

Comprendre le déroulement de réactions chimiques qui ne durent que quelques milliardièmes de milliardième de seconde est un défi auquel participe une équipe de chimistes genevois. Explications

Eric Vauthey est le chimiste le plus rapide de l'Université de Genève. Non pas en raison d'une quelconque prouesse athlétique, mais parce que le travail de ce professeur du Département de chimie physique et de son équipe consiste à «filmer» des réactions qui se déroulent sur une période si brève qu'elle doit être mesurée en femtosecondes, c'est-à-dire en milliardièmes de milliardième de seconde. Cette échelle de temps, évidemment imperceptible pour l'œil et le cerveau de l'être

nettement plus complexe que ce que la théorie laissait présager.»

Les réactions chimiques ultra-rapides ne sont pas une exclusivité de laboratoire. Elles se rencontrent partout dans la nature. Ainsi, le premier effet provoqué par un photon lorsqu'il frappe la rétine au fond de l'œil se mesure en centaines de femtosecondes. C'est le temps nécessaire au rétinale, la molécule chargée de capter les grains de lumière, pour modifier sa forme et amorcer une série de processus aboutissant à la génération d'un signal électrique qui sera acheminé jusque dans le système nerveux central. Autre exemple: dans certaines bactéries, il existe des ensembles de pig-

mesure juste après, grâce à une deuxième. Plus le «flash» de lumière est court, plus l'intervalle entre l'excitation et la mesure peut être réduit, permettant une précision atteignant quelques dizaines de femtosecondes seulement. En répétant l'expérience avec des intervalles croissants, on peut retracer l'évolution de la réaction chimique.

Le Britannique George Porter, qui a reçu le Prix Nobel de chimie en 1967 pour cela, est parvenu à décortiquer des réactions à l'échelle de la microseconde (10⁻⁶). Grâce au perfectionnement de la technologie des lasers, le chimiste égyptien Ahmed Zewail devient à son tour lauréat du Prix Nobel en 1999 pour ses

Chimistes à grande vitesse

11

humain, est parfaitement adaptée aux réactions chimiques les plus rapides de la nature. Et cet univers à très haute vitesse, situé à la limite des moyens de détection et d'observation actuels, ne peut être décrit à l'aide des théories conventionnelles de la réactivité chimique. C'est en tout cas ce qu'ont confirmé les chercheurs genevois dans un article paru dans la revue *Journal of Physical Chemistry A* du 29 janvier 2004. «Il y a un peu plus de dix ans, une équipe de chercheurs avait réalisé une expérience visant à mesurer le déroulement d'un type de transfert d'électron d'une molécule à l'autre, explique Eric Vauthey. Nous avons essayé de répéter leur travail avec des moyens de mesure plus précis, mais nous n'avons jamais pu confirmer leurs résultats. En fait, nous avons remarqué qu'avec les instruments de l'époque, les chercheurs ne détectaient que les dernières phases de la réaction chimique. Or, grâce à un appareillage possédant une plus grande résolution, nous avons dévoilé ce qui se passe durant les tous premiers instants. Et ce qu'on a vu s'est avéré

ments disposés comme des «anneaux de stockage d'énergie» dans lesquels l'énergie lumineuse absorbée circule de molécule en molécule. Chaque transfert d'énergie ne dépasse pas les 100 femtosecondes. Idem pour certains phénomènes dans lesquels l'énergie lumineuse est transformée en chaleur. Les processus de refroidissement de la molécule doivent être extrêmement rapides, notamment en ce qui concerne l'ADN, sous peine de dommages irréversibles.

Système de miroirs

La mise au point de la technique de mesure de ce genre de processus remonte aux années 1960. En simplifiant, le principe consiste à générer une impulsion lumineuse la plus courte possible puis, grâce à un miroir semi-transparent, à la faire passer par deux chemins optiques différents. En jouant avec un système de miroirs, il est possible d'exciter un échantillon avec une première impulsion et de réaliser une

travaux dans la chimie de la femtoseconde (10⁻¹⁵), ce qui représente une valeur un milliard de fois plus petite. Eric Vauthey et ses collègues utilisent toujours le même principe pour leurs recherches, tout en développant de nouvelles variantes. Leurs coups de sonde n'ont pas seulement servi à montrer que la description théorique des réactions de transfert d'électron ultra-rapide nécessite de sérieux ajustements, ils visent aussi à mieux comprendre les mécanismes en jeu et éventuellement à les exploiter. A première vue abstrait, ce champ de recherche pourrait néanmoins avoir d'importantes répercussions dans des domaines d'applications brûlants d'actualité tels que la conversion d'énergie solaire en électricité, le stockage de l'information ou encore la photonique – qui est au photon ce qu'est l'électronique à l'électron. ■

Anton Vos

www.unige.ch/sciences/chifi/Vauthey/
www.its.caltech.edu/%7Efemto/