantastique de la lumière et de la couleur.

Huit chapitres successifs contribuent à forger une « image cohérente » de la lumière. Dans son chapitre introductif, « La lumière dans tous ses états », l'auteur établit clairement la distinction entre les deux sources naturelles d'émission de lumière : entre incandescence et luminescence d'abord – une grande partie de l'ouvrage est consacrée à la luminescence, peu abordée dans les ouvrages d'enseignement traditionnel –, entre fluorescence et phosphorescence ensuite.

« L'histoire de la lumière : de la philosophie à la physique quantique », en passant de l'optique géométrique à la dualité onde/particule, voit défiler tous les grands noms de la physique à travers les âges. Elle se termine par une galerie de portraits, originale car chronologique, des défenseurs des deux interprétations de la nature de la lumière.

Les principes physiques de l'incandescence (concepts du corps noir et du rayonnement thermique...) et de la luminescence (spectres de raies atomiques, luminescence cristalline et moléculaire, émission spontanée et stimulée, à la base de l'effet laser...) sont explicités dans le chapitre intitulé « Émission de lumière par la matière : de la chandelle au laser ». À chaque fois, des exemples pratiques de la vie quotidienne (la « couleur » des étoiles, les feux d'artifice...) et de l'actualité scientifique la plus récente (les diodes électroluminescentes pour l'éclairage

ou l'affichage...) étayent et crédibilisent ces principes.

Fort à propos, une reproduction d'un vitrail de Notre-Dame introduit le chapitre « Lumière et couleur ». Qui mieux qu'un vitrail peut incarner le mariage de la couleur et de la lumière ? L'effort pédagogique de présentation de ce chapitre mérite d'être signalé. Sa lecture fait prendre conscience au chimiste que pigments naturels et colorants synthétiques n'ont pas, dans la nature, l'importance que celui-ci leur attribue généralement. La physique est aussi source de lumière ! Le chapitre fait l'inventaire et classe les différents phénomènes responsables de la couleur, avec des exemples bien documentés : la réfraction (prisme de Newton), la diffusion (reflets bleutés de la neige...), la diffraction accompagnée d'interférences (iridescence des ailes de certains papillons...), des interférences sans diffraction (bulles de savon...)... Les pigments ne sont évidemment pas absents de ce chapitre. Ils fonctionnent tantôt par absorption, tantôt par absorption suivie d'émission, à l'exemple de la photoluminescence. La liste des principaux pigments naturels, l'histoire du remplacement des colorants naturels par des homologues synthétiques – qui marque en fait le démarrage de l'industrie chimique –, les relations entre couleur et structure chimique sont présentées rapidement mais clairement. Bref, ce chapitre est un bon condensé d'un « Que sais-je ? » ou d'un « Que dois-je savoir ? » de la couleur.

Les bases de la lumière étant à présent acquises par les lecteurs, ceux-ci se plongeront avec avidité dans la lecture des chapitres suivants qui constituent la contribution réellement novatrice, car pluridisciplinaire, de l'ouvrage.

Les passionnés des sciences de la nature et de la vie se laisseront instruire et captiver par les deux chapitres suivants. Le chapitre 5, « Lumière et nature : de l'arc-en-ciel au caméléon », en passant par les aurores boréales, les couleurs des animaux ou des insectes, explique les observations des naturalistes à partir des phénomènes physiques explicités dans les chapitres précédents.

Le chapitre 6, « Fluorescence et phosphorescence : de la décoction de *Lignum nephreticum* au tube fluorescent », traite de problèmes de la vie courante. Il précise ces deux types particuliers de luminescence, en insistant davantage sur la fluorescence (les surligneurs, les vêtements fluo à la mode...) que sur la phosphorescence.

C'est normal. La fluorescence ne constitue-t-elle pas une technique d'exploration très originale ? Elle exploite en effet à fond l'équivalence des durées d'émission des marqueurs avec les temps caractéristiques des phénomènes à étudier. De nombreux composés fluorescents servent ainsi d'outils de détection et d'analyse, donc de sondes et de traceurs, pour la caractérisation du vivant, pour le diagnostic médical en particulier. Des applications variées illustrent ce chapitre : photodiagnostic de tumeurs cancéreuses, angiofluorographie, puces à ADN...

Les deux derniers chapitres intéresseront plus particulièrement les chimistes et les amateurs des hautes technologies. Dans le chapitre 7, « Chimioluminescence et bioluminescence : des bâtons lumineux aux vers luisants », l'auteur fait remarquer que la bioluminescence (lucioles, lampyres, vers luisants et autres dinoflagelles) n'est en fait qu'un cas particulier de la chimioluminescence, tout en avouant modestement le manque de recul des spécialistes sur les origines précises de la bioluminescence. De leur côté, les chimistes organiciens regretteront la courte liste des exemples de chimioluminescence (flamme bleue des gazinières, oxydation du luminol par l'eau oxygénée...). Le chapitre « D'autres formes de luminescence : de l'image radiologique aux écrans plats » termine l'ouvrage. Il explicite les applications high-tech faisant appel à la thermoluminescence, la cathodoluminescence, l'électroluminescence, avec les diodes électroluminescentes organiques et inorganiques, déjà utilisées dans l'affichage mais qui remplaceront bientôt les vieilles ampoules d'Edison pour l'éclairage artificiel, car sans échauffement, donc avec des économies d'énergie substantielles !

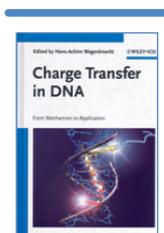
La simplicité et la clarté des schémas explicatifs d'abord, le nombre et la qualité des encadrés pour expliciter des aspects plus techniques ensuite, la sélection et la qualité des photos enfin font de cet ouvrage une référence. Voilà certainement une voie pour réconcilier à nouveau les jeunes avec les sciences !

Remercions l'auteur pour son travail original et son apport stimulant.

En introduction, nous avons observé l'analogie entre chimie et lumière, aussi omniprésentes que mystérieuses pour le grand public. À quand un ouvrage, dans le même esprit, avec pour titre « Chimie et produits chimiques : cette science et ces objets indispensables qui nous entourent », pour paraphraser

le titre de l'excellent ouvrage de Bernard Valeur ? Voilà un thème de réflexion stimulant à proposer à nos collègues de la Division Enseignement de la SFC !

Gilbert Schorsch



**Charge transfer in DNA
From mechanism to application**

H.A. Wagenknecht (ed)

229 p., 70 £

Wiley-VCH, 2005

Le thème central du livre qui porte sur l'étude des processus de transfert de charge dans l'ADN sur des distances variant de quelques paires de bases à 200 Å connaît un fort engouement depuis le début des années 90. Dans le chapitre introductif, l'éditeur effectue une revue très synthétique du domaine avec une présentation des stratégies mises en jeu pour créer un trou ou injecter un électron dans un double-brin d'ADN, essentiellement par la mise en œuvre d'approches photochimiques. Diverses méthodes expérimentales (spectroscopies résolues en temps, électrochimie, détection des produits finals de réaction) et théoriques ont été utilisées pour la détermination des mécanismes de transfert de charge. En particulier, plusieurs théories ont été proposées pour rendre compte de la migration d'un trou dans une chaîne bicaténaire oligonucléotidique consécutivement à l'arrachement d'un électron sur une des quatre bases puriques et pyrimidiques ou à partir d'un résidu 2-désoxyribose. Des applications possibles de ces réactions de transfert électronique, en particulier dans le domaine des nanotechnologies, sont aussi mentionnées dans le chapitre introductif.

Toutefois, ce sont des aspects plus fondamentaux qui sont évoqués dans les huit chapitres suivants sous forme d'analyses critiques de divers aspects expérimentaux et théoriques des réactions de migration de charge dans l'ADN. Une fraction importante des contributions traite des mécanismes de transfert de trou pour lesquels on dispose de nombreux éléments et de plusieurs théories qui ne convergent que partiellement. Il existe



Wiley fête ses 200 ans !

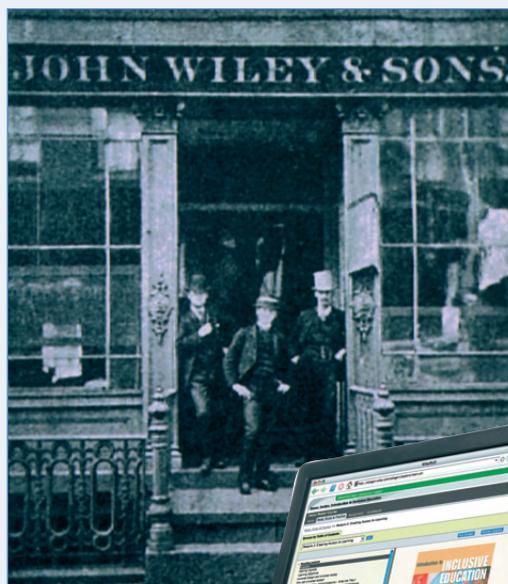
C'est en 1807, alors que Beethoven compose sa 5^e symphonie et que le chimiste britannique Sir Humphrey Davy isole le sodium et le potassium, que Charles Wiley ouvre une petite imprimerie à Manhattan, New York. Sous la présidence de Thomas Jefferson, l'Amérique est encore une jeune nation en plein développement. Très rapidement, la firme Wiley commence à éditer les grands écrivains de la littérature américaine tels Cooper, Irving, Melville et Poe, et importe Andersen, Dickens... Puis, avec la révolution industrielle et l'émergence de la science moderne, la société délaisse alors la littérature au profit de publications plus scientifiques et techniques. Einstein, Bohr et 150 prix Nobel vont remplacer Poe et Dickens.

Six générations de Wiley se sont succédées pour développer cette société à un niveau mondial (Europe, États-Unis, Canada, Russie, Singapour, Japon, Inde et Australie). Aujourd'hui, cette société d'édition familiale indépendante figure toujours parmi les leaders mondiaux. Elle emploie déjà 3 900 personnes à travers le monde et s'agrandit encore cette année avec l'acquisition de Blackwell Publishing Ltd. Ses publications de référence touchent de nombreux domaines : santé, architecture, religion..., et le monde scientifique (technique et médical) ainsi que l'éducation supérieure et la recherche y sont activement représentés. Déjà présente en Europe au XIX^e siècle, Wiley acquiert en 1996 la société allemande Verlag Chemie pour former Wiley-VCH vers qui la SFC se tournera avec ses sociétés consœurs pour développer à la fin des années 90 les nouvelles revues européennes : *European Journal of Organic Chemistry*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Chemistry, a European Journal*, *ChemPhysChem*, *ChemBioChem*, avec la toute dernière née : *ChemMedChem*.

La SFC, cette « jeune fille de 150 ans », et *L'Actualité Chimique* souhaitent un heureux anniversaire à cette « vieille dame de 200 ans » et beaucoup de succès éditoriaux à la septième génération déjà en place !

Roselyne Messal

• www.wiley.com



Le siège de Wiley en 1880.



WileyPLUS, le site d'accès incontournable pour professeurs et étudiants.

toutefois un consensus sur le rôle prédominant joué par la base guanine dans la capture du trou après une migration qui fait intervenir des mécanismes de super-échange et de sauts incohérents de bases selon la séquence oligonucléotidique. Plus récemment, un mécanisme par saut entre adénines adjacentes a été mis en évidence dans les séquences riches en paires de bases A-T. L'identification des principaux produits de transformation du radical cation de la guanine a été effectuée, suggérant une prépondérance de la voie de déprotonation sur la réaction compétitive d'hydratation. On peut toutefois remarquer que la plupart des travaux ont été réalisés dans des conditions où la possibilité de réactions secondaires de produits initialement formés comme la 8-oxo-7,8-dihydroguanine, qui possède un potentiel d'oxydation inférieur à celui de la guanine, est à prendre en compte, ce qui peut compliquer l'interprétation des mécanismes de réaction. Les informations disponibles sur le transfert réductif d'électron qui n'a fait l'objet que de quelques études ciblées si l'on excepte des travaux antérieurs effectués à l'état solide sont actuellement limitées. Il est montré clairement en utilisant des accepteurs appropriés (dimère cyclobutyle de thymine,

5-bromouracile) que les bases thymines dans les paires A-T sont préférentiellement impliquées dans le transfert d'électron qui dépend étroitement d'éléments de dynamique structurale (chapitre 9). La nécessité d'études approfondies pour une meilleure compréhension des mécanismes du transfert réductif de l'électron dans l'ADN est soulignée, bien que son intérêt biologique soit limité en raison de la susceptibilité de l'électron à être capturé par l'oxygène moléculaire ambiant.

Cet ouvrage, qui permet de faire un point très complet sur l'état actuel des connaissances sur les réactions de transfert de charge dans l'ADN – si l'on excepte l'absence de quelques contributeurs potentiels dont les travaux ont toutefois été mentionnés – constitue une référence indispensable pour les chercheurs débutants ou confirmés travaillant dans ce domaine. On peut ajouter que le livre, au contenu très homogène et à la présentation très claire, est susceptible d'intéresser une communauté beaucoup plus large de physico-chimistes en raison des sujets à portée générale abordés et des applications potentielles dans le secteur des nanotechnologies.

Jean Cadet

A signaler



Chimie des groupes principaux

J. Angenault
580 p., 56 €
Éditions Vuibert, 2007



Orbitales frontières Manuel pratique (2^e éd.)

T.A. Nguyen
304 p., 32 €
EDP Sciences, 2007

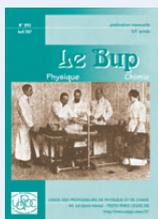


Réactions ultrarapides en solution Approches expérimentales et théoriques

M. Mostafavi, T. Gustavsson (coord.)
400 p., 50 €
CNRS Éditions, 2007

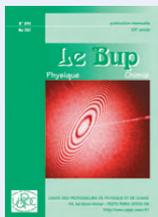
Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 893 (avril 2007)

- Un outil de diagnostic et d'évaluation pour aider l'élève en physique-chimie, par J. Vince, D. Coince, M. Coulaud, H. Dechelette, A. Tiberghien.
- Aspects d'un concept, par J.-F. Le Maréchal, R. Khanfour-Armalé, I. Aubert, O. Jean-Marie, H. Bastard, M.-C. Dubief.
- De l'expérience de laboratoire et des projets de travaux pratiques jusqu'aux modules d'exposition interactives, par E. Guyon, P. Jenffer.
- Prix Nobel de chimie 2006, par A. Mathis.
- Ajuster les coefficients stœchiométriques d'une équation de réaction chimique, par J. Winther.
- Quand Thalès, les rayons « X » et le système « D » se mettent au service de la médecine, par R. Richelmi.



N° 894 (mai 2007)

- Le Bup en 1909, par A. Gilles.
- Diagrammes thermodynamiques de fluides purs, par D. Picard.
- La loi de Beer-Lambert, par C. Genin.



N° 895 (juin 2007)

- Le Bup en 1981, par A. Gilles.
- La journée « Sciences et Société » dans le parcours PHYTEM à l'ENS Cachan, par M. Tadjeddine.
- Pas-science dans la culture, par J.-P. Jouary.
- La science face aux obscurantismes, par F.F. Charfi.
- Sciences et société en France depuis la Seconde Guerre mondiale, par C. Bonneuil.
- La science, espoirs et interrogations, par H. Langevin-Joliot.
- La double responsabilité des scientifiques, par J.P. Alix.
- Quel avenir pour le système climatique ?, par F. Ravetta.
- La production des champs pétroliers, par X. Chavanne.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

1^{er}-6 juillet 2007

ESOR XI

XIth European symposium
on organic reactivity

Faro (Portugal)

- <http://www.ualg.pt/esorxi>

8-11 juillet 2007

AIMECS 07

6th AFMC International medicinal
chemistry symposium

Istanbul (Turquie)

- <http://www.aimecs07.org>

15-18 juillet 2007

EuroCombi 4

International symposium
on combinatorial sciences in biology,
chemistry, catalysts and materials

Florence (Italie)

- <http://www.eurocombi4.it>

16-18 juillet 2007

SFC07 - Le congrès du cent cinquantième



« Chimie du futur, futur de la chimie »

Paris

- <http://www.sfc07.fr>

4-12 août 2007

IUPAC 2007

41st IUPAC world chemistry congress

Chemistry protecting health, natural
environment and cultural heritage

Turin (Italie)

- <http://www.iupac2007.org>

5-10 août 2007

ISPAC 21

21st International symposium
for polycyclic aromatic compounds

Trondheim (Norvège)

- <http://www.chem.ntnu.no/ISPAC21>

25-31 août 2007

Summerschool Biosensing with channels

Larmor-Baden

- http://www.physique.univ-evry.fr/summerschool_biosensing2007/index.htm

27-31 août 2007

ASMC 07

International symposium
on advances in synthetic
and medicinal chemistry

St Pétersbourg (Russie)

- <http://www.LDOrganisation.com>

1-6 septembre 2007

COMC 17

XVIIth EuCheMS conference
on organometallic chemistry

Sofia (Bulgarie)

- <http://comc17.orgchm.bas.bg>

2-7 septembre 2007

Eurocarb 14

14th European
carbohydrate symposium

Lübeck (Allemagne)

- <http://www.eurocarb14.de>

2-7 septembre 2007

Sol-Gel 2007

14th International sol-gel conference

Montpellier

- <http://www.enscm.fr/sol-gel2007.htm>

4-8 septembre 2007

2nd European conference

on chemistry for life sciences

Varsovie (Pologne)

- <http://www.lifesciences2007.uni.wroc.pl>

5-8 septembre 2007

ECME 2007

9th European conference
on molecular electronics

Metz

- <http://www.ECME-2007.gatech.edu>

6-9 septembre 2007

AMMM 2007

2nd International symposium
on advanced micro-
and mesoporous materials

Varna (Bulgarie)

- <http://micro2007.innoslab.com>

9-11 septembre 2007

4th European silicon days

Bath (Royaume-Uni)

- http://www.mmsconferencing.com/eod_contact.html

9-11 septembre 2007

Advances in structure-based drug discovery

San Francisco (États-Unis)

- <http://www.acsprospectives.org>

9-12 septembre 2007

11th EuCheMS International conference on chemistry and the environment

& 50th Anniversary Polish Chemical
Society congress

Torun (Pologne)

- <http://www.chem.uni.torun.pl>

11-13 septembre 2007

ECSSC XI

11th European conference
on solid state chemistry

Caen

- <http://www-crismat.ensicaen.fr/ECSSCXI>

12-16 septembre 2007



5th Paul Sabatier conference on catalysis

Catalysis contributions
to key societal challenges

Ottrott

(voir *L'Act. Chim.*, 306, p. 63)

- <http://www.sfc.fr/DivCata/P-Sabatier-Conference07.pdf>

17-19 septembre 2007



JCO 2007

Journées de chimie organique

Palaiseau

(voir *L'Act. Chim.*, 307, p. 62)

Tarif préférentiel d'inscription
jusqu'au 30 juin

- <http://www.colloquium.fr/jco>

17-20 septembre 2007

Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement

Lille

- <http://www.lille2007.com>

17-21 septembre 2007

Chirality at the nanoscale International conference

Barcelone (Espagne)

- <http://chiralitynanoscale2007.congress-uex.com/Home.cfm>

2-5 octobre 2007

GCI 2007

A greener chemistry for industry

Lille

Thèmes : chimie verte et chimie des agro-
ressources, matériaux de performance,
technologies durables et procédés propres

Date limite de soumission : 1^{er} juillet 2007

- http://www.ensc-lille.fr/actu/gci/cgipage1_fr.html

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

Prix Félix Trombe 2007 : appel à candidature

Créé en 2004, ce prix distingue les travaux exemplaires de chimistes qui, après une formation initiale à bac + 2 (IUT, BTS...), sont entrés dans la vie active et ont évolué au sein de leur milieu professionnel (laboratoire, entreprise, organisme ou établissement du lauréat) pour les amener à des postes de responsabilité.

Les contributions apportées par les candidats doivent être liées au caractère innovant (techniques de synthèse, d'analyse ou de production) ayant permis des avancées technologiques importantes, mais également à la spécificité de leur formation de chimiste pour avoir apporté des progrès dans des domaines comme la protection de l'environnement et la sécurité.

Les candidatures peuvent être individuelles ou présentées par des organismes professionnels ou de formation (IUT, CNAM...) et adressées à Armand Lattes, président de la SFC.

Date limite du dépôt de candidature : 1^{er} septembre 2007

- Armand Lattes, prix Félix Trombe, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Divisions

Enseignement Formation

Nouveau bureau

Président : Patrick Chaquin
Vice-président : Jérôme Randon
Vice-présidente : Françoise Rouquérol
Secrétaire : Nicole Leray
Secrétaire adjointe : Janine Thibault
Trésorier : Bernard Montfort

- chaquin@lct.jussieu.fr

Parrainages

28 août-1^{er} septembre 2007

6th ICHC

International conference on the history of chemistry Neighbours and territories: The evolving identity of chemistry
Leuven (Belgique)

Après Budapest en 2003 sur le thème « Communication in chemistry in Europe », Lisbonne en 2005 avec « Chemistry, technology and society », la conférence biennale d'histoire de la

chimie de l'European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuChemS) sera axée cette année sur la chimie au-delà des frontières. L'évolution continue de cette discipline a poussé les chimistes à sortir de leur domaine et de leur territoire pour un développement aux interfaces d'une part, avec la nécessité de pratiquer, de parler et d'enseigner le même langage d'autre part.

Les deux principaux thèmes : « Territories - Building a disciplinary identity (making a base for chemistry, pedagogy, connections and standards) » ; « Neighbours and borders crossing, merging and negotiating disciplinary borders (past and present) », seront illustrés par les conférences plénières suivantes :

- *The new identity of chemistry as biomimetic and nanoscience*, par B. Bensaude-Vincent (Université Paris 9, Nanterre).
- *Close neighbours, but different chemistries: chemistry in the low countries 1600-1900*, par E. Homburg (Universiteit Maastricht).
- *Transmuting chemistry into chemistry: eighteenth-century chrysopoeia and its repudiation*, par L. Principe (Johns Hopkins University, Baltimore).
- *Dangerous liaisons or unavoidable associations: quantum chemistry at the crossroads of chemistry, physics and mathematics*, par A. Simões (Universidade de Lisboa).

- <http://www.6ICHC.be>

15-17 octobre 2007

SAJEC 2007

8^e Symposium Sigma-Aldrich jeunes chimistes

La Brosse-Montceaux

Né en 2000 à la suite d'un partenariat entre la société Sigma-Aldrich et la SFC, ce symposium annuel a pour vocation de faciliter les rencontres entre jeunes chimistes, en leur donnant l'occasion de renforcer ou d'initier des échanges scientifiques et de présenter leurs thématiques de recherche.

Conférences plénières au programme :

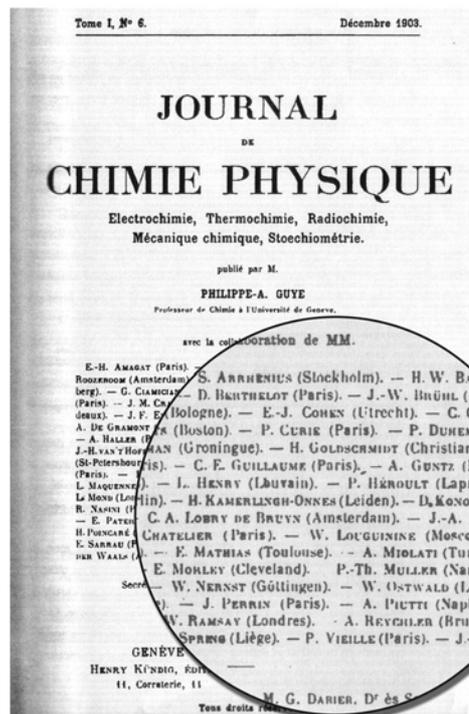
- *Pyrazole ligands as chemical leads in homogeneous catalysis*, par W.R. Thiel (Université de Keiserslautern).
- *La chimie, procédés et matériaux pour la conversion de l'énergie solaire : passé, présent et futur*, par J.-F. Guillemoles (ENSCP - EDF).
- *Synthèse de nanoparticules de semi-conducteurs, application à l'imagerie médicale*, par B. Dubertret (ESPCI).
- *The total synthesis of complex bioactive natural products*, par A. Evans (Liverpool).
- *Recent advances in fluorine chemistry*, par V. Gouverneur (Oxford).
- *Gold catalysis: synthetic and mechanistic aspects*, par S. Hashmi (Stuttgart).

Une table ronde sur le thème « La chimie de l'après pétrole » complètera le programme.

Date limite de soumission : 15 juin 2007

- <http://www.sajec2007.jeunes-sfc-idf.com>

Éditorial (suite)



Le *Journal de Chimie Physique*, fondé en juillet 1903 et publié à Paris et à Genève, est dès sa création marqué d'un caractère international, d'un caractère pluridisciplinaire entre la physique et la chimie et, il faut bien le reconnaître, en considérant la liste de ses collaborateurs, d'un caractère élitiste certain, comme le montre la première page du Tome I-6 reproduite ci-contre.

Portails d'information thématiques

Édition électronique

Veille documentaire

Communication multimédia

www.inist.fr

Bases de données bibliographiques

Fourniture de copies de documents

Formation en IST

L'information pour un monde de recherche

Facteur d'innovation, l'information scientifique et technique (IST) est aussi et surtout un élément essentiel à tout processus de recherche.

Depuis plus de 15 ans, l'Institut de l'Information Scientifique et Technique du CNRS conçoit et développe avec et pour la communauté scientifique, académique et industrielle des services d'accès à l'information scientifique issue de la recherche fondamentale et appliquée internationale.

Contribution invisible. Succès visible.

Contribution invisible – Nos systèmes d'isolation innovants, on ne les voit pas mais on en ressent tout le confort. Dans beaucoup d'édifices, ils permettent en effet une meilleure isolation thermique et une utilisation plus efficace des matériaux. Ils contribuent ainsi à économiser durablement l'énergie. Comme dans le bâtiment Génération E de Fontenay-sous-Bois, près de Paris.

Succès visible – De telles solutions, nous les développons et les optimisons en partenariat avec nos clients de nombreuses branches industrielles. Optimisation des procédés et de la qualité ainsi que réduction des coûts constituent pour eux les résultats bien visibles de ce partenariat. Jour après jour, nous contribuons à la réussite de nos clients et à l'amélioration de la qualité de vie pour tous.
www.basf.fr

 **BASF**
The Chemical Company *

* L'entreprise de la chimie