



4	ÉDITORIAL Alain Fuchs	47	Ch. 3 / L'apport des ions accélérés dans l'épopée de la chimie sous rayonnement Gérard Baldacchino
6 DOSSIER		55	Ch. 4 / Le laboratoire de physique des rayonnements de Strasbourg René Voltz
	RÉACTIONS INDUITES PAR LES RAYONNEMENTS, ÉTUDIÉES EN FRANCE DU XIX^E SIÈCLE À NOS JOURS	62	Ch. 5 / Histoire de la photochimie, de la photophysique et de l'optique moléculaire à Bordeaux Henri Bouas-Laurent, Jean-Pierre Desvergne
	INTRODUCTION René V. Bensasson	71	Ch. 6 / Effets des radiations ionisantes sur les acides nucléiques : des composés modèles à la cellule Jean Cadet, J. Richard Wagner
16	Ch. 1 / Dans le sillage de la physico-chimie sous rayonnements : vers l'institut des sciences moléculaires d'Orsay Bernard Bourguignon, Karine Béroff, Philippe Bréchignac, Gérald Dujardin, Sydney Leach, Anne Zehnacker-Rentien	81	Ch. 7 / Applications industrielles des rayonnements ionisants Sophie Rouif
28	Ch. 2 / De l'institut du radium et du laboratoire de chimie physique à Paris au laboratoire de physico-chimie des rayonnements et à celui de chimie physique d'Orsay – Travaux effectués dans les unités de Moïse Haïssinsky, de Michel Magat et de leurs successeurs.	91	Épilogue René V. Bensasson
28	Section I / La chimie sous rayonnements au laboratoire Curie depuis les pionniers Jacqueline Belloni-Cofler	92 VARIA	
33	Section II / Une impulsion unique pour la chimie sous rayonnements à Orsay Curie depuis les pionniers Mehran Mostafavi	92	Monique Castagna, une femme « à signaler » Interview par Isabelle Martelly
37	Section III / Physico-chimie sous rayonnements en phase gazeuse, liquide et solide et retombées interdisciplinaires René V. Bensasson	96 ANALYSE D'OUVRAGE	
43	Section IV / Mise au point de la chimie sous rayonnements appliquée aux polymères et aspects juridiques Adolphe Chapiro	96	Florence Greffe, Pascal Griset <i>Une compagnie en son siècle.</i> <i>350 ans de l'Académie des sciences</i> Analyse de Denis Guthleben
		97 TABLE OF CONTENTS	

TABLE OF CONTENTS

EDITORIAL

Alain Fuchs

REPORT

RADIATION-INDUCED REACTIONS STUDIED IN FRANCE FROM THE 19TH CENTURY TO THE PRESENT DAY

Introduction

René V. Bensasson

This introduction describes: the genesis of this special issue of *Histoire de la recherche contemporaine*, a publication of the *Centre national de la recherche scientifique* (CNRS); highlights major points of the research on radiation-induced reactions performed in France from the 19th century to the present day, and underlines the role of two pioneers in this very field, Michel Magat and Moïse Haïssinsky.

In the wake of physical chemistry under irradiation: onward to the Institute of Molecular Sciences at Orsay

Bernard Bourguignon, Karine Béroff, Philippe Bréchnignac, Gérald Dujardin, Sydney Leach, Anne Zehnacker-Rentien

This article evokes the pathway which, since 1960, has led a part of the scientific community at Orsay, from radiation chemistry to atomic and molecular collision physics and photophysics, resulting, by intensifying exchanges, in the creation of the Institute for Molecular Sciences at Orsay, presently organized along three main centers of expertise: molecular physics, nanosciences, physics for biology. If the pioneers' personal qualities have played a major role in the establishment of concepts, technical advances and fortuitous discoveries have made important contributions.

Radiation Chemistry at the Laboratoire Curie, starting from the pioneers

Jacqueline Belloni-Cofler

The role played by Pierre and Marie Curie is essential to understand the primary ionization of molecules and the formation of radicals by radiations emitted by radioactive sources. Further, Moïse Haïssinsky and his group of the Laboratoire Curie have systematically studied the radiolysis of solutions in water, a major biological component, and, having established the basis of the redox mechanisms of solutes, have been able to determine the primary yields of radicals issued from water radiolysis. Because he trained numerous French and foreign students, Mr. Haïssinsky is one of the founders of modern radiation chemistry.

A unique impulsion for radiation chemistry at Orsay

Mehran Mostafavi

Radiation chemistry developed under the direction of Michel Magat at Orsay, after achieving excellent results on the properties of metal nanoparticles by the end of last century, receives a new impetus through the construction project of the research platform ELYSE based upon the only European electron accelerator dedicated to radiolysis with picosecond pulse. This platform acquired an international visibility by opening new themes once unattainable and by being attractive for many foreign researchers.

Radiation- induced reactions in gas, liquid and solid phase and their interdisciplinary impacts

René V. Bensasson

This article briefly presents some of the fruitful collaborations of the Magat group and some of his successors among which spectroscopists, physical-chemists, photochemists, photobiologists, radiobiologists and doctors of medicine active in numerous laboratories in Paris and abroad.

Development of radiation chemistry applied to polymers and legal aspects

Adolphe Chapiro

This article recalls the story of the patent applications on the grafting of polymers by ionising radiations registered in France in 1955 by Michel Magat and his partners Adolphe Chapiro and Jeanne Sebban. This narrative already points out that, by that time, the CNRS' Service des inventions (replaced by the Agence Nationale de valorisation de la recherche from 1969) made considerable effort to be associated with French and international industries. These patent applications were to face major difficulties in the USA, which, in the end, were brilliantly overcome before the Washington Justice Court.

The contribution of swift ions in the epic of radiation chemistry

Gérard Baldacchino

In the saga of radiation chemistry, short after the radioactivity discovery, the effects of γ -rays on water appeared very different from those caused by γ -rays: this is the Linear Energy Transfer (LET) effect. Production yield of H_2 and H_2O_2 increases with the LET value. After getting a constant refinement of the water radiolysis model, researchers wanted to analyze, starting in the 70s-80s, the non-homogeneous chemistry in the ion tracks. By using various ions of high energy provided by the cyclotrons, the pulse radiolysis technique made possible to improve the knowledge of the processes in these zones of dense ionization.

The Laboratory of Radiation Physics in Strasbourg

René Voltz

Following earlier investigations on the use of organic scintillators as radiation detectors, the research carried out in the laboratory turns, since 1960, to their use as model systems to study the primary effects of high-energy radiation in dense molecular matter. These involve the transient excitonic and ionic relaxation and reaction processes of the electronic excitations created in organic crystals and liquids by accelerated particles and vacuum ultra-violet photons. This article describes the development of the group's research in the field, over the four last decades of the past century.

History of photochemistry, photophysics and molecular optics in Bordeaux

Henri Bouas-Laurent, Jean-Pierre Desvergne

This narrative recalls the emergence and rapid expansion of the group which became the "Laboratoire de photophysique et photochimie moléculaire" (LPPM). Photochemistry is now a part of a multidisciplinary structure, named "Institut des sciences moléculaires" (ISM). In addition, the creation in 1945 of the "Laboratoire d'optique moléculaire" is also reported. In 1996, the laboratory became the "Centre de physique moléculaire et hertzienne" (CPMOH) and, in 2011, the "Laboratoire d'optique moléculaire et atomique" (LOMA). Over the years, cooperations were developed between chemists and physicists.

Effects of ionizing radiations on nucleic acids: from model compounds to the cell

Jean Cadet and J-Richard Wagner

In this article emphasis is placed on significant advances that were realized to understand the molecular effects of ionizing radiation on nucleic acids at CEA/Grenoble and University of Sherbrooke, Quebec during the last 55 years. Initial studies on model compounds built the groundwork toward detailed mechanistic studies, which permitted the optimization of reliable and sensitive analytical methods to identify and measure radiation-induced modifications in cellular DNA. Pertinent information on the biological role of damage thereupon identified, particularly in the field of DNA repair, was gained from cooperative studies.

Industrial applications of radiation processing

Sophie Rouif

Ionizing radiation is used since the 60s for decontamination and cold sterilisation. Initially used to prevent germination of agricultural products, ionizing radiations have also been widely applied to sterilise medical devices. In the 70s, their use has been extended to the treatment of cables and tubes to improve their performances by radiation chemistry. Because of its spontaneous action, without chemical initiator, irradiation is today an eco-aware process used to develop new coatings and new materials for innovative applications, including biotechnology.

**Histoire de la recherche
contemporaine**

Tome VI-N°1 – printemps 2017

Directeur de la publication

Alain Fuchs

Directeur de la rédaction

Michel Blay

Rédacteur en chef

Denis Guthleben

Rédactrices en chef adjointes

Janet Borg,

Hélène Harter

Secrétaire de rédaction

Luc Heintze

Comité de rédaction

Michel Blay, Jean-Michel Besnier,
Christophe Blondel, Janet Borg,
Valérie Burgos, Corine Defrance,
Michel Dubois, Denis Guthleben,
Hélène Harter, Luc Heintze, André Kaspi,
Muriel Le Roux, Isabelle Martelly,
Laurence Mordenti, Henri Ostrowiecki,
Blandine Plouviez, Pierre Rouillard,
Bernard Valade, Catherine Vilkas,
David Viterbo

Conseil scientifique

Massimo Borlandi, Eric Brian,
Olivier Darrigol, Claude Debru, Peter Galison,
Enrico Giusti, Robert Halleux,
Jean-Pierre Luminet, Efthymios Nicolaidis,
Hans-Jörg Rheinberger, Claire Salomon-Bayet,
Hourya Sinaceur, Philippe Taquet

Maquette

Composition du numéro : Page B

<http://histoire-cnrs.revues.org>

Comité pour l'histoire du CNRS

1, Place Aristide Briand
92195 Meudon Cedex

Impression EMD S.A.S. - France

Zone d'Activités Nord
53110 Lassay-les-Châteaux

Dépôt légal :

ISSN : 1298-9800

ISBN 13 : 978-2-271-07182-8

Achevé d'imprimer en

N° imprimeur :

éditorial

« RÉACTIONS INDUITES PAR LES RAYONNEMENTS, ÉTUDIÉES EN FRANCE DU XIX^E SIÈCLE À NOS JOURS ».

L'étude de l'effet des rayonnements ionisants sur la matière remonte à la découverte de la radioactivité et aux travaux pionniers de Becquerel et des Curie couronnés par le prix Nobel de physique en 1903, puis par le prix Nobel de chimie de Marie Curie en 1911. Au sein du vaste champ scientifique qui s'est alors ouvert, et qui n'a pas fini de se développer, une communauté de savants s'est plus particulièrement intéressée aux réactions chimiques induites par les rayonnements ionisants et non ionisants. Sous le nom de « chimie sous rayonnements » (en anglais « *radiation chemistry* »), cette discipline a essentiellement pris son essor en France après la seconde guerre mondiale. La série d'articles réunie par René Bensasson dans ce numéro d'*Histoire de la recherche contemporaine*, retrace les principaux événements scientifiques qui ont jalonné l'histoire de cette branche de la chimie physique en France. Ces articles ont été rédigés par quelques-uns des principaux acteurs de la discipline, ce qui en fait tout le prix. La description fine des thématiques et des équipes qui les ont portées au cours du temps pourra parfois paraître un peu fastidieuse aux lecteurs profanes, mais cette véritable mine de renseignements sera sans nul doute d'une grande utilité aux historiens qui voudront se pencher sur cette passionnante et foisonnante page de la science française de la deuxième moitié du XX^e siècle. L'entrecroisement des sous-disciplines qui prennent le

ALAIN FUCHS

Président du Centre national
de la recherche scientifique

nom de radiolyse, photolyse, collisions atomiques et moléculaires, photophysique, et plus généralement toutes sortes de spectroscopies, ainsi que les créations et rapprochements des différents laboratoires au cours du temps, y sont particulièrement bien décrits.

Deux grandes figures scientifiques et humaines émergent du tableau dressé par ce dossier. Celle de Michel Magat et celle de Moïse Haïssinsky, principaux promoteurs de la chimie sous rayonnements en France après la guerre. Dans son introduction, René Bensasson dresse rapidement leurs portraits respectifs et évoque l'importance de la mobilisation des intellectuels et, plus particulièrement, des chercheurs marqués par la guerre. J'ai connu Michel Magat dans les dernières années de sa vie à Orsay, au laboratoire de physico-chimie des rayonnements. Il a présidé mon jury de thèse de troisième cycle en 1978. Plusieurs chercheuses et chercheurs qui l'avaient accompagné dans les premiers développements de la chimie sous rayonnements à Paris, rue Pierre Curie (devenue depuis rue Pierre et Marie Curie) entre l'institut du radium de Marie Curie et le laboratoire de chimie physique de Jean Perrin, étaient venus avec lui à Orsay pour fonder ce nouveau laboratoire. De mes conversations avec ces collègues, plus de trente ans après la Libération, il me reste le souvenir vivace de témoignages présentant la chimie sous rayonnements comme le résultat d'une volonté farouche de développer et de promouvoir un usage pacifique des rayonnements ionisants, pour tenter de

faire contrepoids à l'image désastreuse et traumatisante d'une science ayant contribué à la fabrication de la bombe atomique. Michel Magat et Moïse Haïssinsky pourraient ainsi devoir leur réputation, à la fois à leurs importants travaux scientifiques et à leur image de savants engagés pour la paix. C'est là une piste de recherche qui mériterait peut-être d'être approfondie.

Je salue le travail de René Bensasson et des auteurs qui ont accepté de relater un pan important de l'histoire de la science française contemporaine racontée par ses acteurs.



© CNRS Phototèque, Francis Vernhet



Alain Fuchs

Réactions induites par les rayonnements, étudiées en France du XIX^e siècle à nos jours

« L'idée du passé ne prend un sens et ne constitue une valeur que pour l'homme qui se trouve en soi-même une passion de l'avenir. »

Paul Valéry, *Regards sur le monde actuel*, 1945

INTRODUCTION

RENÉ V. BENSASSON

René V. Bensasson, au Centre national de la recherche scientifique (CNRS) depuis 1954, ancien directeur de recherche émérite au CNRS, chercheur honoraire au Muséum national d'histoire naturelle au laboratoire molécules de communication et adaptation des microorganismes. Il est également membre d'honneur de la Société française de photobiologie et membre de l'Academia Europaea (section Biophysics in Physiology and Medicine).

Ce texte esquisse le contenu de ce dossier d'*Histoire de la recherche contemporaine*.

Genèse de ce dossier

En octobre 1986, le professeur Jerzy Kroh de l'Institut de Łódź en Pologne demanda aux *essential dramatis personae* de participer à la rédaction d'un volume consacré à l'histoire de la chimie sous rayonnements depuis les découvertes de Wilhem Röntgen et d'Henri Becquerel au XIX^e siècle. Parmi ces *dramatis personae*¹, Christiane Ferradini fut choisie pour rédiger un article sur les travaux effectués en France. Cet article, écrit avec René Bensasson, fut intitulé « Glimpses of ninety years of radiation chemistry in France » et publié en 1989 dans le livre *Early developments in radiation chemistry*, édité par Jerzy Kroh [1]. Le présent numéro de la revue *Histoire de la recherche contemporaine*: « Réactions induites par les rayonnements, étudiées en France du XIX^e siècle à nos jours », fait suite à cet article de Christiane Ferradini (figure 1). L'article : « La chimie sous rayonnements au laboratoire Curie depuis les pionniers », section 1 du chapitre 2 [2] du présent dossier détaille les travaux scientifiques de Christiane Ferradini.

Abréviations et acronymes

CNRS	Centre national de la recherche scientifique
CEA	Commissariat à l'énergie atomique, devenu en 2010 Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEAEA)
Inra	Institut national de la recherche agronomique
ISMO	Institut des sciences moléculaires d'Orsay
MNHN	Muséum national d'histoire naturelle
SIRLaF	Société internationale de radiobiologie de langue française
ERO	Espèces réactives de l'oxygène
ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i>

1. *Dramatis personae* est une expression latine signifiant « personnages du drame ». C'est également l'expression utilisée pour désigner la liste des noms de rôles qui figure au début d'une pièce imprimée.



Figure 1- Christiane Ferradini et René V. Bensasson en 1988

Après accord de René Bimbot du comité de rédaction de la revue *Histoire de la recherche contemporaine*, Jacqueline Belloni m'avait initialement proposé de reprendre l'article de Christiane Ferradini « Glimpses of ninety years of radiation chemistry in France » et de compléter ce survol des quatre-vingt-dix années fondatrices par ce qui avait été entrepris, depuis 1989, dans les principaux laboratoires impliqués dans la chimie sous rayonnements ionisants à Paris, Orsay et Saclay. Sur l'impulsion de Sydney Leach, ce survol fut étendu à d'autres laboratoires et à d'autres villes travaillant sur des réactions induites par les rayonnements ionisants et non-ionisants.

Après discussion avec Denis Guthleben, actuel rédacteur en chef de la revue, Jacqueline Belloni, et Sydney Leach, la proposition initiale a évolué vers ce dossier composé de sept contributions présentées par quelques-uns des laboratoires français qui ont développé une activité sur les réactions induites par les rayonnements ionisants et non-ionisants dans les domaines de la physique, de la chimie et de la biologie, à Paris, Orsay et Saclay, Strasbourg, Bordeaux, Grenoble et Toulouse :

- (1) l'institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO) issu, en 2010, de la fusion du laboratoire de photophysique moléculaire, du laboratoire des collisions atomiques et moléculaires et du laboratoire d'interaction du rayonnement X avec la matière;
- (2) le laboratoire Curie de l'institut du radium à Paris et le laboratoire de chimie physique d'Orsay issu du laboratoire de physico-chimie des rayonnements, lui-même issu du laboratoire de chimie physique de Paris;
- (3) le laboratoire de radiolyse du Commissariat à l'énergie atomique (CEA) de Saclay, CEA qui est devenu, en 2010, le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives ou CEAEA;

- (4) le laboratoire de physique des rayonnements de Strasbourg;
- (5) le laboratoire de photophysique et photochimie de Bordeaux;
- (6) le laboratoire lésions des acides nucléiques du CEA à Grenoble;
- (7) le laboratoire industriel IONISOS.

Les réunions nationales et internationales des Sociétés françaises de physique, de chimie-physique, de photochimie, de photobiologie, de la Society for Free Radical Research et des associations britanniques, italiennes et américaines correspondantes furent fréquentées régulièrement par de nombreux chercheurs des laboratoires (1) à (6). Ces réunions donnèrent souvent naissance à de fructueuses collaborations. Les services offerts par le laboratoire industriel IONISOS résultent des travaux sur les polymères de l'équipe de Michel Magat, Adolphe Chapiro et Jeanne Sebban-Danon – voir à ce sujet l'article intitulé: « Mise au point de la chimie sous rayonnement appliquée aux polymères et aspects juridiques », section 4 du chapitre 2 (2). Nombreux sont les laboratoires du CNRS, de l'Inserm et de diverses universités françaises dont les travaux ne sont pas rapportés dans ce dossier. Certains de ces autres laboratoires français ont été cités dans deux références de la présente introduction générale (1), (2).

Les sept laboratoires retenus ont tous été liés aux deux principaux pionniers des disciplines abordées dans ce dossier: Michel Magat et Moïse Haïssinski. L'importance particulière de ces pionniers dans ces disciplines est présentée dans le dernier paragraphe de cette introduction générale.

De certains aspects des travaux fondateurs du XIX^e siècle à nos jours

ÉVOLUTION DES THÈMES ET DES TECHNIQUES

Le Muséum national d'histoire naturelle, l'École municipale de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris, l'institut du radium et le laboratoire de chimie physique de Paris et d'Orsay furent les lieux des premiers travaux sur les réactions induites par les rayonnements.



Edmond Becquerel

Figure 2 - Edmond Becquerel

Dès la première moitié du XIX^e siècle, des travaux fondateurs sur les rayonnements non-ionisants furent effectués au Muséum national d'histoire naturelle par Edmond Becquerel (1820-1891) auquel on doit la première cellule photovoltaïque convertissant l'énergie de la lumière en électricité (1839); les premières photographies en couleur sur plaque (1840-1848) et le phosphoroscope (1857) qui lui permit de mesurer la durée de la luminescence de composés solides, liquides ou gazeux [3].

Les travaux fondateurs sur les rayonnements ionisants débutèrent à Paris en 1895-1898 par les découvertes de la radioactivité naturelle par Henri Becquerel, fils d'Edmond Becquerel, au Muséum national d'histoire naturelle et par Pierre et Marie Curie à l'École municipale de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris. Ces trois jeunes chercheurs furent récompensés par le prix Nobel de physique de 1903 [4] (Figures 3, 4 et 5, photos prises autour de 1903). En 1911, Marie Curie recevra le prix Nobel de chimie pour ses travaux sur la découverte de deux éléments radioactifs: le radium et le polonium

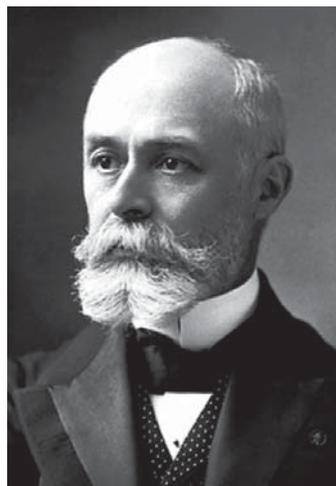


Figure 3 - Henri Becquerel



Figure 5 - Marie Curie



Figure 4 - Pierre Curie

[5]. La découverte de la radioactivité naturelle, mot créé en 1898 par Marie Curie, marqua une grande révolution dans la pensée scientifique: la matière, considérée jusqu'alors comme immuable, se révèle changeante puisque certains éléments aux noyaux instables appelés radioactifs peuvent se désagréger naturellement pour donner d'autres éléments stables ou radioactifs et des rayonnements ionisants, qui peuvent être séparés par un champ magnétique ou électrique en rayonnements α , β et γ .

QUELQUES NOTIONS POUR LE NÉOPHYTE DANS LE DOMAINE DES RÉACTIONS INDUITES PAR LES RAYONNEMENTS

IL EXISTE PLUSIEURS TYPES DE RAYONNEMENTS :

- les rayonnements ionisants, comme les rayons X ou gamma ou ultraviolets, transportant une énergie capable de former des ions à partir des molécules qu'ils rencontrent et de dissocier ces molécules en fragments ;
- les rayonnements non-ionisants, moins énergétiques, comme le rayonnement visible perçu par notre vision ou le rayonnement infra-rouge perceptible par la simple exposition de la peau à la chaleur émise par une source chaude.

POURQUOI LES RÉACTIONS INDUITES PAR LES RAYONNEMENTS SONT-ELLES SI IMPORTANTES ?

Ce sont probablement certaines de ces réactions qui ont joué un rôle dans l'origine de la vie sur notre planète.

Ce sont certaines de ces réactions qui permettent aux plantes aux algues ou à des bactéries dites photosynthétiques de synthétiser de la matière organique à partir de l'eau et du CO₂ atmosphérique, en utilisant la lumière du soleil pour activer des pigments chlorophylliens. C'est cette matière organique générée par la

photosynthèse qui a permis à des êtres vivants de se nourrir et d'évoluer vers des formes de vie de plus en plus complexes.

Ce sont des réactions provoquées par la lumière qui excitent les pigments visuels et déclenchent les premières étapes de la vision.

Ce sont des réactions de la lumière avec les molécules de notre peau qui provoquent son brunissement et des dommages pouvant conduire à des cancers de la peau.

Ce sont des réactions des rayons X ou gamma qui sont utilisées en radiothérapie pour détruire des tumeurs à partir de modifications délétères de molécules du vivant (eau, lipides, protéines, acides nucléiques et leurs constituants).

EN CONCLUSION

Ces différentes réactions décrivent :

- des transformations moléculaires physiques, chimiques ou biologiques utiles (photosynthèse, vision...), induites par des rayonnements non-ionisants, étudiées par les photophysiciens, les photochimistes et les photobiologistes ;
- des transformations moléculaires destructrices produites par des rayonnements ionisants, étudiées par les radiochimistes et les radiobiologistes, qui permettent de mieux comprendre et d'améliorer la radiothérapie des tumeurs.

Ces quelques exemples auront montré au néophyte l'importance des disciplines abordées dans ce dossier d'*Histoire de la recherche contemporaine* consacré aux réactions induites par les rayonnements.

Paul Langevin dira d'ailleurs, en 1945 : « Cette découverte aura peut-être pour l'avenir de la civilisation une importance comparable à celle qui permit aux hommes de maîtriser la puissance du feu ». En utilisant la datation radioactive de particules radioactives de météorites, les chercheurs évaluent l'âge du Système Solaire à 4,5682 milliards d'années et déterminent, grâce au radiocarbone (isotope 14 du carbone, ¹⁴C), l'âge de fossiles biologiques, la chronologie de l'apparition de millions d'espèces vivantes sur notre planète. La découverte de la radioactivité a

fait de l'atome une source d'énergie considérable et a permis le développement d'un grand nombre de nouvelles disciplines scientifiques et techniques. Les éléments radioactifs ont marqué le développement de la biologie cellulaire et moléculaire au milieu du XX^e siècle et permis la création de certaines techniques d'imagerie médicale.

Depuis ces travaux fondateurs, les recherches sur les réactions induites par les rayonnements ont fait des avancées spectaculaires grâce aux techniques de spectrofluorimétrie² et de spectrophotométrie³ résolues dans le temps :

- photolyse par éclair : technique utilisant des éclairs de forte intensité et de courte durée, permettant de provoquer la photolyse d'entités moléculaires

2. Méthode qui permet d'analyser la fluorescence d'un échantillon.
3. Méthode qui permet de mesurer l'absorbance d'un échantillon.

et d'analyser leurs spectres en fonction du temps, introduite en 1949-50 en Grande-Bretagne et aux États-Unis;

- radiolyse pulsée: technique utilisant des impulsions d'électrons de haute énergie et introduite en 1960, permettant de provoquer la radiolyse d'entités moléculaires et d'analyser leurs spectres en fonction du temps, introduite en 1960 aux États-Unis.

Photolyse par éclair et radiolyse pulsée créent des espèces à courte durée de vie, états moléculaires électroniquement excités, radicaux libres (résultant de la coupure homolytique d'une molécule); cations (atomes ou molécules ayant perdu un électron); anions (atomes ou molécules ayant gagné un électron); isomères (composés de même formule chimique mais de structure différente).

Les techniques de photolyse par éclair et de radiolyse pulsée ont été de très puissants moyens pour la compréhension des processus primaires en chimie et en biologie sous rayonnements. La résolution temporelle de ces techniques passa de la microseconde (10^{-6} s), à la nanoseconde (10^{-9} s), à la picoseconde (10^{-12} s) et à la femtoseconde (10^{-15} s) depuis les travaux de Eigen, Norris et Porter, prix Nobel en chimie 1967 [6] jusqu'aux travaux d'Ahmed Zewail, prix Nobel de chimie 1999 [7].

L'irradiation de l'eau par des rayonnements ionisants et l'irradiation par la lumière d'anions en solution aqueuse conduisirent à l'observation dans le visible d'une large bande sans structure avec un maximum vers 720 nm, qui fut attribuée à l'électron hydraté, sur la base de déductions expérimentales et de prédictions théoriques. Gabriel Stein [8] avec ses collaborateurs Joshua Jortner et Michael Ottolenghi, Robert Platzman [9], John Keene [8], Edwin Hart et Jack Boag [8] furent les principaux acteurs de la découverte de l'électron hydraté, puis Harold Schwartz, Gideon Czapski, Frederick S. Dainton, Joseph Rabani, Max Matheson, John Swallow et John Baxendale ouvrirent la voie à des études sur certaines de ses propriétés. Des détails à ce sujet sont donnés dans l'article: « La chimie sous rayonnements au laboratoire Curie depuis les pionniers », section 2 du chapitre 2 du présent dossier.

La radiolyse pulsée a permis d'étudier des réactions de radicaux neutres ou chargés intervenant dans des réactions biochimiques dans des systèmes vivants. Par exemple, l'obtention par radiolyse pulsée du spectre ultraviolet et visible de l'anion de la plastoquinone⁴ [10a] a permis d'identifier cet anion dans le spectre obtenu par photolyse-éclair du photosystème II⁵: dans des chloroplastes d'épinards. La présence de cet anion dans ce spectre du photosystème II a conduit à considérer la plastoquinone comme l'accepteur primaire d'électron dans le processus primaire de la photosynthèse végétale [10a].

Radiolyse pulsée et photolyse par éclair ont permis d'élucider de nombreux processus primaires résultant de l'interaction des rayonnements avec des molécules biologiques et avec des systèmes vivants [10 abc], [11]. Ces processus primaires concernent en particulier:

- les photodommages créés par les rayonnements UV, visibles ou ionisants aux familles de macromolécules biologiques présentes dans tous les êtres vivant: protéines et acides désoxyribonucléiques;
- la vision chez les mammifères;
- la photosynthèse des bactéries et des plantes;
- la radiobiologie et de la radiothérapie;
- les photochimiothérapies

De plus, radiolyse pulsée et photolyse par éclair ont permis d'étudier des milliers de réactions de radicaux en particulier des oxyradicaux provenant de la physiologie de l'oxygène dans les mitochondries. À ces oxyradicaux, anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$, radical hydroxyle HO^{\bullet} , radicaux peroxydes RO_2^{\bullet} , radicaux alkoxydes RO^{\bullet} , sont associées des espèces moléculaires: l'eau oxygénée H_2O_2 et l'oxygène singulet 1O_2 . L'ensemble de ces espèces est appelé « espèces réactives de l'oxygène » (ERO) (dans la littérature anglo-saxonne *reactive oxygen species* (ROS)). Ces espèces pourraient jouer un rôle prépondérant dans l'ischémie cardiaque, les maladies vasculaires, les maladies neurodégénératives (maladie d'Alzheimer et de Parkinson), l'ostéoporose, le diabète et certains cancers, comme présenté dans un excellent livre [12], édité par Jacques Delattre, Jean-Louis Beaudeau et Dominique Bonnefont-Rousselot, antérieurement du groupe de Christiane Ferradini. Ce lien entre radicaux

4. Quinone impliquée dans le transport d'électron dans la photosynthèse.

5. Les photosystèmes I et II sont des systèmes composés de protéines et de pigments impliqués dans le transport des électrons *via* des réactions essentielles de la photosynthèse.

et pathologies a été décrit très remarquablement par Barry Halliwell et John Gutteridge dans la cinquième édition de leur livre *Free radicals in biology and medicine* [13]. Les chimistes sous rayonnement qui étudièrent ces « espèces réactives de l'oxygène » furent à l'origine de la création de la *Society for Free Radical Research* en Europe en 1982, de l'*Oxygen Society* aux États-Unis en 1988 et de trois journaux, *Free radical research communications*, *Free radical biology and medicine*, et *Redox biology*. Le rôle de ces radicaux et de la chimie sous rayonnement dans le développement d'une théorie radicalaire du vieillissement a été souligné dans de nombreux articles en particulier ceux de Harman [14], [15]. Sous le titre *Le vieillissement: de la chimie à la clinique*, le CNRS et l'Inra demandèrent à Jacques Treton et René Bensasson d'organiser une école à La Londeles-Maures, du 21 au 27 juin 1996, où furent discutées les diverses théories du vieillissement: théorie radicalaire mitochondriale, théorie immunitaire, théorie du programme génétique, théories hormonales... Au cours de cette école, Chantal Houée-Levin, issue de la mouvance de Christiane Ferradini, présenta diverses propriétés des « espèces réactives de l'oxygène » déterminées par radiolyse pulsée, et décrivit les peroxydations des lipides et des protéines qu'elles provoquent.

En 2010, les résultats des principales directions de recherche en chimie sous rayonnement ont été présentés dans un livre édité par J.F. Wishart et B.S.M. Rao [16].

**LE LABORATOIRE DE CHIMIE
PHYSIQUE DE LA RUE
PIERRE CURIE À PARIS ET LA
PERSONNALITÉ DE JEAN PERRIN
ET DE SES SUCCESSEURS,
EDMOND BAUER
ET YVETTE CAUCHOIS**

Sur le mur du fond de l'amphithéâtre de ce laboratoire de chimie-physique est inscrite la première phrase du livre de Jean Perrin, *Les Atomes*, paru en 1913: « *Il y vingt-cinq siècles peut-être, sur les bords de la mer divine, où le chant des aèdes venait à peine de s'éteindre, quelques philosophes enseignaient déjà que la Matière changeante est faite de grains indestructibles en mouvement incessant, Atomes*

que le Hasard ou le Destin auraient groupés au cours des âges selon les formes ou les corps qui nous sont familiers. » C'est dans cet amphithéâtre marqué par la présence de Jean Perrin que de nombreux chercheurs des laboratoires [1] à [6] et de nombreux scientifiques britanniques et américains furent invités par Michel Magat et Moïse Haïssinsky à présenter leurs travaux sur les réactions induites par les rayonnements.

Les trois grands scientifiques - Jean Perrin, Edmond Bauer, Yvette Cauchois - directeurs successifs du laboratoire de chimie physique du 11 rue Pierre Curie, représentèrent des modèles pour les chercheurs des laboratoires [1] à [6].

Tout en créant une science nouvelle, la chimie physique, Jean Perrin fut aussi un homme politique organisateur de la recherche scientifique française. Dreyfusard dès ses années d'étudiant à l'École normale supérieure, il participa à l'action du Comité de vigilance des intellectuels antifascistes en 1934. Dans le gouvernement de Front populaire de Léon Blum, Jean Perrin succéda à Irène Joliot-Curie en septembre 1936 au poste de sous-secrétaire d'État à la recherche scientifique et contribua à la création du CNRS, qui devint effective le 19 octobre 1939. Les travaux de Jean Perrin contribuèrent à un approfondissement de divers thèmes en chimie physique: processus de décharge et d'ionisation dans les gaz par les rayons X, mouvement brownien et réalité moléculaire, proposition du premier modèle d'atome dit planétaire proche de celui de Rutherford, extension de la théorie des quantas, charge et énergie cinétique des rayons α .

Ses qualités humaines et scientifiques galvanisaient l'enthousiasme des députés à la Chambre et celui de ses étudiants à la faculté des sciences de Paris, malgré ses défauts de tribun. Comme le rappelle Denis Guthleben, dans un ouvrage préfacé par Alain Fuchs, Cédric Villani *et al.*, rééditant en 2013, *Les Atomes* cent ans après sa parution en 1913, André Gide écrivait de Jean Perrin en 1923: « *Sa chevelure dressée en flamme sur son front lui donnait je ne sais quel air enthousiaste. Il avait l'œil lumineux, le regard passant avec une promptitude prodigieuse de la vision diffuse des choses à la concentration des pensées; le geste bref; la parole tantôt hési-*

tante, tantôt précipitée volant vers la conclusion qui l'attirait». Le 16 juin 1940, Jean Perrin se réfugia avec le gouvernement à Bordeaux, devant l'avancée allemande. Le 20 juin, il embarqua avec sa collaboratrice, Nine Choucroun, et des hommes politiques dont des membres du gouvernement à bord du paquebot *Massilia* pour Casablanca. En décembre 1941, il partit pour New York à bord du paquebot *SS Excambion* [17]. Jean Perrin y décéda quelques mois plus tard, en avril 1942. À la fin de la guerre, les cendres de ce grand physicien, transportées en France par le croiseur *Jeanne d'Arc*, furent inhumées au Panthéon le 18 novembre 1948 (figure 6).

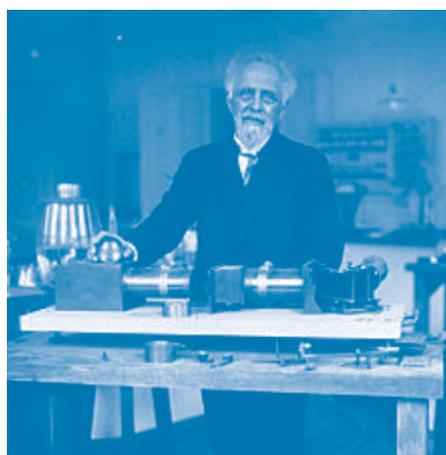


Figure 6. Jean Perrin en 1927.

Après 1945, le laboratoire de chimie physique fut dirigé par Edmond Bauer, proche collaborateur de Paul Langevin et ancien directeur du laboratoire de physique générale au Collège de France dans les années trente. Dès 1933, Edmond Bauer, exceptionnel physico-chimiste d'une immense culture scientifique, avait introduit en France la théorie des groupes et ses applications à la physique quantique dans diverses monographies (figure 7).

Figure 7- Au centre: Edmond Bauer, successeur de Jean Perrin en 1945, à la direction du laboratoire de chimie physique de la rue Pierre Curie à Paris, face à Francis Perrin, haut-commissaire au Commissariat à l'énergie atomique. Derrière Edmond Bauer: Michel Magat qui avait déjà été son collaborateur au Collège de France dans les années trente.



En 1954, le successeur d'Edmond Bauer fut Yvette Cauchois, ancienne collaboratrice de Jean Perrin, spectroscopiste des rayons X, et deuxième femme, après Marie Curie, à présider la Société française de physique. Elle reçut plusieurs prix de l'Académie des sciences et fut également lauréate du prix Henri de Jouvencel en 1938, de la médaille de la Société tchécoslovaque de spectroscopie en 1974 et de la médaille d'or de l'université de Paris en 1987. Tout en restant directrice du laboratoire de chimie physique de Paris, elle créa un laboratoire de chimie physique à Orsay qu'elle dirigea jusqu'en 1978. Elle fut l'auteur de nombreux livres parmi lesquels *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* (1948) préfacé par Nevill F. Mott, lauréat du prix Nobel de physique en 1977. Elle joua un rôle essentiel:

- dans des expériences *princeps* confiées aux groupes de Christiane Bonnelle et de Pierre Jaeglé, dans les domaines X, X mou, X-UV, utilisant le synchrotron de Frascati, près de Rome;
- dans la création des synchrotrons d'Orsay et de Daresbury en Angleterre.

Elle poursuivit ses recherches jusqu'en 1992 (figure 8).



Figure 8- Yvette Cauchois et Michel Magat dans la salle de thé de l'amphithéâtre Jean Perrin du laboratoire de chimie physique à Paris

Les deux principaux promoteurs des études des réactions induites par les rayonnements : Michel Magat et Moïse Haïssinsky

Moïse Haïssinsky et Michel Magat furent deux pionniers des réactions induites par les rayonnements qui influencèrent la recherche française au-delà de leurs disciplines scientifiques (figures 9 et 10).



Figure 9 - Michel Magat



Figure 10 - Moïse Haïssinsky

Ils appartenaient tous deux à une génération fortement marquée par la seconde guerre mondiale et l'occupation allemande. Nombreux furent les chercheurs de cette classe d'âge qui furent impliqués dans la résistance intérieure ou dans les

Forces françaises libres mobilisées en Grande-Bretagne, aux États-Unis ou au Canada. Ces universitaires furent particulièrement impressionnés par l'extrême vulnérabilité de la civilisation européenne face à la férocité nazie et aux crimes fascistes. Comme l'écrivit George Steiner: « *Europe is the place where Goethe's garden almost borders on Buchenwald* » [18].

Un trait commun à Magat et Haïssinsky était leur maîtrise de six à sept langues, une qualité qui leur facilita de nombreux contacts sur tous les continents.

Dès la libération de la France en 1945, Magat et Haïssinsky, en collaboration avec des collègues et amis, Jules Guéron, Herman Hering, Jack Sutton, activèrent leurs contacts en particulier aux États-Unis, en Grande-Bretagne, au Canada, en Russie, en Israël, en Allemagne (lire certains détails à ce sujet dans *A history of physical chemistry in France* par Magat et Guéron) [19].

La proximité de l'institut du radium et du laboratoire de chimie physique, tous deux au 11 rue Pierre Curie à Paris, facilitèrent les communications entre leurs chercheurs qui assistaient à de nombreux séminaires communs et aux réunions de la Société de chimie physique animées par son secrétaire général Guy Emschwiller dans l'amphithéâtre Jean Perrin. Deux éminentes personnalités de la chimie sous rayonnement, Robert Platzman de l'université de Chicago et Max Matheson de l'*Atomic Energy Commission* à l'*Argonne National Laboratory*, passèrent ensemble, en 1960, une année sabbatique rue Pierre Curie et furent le ferment de nombreuses nouvelles directions de recherche [1].

De 1955 à 1971, Haïssinsky dirigea une collection de quinze volumes intitulée *Actions chimiques et biologiques des radiations* publiés par les éditions Masson à Paris [20]. Ces volumes constituent encore de nos jours la base de cette discipline.

Magat considérait que les techniques de spectrophotométrie résolue dans le temps étaient des outils puissants et indispensables en physico-chimie des rayonnements. En 1966, il envoya Pierre Cordier se familiariser avec la radiolyse pulsée chez Leonard Grossweiner à Chicago, afin qu'il construise le premier appareil de radiolyse pulsée

LES TYPES DE RAYONNEMENTS UTILISÉS PAR LES SEPT LABORATOIRES QUI CONTRIBUENT À CE DOSSIER

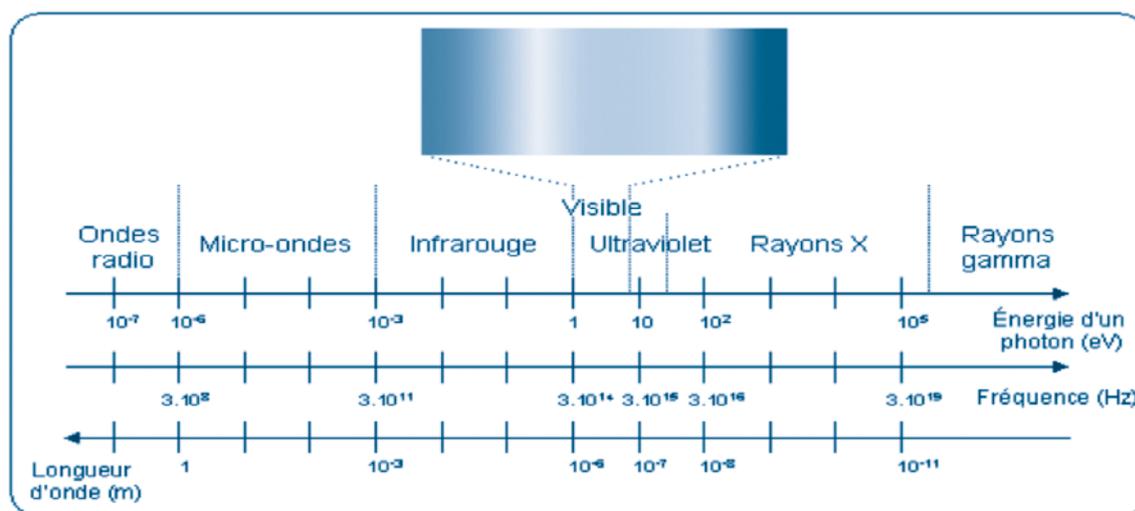
Les recherches menées par les laboratoires qui contribuent à ce numéro d'Histoire de la recherche contemporaine, sont basées sur l'utilisation de rayonnements de types électromagnétiques ou photoniques, ionisants et non-ionisants et des particules ionisantes.

LES RAYONNEMENTS ÉLECTROMAGNÉTIQUES UTILISÉS :

- les rayons γ produits par la désintégration du noyau d'éléments radioactifs, avec des longueurs d'ondes inférieures à 10 picomètres ($< 10^{-11}$ m);

- les rayons X produits par des changements d'orbite d'électrons ou par freinage d'électrons dans le champ électrique des noyaux d'une cible [10^{-11} - 10^{-8} m];
- l'ultraviolet UV, [UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) et UV-C (280-100 nm)];
- le visible, du bleu au rouge [400-800 nm];
- l'infrarouge [800 nm à 1 mm];

LES PARTICULES IONISANTES UTILISÉES ont été des électrons (du keV à plusieurs MeV), des particules alpha émises par le radium et des particules accélérées comme les protons et des ions lourds produits par des cyclotrons, notamment au Grand accélérateur national d'ions lourds (Ganil) à Caen, rattaché partiellement au CEA Saclay.



Les rayonnements électromagnétiques utilisés

d'Orsay. Après sa soutenance de thèse, Arlette Kellmann du groupe de photochimie constitué par Magat autour de Nina Ivanoff, fut envoyée étudier la photolyse par éclair auprès de Gerald Oster à la *New York University*, puis Alain Déroulède fut envoyé à la *Brandeis University* (USA) chez Henry Linschitz, l'un des pionniers en photolyse par éclair aux États-Unis depuis la fin des années cinquante. Magat soutint aussi le développement de la photolyse en irradiation continue ou pulsée par le groupe de photochimie d'Annette Bernas, Dora Grand, Monique Bodard, et Edmond Amouyal au laboratoire de chimie physique à Paris et Orsay, et par

celui de René Bensasson, Christian Salet, Michel Rougée, Thomas Ebbesen, Rodger Scurlock, Ralph Becker, René Santus, Marc Bazin, Daniel Brault, Christine Vever-Bizet, Teresa Sa e Melo, Françoise Vinzens et Giuliana Moreno chez Marcel Bessis à l'hôpital du Kremlin-Bicêtre à Paris, puis au laboratoire de biophysique de Claude Hélène au MNHN à Paris.

Avant que l'anglais ne devienne la *lingua franca* des scientifiques, Magat était recherché par les présidents de séances de tous les colloques internationaux, où il jouait l'interprète, résumant avec

pertinence toutes les interventions et passant avec brio du russe à l'allemand, au français et à l'anglais.

Magat s'intéressa à l'application de ses propres recherches et déposa deux importants brevets, l'un sur le greffage des polymères par rayonnement ionisant avec Adolphe Chapiro et Jeanne Sebban-Danon (voir l'histoire épique du dépôt de ces brevets aux USA dans l'article : « Mise au point de la chimie sous rayonnement appliquée aux polymères et aspects juridiques », section 4 du chapitre 2 de ce dossier), l'autre sur l'usinage mécanique par l'électro-érosion avec Marc Bruma. Magat fut passionné par son travail à la commission scientifique de la grotte de Lascaux sur des gravures rupestres datées de 17 à 18000 ans. Il proposa l'utilisation de rayonnements ionisants pour les préserver contre des moisissures apparues depuis l'ouverture de cette grotte au public. Il participa activement à plusieurs *Pugwash Conferences on Science and World Affairs* dès leur naissance en 1957. Fondées par le physicien Joseph Rotblat et le mathématicien et philosophe Bertrand Russell, ces conférences annuelles s'efforcent encore de mettre en lumière les grands dangers des armes nucléaires.

Haïssinsky et Magat et leurs successeurs à Paris, Orsay et Saclay se battirent auprès de leurs autorités de tutelle, de temps à autre avec succès, pour doter leurs laboratoires respectifs de sources de rayonnements modernes (^{60}Co , appareils de radiolyse pulsée et de photolyse par éclair laser) et de meilleurs instruments de mesure (spectrophotomètres, spectrofluorimètres et appareils de résonance magnétique nucléaire; spectromètres de masse, appareils de résonance paramagnétique électronique et de calorimétrie, ces derniers conçus et construits au laboratoire à partir de 1946). Toutes ces dotations permirent un remarquable développement de nos disciplines.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ferradini C., Bensasson R.V., « Glimpses of ninety years of radiation chemistry in France » in Kroh J. (Ed.), *Early developments in radiation chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989, p. 99-140.
- [2] Gustavsson T., Belloni J., (Coord.), « La chimie fête la lumière », *L'Actualité chimique*, juin-juillet 2015, n°397-398, p. 11-107.
- [3] Becquerel Edmond, *La lumière, ses causes et ses effets - deux tomes -* Librairie de Firmin Didot Frères, Fils et Cie, Paris, 1867-1868.
- [4] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1903/
- [5] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1911/marie-curie-lecture.html
- [6] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1967/
- [7] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.html
- [8] Boag J.W. « Pulse radiolysis - A historical account of the optical absorption spectrum of the hydrated electro » in Kroh J. (Ed.), *Early developments in radiation chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989, p. 7-20.
- [9] Inokuti M., « Scientific legacy of Robert L. Platzman », *Radiat. Phys. Chem.* 2001, 60, p. 283-290.
- [10] (a) Bensasson R.V., Land E.J., Truscott T.G., *Flash photolysis and pulse radiolysis - Contributions to the chemistry of biology and medicine*, Pergamon Press, Oxford, 1983, 226 pages (traduit en russe, MIR, Moscou, 1987).
- (b) Bensasson R.V., Land E.J., Truscott T.G., *Excited states and free radicals in biology and medicine - Contributions from flash photolysis and pulse radiolysis*, Oxford University Press, Oxford, 1993, 440 pages, 89 illustrations.
- (c) Bensasson R.V., Land E.J., Jori G., Truscott T.G. (Eds), *Primary photoprocesses in biology and medicine*, Plenum Press, New York and London, 1985, 478 pages.
- [11] Kohen E., Santus R., Hirschberg J.G., *Photobiology*, Academic Press, London, 1995, 506 pages.
- [12] Delattre J., Beaudoux J.-L., Bonnefont-Rousselot D., *Radicaux libres et stress oxydant*, Lavoisier, Paris, 2007, 548 pages.
- [13] Halliwell B., Gutteridge J.M.C., *Free radicals in biology and medicine*, fifth edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, 944 pages.
- [14] Harman D., « Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry », *J. Gerontol.*, 1956, 11, p. 298-300.
- [15] Harman D., « Origin and evolution of the free radical theory of aging: a brief personal history, 1954–2009 », *Biogerontology*, 2009, 10, p. 773-781.
- [16] Wishart J.F., Rao B.S.M. (Eds), *Recent trends in radiation chemistry*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2010, 636 pages.
- [17] Dosso D., « Les scientifiques français réfugiés en Amérique et la France libre », *Matériaux pour l'histoire de notre temps*, n°60, 2000, p. 34-40.
- [18] Steiner G., *The idea of Europe, An essay*, Overlook Duckworth, London, 2015, 48 pages.
- [19] Guéron J., Magat M., « A history of physical chemistry in France », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1971, 22, p. 1-25.
- [20] Haïssinsky M. (Ed.), *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 15 volumes, Masson et Cie, Paris, 1957-1971.

Dans le sillage de la physico-chimie sous rayonnements : vers l'institut des sciences moléculaires d'Orsay

BERNARD BOURGUIGNON

KARINE BÉROFF

PHILIPPE BRÉCHIGNAC

GÉRALD DUJARDIN

SYDNEY LEACH

ANNE ZEHACKER-RENTIEN

L'évolution des concepts, des moyens technologiques et de l'organisation de la recherche a conduit une partie de la communauté des physico-chimistes orcéens à créer l'institut des sciences moléculaires d'Orsay. Cette histoire est retracée sur le demi-siècle écoulé.

BERNARD BOURGUIGNON

Institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO), bernard.bourguignon@u-psud.fr, directeur de l'ISMO depuis 2013, chercheur : collisions réactives induites par laser (chimie d'état à état), modifications induites par laser de la surface du silicium, optique non linéaire pour sonder la physico-chimie des surfaces et des nanostructures et leur interaction avec des biomolécules.

KARINE BÉROFF

ISMO, karine.beroff@u-psud.fr, chercheur : collisions ion-atome, molécule, agrégat, fragmentation de molécules excitées, désorption de solides par impact d'ions, matière carbonée, astrochimie.

PHILIPPE BRÉCHIGNAC

ISMO, philippe.brechignac@u-psud.fr, directeur du LPPM de 2001 à 2009, puis directeur-fondateur de l'ISMO de 2010 à 2012, professeur à l'université Paris-Sud : collisions moléculaires, transferts d'énergie, processus unimoléculaires, agrégats moléculaires, physique et chimie du milieu interstellaire, spectroscopie laser, jets supersoniques, hydrocarbures aromatiques polycycliques.

GÉRALD DUJARDIN

ISMO, gerald.dujardin@u-psud.fr, chercheur : dynamique des états excités dans les ions moléculaires, manipulation d'objets individuels à l'aide du STM (Scanning Tunneling Microscope : microscope à effet tunnel), plasmonique et nano-sources de photons.

SYDNEY LEACH

Observatoire de Paris-Meudon, sydney.leach@obspm.fr, directeur-fondateur du LPPM jusqu'en 1982, chercheur : spectroscopie et photophysique de molécules, astrophysique de laboratoire, exobiologie et origines de la vie, expériences biologiques sur la station spatiale internationale (ISS).

ANNE ZEHACKER-RENTIEN

ISMO, anne.zehnacker-rentien@u-psud.fr, chercheur : photophysique et photochimie, spectroscopie, interactions moléculaires, photoréactivité, reconnaissance chirale.

PRÉAMBULE

Le laboratoire de chimie physique de Jean Perrin est une des principales racines de l'institut des sciences moléculaires d'Orsay. C'est en 1922 que l'université de Paris décida la construction de ce laboratoire pour Jean Perrin, dans le cinquième arrondissement de Paris. Cette construction se terminera en 1926, année où Jean Perrin reçut le prix Nobel de physique pour ses travaux sur la discontinuité de la matière. La figure 1 montre une sculpture de Jean Perrin et une photo d'Edmond Bauer, physicien

d'une très vaste culture, ancien sous-directeur du laboratoire de physique expérimentale au Collège de France. En 1945, Edmond Bauer succéda à Jean Perrin à la direction du laboratoire de chimie physique. Sur le mur du fond de l'amphithéâtre de ce laboratoire est inscrite la première phrase du livre de Jean Perrin *Les Atomes* paru en 1913 (figure 2). Derrière l'estrade de cet amphithéâtre, chaque lundi, l'heure du thé qui suivait les séminaires organisés par Jean Perrin était l'occasion de discussions entre chercheurs et écrivains, comme André Gide, André Maurois et Paul Valéry, fidèles participants à ces séminaires.



Figure 2 - Première phrase du livre de Jean Perrin *Les Atomes* (1913) inscrite sur le mur du fond de l'amphithéâtre Jean Perrin

Figure 1 - Sculpture de Jean Perrin, photographiée dans l'ancien bureau d'Yvette Cauchois; sur la gauche se trouve une photo d'Edmond Bauer, qui succéda à Jean Perrin à la direction du laboratoire de chimie physique et à la chaire de chimie physique



INTRODUCTION

L'institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO) résulte de la fusion, en janvier 2010, de trois laboratoires: le laboratoire de photophysique moléculaire (LPPM), le laboratoire d'interaction du rayonnement X avec la matière (LIXAM) et le laboratoire des collisions atomiques et moléculaires (LCAM), tous trois issus successivement de l'essaimage du laboratoire de chimie physique de la Sorbonne dans les années soixante. Cet article évoque les premiers acteurs de ce cheminement et les concepts scientifiques fondateurs qu'ils ont établis. Il décrit en particulier comment la photophysique et la physique des collisions se sont mutuellement enrichies et ont bénéficié d'avancées scientifiques et techniques pour conduire aux trois grands pôles actuels de l'ISMO.

LES ANNÉES 1950 À 1970 : LES PIONNIERS

Sydney Leach (figure 3), futur fondateur du LPPM (voir encadré B), quitte l'Angleterre dans les années d'après-guerre et arrive à Paris, rue Pierre Curie, au laboratoire de chimie physique. Docteur es-sciences en 1953 grâce à son travail de spectroscopie électronique effectué sous la direction d'Edmond Bauer, il part pour Berkeley en 1956, où George Pimentel commence à isoler des radicaux libres en matrice à basse température et à en étudier les spectres d'absorption infrarouge (IR) et ultraviolet (UV). On retrouve Sydney Leach à Orsay quelque temps plus tard. Une partie du laboratoire de chimie physique parisien est transférée, en 1960, à la faculté des sciences d'Orsay, sous la direction générale d'Yvette Cauchois. Un groupe se constitue sous l'appellation laboratoire de physico-chimie des rayonnements (LPCR) avec à sa tête Michel Magat, une personnalité dont le charisme a rassemblé une forte communauté (figure 4).

Sydney Leach étudie la spectroscopie d'absorption et d'émission des états vibroniques du benzène et sa photochimie, en utilisant l'effet Shpolsk'ii qui, en limitant les interactions de la molécule hôte avec la matrice formée par un solvant organique refroidi, conduit à une simplification des spectres. Ce travail sur le benzène se poursuit par l'analyse de sa

Abréviations et acronymes

ACO	Anneau de collisions d'Orsay
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Atomic Force Microscope
CRDS	Cavity Ring Down Spectroscopy
DIB	Diffuse Interstellar Bands
DFT	Density Functional Theory
ELYSE	(contraction du « e » de « électrons » et du suffixe « lyse » signifiant « coupure »)
eV	electron Volt
GIFAD	Grazing Incidence Fast Atom Diffraction
ISMO	Institut des sciences moléculaires d'Orsay
LCAM	Laboratoire des collisions atomiques et moléculaires
LIXAM	Laboratoire d'interaction du rayonnement X avec la matière
LPCR	Laboratoire de physico-chimie des rayonnements
LPPM	Laboratoire de photophysique moléculaire
LSAI	Laboratoire de spectroscopie atomique et ionique
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
RPE	Résonance paramétrique électronique
SNOM	Scanning Near field Optical Microscope
STM	Scanning Tunneling Microscope
SOLEIL	Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire de LURE (LURE : laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique)
SUPERACO	Super anneau de collisions d'Orsay
UV	Ultra-Violet
VUV	Vacuum Ultra-Violet
2D	2 dimensions



Figure 3 - Sydney Leach en discussion avec Pierre-Gilles de Gennes



Figure 4 - Dans la salle de thé de l'amphithéâtre Jean Perrin, de gauche à droite: Edmond Bauer successeur de Jean Perrin en 1945, Yvette Cauchois successeur d'Edmond Bauer en 1953, et Michel Magat collaborateur d'Edmond Bauer dans les années trente

fluorescence et de sa phosphorescence en matrice et celle de l'émission des radicaux benzyles. Viennent ensuite l'obtention et l'interprétation des spectres électroniques d'ions moléculaires. Les bases d'une nouvelle discipline que Sydney Leach baptise « photophysique moléculaire » sont posées. Elle associe la lumière comme sonde (la spectroscopie) et comme outil de transformation de la matière (la photochimie), avec une approche à l'échelle moléculaire. Puis les travaux sur la pyrolyse laser (auxquels Pierre Jaeglé s'associe à partir de 1964) qui analysent les effets de l'impact d'une impulsion de laser à rubis sur une cible solide conduiront à la découverte d'une inversion de population dans un atome du plasma formé et, par la suite, au premier laser à rayons X. Sur cette base, le laboratoire de spectroscopie atomique et ionique (LSAI) est fondé par Pierre Jaeglé en 1978. Il sera ensuite dirigé par François Wuilleumier, puis deviendra le LIXAM (voir encadré B). Enfin, une importante activité théorique en chimie quantique se développe à partir du centre de mécanique ondulatoire appliquée, dont sont issus Roland Lefebvre et Hélène Lefebvre-Brion, qui vont jouer un rôle essentiel au LPPM.

En 1967, le LPPM est créé sans murs par le CNRS : il réunit quatre équipes, guidée chacune par l'un des « 4 L » (Leach, Lefebvre, Legay, Lindqvist), qui resteront pendant de nombreuses années des figures marquantes de ce laboratoire. L'équipe « Leach » s'engage dans des approches expérimentales originales pour l'obtention des spectres électroniques de molécules, d'ions et de radicaux organiques, ainsi que leur interprétation théorique. L'équipe « Lefebvre », purement théoricienne, explore, dans le contexte du développement des lasers, les effets que la cohérence de la lumière peut transmettre à la matière. L'équipe « Legay », spécialiste de la spectroscopie infrarouge et des processus de relaxation vibrationnelle, et pionnière dans la réalisation des premiers lasers moléculaires de puissance dans le domaine infrarouge, s'engage dans les études de molécules isolées en matrices de gaz rares à très basse température. L'équipe « Lindqvist » enfin, développe la photolyse laser nanoseconde et étudie les interactions entre l'hème et le dioxygène ou le monoxyde de carbone. Le LPPM obtient le statut de laboratoire propre du CNRS

sur proposition de Robert Chabbal, alors directeur scientifique, avec l'intention de construire un laboratoire de 3500 m²; ce projet ne sera malheureusement pas réalisé. Répartie d'abord sur plusieurs bâtiments, la totalité de l'effectif du LPPM finit par être rassemblée dans un même lieu, à la faveur du transfert progressif du laboratoire de physique des solides vers le « petit » plateau d'Orsay. L'année 1973 est celle de l'arrivée au LPPM d'une photochimiste, autre ancienne élève de Michel Magat : Françoise Lahmani. Elle y trouve un interlocuteur enthousiaste, curieux et créatif : André Tramer, spécialiste des transitions non radiatives, qui a rejoint le LPPM en 1969. Avec Benoît Soep, ils utilisent un jet supersonique dont le prototype fut développé au CEA Saclay par Roger Campargue en 1964 sur une suggestion de Sydney Leach pour des études de spectroscopie et de dynamique réactionnelle.

En 1977 Lionel Salem, alors chargé de mission au Ministère, obtient la création d'un bâtiment destiné à réunir trois groupes s'intéressant à la physique des collisions. L'équipe de Florence Fiquet-Fayard, qui étudie les collisions électron-molécule, a montré l'importance de l'effet Auger dans les processus d'ionisation multiple et étudié l'attachement électronique dissociatif. Celle de Jean Durup, spécialiste des collisions ion-molécule et de la photodissociation, développe, quant à elle, des applications aux collisions dissociatives et à la réac-

“ Viennent ensuite l'obtention et l'interprétation des spectres électroniques d'ions moléculaires. Les bases d'une nouvelle discipline que Sydney Leach baptise « photophysique moléculaire » sont posées.

tivité des ions. Toutes deux issues du laboratoire de chimie physique, elles vont rejoindre l'équipe de Michel Barat, hébergée à l'institut d'électronique fondamentale, qui est spécialisée dans l'étude des excitations électroniques induites par collisions atomiques à basse vitesse entre atomes neutres ou entre particules chargées et espèces neutres. Ainsi se crée le LCAM (voir encadré B) qui s'installe dans un bâtiment neuf au voisinage immédiat du LPCR.

ANNÉES	LPPM	LSAI-LIXAM	LCAM	ISMO
1967	Sydney Leach			
1975		Pierre Jaeglé (GR SAI)		
1978			Michel Barat*	
1979		Pierre Jaeglé		
1984	Roland Lefebvre			
1987		François Wuilleumier		
1989	Michel Gaillard			
1990			Jean-Pierre Gauyacq	
1997	Jean-Marie Flaud			
1998			Victor Sidis	
1999		Alain Huetz		
2001	Philippe Bréchnignac			
2002		LIXAM		
2010				Philippe Bréchnignac
2013				Bernard Bourguignon

Encadré B : liste des directeurs des unités de recherche des quatre principaux laboratoires évoqués dans cet article, classés par dates de prise de fonctions

** Florence Fiquet-Fayard, directrice du laboratoire des collisions électroniques, Jean Durup, directeur du laboratoire des collisions ioniques, et Michel Barat, directeur du groupe de recherche sur les collisions atomiques, décident en 1977 de fusionner leurs laboratoires respectifs pour donner naissance au laboratoire des collisions atomiques et moléculaires (LCAM) dont Michel Barat prend la direction en 1978*

LES ANNÉES 1967 À 2010 : LES GRANDES ÉVOLUTIONS ET LES RUPTURES

Évolution du domaine de recherche initial

Une activité importante de spectroscopie moléculaire se développe au LPPM, avec l'élaboration de modèles décrivant les effets de couplage entre coordonnées électroniques et nucléaires, le rôle des collisions sur le profil des raies, la spectroscopie à transformée de Fourier à très haute résolution. Ces travaux trouvent des prolongements dans la chimie de l'atmosphère et l'astrophysique. Les techniques de spectroscopie s'enrichissent de méthodes très sensibles comme la *Cavity Ring Down Spectroscopy* (CRDS) ou reposant sur la polarisation de la lumière.

L'étude des ions moléculaires repose sur le développement, dès les années soixante-dix, de techniques de coïncidence entre les électrons, ions et photons issus des processus d'excitation, d'ionisation et de fragmentation provoqués par des lampes à hélium puis par le rayonnement synchrotron. Après le travail pionnier de la thèse de Michel Dévoret, un savoir-faire exceptionnel concernant ces techniques se développe, tant au LPPM qu'au LCAM et au LSAI-LIXAM.

La création du LPPM a coïncidé avec l'essor des études sur les transitions non radiatives, avec en 1969 l'organisation par Sydney Leach de la première conférence internationale sur le sujet et l'arrivée d'André Tramer. L'énergie d'une molécule excitée se redistribue très rapidement entre ses états électroniques, vibrationnels et rotationnels, conditionnant les différentes voies d'ionisation et de fragmentation ; l'énergie se dissipe également dans le milieu environnant. Une idée directrice à cette époque est de comprendre ces transitions non-radiatives. Pour cela il est essentiel d'isoler les systèmes étudiés pour distinguer les processus intra et intermoléculaires et de les exciter par photon pour préparer un état initial bien défini.

Les méthodes d'isolation des molécules progressent rapidement. Les matrices organiques de Shpol'skii cèdent la place aux matrices cryogéniques de gaz rares pour isoler des systèmes très réactifs dans un environnement inerte. Si l'isole-

ment des radicaux en matrice a eu pour but premier l'étude de leur structure électronique, c'est aussi lors de ces expériences que naît l'idée d'utiliser les propriétés spectroscopiques de la molécule piégée comme sonde de l'environnement. Les travaux en matrice s'étendent à des systèmes aromatiques complexes, et des systèmes réactifs impliquant des métaux.

Enfin les jets supersoniques permettent d'obtenir des densités élevées en phase gazeuse et de préparer les molécules dans un nombre limité d'états quantiques caractérisés par des températures de l'ordre du Kelvin. Le faible nombre d'états initiaux de vibration-rotation simplifie alors considérablement les spectres moléculaires et leur analyse. Le refroidissement dans le jet provoque aussi la condensation partielle des molécules en agrégats, dont la taille peut être exactement contrôlée. Ces édifices ouvrent la voie à l'étude de la matière « de l'atome au solide ». Les complexes faiblement liés constituent des systèmes réactifs préparés dans une géométrie spécifique, permettant de réaliser et d'étudier les « demi-collisions ». Sont étudiés alors des effets orbitaux dans la réactivité ou la photodissociation, et des effets de cohérence vibrationnelle liée aux oscillations du système dans un puits de potentiel avant sa dissociation. D'abord consacrée aux petits systèmes, la technique des jets supersoniques s'étend aux molécules complexes, avec des thématiques proches de la chimie : le transfert d'énergie électronique, d'électron, ou de proton, la micro-solvatation par ajout d'un nombre contrôlé de molécules de solvant sur un chromophore.

Les théoriciens développent des sujets et méthodes propres : méthodes de paquets d'onde, traitement cohérent de l'interaction molécule-photon, donnant accès au contrôle cohérent, aux effets de champs forts, à l'échange de charges au voisinage des surfaces, à la réactivité et la dynamique des atomes et molécules très excités, notamment en champ laser ultra-bref et ultra-intense, à la plasmonique et à d'autres effets de nanophysique tels que le confinement de charge ou de spin ...

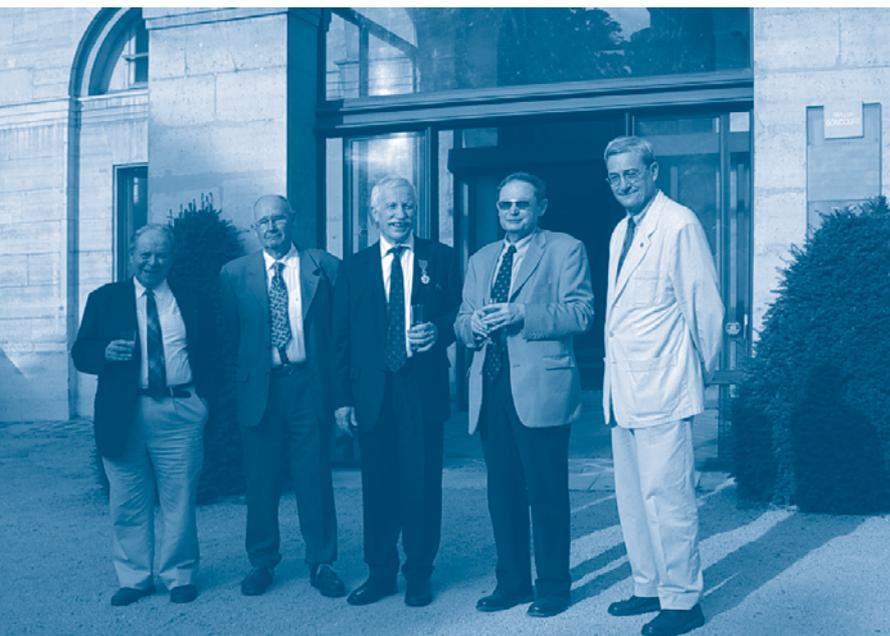


Figure 5 - Devant le bâtiment du ministère délégué à la Recherche, le 9 juin 2004, de gauche à droite: Sydney Leach, Roland Lefebvre, Philippe Bréchnagnac, Jean-Marie Flaud, et Michel Gaillard, qui se sont succédés à la direction du laboratoire de photo-physique moléculaire (voir encadré B)

Évolution des concepts et de l'instrumentation

La motivation scientifique initiale décrite ci-dessus a sous-tendu le domaine pendant quelques dizaines d'années. Les spectroscopies moléculaires ou l'analyse de l'effet des collisions s'étendent des petites molécules polyatomiques à des molécules complexes. Les gammes spectrales et temporelles s'élargissent considérablement. De nouveaux objets d'étude apparaissent, en particulier des milieux hétérogènes comme les surfaces, les milieux biologiques, les très petites particules et nano-objets. Que cette progression ait nécessité une trentaine d'années doit être mis en relation avec l'extrême complexité des systèmes, qui sont des objets quantiques multi-corps et à très forte corrélation quantique, dont les niveaux d'énergie électronique, même pour des molécules diatomiques, ne sont encore calculables qu'avec une précision de plusieurs dixièmes d'électron Volt (eV) dans les années quatre-vingt (à comparer avec une précision expérimentale atteignant le millionième d'eV à la même époque).

Sur la durée, les progrès de la discipline se révèlent fortement corrélés avec les progrès instrumentaux considérables des sources de photons (lasers et synchrotron), des détecteurs de photons ou de particules, des sources de molécules et de complexes moléculaires (jets supersoniques et

autres milieux froids, désorption laser, sources «*electrospray*», pièges à ions), sans lesquels la discipline n'aurait pu évoluer. Le développement considérable des performances des ordinateurs a transformé le pilotage des expériences, la collecte et l'interprétation des données. On est passé d'une programmation en langage machine au début des années quatre-vingt, qui ne permettait de collecter qu'un nombre limité de données, à une programmation symbolique avec des logiciels commerciaux capables de faire des calculs en temps réel en cours d'acquisition de données, dont un exemple d'application est la tomographie des orbitales moléculaires, visualisables à la fois spatialement, temporellement et spectralement.

Les performances accrues des ordinateurs ont aussi permis aux théoriciens de développer des approches nouvelles: la chimie quantique atteint un niveau de précision qui trouve de nombreuses applications à l'ISMO. Elle permet désormais de prédire la signature spectrale de molécules complexes, de distinguer entre leurs différents isomères, de comprendre la nature intime des interactions moléculaires, d'identifier les processus électroniques ou réactifs dans des molécules de grande taille, sur des surfaces, dans des édifices nanométriques. Un événement marquant est la large diffusion de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), réduisant considérablement les temps de calcul, au sein de programmes facilement accessibles, ce qui étend fortement la gamme des systèmes calculables (molécules de grande taille, milieux hétérogènes) et fournit, aux théoriciens comme aux expérimentateurs, un outil spectroscopique prédictif. Les capacités de mémoire et leur rapidité d'accès permettent également de réaliser des simulations dynamiques sur des temps de plus en plus longs et des systèmes moléculaires de plus en plus gros et complexes.

Dès les années soixante-dix, les lasers permettent d'obtenir une résolution spectrale extrêmement élevée et la préparation d'un état quantique bien défini, révolutionnant la spectroscopie moléculaire. La résolution temporelle, nanoseconde (ns), puis picoseconde accessible dans les années quatre-vingt, permet des études dynamiques par des expériences pompe-sonde. La découverte du laser Titane:Saphir dans les années quatre-vingt-

dix en étend l'accès au domaine femtoseconde (fs) avec une stabilité et une cadence considérablement accrues. La réduction de la durée des impulsions à quelques femto-secondes, puis la génération d'impulsions atto-secondes, conduisent à une nouvelle physique dominée par la dynamique électronique et non plus seulement nucléaire. Les oscillateurs et amplificateurs paramétriques optiques facilitent désormais les approches expérimentales par leur grande accordabilité spectrale, à des échelles temporelles allant de la ns à la fs.

Le rayonnement synchrotron émis par des paquets d'électrons ou de positrons relativistes circulant dans des anneaux de stockage n'est, au début des années soixante-dix, qu'un phénomène marginal sans intérêt pour la communauté de physique des hautes énergies. Il faut donc la convaincre d'ouvrir ses machines à la physique atomique et moléculaire. Sydney Leach et Ricardo Lopez-Delgado au LPPM, Pierre Jaeglé au LIXAM, et Paul-Marie Guyon au LCAM jouent un rôle majeur pour obtenir l'ouverture d'une ligne de lumière sur l'anneau de collisions d'Orsay (ACO), évènement dont les répercussions à l'échelle internationale sont aujourd'hui considérables. Devant le succès des premières expériences de physique moléculaire, un second anneau (super anneau de collisions d'Orsay ou SUPERACO), est spécifiquement conçu dans les années quatre-vingt pour les applications de physique atomique et moléculaire, de biologie (Roger Fourme) et de physique du solide (Yves Farge, Yves Petroff). Le financement du projet SUPERACO fera l'objet d'une forte mobilisation de la communauté scientifique, comme le fera celui du projet SOLEIL « Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire de LURE » (LURE : laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique), construit sur le plateau du Moulon dans les années 2000. Le rayonnement synchrotron, en offrant une gamme spectrale continue beaucoup plus étendue que les lasers, en particulier dans l'UV du vide (VUV) ou les rayons X, donne accès à la spectroscopie et dynamique des états électroniques très excités et à la photoionisation, et son taux de répétition très élevé permet le développement des techniques de détection en coïncidence.

Un point-clé pour le développement de la phy-

sique moléculaire est l'association d'une détection par spectrométrie de masse à l'excitation par photon ou par collisions. Le développement de détecteurs sensibles en temps et en position permet, outre la sélection en masse des parents ou des photofragments, la mesure des distributions angulaires et de l'énergie cinétique des fragments. En photophysique, les expériences de coïncidence entre photon et différents photoproduits (électrons, fragments ioniques, puis neutres) fournissent une description très complète des évènements.

Les méthodes spectroscopiques résolues en masse deviennent également capables de distinguer les conformères grâce à des méthodes de double résonance UV-UV ou IR-UV; elles sont appliquées à la caractérisation de biomolécules comme des sucres, des peptides, des alcaloïdes pour comprendre les phénomènes de reconnaissance moléculaire et à des molécules d'intérêt astrophysique. Les méthodes issues des expériences de collisions moléculaires sont appliquées à l'étude de la photostabilité de biomolécules. Enfin le développement de pièges à ions cryogéniques, éventuellement couplés aux méthodes précédentes, ouvre de nouvelles perspectives, telles que la compréhension de la réactivité de biomolécules complexes en reliant les voies de fragmentation observées à la géométrie du système.

Ouverture vers d'autres domaines : physique des surfaces, astrophysique et interface physique-biologie

Physique des surfaces, nanophysique et plasmonique

Dans la plupart des milieux hétérogènes, atmosphères, milieu interstellaire, milieux réactifs..., les molécules s'adsorbent sur les particules présentes (glaces et aérosols atmosphériques, grains du milieu interstellaire, particules catalytiques...). L'ouverture vers la physique des surfaces est donc une évolution naturelle de la physique moléculaire. Elle débute dans les années quatre-vingt, tant au LPPM qu'au LCAM, à l'interface de deux communautés bien établies de physique moléculaire en phase diluée et de physique de la matière condensée, dont elle fait fusionner les concepts de façon

fructueuse. Elle bénéficie des progrès considérables des techniques de préparation et de caractérisation de surfaces propres et bien « reconstruites » réalisés entre 1960 et 1980. La communauté de physique moléculaire apporte de nouvelles problématiques s'articulant autour de la dynamique des états excités d'atomes et de molécules adsorbés sur des surfaces bien caractérisées, préparés par excitation laser nanoseconde, puis femtoseconde, par rayonnement synchrotron ou par collisions ioniques ou électroniques. Dans le cas particulier de la technique « GIFAD » (*Grazing Incidence Fast Atom Diffraction*) des atomes d'hélium rapides sondent l'état de la surface.

L'invention des microscopies à sondes locales - *Scanning tunneling Microscope* (STM), *Atomic Force Microscopy* (AFM), *Scanning Near field Optical Microscope* (SNOM) - en 1982 bouleverse la manière d'aborder la discipline en offrant la possibilité d'imager directement les densités électroniques, puis, à partir de 1990, de manipuler des atomes et des molécules individuellement. Grâce à la résolution atomique, l'intérêt se déplace des surfaces « parfaites » aux surfaces nanostructurées et aux nanostructures déposées sur des surfaces. Les microscopies à sonde locale ouvrent de nouveaux défis théoriques autour des effets non linéaires engendrés par les champs considérables au voisinage des pointes. Dans cette aventure des nanosciences, la chimie physique joue un rôle important : les molécules s'auto-assemblent, fonctionnalisent les surfaces, provoquant des modifications de leurs propriétés chimiques, électroniques, magnétiques et optiques. La dynamique moléculaire peut maintenant être déclenchée de manière contrôlée à une échelle spatiale sub-nanométrique et des nanosources de photons sont conçues. Les techniques spectroscopiques, incluant les techniques laser pompe-sonde et de somme de fréquences, et les spectroscopies vibrationnelles reposant sur les électrons, trouvent leur place à côté des techniques de sciences des surfaces. Elles permettent de mesurer les temps caractéristiques associés aux couplages entre les électrons de la surface et les molécules adsorbées, de déterminer la conformation et l'orientation moléculaire, de comprendre les aspects fondamentaux du transfert de charge

en lien avec l'électronique moléculaire ou la plasmonique, et désormais d'aborder l'interaction des surfaces avec des entités biologiques.

Sur le plan théorique, les nanosciences offrent un champ de recherche complètement neuf, où les avancées sont considérables. Des questions très diverses y sont abordées au niveau moléculaire : l'interaction gaz-surface à la frontière de la catalyse, la modélisation du champ électromagnétique au voisinage de nano-objets, impliquant nanoplasmonique et électronique moléculaire, la rotation frustrée de molécules ou la stabilité de petites chaînes de spin sous l'influence du courant tunnel.

Biophysique, biophotonique

Ces thématiques engagées dès les années soixante-dix, aussi bien au LPPM (dynamique de l'hémoglobine) qu'au LCAM (dommages produits par irradiation de l'acide désoxyribonucléique –ADN–) se développent très fortement dans les années 2000. Au cours de cette période, elles bénéficient des progrès de l'optique (microscopie biphotonique confocale permettant de limiter le volume d'interaction et de s'affranchir de la lumière

“ Aujourd’hui, la physique pour la biologie est devenue l’un des trois pôles de l’ISMO, en interaction forte avec la médecine. La molécule n’est plus le seul niveau d’organisation étudié, les études s’étendent à la cellule, aux tissus, aux bactéries. ”

parasite; détection de molécule unique en microscopie optique; dépassement de la limite imposée par la diffraction...), des avancées de la chimie (fabrication de nanoparticules *ad-hoc*), et, enfin, des méthodes physiques d'analyse de la physique moléculaire et des surfaces déjà présentes dans les laboratoires (AFM, spectroscopie non-linéaire par somme de fréquences...). Aujourd'hui, la physique pour la biologie est devenue l'un des trois pôles de l'ISMO, en interaction forte avec la médecine. La molécule n'est plus le seul niveau d'organisation étudié, les études s'étendent à la cellule, aux tissus, aux bactéries. Un *continuum* physique - chimie -

biologie - médecine s'est constitué dans lequel la séparation entre recherche fondamentale et appliquée a pratiquement disparu, notamment dans le domaine de la détection optique précoce de pathologies ou l'utilisation de nanoparticules en hadron-thérapie et pour le transport de médicaments.

Propriétés insoupçonnées de la matière carbonée

La fertilisation croisée entre disciplines, à savoir l'astrophysique, la spectroscopie moléculaire et la physique des matériaux, a joué un grand rôle dans la récente découverte de formes jusque-là insoupçonnées de la matière carbonée. En effet, les recherches dans ce domaine sont directement stimulées par l'existence de « signatures » spectroscopiques en provenance du milieu interstellaire, dont l'interprétation physico-chimique est énigmatique. Historiquement, le premier jeu de ces « signatures » est celui des bandes diffuses interstellaires (connues depuis 1936 sous l'acronyme anglais DIB's). Ces très nombreux (environ 200) motifs spectraux dans le domaine visible, qui sont observés en absorption devant les étoiles, ont résisté jusqu'à ce jour à toutes les tentatives d'identification, à l'exception de cinq bandes très récemment attribuées au cation fullerène C_{60}^+ . La deuxième catégorie de signatures spectrales est celle des courbes d'extinction visuelle de la lumière ultraviolette émise par les étoiles, attribuée à la diffusion par une population de petits grains silicatés ou carbonés, présente dans les nuages interstellaires situés sur la ligne de visée. Enfin un troisième jeu de signatures est constitué par un ensemble de bandes d'émission, observées dans l'infrarouge moyen (entre 3,3 et 12 microns de longueur d'onde), en provenance de nébuleuses chauffées par le rayonnement ultraviolet des étoiles, dites « par réflexion ». L'hypothèse la plus explorée pour en rendre compte repose sur la présence de grosses molécules aromatiques polycycliques (PAH).

L'étude de cette matière carbonée en relation avec l'astrophysique a été à l'origine de la découverte fortuite du fullerène C_{60} en 1985 par Kroto, Heath, O'Brien, Curl et Smalley, qui a eu un impact considérable dans différentes disciplines. Elle reste très active en raison de la diversité des conditions, extrêmes et complexes, dans lesquelles la matière

évolue. Plus de 180 molécules variées ont été identifiées dans le milieu interstellaire. Des approches multiples sont nécessaires, confrontant observations et données de laboratoire, dans lesquelles l'ISMO intervient activement : spectroscopie et dynamique moléculaire, réactions des molécules dans l'environnement interstellaire (rayonnement UV et VUV des étoiles, rayonnement cosmique, électrons libres), mécanismes de formation et d'évolution des poussières, processus à l'interface gaz-solide (formation et mobilité moléculaire en surface des grains, désorption induite par les rayonnements), modélisation globale du milieu interstellaire.

Le LPPM, puis l'ISMO, contribuent aux recherches sur les diverses formes de carbone, avec une approche multi-échelle qui s'étend de la molécule isolée à l'objet macroscopique. L'aspect moléculaire fait intervenir la spectroscopie de PAH neutres, cationiques, ou protonés en phase gazeuse, celle des états de Rydberg de molécules d'intérêt astrophysique, ainsi que la synthèse de chaînes cyanopolynes en matrice, dans le but d'expliquer les mécanismes de formation de ces chaînes linéaires HC_nN observées dès 1976 dans les nuages interstellaires denses. La dissociation d'agrégats de carbone éventuellement hydrogénés est notamment étudiée à l'ISMO dans des expériences de collisions à grande vitesse, dont les résultats contribuent à enrichir les bases de données d'astrochimie. Ces études s'étendent également à la caractérisation de suies formées en laboratoire dans une flamme laminaire d'hydrocarbure pré-mélangé à l'oxygène, en tant qu'analogues de poussières interstellaires.

De nombreux travaux fondamentaux de spectroscopie et de photophysique portant sur les fullerènes (C_{60} , C_{70} et dérivés) en solution sont menés par Sydney Leach et ses collaborateurs dès 1991 grâce à un don de quelques milligrammes de matériau par H.W. Kroto et son équipe de l'*University of Sussex*, tout particulièrement R. Taylor, avant que ces molécules ne soient commercialisées. Dès 2009, les chercheurs de l'ISMO s'impliquent fortement dans l'étude du graphène, apparenté aux fullerènes, puis de son homologue de silicium, le silicène. Ce plan d'hexagones de carbone, dont le premier feuillet est produit en 2004, présente des

CHIMIE

1967: M. Eigen, G.W. Norrish and **G. Porter** «for their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy».

1971: **G. Herzberg**, «for his contributions to the knowledge of electronic structure and geometry of molecules, particularly free radicals».

1986: D.R. Herschbach, **Y.T. Lee**, **J.C. Polanyi**, «for their contributions concerning the dynamics of chemical elementary processes».

1992: R.A. Marcus, «for his contributions to the theory of electron transfer reactions in chemical systems».

1996: R.F. Curl, **H.W. Kroto**, **R.E. Smalley**, «for their discovery of fullerenes».

1999: **A. Zewail**, «for his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy».

2014: E. Betzig, S. Hell, W.E. Moerner, «for the development of super-resolved fluorescence microscopy».

PHYSIQUE

1966: A. Kastler, «for the discovery and development of optical methods to study hertzian resonances in atoms».

1981: N. Bloembergen and A.L. Schawlow, «for their contribution to the development of laser spectroscopy».

1986: G. Binnig, H. Rohrer, «for their design of the scanning tunneling microscope».

1997: C. Cohen-Tannoudji, S. Chu, W. D. Phillips, «for their research on laser cooling and confinement of atoms».

2005: J. Hall, **T. Hänsch**, «for their contributions to the development of laser-based precision spectroscopy, including the optical frequency comb technique».

2010: A. Geim, K. Novoselov, «for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene».

2012: **S. Haroche** and D.J. Wineland, «for ground-breaking experimental methods that enable measuring and manipulation of individual quantum systems».

Encadré C: Les thématiques scientifiques de l'ISMO évoquées dans ce texte ont fait l'objet, de par le monde, de plusieurs prix Nobel décernés à des chimistes et des physiciens, dont certains ont entretenu des relations très étroites avec les chercheurs du LPPM, du LCAM et du LIXAM

applications potentielles importantes en microélectronique et ouvre la voie à une nouvelle révolution en nanotechnologie. En effet le graphène peut être dopé, il se prête au transport balistique en deux dimensions, et il peut être facilement réalisé et « transféré » sur différents substrats. L'ISMO contribue à ces études tout à la fois sur le plan théorique et expérimental, par le développement de nouvelles méthodes de fabrication de ces feuillets à deux dimensions (2D), par l'étude des mécanismes réactifs à la surface du graphène, et par celle du transport électronique dans le graphène, y compris en présence de molécules adsorbées.

CONCLUSION : DES LPPM, LCAM ET LIXAM À L'ISMO

Un long chemin a été parcouru depuis un demi-siècle. L'intérêt des thématiques étudiées est reconnu par les prix Nobel qui les ont récompensées (encadré C). Près de cinquante ans après la création des laboratoires LCAM, LSAI-LIXAM, et LPPM, beaucoup de choses ont changé : recul de l'emploi scientifique permanent, passage d'un financement principalement récurrent des laboratoires jusqu'à la fin des années soixante-dix à un financement mixte passant largement par des appels d'offre ; exigence d'une « excellence » subjective à partir des années 2000. Si la société et le monde politique semblent avoir pris conscience du rôle de la formation par la recherche pour l'innovation industrielle, ils revendiquent en retour d'orienter les financements vers des « besoins sociétaux », ce qui pose le problème de la continuité de l'effort de recherche fondamentale.

L'activité des laboratoires est de plus en plus contrôlée, voire écartelée, aussi bien par les tutelles que par les agences de financement, qui formatent fortement l'organisation des projets et la structuration de la communauté en privilégiant les projets inter-laboratoires. Université et CNRS regroupent leurs unités de recherche en entités de plus en plus importantes (conséquentes). C'est sur ces éléments contradictoires que les essais issus du laboratoire de Michel Magat se sont regroupés à nouveau au sein de deux gros laboratoires : le laboratoire de chimie physique, et l'ISMO qui fait l'objet de cet article. Ce dernier bénéficiera en 2017

Figure 6 - Vue du chantier du nouveau bâtiment de l'ISMO (30 novembre 2016)



d'une unité géographique grâce à la construction, sur le plateau du Moulon à Orsay, d'un bâtiment de 10 000 m² spécifiquement conçu pour abriter ses multiples activités, fondamentales et appliquées (figure 6).

L'avènement des sources lasers et du rayonnement synchrotron; les moyens de détection ultrasensibles de photons et de particules; la production et l'isolation d'espèces instables; les progrès de la chimie quantique sans oublier des découvertes comme les nouvelles formes de la matière carbonée; le développement des méthodes de fabrication des nano-objets, des inventions enfin comme le microscope à effet tunnel et la microscopie super-résolue, ont considérablement influencé les évolutions qui ont conduit à la création de l'ISMO. C'est ainsi que la compréhension de la dynamique des états électroniques et vibrationnels excités a ouvert la voie à l'étude du contrôle cohérent de la dynamique moléculaire et que la redistribution de l'énergie vibrationnelle a conduit à la spectroscopie infrarouge par dissociation multiphotonique. La photochimie a évolué vers la compréhension des processus moléculaires multi-échelle dans les systèmes biologiques, la physicochimie des surfaces a bénéficié de la fertilisation croisée des approches photophysiques, de physique des collisions et des nanosciences... L'utilisation de la spectroscopie de la molécule hôte comme sonde de l'environnement s'est étendue à des sujets comme la micro solvata-

tion ou la reconnaissance moléculaire, utilisant non seulement la spectroscopie électronique mais aussi la spectroscopie vibrationnelle, linéaire d'abord, puis non linéaire.

Les défis scientifiques auxquels est confronté l'ISMO aujourd'hui conjuguent concepts fondamentaux et applications. Il s'agit de transférer des savoir-faire fondamentaux de photophysique vers des systèmes réels qui trouvent des applications: en biologie (capteurs et vectorisation), dans l'environnement ou les énergies renouvelables (photosynthèse artificielle), ou encore en médecine, de réaliser des sources de rayonnement toujours plus performantes tels que les peignes de fréquences et les lasers VUV, de concevoir des « connexions optiques » sur une surface (plasmonique) et des constructions « hybrides » à l'échelle nanométrique pour en façonner les propriétés chimiques, électroniques et optiques. L'héritage scientifique du LPPM, du LCAM et du LIXAM confère à l'ISMO une place originale pour aborder les grands défis scientifiques des nanosciences, de la médecine, de la réactivité chimique et de l'astrophysique. Un des points forts de cet héritage est certainement la pluridisciplinarité entre la physique, la chimie et la biologie, qu'il conviendra de cultiver toujours plus au sein de l'université Paris-Saclay à laquelle l'ISMO appartient désormais.

De l'institut du radium et du laboratoire de chimie physique à Paris au laboratoire de physico-chimie des rayonnements et à celui de chimie physique d'Orsay – Travaux effectués dans les unités de Moïse Haïssinsky, de Michel Magat et de leurs successeurs.

« Les grandes découvertes ne sont jamais le résultat d'une planification ».
Claude Cohen-Tannoudji, prix Nobel de physique, 1997

*Les travaux des équipes de ces laboratoires sont présentés en quatre sections
successives par Jacqueline Belloni-Cofler, Mehran Mostafavi, René V. Bensasson
et Adolphe Chapiro.*

Section I La chimie sous rayonnements au laboratoire Curie depuis les pionniers

JACQUELINE BELLONI-COFLER

*Jacqueline Belloni-Cofler est directrice de recherche émérite au
CNRS. Spécialiste en radiolyse des liquides, électrons solvatés,
agrégats métalliques et leurs applications (médaille d'argent
du CNRS en 1983), elle a dirigé le laboratoire de physico-chimie
des rayonnements (Université Paris-Sud) de 1989 à 1998.*

*Laboratoire de chimie physique-ELYSE, Bât. 349,
université Paris-Sud, 91405,
Orsay. Jacqueline.Belloni@u-psud.fr*

*La radioactivité a été découverte indirectement par ses effets chimiques sur la matière,
que Pierre et Marie Curie ont étudiés grâce à leurs sources de Po (polonium) et Ra
(radium). Leurs collaborateurs, notamment Moïse Haïssinsky, ont utilisé ces sources
naturelles puis des sources artificielles (^{60}Co) pour agir sur les systèmes chimiques et en
déterminer les mécanismes radicalaires.*

La chimie sous rayonnements est née en même temps que la découverte par Henri Becquerel en 1896 des rayons uraniques détectés indirectement par le noircissement de plaques photographiques et l'ionisation de l'air. Dès 1898, Marie et Pierre Curie ont pu noter, lors de la découverte du polonium et du radium, bien d'autres effets chimiques tels que la production d'ozone, le changement de couleurs de sels de radium, la dégradation de la cellulose du papier et la production de peroxyde d'hydrogène, d'hydrogène et oxygène dans des solutions de sels radioactifs¹ comme dans une « électrolyse sans électrodes ». Dans sa thèse, Marie Curie mentionne des accidents dus à l'explosion de ces gaz². A. Debième³ puis E. Wourzel⁴ ont développé des appareillages de verre complexes, destinés à étudier quantitativement la formation des produits de la radiolyse de l'eau et ont pu proposer un premier mécanisme réactionnel à partir des ions primaires H_2O^+ et H_2O .

Vers 1930, H. Fricke à Cold Spring Harbor (New York) étudiait systématiquement la radiolyse de solutions aqueuses sous rayons X et montrait comment les radicaux libres primaires H^\bullet et OH^\bullet , issus de la décomposition de l'eau, réagissaient ensuite avec les solutés, différence majeure d'avec la photochimie où les photons sont absorbés directement par les solutés.

Moïse Haïssinsky (1898-1976)⁵ intégra l'institut du radium en 1930 comme assistant de Marie Curie. Il avait déjà traduit une partie des livres de Samuel Lind sur la radiolyse des gaz et souhaitait reprendre les travaux en chimie sous rayonnements. À quoi Marie Curie répliqua qu'il ne devait pas perdre son énergie dans des recherches qui étaient non seulement difficiles mais qui requerraient aussi une grande habileté manuelle... Moïse Haïssinsky entra au CNRS dès sa création en 1939 et y poursuivit sa carrière jusqu'en 1970, sauf entre 1957 et 1962 où il occupa la chaire de chimie nucléaire créée pour lui après la disparition d'Irène Joliot-Curie en 1956. Haïssinsky publia en 1939 son premier travail de chimie sur l'action des rayons α sur la détonation de l'iodure d'azote. Après l'interruption de la guerre, qui avait vu s'intensifier aux USA les recherches sur la radiochimie et les effets des rayonnements dans le cadre du *Manhattan*

*Project*⁶, Haïssinsky lançait un vaste programme de recherche qu'il a développé jusqu'à sa retraite et qui fut poursuivi ensuite par de nombreux collaborateurs. Deux axes principaux se détachent : celui de la chimie des radioéléments, notamment la chimie du polonium, du curium, du protactinium et des actinides, axe commencé avec Marie Curie puis développé avec ses collaborateurs Christiane Ferradini, Georges Bouissières, Robert Guillaumont, Roland Muxart, Jacques Vernois... et l'axe de la chimie sous rayonnements, détaillé plus bas. Il publia en 1957 un livre *La chimie nucléaire et ses applications*⁷ qui présente, depuis les origines, la somme des connaissances en chimie des radioéléments et les effets des rayonnements. Cet ouvrage sera traduit en anglais, et servira de référence dans de nombreux laboratoires pendant des décennies. Haïssinsky poursuivra la mise à jour synthétique des travaux sur les *Actions chimiques et biologiques des radiations*, en éditant une série de quinze volumes de chapitres publiés par les meilleurs experts internationaux des différents champs du domaine⁸.

Sachant que le rayonnement agissait principalement sur le solvant d'une solution, Haïssinsky souhaitait surtout se concentrer sur la radiolyse dans l'eau, composant biologique majeur, dont le comportement était essentiel en radiobiologie. Avec Paul Bonet-Maury⁹, radiobiologiste, il encadra d'abord la thèse de Marc Lefort sur une étude systématique des produits de la radiolyse de l'eau qui démontra, dès 1950, comment les radicaux H^\bullet et OH^\bullet se recombinaient en H_2 et H_2O_2 plus efficacement dans les traces d'ionisation des rayons α que dans celles, moins denses, des rayons γ . Le groupe de chimie sous rayonnements d'Haïssinsky (Figures 1 et 2) se renforça progressivement en recrutant de nouveaux chercheurs : Catherine Vermeil, Jacques Pucheault, Christiane Ferradini, Maurice Cottin, Anne-Marie Koukès-Pujo, Marcelle Duflo, Monique Pagès, Jacqueline Belloni, Michel Genêt, Jean-Claude Dran, José Jové... Il accueillit aussi de nombreux chercheurs étrangers¹⁰. Leurs études sur l'oxydo-réduction de solutés variés, principalement inorganiques en solution aqueuse, sous l'action des rayons γ de ^{60}Co ou α de ^{210}Po , ont permis d'établir peu à peu les rendements radiolytiques

1. Curie P., Curie M., *C.R. Acad. Sci.*, 1899, 129, p. 823-825.
2. Sklodowska-Curie M., *Thèse, Fac. Sciences, Paris*, Gauthier-Villars, 2^e éd. Paris.
3. Debième M.A., *Ann. Phys.*, 1914, 2, p. 97-127.
4. Wourzel E., *Le radium*, 1919, 11, p. 19-22.
5. Magat M., Moïse Haïssinsky (1898-), *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1969, 1, p. 83-85.
6. *Le Manhattan Project* fut un vaste programme secret de recherches nucléaires lancé pendant la seconde guerre mondiale, associant le Canada et la Grande-Bretagne aux États-Unis. Quelques chercheurs français, dont Michel Magat, ayant quitté la France occupée par les nazis, y ont également participé.
7. Haïssinsky M., *La chimie nucléaire et ses applications*, Masson, Paris, 1957, 657 p.
8. Haïssinsky M. (Ed.), *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Masson, Vol. I à XV, 1955-1971.
9. Grognet J.M., « Une courte biographie de Paul Bonet-Maury (1900-1972) ou les vies parallèles d'un chercheur et d'un pharmacien », *Rev. Histoire Pharm.*, LXIII, 2015, 388, p. 473-482.
10. Le Pr Yang Tsen Tong devint le fondateur de la chimie nucléaire en Chine à son retour en 1949.

des radicaux primaires de l'eau en milieu acide, neutre ou basique. Ces travaux confirmèrent le rôle privilégié des radicaux libres mis en évidence par J. Weiss de l'université de Durham (Grande-Bretagne) et celui de leur recombinaison partielle non homogène dans les « grappes » d'ionisation des traces de rayonnement, décrite théoriquement par A.H. Samuel et J.L. Magee puis A. Mozumder de l'université Notre Dame (Indiana), concepts encore peu acceptés à cette époque. Ces travaux rigoureux et quantitatifs du groupe Haïssinsky sur les mécanismes des valences instables formées par les radicaux libres primaires et leurs rendements font toujours référence aujourd'hui¹¹.

Le laboratoire Curie était devenu un centre très actif de la chimie sous rayonnements que les collègues étrangers tenaient à visiter et où les hypothèses les plus avancées étaient intensément discutées, ce qui bénéficiait également aux plus jeunes. Ainsi, dès 1952, Gabriel Stein¹² (Université de Jérusalem) avait exposé ses conclusions audacieuses (mais convaincantes pour Haïssinsky¹⁰) sur la formation, outre l'atome H^{*}, d'un second radical réducteur transitoire. Il proposait pour celui-ci l'électron hydraté e⁻_{aq}, analogue de l'électron ammonié e⁻_{am}, qui était bien connu dans les solutions bleues métastables de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Cependant, malgré le modèle théorique de R. Platzman¹³ publié en 1953 sur l'hydratation de l'électron, ou la couleur bleue transitoire observée en 1955 par G. Stein et J. Jortner¹⁴ en dissolvant, en absence d'oxygène, un métal alcalin dans l'eau ou des alcools, les débats réticents sur l'existence de e⁻_{aq} ont perduré pendant une décennie. C'est seulement en 1962 que l'électron hydraté e⁻_{aq} fut observé grâce à son spectre d'absorption optique transitoire intense par radiolyse pulsée microseconde, indépendamment par E.J. Hart et J.W. Boag (*Gray Laboratory* près de Londres)¹⁵ et par J.P. Keene (*Paterson Laboratory* à Manchester)¹⁶. Le point le plus sensible du débat sur l'analogie entre e⁻_{aq} et e⁻_{am} avait été la très brève durée de vie de e⁻_{aq} alors que e⁻_{am} est métastable. Après le premier colloque Weyl organisé à Lille par G. Lepoutre qui réunissait les experts de la radiolyse de l'eau et des solutions de métal dans l'ammoniac, des discussions entre M. Haïssinsky et J. Jortner (Univer-

sité de Jérusalem) ont convaincu Jacqueline Belloni d'entreprendre, malgré de sévères contraintes expérimentales, l'étude du mécanisme de la radiolyse de l'ammoniac liquide. Dans ce solvant pur irradié par rayons γ , on ne détecta pas e⁻_{am}, car il est aussi instable que e⁻_{aq}. En revanche, l'addition d'ami-

“ Le laboratoire Curie était devenu un centre très actif de la chimie sous rayonnements que les collègues étrangers tenaient à visiter

sure et de dihydrogène pour inhiber ses réactions a permis d'observer en effet un électron ammonié aussi stable que dans les solutions de métal alcalin, démontrant ainsi définitivement l'analogie entre e⁻_{aq} et e⁻_{am}¹⁷. Ces premiers travaux de radiolyse d'un solvant non aqueux ont été étendus à de nombreux autres où se forme également un électron solvaté (voir l'article de Mehran Mostafavi)¹⁸.

Lors de la radiolyse de sels d'argent dans l'eau, M. Haïssinsky et A.M. Koukès-Pujo ont observé, en 1955, la formation d'argent métallique, avec une augmentation du rendement quand les particules s'accumulent, comme dans un mécanisme catalytique¹⁹. Des études similaires en radiolyse γ sur les sels d'or Au^{III} ont conduit à former des précipités d'or métallique par réduction par e⁻_{aq} sans additif chimique²⁰.

Mais la retraite administrative de M. Haïssinsky en 1970, tout comme la nécessité d'avoir accès à une technique pulsée dont l'institut du radium n'était pas doté, entraînent une dispersion de ses collaborateurs.

J. Belloni fut invitée par Michel Magat à rejoindre son laboratoire de physico-chimie des rayonnements (Faculté des sciences d'Orsay), qui avait acquis, en 1968, un accélérateur pour la radiolyse pulsée nanoseconde (voir l'article de Mehran Mostafavi), et A.M. Koukès-Pujo intégra le groupe de radiolyse de J. Sutton au CEA de Saclay, récemment équipé d'un accélérateur d'électrons pulsé de 2 MeV.

De son côté, Christiane Ferradini, avait fait ses premiers pas dans la recherche scientifique dans le domaine de la chimie nucléaire, soutint en 1955 une thèse sous la direction de Moïse Haïssinsky

11. NdrI, RCDC Bibliography for Haïssinsky, M., <https://www3.nd.edu/~ndrlrcdc/Bibliography/HaïssinskyM.htm>

12. Stein G., *Disc. Faraday Soc.*, 1952, 12, p. 227-234.

13. Platzman R.L., « Energy transfer from secondary electrons to matter », in Magee J.L., Kamen M.D., Platzman R.L. (Eds), *Physical and chemical aspects of basic mechanisms in radiobiology*, Nat. Ac. Sc-Nat. Res. Council, Washington D.C., 1953, 305, p. 22-50.

14. Jortner J., Stein G., *Nature*, 1955, 175, p. 893.

15. Hart E.J., Boag J.W., *Nature*, 1963, 197, p. 41-46.

16. Keene J.P., *Nature*, 1963, 197, p. 47-49.

17. Belloni J., Fradin de la Renaudière J., *Nature, Phys. Sc.*, 1971, 232, p. 173-174.

18. Marignier J.-L., Belloni J., in Mozumder A. (Guest Ed.), *Early Events in Radiation Chemistry*, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1989, 34, p. 157-171.

19. Haïssinsky M., Pujo A.M., Duclaux J., *C.R. Acad. Sc.*, 1955, 240, p. 2530-2532.

20. Rashkov S., Koukès-Pujo A.M., *J. Chim. Phys.*, 1968, 65, p. 911.

RÉACTIONS INDUITES PAR LES RAYONNEMENTS

La chimie sous rayonnements au laboratoire Curie depuis les pionniers



Fig. 1 - Groupe de M. Haïssinsky devant les bustes de Pierre et Marie Curie dans le jardin de l'institut du radium en 1962.
De gauche à droite : Jacqueline Belloni, Monique Idoux, Christiane Ferradini, Jacques Pucheault, Anne-Marie Koukès-Pujo, Anastasia Mantaka, Claus Seide, Jacqueline Dumont, Angèle Raitz, Marcelle Duflo, José Jové, Antoinette Buu, Annette Simon, Moïse Haïssinsky, Emile Galin, Pierre Pindrus.

devant un jury présidé par Irène Joliot-Curie. Elle étudiait l'électrochimie d'un élément radioactif, le protactinium. Elle s'intéressa ensuite à la radiolyse des solutions aqueuses de solutés inorganiques. En 1973, J. Pucheault et C. Ferradini créèrent un laboratoire de chimie physique à l'université médicale Paris V-René Descartes en se spécialisant sur la radiolyse des molécules d'intérêt biologique. Leur livre *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*²¹ est un manuel toujours largement utilisé. Avec leurs collaborateurs R. Julien, A. Buu, M. Gardès-Albert, Z. Abedinzadeh, D. Jore, et C. Houée-Levin, ils étudièrent, par radiolyse γ ou pulsée, de nombreuses réactions de transfert d'électrons du radical-anion superoxyde, par exemple dans le mécanisme de la réaction d'Haber-Weiss²². Ils ont en particulier étudié, chez des sujets sains ou atteints de trisomie 21, par radiolyse pulsée et en collaboration avec le CEA de Saclay et l'hôpital Necker-Enfants malades à Paris, le rôle de l'enzyme superoxyde dismutase qui catalyse la dismutation des superoxydes dans tous les organismes vivants aérobies et participe à leur défense contre les radicaux libres²³. Après le décès de Jacques Pucheault en 1982, Christiane Ferradini a poursuivi avec son groupe, l'étude des mécanismes radicalaires dans les systèmes d'intérêt biologique, tels que des protéines, le glutathion, des agents anti-tumoraux (la

daunorubicine ou les ellipticines). Elle a aussi étudié la protection contre la goutte par le thiopurinol et l'effet des vitamines C et E contre le stress oxydant²⁴. De 1985 à 1996, C. Ferradini a donné des cycles réguliers de conférences à l'université de Sherbrooke au Canada, où elle a, en outre, activement collaboré avec J.-P. Jay-Gérin sur les phénomènes primaires de l'ionisation des solvants. Ils ont dirigé, en 1991, la publication d'un livre sur les électrons solvatés par un collectif d'experts : *Excess electrons in dielectric media*²⁵. Christiane Ferradini qui nous a quittés en 2002, fut un remarquable mentor scientifique²⁶. Sa recherche fut marquée par une rigueur forgée par des études en mathématiques menées de front avec la chimie. Calme et mesurée, parfois sceptique mais toujours bienveillante, elle avait d'immenses qualités de cœur et de générosité appréciées par ses très nombreux amis et étudiants. Créatrice d'amitiés et d'harmonies, elle organisa une série de colloques de radiobiologie en France, en Belgique et au Canada, auxquels de nombreux collègues et amis furent des conférenciers assidus, en particulier John B. Little (*Center of Radiation, Harvard University*). Ardent défenseur de la langue française, elle participa en juillet 1993, lors d'un colloque de radiobiologie à l'université de Sherbrooke (Québec), à la création de la Société internationale de radiobiologie de langue française

21. Ferradini C., Pucheault J., *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*, Masson, Paris, 1983, 213 p.

22. Ferradini C., Foes J., Houée C., Pucheault J., *Photochem. Photobiol.*, 1978, 28, p.697-700.

23. Gilles L., Ferradini C., Foes J., Pucheault J., Allard D., Sinet P.M., Jerome H., *FEBS Lett.*, 1976, 69, p.55-58.

24. Von Sonntag C., « The scientific œuvre of Christiane Ferradini (1924-2002): a brief introduction, and list of 190 publications and 9 books and book chapters », in Jay-Gérin J.P., Abedinzadeh Z., Bensasson R.V. (Guest Eds.), *Christiane Ferradini memorial issue, Radiat. Phys. Chem.*, 2005, 72, p.57-67.

25. Ferradini C., Jay-Gérin J.P., *Excess electrons in dielectric media*, CRC Press, 1991, 456 p.

26. Bensasson R.V., Abedinzadeh Z., Jay-Gérin J.-P., « Christiane Ferradini, In Memoriam », *Free Radic. Biol. Med.*, 2002, 33, p.1303-1305.

27. Le professeur A. Laugier déposa les statuts de la SIRLaF le 17 juin 2002, avec pour siège social le centre Antoine-Bécère, 45 rue des Saints-Pères à Paris.



Fig. 2 – Christiane Ferradini offrant un cadeau à Moïse Haïssinsky pour son soixante-dixième anniversaire en 1968. Au fond, de gauche à droite, Michel Genêt, José Jové, Jean-Pierre Adloff, Jacqueline Belloni, Jacques Vernois, Alyette Deysine, Jacques Pucheault.

(SIRLaF) avec son initiateur le professeur Alain Laugier²⁷. En février 2005, un hommage posthume fut rendu à Christiane Ferradini dans un *Memorial Issue du journal Radiation Physics and Chemistry*²⁴.

Des années plus tôt, en 1955, André Coche, ancien élève de M. Haïssinsky, avait été accueilli au Centre de recherches nucléaires de Strasbourg, tout juste créé par Marguerite Perey (1909-1975), qui avait découvert le francium au laboratoire Curie en 1939. A. Coche²⁸ développa au CRN une chimie sous rayonnements sur les scintillateurs organiques liquides. Les recherches furent poursuivies dans cette voie par les groupes de J.-P. Adloff²⁹ sur la radiolyse des organométalliques, de R. Voltz³⁰ puis de J.M. Jung³¹ sur les aspects expérimentaux et théoriques des rendements de scintillation, et par les équipes de J.-Ch. Abbé et G. Duplâtre³² sur les processus radiolytiques du positron (e^+) et les réactions du positronium.

Bien que dispersée, la communauté française de chimie sous rayonnements cherchait à poursuivre les échanges instaurés jusque-là grâce aux séminaires de la rue Pierre-Curie. En 1977, Jacqueline Belloni et Marie-Odile Delcourt, encouragées par Michel Magat, ont lancé les Journées d'études de la chimie sous rayonnements (JECR) destinées à poursuivre ces discussions et à favoriser les colla-

borations. La deuxième édition, en 1979, fut dédiée à Michel Magat, qui venait de décéder. Depuis, ces rencontres francophones biennales (la vingtième a eu lieu en 2016), toujours très stimulantes, ont accueilli également de nombreux collègues étrangers, eux-mêmes parfois organisateurs, par exemple en Belgique, au Québec, au Maroc ou au Portugal. Plusieurs rencontres ont fait l'objet de numéros spéciaux du *Journal de chimie physique*. Outre ses nombreuses contributions à la recherche internationale sous forme d'articles, chapitres de livres et conférences, cette communauté a publié également deux livres collectifs, *Actions biologique et chimique des rayonnements*³³ et *Radiation Chemistry: from basics to applications in material and life sciences*³⁴, largement consultés dans les laboratoires.

Le principal héritage de Moïse Haïssinsky en chimie sous rayonnements et en radiochimie, outre ses livres et publications, est sa méthode rigoureuse de comparaison du comportement des solutés. Elle lui a permis de déterminer les valeurs des rendements radiolytiques des ions et radicaux qui font toujours référence aujourd'hui. Mais surtout, son enseignement de recherche s'est largement diffusé pour fructifier, porté par ses successeurs, dans plusieurs laboratoires en France et à l'étranger.

28. Laustriat G., Coche A., *J. Physique Rad.*, 1960, 21, p.487-489.

29. Heitz Ch., Adloff J.P., *J. Organometal. Chem.*, 1964, 2, p.59-67.

30. Voltz R., *Actions Chim. Biol. Radiat.*, Haïssinsky M. (Ed.), 1969, 13, p.1-55.

31. Jung J.M., Gress H., *Chem. Phys. Letters*, 2002, 359, p.153-157.

32. Abbé J.Ch., Duplâtre G., Haessler A., Talamoni J., *Radiat. Phys. Chem.*, 1986, 28, p.19-24.

33. Tilquin B. (Ed.), *Actions biologique et chimique des rayonnements*, Nauwelaerts, 2001, 116 p.

34. Spothem-Maurizot M., Mostafavi M., Douki T., Belloni J., (Eds), *Radiation Chemistry: from basics to applications in material and life sciences*, EDP Sciences, 2008, 307 p.

Section II

Une impulsion unique pour la chimie sous rayonnements à Orsay

MEHRAN MOSTAFAVI

Mehran Mostafavi, professeur à l'université Paris-Sud, professeur honoraire de l'université de Tokyo, étudie les processus ultrarapides de solvation et de transfert d'électrons en solution. Il a dirigé le laboratoire de chimie physique abritant ELYSE de 2006 à 2014. Il est actuellement directeur adjoint scientifique à l'institut de chimie du CNRS au sein du département de la culture scientifique et technique.

Le développement de la chimie sous rayonnements à Orsay ces quarante-cinq dernières années, et le montage et la réalisation du projet ELYSE, accélérateur d'électrons d'impulsion picoseconde dédié à la chimie sous rayonnements, ont constitué des points forts pour la communauté.

Dès la découverte de l'électron hydraté en 1962, Michel Magat dota son laboratoire de physico-chimie des rayonnements¹ d'un équipement de radiolyse pulsée pour observer les espèces transitoires dans les liquides, en complément des techniques d'analyse stationnaire. En 1968, il est l'un des premiers acheteurs de l'accélérateur d'électrons *Febetron 706*, d'impulsion très intense et à l'époque la plus courte (3 ns). Le montage de détection optique résolue en temps fut confié à Pierre Cordier, Jacques Delaire, doctorant, et Roger Fourman, ingénieur. Michel Magat renforça l'équipe en 1970 en invitant Jacqueline Belloni puis Marie-Odile Delcourt à le rejoindre. En effet, afin de tester le modèle théorique qui s'était construit pour la radiolyse de l'eau, il faisait le projet d'étendre les expériences de J. Belloni sur l'ammoniac liquide à d'autres solvants. C'est le thème de revue que choisit Michel Magat en 1977 pour répondre à l'invitation des *Discussions of the Faraday Society*². Malgré la durée de vie très courte des électrons solvatés, leurs propriétés purent être établies³, et un modèle de recombinaison des paires électron-cation fut proposé pour le rendement⁴.

NANO-AGRÉGATS MÉTALLIQUES, SEMI-CONDUCTEURS ET PHOTOGRAPHIE ARGENTIQUE

M-O. Delcourt et J. Belloni ont proposé, en 1973, un nouveau paradigme selon lequel les agrégats métalliques possédaient un potentiel redox distinct du métal massif, très négatif et croissant avec la nucléarité³. Michel Magat encouragea les collaborations avec l'industrie, appliquant cette nouvelle synthèse radiolytique de nano-agrégats aux domaines de la catalyse, de l'optique, et de l'électronique⁵. Grâce à la radiolyse pulsée, les mécanismes de nucléation et de croissance de nanoparticules mono- et multi-métalliques, synthétisés par Jean-Louis Marignier⁶, purent être observés sur divers supports. Cette nouvelle thermodynamique des nanoagrégats a ouvert tout un domaine de recherches, et reste une thématique forte du LCP. Hynd Rémita a ainsi développé ces synthèses dans des matrices variées en contrôlant la forme et la taille des nanoparticules métalliques⁷. M. Mostafavi et Vincent De Waele ont appliqué cette méthode à la synthèse des semiconducteurs⁸.

1. Les directeurs du laboratoire de physico-chimie des rayonnements succédant à M. Magat, décédé en 1978, furent : R. Marx (1978-1983), J. Faure (1983-1989), J. Belloni (1989-1998) et B. Lévy (1998-1999). Puis le laboratoire de chimie physique fut créé et dirigé par A. Fuchs (2000-2006), M. Mostafavi (2006-2014) et P. Maître (2015-).
2. Belloni J., Billiau F., Cordier P., Delaire J.-A., Delcourt M.-O., Magat M., *Disc. Faraday Soc. Radiation Chemistry*, 1977, 63, p. 58-66.
3. Belloni J., *Hist. Rech. Contemp.*, 2012, 1, p. 134-144.
4. Delaire J.-A., Cordier P., Croc E., *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, p. 1549.
5. Belloni J., Mostafavi M., « Metal and semiconductor clusters », in *Studies in physical and theoretical chemistry 87. Radiation chemistry: present status and future trends*, Jonah C.D., Rao M., Eds., Elsevier, 2001, p. 411-450.
6. Marignier J.-L., Belloni J., Delcourt M.-O., Chevalier J.-P., *Nature*, 1985, 317, p. 344-345.
7. Hai Z., El Kolli N., Bahena Uribe D., Beaunier P., José-Yacamán M., Vigneron J., Etcheberry A., Sorgues S., Colbeau-Justin C., Chen J., Remita H., *J. Mater. Chem.*, 2013, 1, p. 10829 – 10835.
8. Wong K.-L., Souici A., De Waele V., Mostafavi M., Metzger T.H., Mintova S., *Langmuir*, 2010, 26, p. 4459-64.

En 1980, les théoriciens de la photographie débattaient encore sur la problématique particulière de la croissance des agrégats d'argent, notamment sur l'existence d'une taille critique pour rendre le photo-agrégat développable. Le postulat que le révélateur était sélectif pour développer, parmi les agrégats d'argent de potentiel variable, seulement ceux de potentiel redox supérieur à celui du révélateur, se trouva complètement confirmé par nos observations⁹. En outre, en modifiant la nature et le potentiel du révélateur, la variation du potentiel redox des agrégats d'argent en fonction de la nucléarité a pu être déterminée^{5,9}.

L'augmentation de la sensibilité dans la formation de l'image latente, étudiée avec la société Agfa-Gevaert, constituait le défi suivant, la limitation du rendement étant due à une recombinaison rapide des photo-paires primaires électron-trou. Afin de faire échec à cette recombinaison, les cristaux de AgBr de l'émulsion ont été dopés par l'ion formiate. Le rendement fut ainsi porté à 2 atomes par photon, soit un gain de sensibilité d'un facteur dix¹⁰.

9. Mostafavi M., Marignier J.-L., Amblard J., Belloni J., *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, 34, p. 605-617.

10. Belloni J., Tréguer M., Remita H., De Keyser R., *Nature*, 1999, 402, p. 865-867.

11. Belloni J., Monard H., Gobert F., Larbre J.P., Demarque A., De Waele V., Lampre I., Marignier J.L., Mostafavi M., Bourdon J.-C., Bernard M., Borie H., Garvey T., Jacquemard B., Leblond B., Lepercq P., Omeich M., Roch M., Rodier J., Roux R. *Nucl. Instr. Meth. A*, 2005, 539, p. 527-539.

12. Espagne A., Erard M., Masion K., Derrien V., Jonasson G., Levy B., Pasquier H., Melki R., Merola F., *Biochemistry*, 2011, 50, p. 437-9

13. Vallverdu G., Demachy I., Merola F., Pasquier H., Ridard J., Levy B., *Proteins*, 2010, 78, p. 78:1040-1054.

Le laboratoire de chimie physique (LCP): une synergie forte entre expérimentateurs et théoriciens

La création du LCP par Alain Fuchs en 2000 résulte de la fusion de trois laboratoires: laboratoire de physico-chimie des rayonnements, laboratoire de chimie théorique et laboratoire de chimie physique des matériaux amorphes. Ces deux derniers avaient respectivement été fondés par Lionel Salem et Henri Szwarc, anciens membres du LPCR de Michel Magat. Le LCP a aussi intégré l'équipe de biophysique de Pierre Sebban (Center of Molecular Genetic, CNRS, Gif-sur-Yvette) et celle de Fabienne Merola qui venait du LURE. Il a accueilli en 2006, celles d'Abdou Tadjeddine et Jean-Michel Ortega, lors du rattachement du centre laser infrarouge d'Orsay (CLIO) au LCP. Une extension de CLIO construite en 2009, au cours de la phase du démantèlement de LURE, a permis de coupler de nouveaux montages expérimentaux originaux au laser à électrons libres de CLIO. Parallèlement, le LCP a réussi à créer un pôle puissant de théoriciens physico-chimistes, répartis auparavant dans trois laboratoires d'Orsay: l'équipe de Bernard Lévy (LPCR), celle de Xavier Chapuisat (LCT), et celle d'Alain Fuchs (LCPMA). La synergie créée entre ces théoriciens et les expérimentateurs a permis des avancées majeures dans plusieurs domaines. La compréhension des mécanismes intimes du transfert d'énergie des protéines fluorescentes, qui constituent un outil d'imagerie essentiel pour l'exploration du vivant, a été le fruit de simulations moléculaires très originales combinant mécanique classique et quantique. Elle a conduit à mettre en place de nouveaux systèmes fluorescents aux propriétés optiques adéquates¹²⁻¹³. Le couplage du laser à électrons libres IR de CLIO avec un spectromètre de masse FT-ICR à haut champ a ouvert la voie à la caractérisation d'intermédiaires réactionnels, notamment ceux associés à la catalyse par les complexes de métaux de transition¹⁴ ou de produits de dégradation d'électrolytes organiques sous rayonnement¹⁵. Il a aussi permis de déterminer la structure de petits peptides et de constituants de l'ADN. Grâce au couplage du rayonnement IR avec un microscope à sonde atomique, une nouvelle imagerie a été inventée et permet la cartographie des molécules à l'échelle nanométrique¹⁶. CLIO rend également possible des expériences SFG pour l'étude des interfaces en électrochimie¹⁷. Par ailleurs, des simulations numériques de la photochimie complexe des atmosphères ont permis d'identifier les réactions-clés parmi les réactions d'ionisation induites dans l'atmosphère des planètes étudiées grâce à des montages originaux sur SOLEIL¹⁸⁻¹⁹. Dans le domaine des réactions électron-trou déclenchées par impulsions laser, Christophe Colbeau-Justin a développé, grâce à la technique originale de la conductivité microonde résolue en temps (TRMC), des photocatalyseurs modifiés en suivant les taux de recombinaison dans la phase solide²⁰.

**PROJET ET RÉALISATION
 D'UN NOUVEL ACCÉLÉRATEUR
 D'ÉLECTRONS, UNIQUE
 EN EUROPE**

L'activité de la chimie sous rayonnement en France nécessitait un rebond en renouvelant les sources d'irradiation. Le projet d'un accélérateur d'électrons d'impulsion picoseconde baptisé ELYSE (comme LYSE par Electrons), piloté par J. Belloni, aidée de son équipe (J-L. Marignier, M. Mostafavi, J. Amblard) et de M. Gaillard, directeur du laboratoire de photophysique moléculaire, fut soumis en 1989 et totalement financé en 1998. L'accélérateur d'électrons de nouvelle génération, photodéclenché par un laser femtoseconde, fut construit par le laboratoire de l'accélérateur linéaire d'Orsay¹¹. Suite à ce projet, la communauté des physico-chimistes d'Orsay fut regroupée en 2000 sous la direction d'Alain Fuchs, dans le nouveau laboratoire de chimie physique intégrant l'installation d'ELYSE consacré aux rayonnements ionisants. L'encadré ci-contre décrit brièvement les axes majeurs de recherche du LCP liés aux autres rayonnements.

Le bâtiment et l'accélérateur ELYSE furent inaugurés le 6 juin 2001 (Fig. 1). Les détections

synchrones picoseconde furent progressivement installées par les chercheurs et ingénieurs du LCP sous la direction de J-L. Marignier et M. Mostafavi (Fig. 2 en page 36).

**DIX ANS D'EXPERIENCES
 AVEC ELYSE**

Isabelle Lampre réalisa, en 1998, le montage de détection pompe-sonde autour du laser d'ELYSE²¹. Une détection rapide synchronisée pompe-sonde, construite en 2002 par V. De Waele, fut développée par Ulrich Schmidhammer. En 2003, J-L. Marignier installa un montage original de détection d'absorption transitoire par caméra à balayage de fente picoseconde. Ces développements ont permis à la plateforme ELYSE de devenir, dès 2004, un centre de renommée mondiale pour la radio-lyse pulsée, avec de nombreuses collaborations en France et à l'étranger (Royaume-Uni, Pologne, Italie, Portugal, République tchèque, États-Unis, Inde, Japon, Chine, Algérie).

L'équipe de M. Mostafavi a réussi à détecter directement le radical OH• à l'échelle de quelques picosecondes et à mesurer son rendement radio-lytique. De plus, à travers les études picoseconde

14. MacAleese L., Maître P., *Mass Spectrom. Rev.*, 26:583-605 (2007).

15. Ortiz D., Steinmetz V., Durand D., Legand S., Dauvois V., Maître P., Le Caer S., *Nature Comm.*, 2015, 6, p.1-8.

16. Policar C., Waern J-B., Plamont M.-A., Clede S., Mayet C., Prazeres R., Ortega J-M., Vessieres A., Dazzi A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50:860-4 (2011)

17. Humbert C., Pluchery O., Lacaze E., Tadjeddine A., Busson B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, p. 280-289.

18. Peng Z., Carrasco N., Pernot P., *Geo. Res. J.*, 2014,1-2, p. 33-53.

19. Dutuit O., Carrasco N., Thissen R., Vuitton V., Alcaraz C., Pernot P., Balucani N., Casavecchia P., Canosa A., Le Picard S., Loison J-C., Herman Z., Zabka J., Ascenzi D., Franceschi P., Tosi P., Price S-D., Lavvas P., *Astrophys. J. Supp. Series*, 2013, 204, p. 1-45.

20. Grabowska E., Zaleska A., Sorgues S., Kunst M., Etcheberry A., Colbeau-Justin C., Remita H., *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, p. 1955-1962.

21. Lampre I., Pernot P., Bonin J., Mostafavi M., *Radiat. Phys. Chem.*, 2008, 77, p. 1183-1189.



Fig. 1 - Inauguration d'ELYSE le 6 juin 2001. J. Belloni, pilote du projet; J-C. Bernier, directeur du département chimie du CNRS; R. Messina, vice-président du conseil général de l'Essonne; A. Fuchs, directeur du laboratoire de chimie physique; G. Berger, directrice générale du CNRS; X. Chapuisat, président de l'université Paris-Sud; J-P. Huchon, président du conseil régional d'Île-de-France; J-L. Marignier, chef du projet.



Fig. 2 - Photo de l'équipe travaillant avec ELYSE en 2015 : Audrey Gayral, Jean-Louis Marignier, Mehran Mostafavi, Jean-Philippe Larbre, Uli Schmidhammer, Alexandre Demarque, Anna Balcerzyk, Pierre Jeunesse, Olivier Henrotte, Cecilia Coletta, Jun Ma, Furong Wang, Martin Percq, Nicolas Decovemacker.

- 22.** El Omar A-K., Schmidhammer U., Balcerzyk A., LaVerne J., Mostafavi M., *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, p. 2287-2293.
- 23.** Ma J., Schmidhammer U., Pernot P., Mostafavi M., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, p. 258-261.
- 24.** Thèse Torche F. (dir. Marignier J-L.), univ. Paris-Sud, 13/07/2012.
- 25.** Lattach Y., Coletta C., Ghosh S., Rémita S., *ChemPhysChem*, 2014, 15, p. 208-218.
- 26.** Mozziconacci O., Mirkowski J., Rusconi F., Kciuk G., Wisniowski P., Bobrowski K., Houée-Levin C., *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116, p. 9352-9362.
- 27.** Sicard-Roselli C., Brun E., Gilles M., Baldacchino G., Kelsey C., McQuaid H., Polin C., Wardlow N., Currell F., *Small*, 2014, 10, p. 3338-3346.
- 28.** Shahdo Alama M., Maisonhaute E., Rose D., Demarque A., Larbre J-P., J Marignier J-L., Mostafavi M., *Electrochem. Comm.*, 2013, 35, p. 149-151.

de solutions aqueuses très concentrées, un effet direct du rayonnement sur les solutés a été mis en évidence²²⁻²³. Le rendement à l'échelle de la subpicoseconde du radical $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ (précurseur du radical OH^\bullet), impliqué dans les réactions d'oxydation a été déterminé. Les mécanismes très rapides et les rendements radiolytiques de formation des espèces primaires, dont l'électron solvaté, ont été étudiés dans des solvants variés. J-L. Marignier a pu déterminer les coefficients molaires d'absorption optique et l'évolution temporelle du rendement radiolytique des électrons solvatés dans l'eau et les alcools sur six ordres de grandeur de temps²⁴. À son arrivée en 2011, Samy Rémita a ouvert une nouvelle thématique sur l'élaboration de polymères conducteurs, avec pour objectif de comprendre, grâce à la radiolyse pulsée, les mécanismes qui gouvernent la polymérisation²⁵. Le but des études menées par l'équipe de Chantal Houée-Levin et Cécile Sicard est de mieux comprendre les mécanismes des réactions induites dans les peptides et protéines par les radicaux oxydants. Grâce à l'accélérateur ELYSE, de nouveaux processus et produits d'oxydation ont été mis en évidence, ce qui modifie la vision simpliste de « l'antioxydant » naturel de la

méthionine²⁶. Récemment, C. Sicard et Émilie Brun ont étudié l'action des nanoparticules d'or, qui ouvrent de nouvelles perspectives en thérapie antitumorale par leur effet radio-sensibilisateur *in vivo*, et ont quantifié les dégradations produites par le rayonnement en présence de ces nanoparticules²⁷.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Il est clair que l'installation d'ELYSE, instrument unique en Europe, a donné une impulsion forte à la communauté de chimie sous rayonnement. Cette plateforme est actuellement utilisée par un nombre important de chercheurs de laboratoires français et étrangers. La technique est essentielle pour comprendre les phénomènes primaires du dépôt d'énergie des rayonnements ou de la dynamique de solvation des ions, la recombinaison électron-trou dans les liquides et les scintillateurs, les réactions à haute température et dans les milieux confinés ou à forte concentration. De nouvelles perspectives s'ouvrent avec la mise en œuvre d'une détection rapide de type électrochimique, synchronisée avec l'impulsion d'électrons²⁸.

Section III

Physico-chimie sous rayonnements en phase gazeuse, liquide et solide et retombées interdisciplinaires

RENÉ V. BENSASSON

Chercheur au Centre national de la recherche scientifique (CNRS) depuis 1954, ancien directeur de recherche émérite; chercheur honoraire au Muséum national d'histoire naturelle (MNHN) à Paris; laboratoire des molécules de communication et adaptation des microorganismes du MNHN; responsable de l'équipe de recherche associée ERA 951 de photobiologie moléculaire de 1982 à 1988 au MNHN; responsable de l'unité de recherche associée URA 481 de photobiologie moléculaire de 1988 à 1993 du MNHN; membre de l'Academia Europaea (section Biophysics in Physiology and Medicine) depuis 1990.

Cet article présente un ouvrage d'intérêt général sur les rendements radiolytiques édité par Haïssinsky et Magat; les travaux les plus marquants du groupe Magat et de certains de ses successeurs en phase gazeuse, liquide et solide et leurs retombées interdisciplinaires en spectroscopie, en physico-chimie, en photophysique, en photobiologie, et en photomédecine.

RENDEMENTS RADIOLYTIQUES

Une table des valeurs des rendements de toutes les réactions radiolytiques connues depuis 1905 jusqu'au 31 décembre 1960 a été établie par une analyse critique de plus de 1500 articles et publiée par Pergamon Press en 1961[1]. Ces rendements radiolytiques sont exprimés en G : nombre de molécules, d'ions, de radicaux, de liaisons, formés ou disparus par 100 eV d'énergie absorbée. Dans le système international d'unités, le rendement radiolytique s'exprime en moles par joule (mol/J). Une version anglaise sous le titre *Selected constants radiolytic yields* fut publiée en 1963 dans la collection *Tables of constants and numerical data*, affiliée à l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

PRODUCTION D'ÉTATS EXCITÉS, D'IONS, DE RADICAUX EN PHASE GAZEUSE PAR IMPACT ÉLECTRONIQUE

La fission moléculaire des principaux hydrocarbures en phase gazeuse fut examinée par Magat et Viallard à partir de leurs spectres de masse obtenus sous des pressions de 10^{-5} mm Hg, avec des flux électroniques de quelques centaines de milliers de particules par seconde[2] (figure 1).

Fig. 1 - Michel Magat en 1970.



Par examen des ions formés, Magat et Viillard réussirent à dégager quelques règles générales relatives aux coupures des liaisons C-H et des liaisons C-C.

À partir d'un appareil construit au laboratoire, Marcel Horani et Sydney Leach, étudièrent l'impact d'électrons de 0 à 800 eV sur diverses petites molécules, CO₂, N₂O, H₂O, D₂O, HDO, par spectroscopie optique et par piégeage de radicaux dans la cavité d'un appareil de résonance paramagnétique électronique[3] (figure 2).

Florence Fiquet-Fayard se lança dans l'étude du mécanisme d'attachement électronique dissociatif en utilisant la spectrométrie de masse avec laquelle elle s'était familiarisée au laboratoire de René Bernas à Orsay. Travaillant sur une centaine de petites molécules, elle établit théoriquement et expérimentalement les mécanismes de leurs dissociations[4] et constitua un groupe à Orsay qui devint, en 1966, le laboratoire des collisions électroniques (figure 3).

Jean Durup, en 1962, avait aussi formé un second groupe de spectrométrie de masse à Orsay, devenu, en 1968, le laboratoire des collisions ioniques. Ce second groupe était intéressé par les mécanismes des réactions ion-molécule[5]. En 1977, les équipes de Fayard et Durup fusionnèrent avec celle de Michel Barat pour former le laboratoire des collisions atomiques et moléculaires qui occupait un nouveau bâtiment à Orsay. Ce laboratoire se joignit, en 2010, au laboratoire de photophysique moléculaire et au laboratoire d'interaction du rayonnement X avec la matière pour donner naissance à l'Institut des sciences moléculaires d'Orsay (ISMO).



Fig. 2 - Sydney Leach.



Fig. 3 - Florence Fiquet-Fayard.



Fig. 4 - Jeanne Sebban-Danon à Varsovie, en route pour le symposium international de chimie macromoléculaire, Moscou 1960

- l'observation de régions de hautes concentrations de l'électron solvaté dans l'eau et l'éthanol [10];
- l'étude par radiolyse pulsée et photolyse par éclair des états électroniquement excités, des radicaux et des ions des fullerènes et de leurs dérivés, créés dans des solvants organiques;

Les fullerènes, découverts en 1985, sont des molécules composées de carbone qui peuvent prendre la forme d'une sphère, comme le C₆₀; d'un ellipsoïde comme le C₇₀; ou d'un nanotube. Notre investigation sur les fullerènes fut développée sous la direction de Sydney Leach de l'Observatoire de Paris à Meudon. Notre travail fut soutenu par Harold W. Kroto, Roger Taylor et David Walton de l'University of Sussex, par Patrick Fowler de l'University of Exeter et de l'University of Sheffield en Angleterre et par Eleanor Campbell de l'University of Gothenburg en Suède et de l'University of Edinburgh en Écosse. Il fut financé par quatre contrats européens. Le succès de ces recherches conduisit à l'invitation de l'auteur et de Yongmin Zhang, de l'université Pierre et Marie Curie à Paris, en tant qu'Executive chairmen à un congrès international organisé du 31 août au 2 septembre 2015 à Hohhot, Mongolie-Intérieure (Chine) sous la présidence de Sir Harry W. Kroto (prix Nobel de chimie 1996) pour fêter le trentième anniversaire de la découverte des fullerènes. Ce congrès reçut un soutien généreux de deux industriels chinois: Yongchun Zhang président de la Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co. Ltd. et Sun Yongqing président de l'Inner Mongolia Carbon Valley Technology Co. Ltd. (Figure 5).

IRRADIATIONS EN PHASE LIQUIDE

Très nombreuses furent les réactions induites dans les composés organiques étudiées par le groupe Magat [6] et ses successeurs, par exemple :

- les polymérisations des monomères vinyliques [7-8] (figure 4);

(Voir l'article suivant d'Adolphe Chapiro « Mise au point de la chimie sous rayonnement appliquée aux polymères et aspects juridiques », section 4)

- la détermination des rendements radiolytiques G par le radical DPPH diphenylpicrylhydrazyl [9];



Fig. 5 - René V. Bensasson et Yongmin Zhang, 2015 World Fullerene Conference à Hohhot, Mongolie-Intérieure, 31 août 2015.



Fig. 6 - De droite à gauche : Adolphe Chapiro et René V. Bensasson, Symposium on Organic Solid State Chemistry, septembre 1970, Weizmann Institute, Rehovot.

IRRADIATIONS DE MONOMÈRES EN PHASE SOLIDE

Les polymérisations de monomères en phase solide furent observées par résonance paramagnétique électronique (RPE)[11], par microscopie électronique [12,13], par analyse calorimétrique (AC) [14-16], dans des études pionnières du groupe Magat (figure 6).

Dans le cas de l'étude par microscopie électronique, la polymérisation d'un monocristal d'acrylamide solide à 25°C était induite par un faisceau de rayons X fonctionnant sous 45 kV. Les irradiations des monomères en phase solide furent aussi effectuées à Paris puis à Orsay avec un accélérateur d'électrons vertical fonctionnant sous 1600 kV construit par deux ingénieurs, Ali Gazaï et Michel Boivin, sous la direction d'Yvette Cauchois.

RETOMBÉES INTERDISCIPLINAIRES

En photophysique fondamentale

Deux méthodes, adoptées par de nombreux laboratoires, ont été mises au point pour la détermination de deux propriétés photophysiques de molécules excitées à l'état triplet :

1. l'une pour la détermination des coefficients d'extinction du premier état triplet ϵT par radiolyse pulsée par Bensasson et Land [17a]. Ces résultats

ont été utilisées comme standards de référence pour les évaluations de ϵT pour de très nombreuses molécules organiques [17b] et recommandées en 1991 comme standards de référence par la commission de photochimie de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry*^{17c};

2. l'autre pour la détermination par des rendements quantiques de formation de l'état triplet ΦT par photolyse par éclair laser par Amand et Bensasson [18].

En photomédecine

Diverses photochimiothérapies furent mises au point par une collaboration entre des spectroscopistes, des chimistes, des photochimistes, des photobiologistes et des médecins de nombreuses institutions en France et hors de France. Ces études de photochimiothérapies utilisaient :

1. des dérivés des psoralènes (ou furocoumarines) pour soigner des désordres dermatologiques comme le vitiligo ou le psoriasis [19];

2. des dérivés des porphyrines pour détruire des tumeurs solides [20,21].

Dans l'étude des processus primaires de la vision

Notre travail a montré que les principales espèces observées par George Wald (prix Nobel de physiologie 1967) par spectroscopie à basse température après irradiation du pigment visuel, la rhodopsine, se retrouvent à la température ordinaire, grâce à une étude par photolyse par éclair laser nanoseconde [22]. Ces processus primaires seraient dus à une isomérisation cis-trans du rétinol de la rhodopsine, étudiée *via* des méthodes de chimie quantique [23] par Lionel Salem à Orsay.

Dans l'étude de processus primaires de la photosynthèse végétale

Sur des idées impulsées par des chercheurs de l'*Arizona State University* et dans une investigation impliquant le Muséum national d'histoire naturelle, des équipes du CEA de Saclay et un laboratoire du CNRS de Montpellier, il a été possible de modéliser l'utilisation de l'énergie solaire par des systèmes photosynthétiques. Les résultats ont été décrits dans quatre articles successifs [24-27]. À

la parution du premier de ces articles [24], le 16 février 1984, est attaché un souvenir inoubliable. À Londres, le 17 février 1984, Sir George Porter me tendit la première page du quotidien anglais *The Times* qui publiait un article du *Science Editor* Peter Wright intitulé: «*Throwing light on test-tube photosynthesis*» qui présentait notre article paru la veille dans *Nature* [24]: «*Photodriven charge separation in a catotenoporphyrin-quinone triad*», auquel mes amis Thomas Moore, Ana Moore et Devens Gust m'avaient associé. George Porter ajouta: «*René, passer me prendre en fin d'après-midi à la Royal Institution pour aller dîner au Royal Society Dining Club, à l'Athenaeum Club. Le dîner sera présidé par Sir Andrew Huxley. Avant le dessert, Sir Andrew vous demandera de dire quelques*

mots sur vos derniers travaux». Ce dîner réunissait une douzaine d'illustres *Fellows of the Royal Society*, dont quelques prix Nobel, tous d'une grande vivacité d'esprit. Il avait pour principal propos le menu d'un futur dîner fêtant le 225^e anniversaire de la *Royal Society* et l'invitation du prince Philippe, duc d'Edimbourg, et de Charles, prince de Galles. La préparation des quelques mots sur mon travail, que Sir Andrew devait me demander, me prit tout l'après-midi et me donna beaucoup de fièvre. Une fois mes quelques phrases prononcées sur le thème *Throwing light on test-tube photosynthesis* et sur la remarquable part de la Grande-Bretagne aux grandes découvertes scientifiques, ma fièvre tomba, et je pus goûter à mes profiteroles au chocolat et inspirer tout doucement, sans éternuer, une fine

Nos principaux travaux impliquèrent la collaboration et l'amitié de scientifiques parmi lesquels des chercheurs: de l'institut Curie (Raymond Latarjet, Émile Bisagni, Dietrich Averbeck, Daniel Dauzonne); de l'institut du radium (Daniel Lavalette, Paul Vigny, François Zajdela); du Muséum national d'histoire naturelle (Claude Hélène, Michel Rougée, René Santus, Marc Bazin, Christian Salet, Giuliana Moreno, Françoise Vinzens, Teresa Sa e Melo, Marc Dellinger, Rodger Scurlock, Marc Gèze); des hôpitaux parisiens du Kremlin-Bicêtre (Marcel Bessis, Étienne-Émile Baulieu, Jacques Nunez), Saint-Louis (Martine Delthil, Louis Dubertret), Broussais (Jean-Noël Fabiani) et Pitié-Salpêtrière (Jacques Emerit); du laboratoire de chimie physique de la faculté de médecine à Paris (Christiane Ferradini, Jacques Pucheault, Daniel Jore, Robert Azerad); de l'École normale supérieure de Paris (Christian Amatore, Pedro De Oliveira, Pierre Sinaÿ, Yongmin Zhang); du département de biologie du Commissariat à l'énergie atomique (CEA) à Saclay (Paul Mathis, Jean-Claude Mialocq, Claude Chachaty); de l'observatoire de Paris-Meudon (Sydney Leach); de l'École nationale supérieure de physique et chimie de Paris (Jean Rigaudy, Jean-Marie Aubry); du laboratoire de chimie analytique de Paris-Sud (Fathi Moussa, Henri Szwarc); de l'université de Clermont II (Jean-Claude Gramain); de l'université de Strasbourg (Jean-Marie Lehn, Thomas Ebbesen); du laboratoire de photochimie de Talence (Jacques Jousset-Dubien,

Jean Faure, Roland Bonneau, Robert Lesclaux); du laboratoire des matériaux et procédés membranaires de Montpellier (Patrick Seta, Élisabeth Bienvenue, Jean-Marc Janot); du Christie Hospital à Manchester (Edward J. Land, Michael Ebert, John Keene, Donald Allan, Brian W. Hodgson, Francis A.P. Rushton); de l'University of Manchester (John H. Baxendale, Michael A.J. Rodgers); de la Keele University (George Truscott, David McGarvey); de la Royal Institution of Great Britain (George Porter, Anthony Harriman, David Phillips); de la Synchrotron Radiation Source of Daresbury (Ruth Edge, Suppiah Navaratnam) en Grande-Bretagne; du Trinity College of Dublin (John Kelly); de l'Università di Trieste (Maurizio Prato, Tatiana Da Ros, Kostas Kordatos); de l'Istituto di Biofisica del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Pisa (Francesco Lenci, Francesco Ghetti); de l'Instituto Superior Tecnico de Lisboa (Mario Berberan-Santos, Silvia Costa, Teresa Sa e Melo); du Max Planck Institute for Radiation Chemistry à Mülheim (Silvia Braslavsky, Dietrich Shulte-Frohlinde, Clemens von Sonntag, Helmut Görner, Kurt Schaffner); de la New York University (Nicholas Geacintov); de l'Arizona State University (Thomas Moore, Ana Moore, Devens Gust); de la Harvard Medical School (Irene Kochevar, Robert Redmond); de la Mount Saint Vincent University, au Canada (Chérif F. Matta, Shahin Sowlati-Hashjin); de l'Institut suisse de bioinformatique de Lausanne (Vincent Zoote).

poudre blonde de tabac aromatisé (*snuff*), qui fut déposée sur le dos de nos pouces droits, un usage introduit à la cour de la reine Élisabeth 1^{re} par John Hawkins et Francis Drake, vainqueurs en 1588 de l'*Invincible Armada* de Philippe II, roi d'Espagne. Ce dîner plein d'humour fut l'un des moments les plus instructifs, les plus amusants, les plus passionnants de toute ma vie scientifique.

Dans l'étude de l'inhibition de l'inflammation et de la carcinogénèse

Dans une quinzaine d'articles, nous avons observé des corrélations linéaires entre, d'une part, l'affinité électronique de composés électrophiles comme les triterpénoïdes et de composés électrophiles quinoïdiques résultant du métabolisme de polyphénols et de flavonoïdes et, d'autre part, leurs effets biologiques dans l'inhibition de la carcinogénèse et de l'inflammation dans des systèmes cellulaires et *in vivo* [28].

Cette affinité électronique a été déterminée par de nombreuses techniques expérimentales – en particulier la radiolyse pulsée et la photolyse par éclair – et par deux méthodes de la chimie quantique [28]. Une équivalence entre les méthodes expérimentales et les méthodes théoriques, utilisées pour établir ces corrélations linéaires, fut démontrée [28]. Les corrélations linéaires observées posent une question d'intérêt général : « *Comment une seule propriété physico-chimique, l'affinité électronique d'un composé exogène, peut-elle contrôler des processus biologiques multiparamétriques comme la carcinogénèse et l'inflammation ?* ». Jean-Pierre Llored, chimiste théoricien et philosophe des sciences, collaborateur de Michel Bitbol, physicien et philosophe de la physique contemporaine (mécanique quantique et théorie des champs), s'applique à étudier cette question.

CONTACTS NATIONAUX ET INTERNATIONAUX

Comme déjà évoqué dans l'introduction générale de ce dossier, l'une des caractéristiques principales du laboratoire Magat et du laboratoire Haïssinsky a été les multiples collaborations établies avec des laboratoires universitaires et industriels français et étrangers.

En 1960, la présence, pendant une année sabbatique, de Max Matheson de l'*Atomic Energy Commission* à l'*Argonne National Laboratory* et de Robert Platzman, professeur de l'université de Chicago, eut un très fort impact sur les chercheurs des laboratoires de Magat et d'Haïssinsky à Paris, et les équipes des laboratoires de Sutton et Hering de Saclay qui étaient assidûment présents à leurs conférences. L'hommage à Platzman de Mitio Inokuti, donnera au lecteur une idée de son apport à la chimie sous rayonnement[29].

RÉFÉRENCES

- [1] - Bensasson R.V., Bernas A., Bodard M., Bouby L., Cottin M., Duflo M., Klieffer F., Koukès A., Leray N., Pucheault J. et Vermeil C., sous la direction des professeurs M. Haïssinsky et M. Magat, *Constantes sélectionnées de rendements radiolytiques*, Pergamon Press, 1961.
- [2] - Viillard, R. et Magat, M., « Sur la fragmentation des carbures linéaires par impact électronique », *C. R. Acad. Sci.* 228, 1118-1120, 1949; Magat M. and Viillard R., « Fission moléculaire des hydrocarbures par impact électronique », *J. Chim. Phys.*, 48, 385- 398, 1951.
- [3] - Horani M. et Leach S., « Excitation électronique par jet moléculaire : appareillage, utilisation comme source spectrale et étude de radicaux piégés », *J. Chim. Phys.* 58, 825-829, 1961.
- [4] - Fiquet-Fayard F., « Attachement électronique en phase gazeuse », in *Actions chimiques et biologiques des radiations*, ed. M. Haïssinsky, Masson, Paris 1965, 8, 29-104.
- [5] - Moseley J-T. and Durup J., « Fast ion-beam photofragment spectroscopy », *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981, 32, 53-76.
- [6] - Bouby L., Chapiro A., Magat M., Migirdicyan E., Prevot-Bernas A., Reinisch L., Sebban J., « The chemical reactions induced by ionising radiations in various organic substances », *Geneva Conference 7*, 526-537, 1955.
- [7] - Chapiro A., « Historical outline of the radiation chemistry of polymers », in *Early developments in radiation chemistry*, ed. J.Kroh, The Royal Society of Chemistry, London 1989, p.21-28.
- [8] - Chapiro A., Magat M., « Polymérisations amorcées par les radiations ionisantes », in *Actions chimiques et biologiques des radiations*, ed. M. Haïssinsky, Masson, Paris 1958, 3, 62-140.
- [9] - Bouby L. and Chapiro A., « Remarks on the radiolysis of mixtures of organic solvents in the presence of diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) », *J. Chim. Phys.*, 54, 341-342, 1957.
- [10] - Thomas J. K. and Bensasson R. V., « Direct observation of regions of high ion and radical concentration in the radiolysis of water and ethanol », *J. of Chemical Physics* 46, 4147, 1967.
- [11] - Bensasson R.V. et Marx R., « Étude par résonance paramagnétique électronique de monomères vinyliques irradiés aux rayons X à l'état solide », *J. de Chimie Physique*, 173-174, 1960.

- [12] - Sella C. et Bensasson R.V., « Sur la polymérisation à l'état solide de l'acrylamide », *J. of Pol. Sci.*, 56, S1-S4, 1962.
- [13] - Chapiro A., « Polymérisations en phase solide amorcées par les radiations », in *Actions chimiques et biologiques des radiations*, ed. M. Haïssinsky, Masson, Paris 1966, 10, 188-312.
- [14] - Bensasson R.V., Durup M., Dworkin A., Magat M., Marx R. et Szwarc H., « Role of molecular motions in reactions of radicals produced by irradiation and trapped in solid matrices », *Discussion of the Faraday Society*, 36, 177-185, 1963.
- [15] - Chachaty C., Magat M., Ter Minassian L., « Polymérisation du formaldéhyde amorcée par les radiations ionisantes », *J. Polym. Sci.* 48, 139-149, 1960; Chachaty C., Recherches sur la polymérisation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde amorcée par les radiations ionisantes, *Thèse ing.*, Paris, 1962.
- [16] - Bensasson R.V. et Dworkin A., « Analyse calorimétrique de la radiopolymérisation de l'acrylonitrile solide », *C. R. Acad. Sci.*, 256, 4903-4906, Paris, 1963.
- [17a] - Bensasson R.V. and Land E.J., « Triplet-triplet extinction coefficients via energy transfer », *Trans. of Faraday Soc.*, 67, 1904-1915, 1971.
- [17b] - Carmichael I, Hug GL, « Triplet-Triplet absorption spectra in organic molecules in condensed phases », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, n°2, 1987.
- [17c] - Bonneau R., Carmichael I., Hug GL., « Molar absorption coefficients of transient species in solution », *Pure & Appl. Chem.*, 63, 289-299, 1991
- [18] - Amand B. and Bensasson R.V., « Determination of triplet quantum yields by laser flash absorption spectroscopy », *Chem. Phys. Lett.*, 34, 44-48, 1975.
- [19] - Dubertret L., Averbeck D., Bensasson R-V, Bisagni E., Gaboriau F., Land E.J., Nocentini S., Sa e Melo M.T., Moustacchi E., Morlière P., Ronfard-Haret J.C., Santus R., Vigny P., Zajdela F., Latarjet R., eds. J. Cahn, B.P. Forlot, C. Grupper, A. Maybeck, F. Urbach « Photophysical, Photochemical, Photobiological and Photochemotherapeutic properties of 3-Carbethoxypsoralen », *Psoralens in Cosmetics and Dermatology*, Pergamon Press France, NY 1981, p. 245-256.
- [20] - Bensasson R-V., « Photochimiothérapies », *Le Courrier du CNRS*, 1983-84, *Images de la Chimie*, p.9-13.
- [21] - Bensasson R.V., Land, E.J. and Truscott T.G., *Excited states and free radicals in biology and medicine, Contributions from flash photolysis and pulse radiolysis*, Oxford University Press, Oxford, 1993, 431 pages.
- [22] - Bensasson R.V., Land, E.J. and Truscott T.G., « Nanosecond flash photolysis of rhodopsin », *Nature*, 1975, 258, 768-770.
- [23] - Salem L., « The sudden polarization effect and its possible role in vision », *Acc. Chem. Res.*, 12 (3), 87-92, 1979.
- [24] - Bensasson R.V., Land, E.J., Moore A.L., Crouch R.L., Dirks G., Moore T.A. and Gust D., « Mimicry of antenna and photoprotective functions by a synthetic carotenoporphyrin », *Nature*, 290, 329-332, 1981.
- [25] - Moore A.L., Joy A., Tom R., Gust D., Moore T.A., Bensasson R.V. and Land E.J., « Photoprotection by Carotenoids during photosynthesis. Motional dependence of intramolecular energy transfer », *Science*, 216, 982-984, 1982.
- [26] - Moore T.A., Gust D., Mathis P., Mialocq J.C., Chachaty C., Bensasson R.V., Land E.J., Doiazi D., Liddel P.A., Lehman W.R., Nemeth G.A. and Moore A.L., « Photodriven charge separation in a carotenoporphyrin-quinone triad », *Nature*, 307, 630-632, 1984.
- [27] - Seta P., Bienvenue, E., Ana L., Moore, A.L., Mathis P., Bensasson R.V., Liddell, P., Pessiki P.J., Joy A., Thomas A., Moore T.M., and Gust D., « Photodriven transmembrane charge separation and electron transfer by a carotenoporphyrin-quinone triad », *Nature*, 316, 653-655, 1985.
- [28] - Bensasson, R.V., Sowlati-Hashjin S., Zoete V., Dauzonne D., and Matta C.F., « Physicochemical properties of exogenous molecules correlated with their biological efficacy as protectors against carcinogenesis and inflammation », *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 32, n°3, 393-434, 2013.
- [29] - Inokuti M., Scientific legacy of Robert L. Platzmann, *Radiation Physics and Chemistry*, 60, 283-290, 2001.

Section IV

Mise au point de la chimie sous rayonnements appliquée aux polymères et aspects juridiques

ADOLPHE CHAPIRO

Ancien directeur de recherche émérite au CNRS, ancien directeur du laboratoire de chimie macromoléculaire du CNRS, à Meudon-Bellevue (Hauts-de-Seine) puis à Thiais (Val-de-Marne). aldolphe.chapiro@wanadoo.fr

Cet article décrit la découverte du greffage par rayonnement ionisant de polymères différents et l'obtention d'un brevet déposé par Michel Magat, Adolphe Chapiro et Jeanne Sebban aux USA en 1955, découverte d'un très grand intérêt historique.

Dans mon article « Historical outline of the radiation chemistry of polymers » qui traitait du même sujet¹, j'avais fait le point sur nos connaissances dans les domaines suivants :

- polymérisations amorcées par les rayonnements ;
- radiolyse des polymères solides ;
- formation de polymères greffés sous irradiation ;
- « lutte » pour obtenir le brevet sur le greffage « direct » aux États-Unis.

Dans le présent article, je me propose de revenir sur ces problèmes, en les actualisant.

POLYMÉRISATIONS AMORCÉES PAR LES RAYONNEMENTS

L'utilisation des rayonnements ionisants (électrons accélérés, rayons gamma) pour amorcer la polymérisation des monomères vinyliques est une technique dont le principal avantage est de pouvoir être réalisée à n'importe quelle température, y compris aux températures très basses. Les très nombreuses études publiées dans ce domaine sont exposées dans mon article précédent¹.

Aujourd'hui, il faut constater que malgré les espérances, aucune de ces études n'a trouvé d'applications industrielles. Ceci est dû principalement au fait que l'amorçage radiochimique se trouve en concurrence avec les méthodes chimiques clas-

siques, dont la mise en œuvre est plus économique. Il faut cependant noter que le « durcissement des vernis », sous faisceau d'électrons, déjà mentionné dans mon article précédent, est une technique prometteuse, car elle permet de faire défiler, à grande vitesse, des panneaux de bois ou des bandes métalliques enduites de résines appropriées, sous un faisceau d'électrons accélérés et de durcir ainsi le revêtement en continu².

RADIOLYSE DES POLYMÈRES SOLIDES

Sous l'effet de l'irradiation, les chaînes macromoléculaires sont soit coupées (« dégradées »), soit pontées (« réticulées ») selon la nature chimique du polymère. En règle générale, les polymères dont le motif monomère renferme au moins un atome H sont réticulés. Tel est le cas du polyéthylène, du polychlorure de vinyle, des polyacrylates et des polyamides, tandis que le polyisobutylène, les polyméthacrylates ou la cellulose sont dégradés. La réticulation du polyéthylène et du polychlorure de vinyle a trouvé des applications intéressantes dans l'irradiation des isolants électriques dont la réticulation permet une utilisation à des températures plus élevées. Aujourd'hui les fils électriques isolés de la plupart des véhicules (automobiles, avions etc.)

1. Chapiro A., « Historical outline of the radiation chemistry of polymers », in Kroh J. (Ed.), *Early developments in radiation chemistry*, The Royal Society of Chemistry, London, 1989, p. 21-28.

2. Coqueret X., « Polymers and high energy radiation », in Spothheim-Maurizot M., Mostafavi M., Douki T., Belloni J. (Eds.), *Radiation Chemistry. From basics to applications in material and life sciences*, EDP Sciences, les Ulis, 2008, p.131-149.

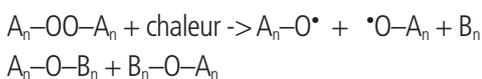
sont irradiés afin de réticuler les isolants et de les rendre ainsi plus résistants à la chaleur et au vieillissement.

POLYMÈRES GREFFÉS SOUS IRRADIATION

En 1954, mon maître, Michel Magat, et moi-même, participions au congrès IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) sur les polymères qui se tenait à Milan, puis à Turin et nous avons assisté à une séance consacrée à la synthèse des polymères greffés, dont nous ignorions l'existence. Nous apprîmes que cette synthèse était très délicate. Elle s'effectuait dans des solutions très diluées et les rendements étaient très faibles. J'ai dit à Magat que j'allais intervenir pour montrer qu'une telle synthèse pouvait être réalisée de manière très simple à l'aide des rayonnements et avec des rendements élevés. Mais Magat me dit de ne rien divulguer, d'effectuer les expériences à notre retour au laboratoire, de déposer des brevets et d'en parler librement ensuite.

Greffage sur polymère peroxydé

J'avais déjà trouvé antérieurement que l'irradiation du polyéthylène en présence d'air produisait sa réticulation, mais que les ponts entre molécules de polymère ainsi formés étaient labiles. Ils se brisaient au-dessus de 120°C. Il s'agissait de ponts peroxydes -OO-. Or, de tels polymères peroxydés peuvent être utilisés pour fabriquer des polymères greffés. En effet, si l'on met ces polymères au contact d'un monomère de nature différente et que l'on chauffe ce mélange au-dessus de 120°C, on obtient des radicaux libres macromoléculaires qui amorcent la polymérisation du monomère et dont les chaînes se fixent sur le polymère précédent pour donner un polymère greffé. La réaction peut s'écrire :



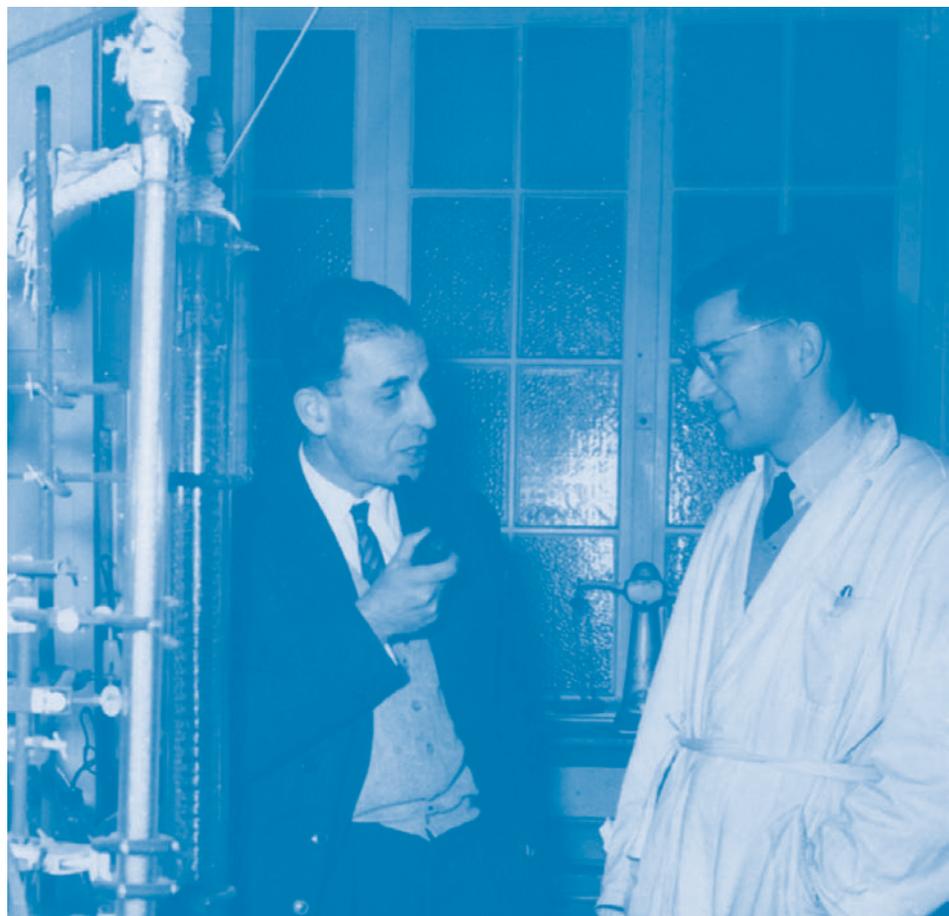
Le polymère greffé A_n-O-B_n (ou B_n-O-A_n) ainsi formé est parfaitement stable en raison de la thermostabilité des liaisons éther. Cette méthode de greffage en deux étapes: peroxydation du

polymère A_n suivie du greffage du monomère B est adaptable à un très grand nombre de cas. Il a été ainsi trouvé qu'un film mince de polyéthylène, irradié en présence d'air et chauffé sous vide, dans l'acrylonitrile à 130°C « grossissait » en donnant un film de polymère greffé qui avait conservé la forme initiale du film et qui contenait des quantités importantes de polyacrylonitrile.

Greffage « direct »

Une méthode de greffage plus directe est réalisée en préparant un mélange intime d'un polymère A_n avec un monomère B et en irradiant ce mélange. Les macroradicaux formés sous l'irradiation amorcent la polymérisation du monomère B et les chaînes B_n ainsi formées restent attachées par des liaisons covalentes au polymère A_n , formant ainsi le polymère greffé A_n-B_n . Dans ce processus, le monomère B est aussi radiolysé et il se forme une certaine quantité d'homopolymère B_n . Cet homopolymère B_n forme un mélange homogène avec le polymère greffé A_n-B_n avec lequel il est compatible.

Fig. 1 - Michel Magat et Adolphe Chapiro, photo prise en 1955 par l'agence Keystone au laboratoire de chimie physique, après une conférence de presse d'Henri Longchambon, ministre de l'Éducation nationale, qui traitait des brevets sur le greffage des polymères.



Selon le vœu de Michel Magat, ces deux méthodes de greffage firent l'objet de demandes de brevets, déposées par le CNRS, en France, au printemps 1955 et, l'année suivante, ont été étendues à la plupart des autres pays industrialisés (figure 1).

L'obtention du brevet de greffage en deux étapes, par peroxydation du polymère A_n suivi du greffage d'un monomère B, n'a pas posé de problèmes majeurs, mais le brevet de greffage « direct » a soulevé, aux États-Unis de nombreuses questions d'ordre technique et juridique sur lesquelles il est intéressant de revenir.

LA « LUTTE » POUR OBTENIR LE BREVET SUR LE GREFFAGE « DIRECT » AUX ÉTATS-UNIS

La législation des brevets d'invention aux États-Unis diffère de celles en vigueur dans la plupart des autres pays sur les points suivants :

- la durée de validité des brevets est de vingt ans dans la plupart des pays, à compter de la date de dépôt de la demande ;
- aux États-Unis, la durée de validité est de quinze ans, à compter de la date d'obtention du brevet. Comme la procédure d'obtention d'un brevet peut durer plusieurs années dans ce pays, la validité peut en être prolongée dans le temps. Par ailleurs, comme le processus d'obtention d'un brevet aux USA est très particulier, il convient de s'adresser à un cabinet d'avocats compétent pour conduire les négociations avec l'examineur de l'Office des brevets.

Suite à des recommandations, nous avons chargé le cabinet du D^r Dinklage à New York de représenter le CNRS et n'avons eu qu'à nous en féliciter, comme nous le verrons.

Je décris en détail, dans ce qui suit, la procédure d'obtention de ce brevet, car c'est un cas quasi-unique dans les annales de l'histoire des brevets aux États-Unis. La procédure s'est déroulée de la manière suivante :

Le texte de la demande de brevet, élaboré par le cabinet Dinklage, était envoyé à l'Office des brevets à Washington. Au bout d'un certain temps, nous recevions une réponse de l'examineur qui présentait des objections basées sur des publications antérieures sur des sujets voisins. Le D^r Dinklage

me communiquait la réponse de l'examineur et, après en avoir pris connaissance, j'envoyais des éléments de réponse au D^r Dinklage pour réfuter ces objections. Cette procédure se répétait à plusieurs reprises, toujours avec des objections peu fondées. Puis vint une lettre de l'examineur qui rejetait notre demande avec la mention : « *Ce rejet est définitif* ». Je pensais que c'était la fin, mais le D^r Dinklage me détrompa. Il me fit savoir que, jusqu'à présent, l'examineur était trop pris pour s'occuper de notre affaire et que, désormais, les affaires sérieuses allaient commencer ! Après de nombreuses objections, qui maintenant étaient un peu plus fondées, une nouvelle lettre de l'examineur nous apprenait que notre demande était rejetée et que ce rejet était « *absolument définitif* » ! J'étais anéanti, mais le D^r Dinklage m'apprit que nous allions attaquer ce rejet définitif devant une cour civile de Washington. L'affaire prenait une dimension de politique internationale, puisque le CNRS, organisme de l'État français, s'opposait à l'Office des brevets, émanation de l'État américain ! Notre

“ Il s'agissait d'arriver à persuader un juge [...] de Washington qu'un de ses collègues avait tort sur un problème chimique très pointu

problème était sérieux : nous devions demander à un juge de prendre une décision qui allait à l'encontre de celle qu'avait prise l'un de ses collègues. De telles situations ne se produisaient que très rarement et, d'après les statistiques, nos chances de réussite étaient inférieures à 10 %. Nous devions donc employer « les grands moyens ».

Je dois préciser ici que ce type de démarche, aux États-Unis, est très coûteux et que le CNRS n'a pu y faire face que grâce à des sommes déjà importantes qu'il avait reçues de notre licencié, la *Dow Chemical Corp.*

Il s'agissait d'arriver à persuader un juge d'une cour civile de Washington qu'un de ses collègues avait tort sur un problème chimique très pointu sur lequel, même des collègues chimistes, auraient eu du mal à se prononcer. Pour cela, il fallait d'abord initier le juge à un sujet très ardu de la chimie des rayonnements des polymères. Nous nous sommes

donc adressés au professeur Herman Mark de l'Institut polytechnique de Brooklyn qui était le plus grand spécialiste des polymères aux États-Unis et qui jouissait d'une grande réputation auprès de ses collègues universitaires mais aussi industriels. De plus Herman Mark était un conférencier hors pair et un ami de Michel Magat et de moi-même !

La date du procès fut fixée et je me suis rendu, pour l'occasion, à Washington. Plusieurs étudiants américains en droit se trouvaient dans l'auditoire. Il s'agissait d'initier le juge, habitué à traiter des problèmes civils, à une question de chimie très particulière.

Voici comment se déroula le procès :

Le D^r Dinklage posait une question au professeur Mark qui répondait en développant le problème pour le rendre compréhensible à un profane. Les questions étaient d'abord très élémentaires, puis de plus en plus spécifiques, se rapportant à la chimie en général, puis à la chimie des polymères, à la chimie des rayonnements, aux polymères greffés et, enfin, au greffage à l'aide des rayonnements. La séance, commencée à 10 heures du matin, fut interrompue à 12 heures et reprise à 14 heures.

À la fin de la journée, le D^r Dinklage m'appela à la barre et me demanda : « *Quelle somme le licencié du CNRS, la Dow Chemical Corp., a-t-elle versée à ce jour au CNRS ?* ». Je répondis : « *Un demi-million de dollars* ». Le juge, étonné, demanda à son tour « *Combien ?* ». Je répétais : « *Un demi-million de dollars* ».

Le juge déclara : « *J'ai appris beaucoup de choses nouvelles aujourd'hui. Je vais y réfléchir et je donnerai ma réponse dans trois semaines* ». Après mûre réflexion, il nous donna raison contre l'examineur de l'Office des brevets et le brevet de « *Greffage direct* » nous fut accordé.

L'ensemble du dossier a été remis aux Archives du CNRS où il peut être consulté³. Il porte essentiellement sur deux brevets (dénommés « cas II » et « cas III ») et leurs extensions, déposés en France en avril et mai 1955 par le professeur Michel Magat, directeur du laboratoire de chimie des radiations du CNRS à Bellevue, Adolphe Chapiro son adjoint et M^{me} Jeanne Seban.

3. https://www.siv.archivesnationales.culture.gouv.fr/siv/rechercheconsultation/consultation/ir/consultationIR.action?ird=FRAN_IR_010803

L'apport des ions accélérés dans l'épopée de la chimie sous rayonnements

GÉRARD BALDACCHINO

CEA Saclay, LIDYL UMR9222,
groupe « dynamique interaction en phase condensée »
gerard.baldacchino@cea.fr

Chercheur en chimie sous rayonnements dans des conditions chimiques (pH, solutés en forte concentration) et thermodynamiques (température, pression) extrêmes et plus particulièrement avec effet du Transfert d'énergie linéique (TEL). «Je suis amené à suivre des processus multi-échelle temporelle par des méthodes de spectroscopie d'absorption et de fluorescence résolue en temps.»

Je relate ici les principaux travaux qui ont amené à la description spatio-temporelle de la chimie dans les traces d'ions lourds accélérés, dans l'eau : une chimie avec des rayonnements qui transfèrent leur énergie sur de courtes distances. Son contrôle est un enjeu majeur pour le nucléaire et la médecine.

INTRODUCTION

Depuis la découverte des rayonnements ionisants à la fin du XIX^e siècle et de ses effets sur la matière, la recherche s'est focalisée sur les processus chimiques et biologiques qu'ils induisaient. Très tôt les chercheurs ont voulu étudier ce qui se passait dans l'eau. Les premières observations d'un dégagement d'hydrogène et d'oxygène dans une solution de bromure de radium par Giesel en 1902, conduisirent André Debierne, en 1914 [1], à formuler l'hypothèse de l'existence d'un processus chimique faisant intervenir H et OH. Cela permettait d'expliquer la présence d'eau oxygénée dans ces solutions constatée par Kernbaum en 1909 [2] dans le laboratoire de madame Curie. L'eau étant, en outre, le solvant le plus abondant et le principal constituant de la matière vivante, cela a fait naître une discipline qui s'est étoffée en complexité au fur et à mesure des modèles chimiques et des développements technolo-

giques: la chimie sous rayonnements ionisants. On la désignera plus tard, en France, par le terme de *radiolyse*, formé sur la juxtaposition des mots grecs qui signifient littéralement « coupure (d'une liaison chimique) par rayonnement ». Les processus de radiolyse de l'eau sont décrits brièvement dans l'encadré 1. L'eau est devenue le fluide utilisé d'abord pour refroidir les réacteurs plutonifères construits pour le *projet Manhattan*, décisif dans cette histoire [3], puis celui de la deuxième puis de la troisième génération de réacteurs nucléaires. C'est aussi le fluide idéal pour la radioprotection dans les piscines d'entreposage de combustibles usés et des sources ⁶⁰Co. Finalement, c'est le matériau le plus étudié en chimie sous rayonnements au cours du XX^e siècle. Les effets de Transfert d'énergie linéique (TEL), dépôt d'énergie par unité de longueur dans l'eau, ou -dE/dx, sont constatés très tôt avant d'être expliqués et simulés pratiquement un siècle plus tard. C'est ce que je vais essayer de vous décrire maintenant.

TOUT A COMMENCÉ AU LABORATOIRE DE MADAME CURIE...

En 1913, William Duane et Otto Scheuer, du laboratoire de madame Curie, publient dans la revue *Le radium* un article portant sur les « Recherches sur la décomposition de l'eau par les rayons α » [4]. Très astucieusement ils séparent les rayons α des β et γ émanant du sel de radium en diminuant au maximum l'épaisseur d'eau traversée par ces « émanations ». Les productions constatées d'hydrogène étaient plus grandes avec les rayons α que sous l'effet des β et γ dans l'eau, sous ses trois états : la glace, l'eau liquide ou la vapeur d'eau. Ces phénomènes n'étaient pas alors expliqués de façon satisfaisante.

Il a fallu attendre deux guerres mondiales et le projet *Manhattan* avec l'introduction des réacteurs nucléaires permettant de fournir les quantités nécessaires de plutonium militaire, pour que l'on retrouve, en France, des articles essentiels issus des travaux de Paul Bonet-Maury et de Marc Lefort. Ils ré-initient une longue marche vers la compréhension de ce que l'on va appeler plus tard les effets de TEL. Alors que Paul Bonet-Maury étudie les effets biologiques des rayonnements ionisants depuis 1925, Marc Lefort est embauché plus tard, en 1946, par Irène Joliot-Curie pour étudier l'action des rayonnements sur les solutions aqueuses [5]. À eux deux, ils publient en 1948 et 1950, dans *Nature*, les effets comparés des rayons X et des α du polonium [6,7]. Marc Lefort continue ces travaux jusqu'en 1957, en utilisant comme source de rayonnement α des sels d'isotopes radioactifs. Moïse Haïssinsky continuera à collecter de nombreuses valeurs de rendements pour la radiolyse de l'eau à pH basique [8], jusqu'en 1973, à l'institut Curie, au 11 rue Pierre et Marie Curie à Paris. Les avancées dans le modèle de la radiolyse de l'eau auront lieu grâce à la découverte de l'électron hydraté (cette découverte est relatée dans l'encadré 1 ci-contre), et grâce aux appareils délivrant des impulsions de plus en plus courtes d'électrons énergétiques : les générateurs électrostatiques à décharge (appelés aussi générateurs de Marx) comme les *Fébétrons*, les accélérateurs linéaires, les accélérateurs photodéclenchés. Des études fonda-

mentales sur les processus primaires de la radiolyse de l'eau seront effectuées, surtout aux États-Unis et donneront plus tard une précieuse base de données [9].

Encadré 1: LA RADIOLYSE DE L'EAU ET L'ÉLECTRON HYDRATÉ

Lors du passage dans l'eau d'une particule de haute énergie ($E > \text{keV}$, sans que ce soit le seuil d'ionisation d'une molécule d'eau), des électrons sont éjectés des molécules d'eau. En fonction de l'énergie de la particule incidente, les processus physiques conduisant à l'ionisation sont l'effet photoélectrique, l'effet Compton ou la création de paires électron-trou. Avant la guerre de 1914-18, André Debierne identifiait l'eau oxygénée comme produit de décomposition de l'eau sous l'effet des rayonnements issus du radium et a proposé, assez rapidement, que des radicaux libres en se recombinant pouvaient produire d'autres molécules que celles de l'eau : H^\cdot se recombine avec H^\cdot pour former H_2 et $\cdot\text{OH}$ avec $\cdot\text{OH}$ produit H_2O_2 , l'eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène, connue pour ses propriétés oxydantes en corrosion. Cependant, en 1958, Allen et Hayon suggèrent que H^\cdot n'est pas la principale espèce produisant H_2 [33]. Cette espèce dont la réactivité était sensible à la force ionique devait être chargée négativement. Elle manquait redoutablement dans le processus global de radiolyse [34]. L'hypothèse fut confirmée en 1962 par Hart et Boag qui donnèrent la signature spectrale de l'électron hydraté [35]. Sa durée de vie très courte, même dans une eau extrêmement pure, a longtemps empêché les chercheurs de la détecter. Cette espèce, considérée comme une espèce chimique avec les propriétés chimiques d'un fort réducteur (potentiel de -2,7 volts), est représentée par un modèle encore contesté oscillant entre une espèce localisée dans une cavité formée de quelques molécules d'eau et une région à forte densité électronique. Les débats persistent plus de cinquante ans après la découverte. Ce raffinement théorique qui ne concerne que peu de chercheurs maintenant, permettrait de mieux préciser les calculs, même pour la chimie à long terme (seconde, années...) et a de fortes conséquences en chimie sous rayonnement, en photochimie et biochimie.

En 1971, les recherches en radiolyse en France se font alors principalement sur trois sites de la région parisienne succédant ainsi au laboratoire Curie : à la faculté de médecine de Paris avec Christiane Ferradini et Jacques Pucheault [10]; au CEA à Saclay avec Lucien Gilles et Bernard Hickel dans le groupe

de Jack Sutton et à l'université d'Orsay avec Jacqueline Belloni dans le laboratoire de Michel Magat. Il y a alors, en France, deux appareils de type *Fébétron* dédiés à la radiolyse pulsée nanoseconde. Plus tard dans les années quatre-vingt, l'utilisation des cyclotrons et des accélérateurs électrostatiques de type *Van de Graff* qui accélèrent en continu des particules légères comme les protons ou les hélions, a permis des irradiations externes contrôlées de protons, de noyaux d'hélium et d'autres particules chargées plus lourdes et très énergétiques. Ces appareils, très onéreux, ont été longtemps « la propriété » des physiciens nucléaires. Les recherches entre les années 1970 et 1990 avec les ions lourds accélérés, ont été initiées aux États-Unis (à Notre Dame avec Robert Schuller et Jay LaVerne successeur(s) d'Augustine Allen); au Royaume-Uni (autour de Georges Buxton [12]) puis, plus tardivement, au Japon (groupe de Yosuke Katsumura [13]). Au CEA de Saclay, le laboratoire de radiolyse du groupe de Jack Sutton travaillait souvent en collaboration avec celui de Christiane Ferradini à la faculté de médecine de Paris, en utilisant le *Fébétron 707* de Saclay qui pouvait délivrer des bouffées de quelques Mrad (10 kGy) d'électrons de 2 MeV en 50 ns [10]. Il a fallu attendre les travaux de Bernard Hickel sur la radiolyse de l'eau dans les conditions prévues du réacteur ITER¹, au début des années quatre-vingt-dix, pour envisager des expériences avec des ions lourds accélérés [14]. C'est aussi à ce moment que j'ai été recruté au CEA, en 1994, tout juste après avoir soutenu une thèse en « femtochimie » (chimie étudiée avec une résolution temporelle femtoseconde: 10^{-15} s) avec Jean-Claude Mialocq, Stanislas Pommeret² et Thomas Gustavsson [15]. Christiane Ferradini était, elle, très intéressée par les processus rapides qui se produisaient dans les grappes d'ionisation et plus encore dans les traces d'ions lourds. Elle anima un séminaire remarquable sur ces phénomènes sur le site du Ganil et poussa Serge Bouffard à organiser les septièmes Journées d'études de chimie sous rayonnements (JECR) à Caen en 1994. La relance des études de radiolyse intervient à la même époque avec les constructions d'un accélérateur linéaire d'électrons délivrant des impulsions nanoseconde à Saclay [16] (Alienor – inauguré le 2 juillet 2002,



photo n°1) et d'un accélérateur d'électrons photo-déclenché picoseconde à Orsay (ELYSE [17]).

LA RADIOLYSE DE L'EAU À TEL ÉLEVÉ DE 1990 À 2012

En associant les connaissances théoriques et techniques - et aussi les enjeux nucléaires et médicaux des effets de TEL - des laboratoires du CEA Saclay (Bernard Hickel et moi-même), de l'université Paris 5 - Descartes (Monique Gardès-Albert et Daniel Jore du laboratoire de Christiane Ferradini [18]) et du CIRIL de Caen avec le cyclotron du Ganil et l'aide active de Serge Bouffard, Bernard Hickel a réussi à former une équipe de pointe. Elle a permis d'obtenir des résultats originaux, publiés dans la littérature, qui mettaient en évidence des effets de « TEL moyen » incluant les fins de parcours de traces associées au pic de Bragg (photo 2, page 50). En effet les articles de Burns *et al.* au Royaume-Uni [12] et Sauer *et al.* aux États-Unis [19,20] avaient montré que l'on pouvait utiliser la radiolyse pulsée avec les ions lourds de quelques MeV d'énergie (protons, deutons et hélion). L'interprétation sur l'ensemble de la trace d'ionisation de ces particules ne permit pas une élucidation et surtout un rapprochement avec les modèles de traces qui étaient en train de se développer (voir l'encadré 2 en fin de texte).

En 1996, Monique Gardès-Albert et Daniel Jore venaient de publier un article sur la réduction du tétranitrométhane générée par irradiation avec les ions Ar^{18+} du Ganil [21]. L'idée de Bernard Hickel,

Photo 1 : Inauguration de l'accélérateur linéaire Alienor du laboratoire de radiolyse à Saclay, le 10 juillet 2002 à l'Orme des Merisiers. De gauche à droite : le professeur Monique Gardès-Albert (faculté de médecine de Paris Descartes), le docteur Vincent Cobut (université de Cergy Pontoise), le docteur Bernard Hickel (laboratoire de radiolyse au CEA Saclay) discutant avec le docteur Évelyne Sages (institut Curie à Orsay).

1. Le réacteur ITER est un réacteur de fusion à confinement magnétique. L'eau qui doit récupérer l'énergie des réactions de fusion nucléaire sera soumise à un flux important de neutrons de 14 MeV ayant un TEL élevé.

2. Jean-Claude Mialocq et Stanislas Pommeret deviendront, respectivement en 2002 et 2006, les directeurs du laboratoire de radiolyse au CEA Saclay, après le départ à la retraite de Bernard Hickel.

qui est toujours l'essence des résultats actuels, était de tirer profit des hautes énergies des faisceaux du Ganil pour avoir des dépôts d'énergie dans les échantillons analysés avec un TEL pratiquement constant et donc un type de trace uniforme. En associant une détection directe en temps réel par radiolyse pulsée avec des ions, nous avons pu analyser les formations et les recombinaisons des espèces primaires de la radiolyse de l'eau avec une résolution temporelle de quelques nanosecondes (l'électron hydraté bien sûr, le radical superoxide et le radical hydroxyle [22]) et en tirer des rendements en fonction du temps correspondant à la chimie non-homogène de la chimie dans les traces. Nous étions donc à la hauteur de ce que demandaient les simulations Monte-Carlo qui avaient un temps d'avance sur les expériences (Encadré 2, page 52) [23]. Ne rejoignait-on pas ainsi les ambitions profondes de Marc Lefort et Christiane Ferradini qui étaient à la source des études de la radiolyse à TEL élevé mais aussi à la base du projet du Grand accélérateur national d'ions lourds (Ganil) à Caen [5] ?

minations de rendements ont été réalisées avec le cyclotron d'Orléans au CERI - Centre d'études et de recherche avec les ions - (actuel CEMHTI – Conditions extrêmes et matériaux: haute température et irradiation), cyclotron géré par le département de chimie du CNRS (Photo 3). Que ce soit au Ganil à Caen ou au CERI d'Orléans, les missions et l'organisation que cela supposait ont toujours été très lourdes mais ont toutes marqué leur empreinte. À chaque mission une petite équipe de trois ou quatre personnes (chercheurs, doctorants, post-doctorants, étudiants en stage, techniciens) devait s'entendre parfaitement pour réussir un maximum d'acquisitions précises en changeant de conditions chimiques, souvent dans un laps de temps de 24 heures seulement, suivant un plan d'expérience prédéfini mais à adapter localement en fonction des conditions liées au faisceau d'ions. Je dois cette entente à Georges Vigneron et à Serge Pin du laboratoire de radiolyse à Saclay qui ont participé, de nombreuses fois, à ces missions avec beaucoup de professionnalisme. C'est pour cela que je considère,



Photo 2: Au Ganil en 1994, Serge Bouffard « envoie » les ions ! Surveillé de près par Bernard Hickel.



Photo 3: Bernard Hickel et Gérard Baldacchino en mars 1997 à Orléans-La Source dans la casemate d'irradiation n°3 du CERI (actuel cyclotron du CEMTHI).

Les projets de recherche associaient alors des étudiants en thèse comme Barbara Pastina (1997), Virginie Wasselin-Trupin (2000), Guy Auclair (2001) focalisés sur les déterminations de rendements radiolytiques à TEL élevés et les mécanismes primaires et, quelques années plus tard, Dimitri Saffré (2011) qui a commencé à faire le lien avec l'approche croisée des effets du TEL et de la température [24].

Les accès au Ganil étant toujours soumis à une sélection impitoyable du comité d'expériences, les projets devaient reposer sur l'accès à d'autres faisceaux. C'est ainsi que de nombreuses déter-

avec un peu de recul aussi, ces missions comme une aventure humaine très enrichissante (Photo 4). Toutes ces missions - une vingtaine au total - ont eu des résultats probants. Malheureusement, ils ne sont pas tous publiés ou publiables. J'ai surtout le regret de ne pas avoir pu améliorer les acquisitions de radiolyse pulsée sur des liquides ioniques en présence de Jim Whishart du *Brookhaven National Laboratory* (USA). J'ai pu par contre prolonger les expériences sur l'eau au Japon avec quelques accès au synchrotron de Chiba, à Tokyo et une collaboration très fructueuse avec Yosuke Katsumura et ses étudiants en thèse en 2006-2007, Shinichi

Yamashita et Maeyama Takuya [25] avec lesquels j'ai pu mettre en œuvre une technique de capture (« *scavenging* ») produisant des espèces chimiques fluorescentes pour accéder aux réactions de chimie non-homogène dans les traces de plusieurs ions de grande énergie. J'ai eu aussi la chance, en 2007, de mettre en place avec Mitsumasa Taguchi à Takasaki au centre du JAEA (*Japan Atomic Energy Agency*), sur l'installation TIARA (*Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application*), une petite expérience de radiolyse pulsée pour sonder les espèces transitoires issues de l'interaction des faisceaux pulsés de He^{2+} de quelques MeV avec l'eau dans de très faibles épaisseurs d'eau : une expérience inoubliable de travail, de respect et d'amitié. [26]

DE NOUVEAUX ENJEUX

Les enjeux de ce début de XXI^e siècle, plus de cent ans après la découverte des effets des rayons α sur les solutions, sont encore très fondamentaux mais ils sont guidés par des problèmes de sécu-

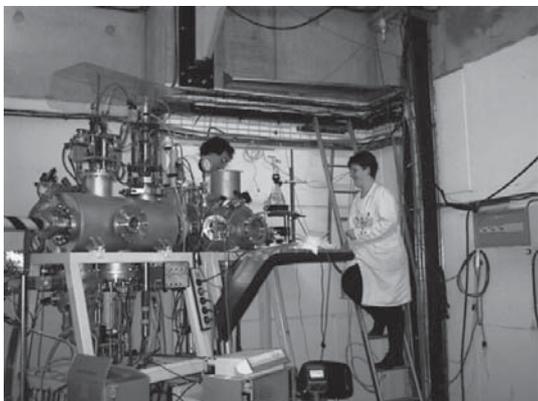


Photo 4: Installation d'une expérience d'irradiation avec les ions lourds du Ganil dans la casemate D1 « Haute Energie ». Sur la photo: Gérard Baldacchino et Virginie Wasselin-Trupin (étudiante en thèse) en octobre 1999.

rité pour contrôler les dégagements d'hydrogène dans les stockages de déchets, et aussi ceux liés à la hadronthérapie (radiothérapie avec effet de TEL) sur les tumeurs cancéreuses. Associées aux nouvelles molécules de contraste et de sensibilisation, notamment les nanoparticules de gadolinium, d'or, de platine, les nouvelles sources de rayonnement pilotées par laser, rendront plus efficaces les traitements des tumeurs en évitant les cellules saines et en diminuant les doses. En se basant sur les études fondamentales associées à ces développements technologiques, cela aboutira à une meilleure compréhension de ce qui se passe dans les traces

d'ionisation, à l'échelle d'une cellule vivante, dans des conditions plus contraignantes de température, de pH, etc.

La valeur du TEL n'explique pas (tous) les effets, on le sait. Jay LaVerne à Notre Dame (Illinois, USA) a essayé de relier les effets au rapport Z^2/β^2 (Z étant la charge de l'ion et β sa vitesse) mais sans réel succès. [27] Il faudrait rassembler maintenant les données à TEL constant - « à structure de traces constante » serait une meilleure formulation - pour donner un sens à une évolution du rendement primaire de H_2 (par exemple). La modélisation Monte-Carlo et les puissances de calcul ont atteint un niveau tel, depuis les années quatre-vingt-dix, qu'en pratique il n'est plus nécessaire d'avoir une relation empirique entre les effets produits et les paramètres de l'ion. Ces progrès ont pu voir le jour, en France, grâce aux travaux de Vincent Cobut (université de Sherbrooke au Québec puis université de Cergy-Pontoise [28]); de Jean-Paul Jay-Gerin (à l'université de Sherbrooke, pour l'introduction des effets de force ionique et de température [29,30]); de Christophe Champion (CENBG – Centre d'études nucléaires de Bordeaux Gradignan – pour le calcul des sections efficaces [31]); Benoît Gervais (au CIMAP – Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique - à Caen, pour l'introduction des sections efficaces de multi-ionisation de l'eau pour les TEL > 100 eV/nm [32]) et de Michael Beuve (IPN – Institut de physique nucléaire - de Lyon, pour le suivi du programme de Benoît Gervais [32]) entre 1990 et 2010.

Les simulations associées à l'ensemble des instruments délivrant des rayonnements variés (en énergies, en types de particule et en durées d'impulsion, etc.) serviront à faire avancer la compréhension des processus fins et rapides pour apporter des solutions innovantes aux problèmes du nucléaire et à la médecine. On peut penser aux microsondes nucléaires, aux nouvelles générations de cyclotrons (Arronax à Nantes, Circe à Strasbourg et bientôt Arcade à Caen) et les nouvelles sources d'ions accélérés produits par laser avec les projets phare du plateau de Saclay: les projets Cilex et Apollon qui délivreront sur leurs cibles des puissances laser de l'ordre du PW (10^{15} W) en quelques femtosecondes.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je ne pensais pas voyager autant dans le temps lorsque René Bensasson m'a proposé d'écrire cet article – ce fut un vrai bonheur et j'espère bien l'avoir communiqué au lecteur. Merci René. Je tiens à remercier vivement Bernard Hickel

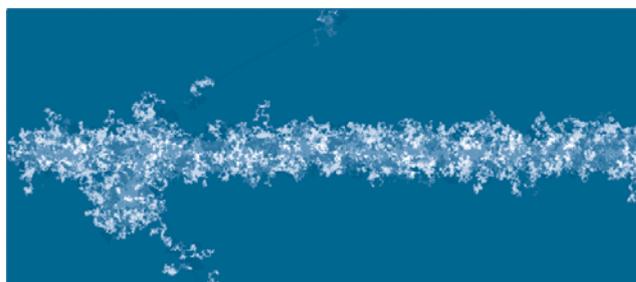
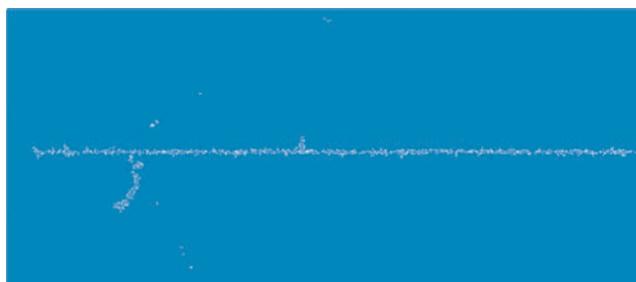
et Jacqueline Belloni pour les discussions que nous avons eues ensemble sur l'histoire passionnante de la chimie sous rayonnement. Ils ont pu éclairer quelques points précis non relatés par ailleurs. Merci aussi à Serge Bouffard qui m'a parlé de la conférence que Christiane Ferradini avait donnée à Caen au début des années quatre-vingt-dix.

Encadré 2: LES TRACES D'IONS LOURDS

«La chimie sous rayonnements (et en particulier celle de l'eau) doit toujours être considérée en termes de réactions dans les traces» ont écrit Magee et Chatterjee en 1987 [36]. Ces auteurs sont les principaux contributeurs au «modèle de diffusion» qui est maintenant admis pour comprendre la plupart des effets lorsque l'on change de particule ou d'énergie, lorsqu'on modifie le TEL. Leur point de vue est rejoint par celui de Paretzke [37]. Sans vouloir analyser le devenir des réactions chimiques dans des systèmes réels, ils ont décrit les phases temporelles et spatiales qui régissent les processus issus de l'interaction d'une particule ionisante dans la matière. Ils ont décrit la phase dite «non-homogène» qui consomme les espèces très réactives issues du «cœur» et de la «pénombre» de la trace et formées en quelques femtosecondes (10^{-15} s) après le passage de la particule. Cette phase conjugue simultanément les réactions chimiques locales et la diffusion des

espèces chimiques par le mouvement Brownien (déplacement aléatoire des espèces chimiques dans l'espace, dépendant principalement de la température et de la viscosité du milieu). En fonction de l'énergie déposée par unité de longueur dans la matière (c'est-à-dire en fonction du TEL), tout une série de formes de trace est donnée: cela va des «grappes d'ionisation» (spurs) pour les plus faibles TEL, aux «traces courtes» et «collier de perles».

Les graphiques ci-dessous représentent une trace produite par le passage (de gauche à droite) d'un ion carbone chargé $6+$ d'une énergie de 1 GeV dans $2 \mu\text{m}$ d'eau liquide. Chaque point correspond à une espèce chimique produite. Le graphique du dessus est une «photographie» à 1 ns alors que celui de dessous l'est à 100 ns. Entre ces deux instants, on voit que les espèces ont diffusé et aussi réagi. Ces simulations ont été réalisées avec le logiciel collaboratif GEANT4 doté de l'option DNA développée au CENBG à Bordeaux par Sébastien Incerti et son étudiant en thèse Mathieu Karamitros en 2013 [38].



RÉFÉRENCES

- [1] - Debiere A., « Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau », *Annales de physique (Paris)*, 1914, 2, 97-127.
- [2] - Kernbaum M., « Sur la décomposition de l'eau par les rayons β du radium et par les rayons ultra-violetes », *Le radium*, 1909, 6 (8), 225-228.
- [3] - Allen A. O., « The story of the radiation chemistry of water », In *Early Developments in Radiation Chemistry*, Kroh, J., Ed. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1989, p 1-6.
- [4] - Duane W., Scheuer O., « Recherches sur la décomposition de l'eau par les rayons », *Le radium* 1913, 10 (2), 33-46.
- [5] - Lefort M., « Du laboratoire de madame Joliot à la construction de Ganil », *Histoire de la recherche contemporaine*, 2013, Tome II (1), 50-69.
- [6] - Bonet-Maury P., Lefort M., « Radiochemical equilibria in irradiated water », *Nature*, 1950, 166 (4232), 981-982.
- [7] - Bonet-Maury P., Lefort M., « Formation hydrogen peroxide in water irradiated with x-rays and alpha-rays », *Nature*, 1948, 162 (4114), 381-382.
- [8] - Haissinsky M., Patigny P., « Radiolyse de solutions aqueuses de tellure par les rayons gamma 1. Étude des solutions alcalines - Rendements radicalaires et moléculaires », *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*, 1962, 59 (7-8), 675-680.
- [9] - Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., « Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^{\bullet}/\text{O}^{\bullet-}$) in aqueous-solution », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17 (2), 513-886.
- [10] - Lesigne B., Ferradini.C., Pucheault.J., « Pulse radiolysis study of direct effect on sulfuric acid », *Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77 (17), 2156-2158.
- [11] - LaVerne J. A., Schuler R. H., Ross A. B., Helman W. P., « Bibliographies on radiation chemistry .1. Studies of the heavy particle radiolysis of liquids and aqueous solutions », *Radiation Physics and Chemistry*, 1981, 17 (1), 5-20.
- [12] - Burns W. G., May R., Buxton G. V., Wilkinsontough G. S., « Nanosecond proton pulse radiolysis of aqueous solutions .2. Improved measurements and isotope effects », *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1981, 77, 1543-1551.
- [13] - Chitose N., Katsumura Y., Zuo Z. H., Domae M., Ishigure K., Murakami T., « Radiolysis of aqueous solutions with pulsed helium ion beams - Yield of $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ formed by scavenging OH^{\bullet} as a function of SCN^- concentration », *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1997, 93 (22), 3939-3944.
- [14] - Baldacchino G., Hickel B., « Water radiolysis with extreme conditions of temperature and LET. Application to the nuclear industry », In *Radiation Chemistry. From Basics to Applications in Material and Life Sciences*, Spothem-Maurizot M., Mostafavi M., Douky T., Belloni J., (Eds.), EDP Sciences: 2008, p 53-64.
- [15] - Gustavsson T., Baldacchino G., Mialocq J. C., Pommeret S., « A femtosecond fluorescence up-conversion study of the dynamic stokes shift of the Dcm dye molecule in polar and nonpolar-solvents », *Chemical Physics Letters*, 1995, 236 (6), 587-594.
- [16] - Mialocq J. C., Hickel B., Baldacchino G., Juillard M., « The radiolysis project of CEA », *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*, 1999, 96 (1), 35-43.
- [17] - Belloni J., Monard H., Gobert F., Larbre J-P., Demarque A., De Waele V., Lampre I., Marignier J-L., Mostafavi M., Bourdon J-C., Bernard M., Borie H., Garvey T., Jacquemard B., Leblond B., Lepercq P., Omeich M., Roch M., Rodier J., Roux R., « ELYSE - A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research », *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 2005, 539 (3), 527-539.
- [18] - Bensasson R. V., Abedinzadeh Z., Jay-Gérin J. P., « Christiane Ferradini (1924-2002) », *Radiation Research*, 2002, 158, 809-811.
- [19] - Sauer M. C., Schmidt K. H., Jonah C. D., Hart E. J., Naleway C. A., « High let pulse radiolysis », *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1977, 174 (SEP), 64-64.
- [20] - Sauer M. C., Jonah C. D., Schmidt K. H., Naleway C. A., « Let dependences of yields in the pulse radiolysis of aqueous systems with H^+ and He^{2+} », *Radiation Research*, 1983, 93 (1), 40-50.
- [21] - Gardès-Albert M., Jore D., Abedinzadeh Z., Rouscilles A., Deycard D., Bouffard S., « Reduction of tetranitromethane by the primary species generated by Ar^{18+} heavy ions water radiolysis », *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*, 1996, 93 (1), 103-110.
- [22] - Baldacchino G., « Pulse radiolysis in water with heavy-ion beams. A short review », *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, 77 (10-12), 1218-1223.
- [23] - Frongillo Y., Goulet T., Fraser M. J., Cobut V., Patau J. P., Jay-Gerin J. P., « Monte-Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - II. Nonhomogeneous chemistry », *Radiation Physics and Chemistry*, 1998, 51 (3), 245-254.
- [24] - Balcerzyk A., Boughattas I., Pin S., Balanzat E., Baldacchino G., « First observation of HO^{\bullet} reactivity in water under high energy ions at elevated temperature », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 23975-23984.
- [25] - Baldacchino G., Maeyama T., Yamashita S., Taguchi M., Kimura A., Katsumura Y., Murakami T., « Determination of the time-dependent OH^{\bullet} -yield by using fluorescent probe. Application to heavy ion irradiation », *Chemical Physics Letters*, 2009, 468 (4-6), 275-279.
- [26] - Taguchi M., Baldacchino G., Kurashima S., Kimura A., Sugo Y., Katsumura Y., Hirota K., « Transient absorption measurement system using pulsed energetic ion », *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78, 1169-1174.
- [27] - Yamashita S., Taguchi M., Baldacchino G., Katsumura Y., « Radiation chemistry of liquid water with heavy ions: steady-states and pulse radiolysis studies », In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Recent Advances, Applications, and Interfaces*, Hatano Y., Katsumura Y., Mozumder A., (Eds.), CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2011, p 325-354.
- [28] - Cobut V., Corbel C., Patau J. P., « Influence of the pH on molecular hydrogen primary yields in He^{2+} ion tracks in liquid water. A Monte-Carlo study », *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, 72 (2-3), 207-215.

[29] - Sanguanmith S., Meesungnoen J., Muroya Y., Lin M. Z., Katsumura Y., Jay-Gerin J. P., « On the spur lifetime and its temperature dependence in the low linear energy transfer radiolysis of water », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14 (48), 16731-16736.

[30] - Sanguanmith S., Muroya Y., Tippayamontri T., Meesungnoen J., Lin M., Katsumura Y., Jay-Gerin J.-P., « Temperature dependence of the Fricke dosimeter and spur expansion time in the low-LET high-temperature radiolysis of water up to 350 degrees C: a Monte-Carlo simulation study », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13 (22), 10690-10698.

[31] - Incerti S., Ivanchenko A., Karamitros M., Mantero A., Moretto P., Tran H. N., Mascialino B., Champion, C.; Ivanchenko, V. N.; Bernal, M. A.; Francis, Z.; Villagrasa, C.; Baldacchino, G.; Gueye, P.; Capra R., Nieminen P., Zacharatos C., « Comparison of GEANT4 very low energy cross section models with experimental data in water », *Medical Physics*, 2010, 37 (9), 4692-4708.

[32] - Gervais B., Beuve M., Olivera G. H., Galassi M. E., Rivarola R. D., « Production of HO₂[•] and O₂^{-•} by multiple ionization in water radiolysis by swift carbon ions », *Chemical Physics Letters*, 2005, 410 (4-6), 330-334.

[33] - Hayon E., Allen, A. O., « Evidence for two kinds of H atoms in the radiation chemistry of water », *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 2181-2185.

[34] - Collinson E., Dainton F. S., Smith D. R., Tazuké S., « Evidence for the unit negative charge on the hydrogen atom formed by the action of ionising radiation on aqueous systems », *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 140-141.

[35] - Boag J. W., Hart E. J., « Absorption spectra in irradiated water and some solutions - Absorption spectra of hydrated electron », *Nature*, 1963, 197 (486), 45-47.

[36] - Magee J. L., Chatterjee A., « Track reactions of radiation chemistry », In *Kinetics of Nonhomogeneous Processes. A Practical Introduction for Chemists, Biologists, Physicists, and Materials Scientists.*, Freeman, G. R., (Ed.), John Wiley & Sons: New York, 1987, p 171-214.

[37] - Paretzke H. G., « Radiation track structure theory », In *Kinetics of Nonhomogeneous Processes. A Practical Introduction for Chemists, Biologists, Physicists, and Materials Scientists.*, Freeman, G. R., (Ed.), John Wiley & Sons: New York, 1987; p 89-170.

[38] - Karamitros M., Luan S., Bernal M. A., Allison J., Baldacchino G., Davidkova M., Francis Z., Friedland W., Ivantchenko V., Ivantchenko A., Mantero, A., Nieminen P., Santin G., Tran H. N., Stepan V., Incerti S., « Diffusion-controlled reactions modeling in Geant4-DNA », *Journal of Computational Physics*, 2014, 274 (0), 841-882.

Le laboratoire de physique des rayonnements de Strasbourg

RENÉ VOLTZ

Professeur honoraire à l'université Louis Pasteur de Strasbourg, jr.voltz@estvideo.fr, enseignant : physique théorique, chimie-physique, histoire culturelle de la physique (jusqu'en 2001); chercheur : photo- et radiophysique moléculaire, théorie (jusqu'en 1998).

Dans son étude des effets de relaxation et de réaction des excitations créées par les rayonnements de grande énergie dans la matière organique dense, le laboratoire se fonde sur l'analyse temporelle et énergétique des signaux lumineux émis. L'article relate la progression des travaux entre 1960 et 2000.

AUX ORIGINES, LE LABORATOIRE DE CHIMIE NUCLÉAIRE DE MARGUERITE PEREY (1950)

Les débuts de la physique et de la chimie sous rayonnement à Strasbourg datent des lendemains de la seconde guerre mondiale. De retour de son exil à Clermont-Ferrand, l'université met en place l'Institut de recherches nucléaires, destiné à participer activement au développement de cette discipline alors en pleine expansion, en utilisant notamment l'accélérateur de particules du type Cockroft-Walton, un instrument encore exceptionnel à l'époque, laissé par les Allemands. Inauguré en 1948, l'institut est dirigé par Serge Gorodetzky, un physicien nucléaire reconnu, spécialiste du rayonnement cosmique, mais l'université cherche aussi à lui adjoindre une personnalité de renom en chimie nucléaire. En 1949, Marguerite Perey de l'institut du radium accepte ainsi l'offre qui lui est faite d'occuper la chaire de chimie nucléaire et s'installe dans le pavillon mis à sa disposition sur le campus historique pour y monter son labo-

ratoire. Elle est aidée en cela par André Coche, un autre membre de l'institut du radium, qui assure les fonctions de chef des travaux dans le nouveau laboratoire de chimie nucléaire. Celui-ci sera opérationnel au début des années cinquante.

Élève de Marie Curie, collaboratrice d'Irène Joliot-Curie, Marguerite Perey doit son renom à la découverte, en 1939, du francium, l'élément 87 du tableau périodique, le dernier élément naturel à n'avoir pas encore été isolé. Disposant de son propre laboratoire, elle entend poursuivre à Strasbourg les recherches qui étaient les siennes à l'institut du radium, dédiées aux propriétés nucléaires et chimiques de l'actinium et du francium. Avec le jeune doctorant Jean-Pierre Adloff, elle précise ainsi le schéma de désintégration du francium, et mesure l'énergie des rayons α qu'il émet. Soucieuse, par ailleurs, des applications de son travail en biologie et en médecine, elle engage des recherches en collaboration avec des collègues biologistes, examinant en particulier la fixation sélective du francium sur des tissus cancéreux.



Au laboratoire de chimie nucléaire, en 1958, chercheurs, techniciens et étudiants sont réunis autour de Marguerite Perey debout, septième à partir de la droite, avec, à sa gauche, André Coche, Gilbert Laustriat et Jean-Pierre Adloff (en blouse blanche). Au premier plan l'étudiant René Voltz est allongé dans l'herbe.

... ET LE GROUPE DE PHYSIQUE DES DÉTECTEURS, ANIMÉ PAR ANDRÉ COCHE (1950-1960)

Lorsqu'André Coche arrive à Strasbourg il vient de soutenir sa thèse sur les propriétés électrochimiques des solutions de radioéléments, préparée sous la direction de M. Haïssinsky. Sa prise de fonction au laboratoire de chimie nucléaire est alors pour lui l'occasion du choix d'une direction autonome et nouvelle de recherche. Répondant aux besoins de la recherche nucléaire du moment, il entame un programme d'étude des systèmes de détection des rayonnements nucléaires – compteurs à scintillation et à semi-conducteurs – en accordant un intérêt particulier aux dispositifs électroniques associés.

Pour le seconder dans l'étude des détecteurs à scintillation, A. Coche accueille au laboratoire un

jeune diplômé de la faculté de pharmacie, Gilbert Laustriat, qui veut compléter sa formation par un doctorat de la faculté des sciences. Les systèmes qu'ils choisissent d'aborder prioritairement sont les scintillateurs organiques constitués de milieux aromatiques fluorescents cristallins, plastiques ou liquides. Leur intérêt comme détecteurs de particules repose sur la rapidité du signal lumineux, de même que sur la sensibilité de sa forme temporelle au pouvoir ionisant des particules, ce qui permet la discrimination de celles-ci lors des expériences de réactions nucléaires. Bientôt renforcé par de jeunes chercheurs recrutés au CNRS – Guy Walter et Gérard Pfeffer – le groupe passe en revue une diversité de scintillateurs constitués de substances aromatiques fluorescentes sous forme de solutions liquides, de plastiques et de cristaux purs, afin d'en préciser les meilleures conditions d'utilisation (Laustriat) et d'application à la discrimination des

particules notamment (Walter). En soutien de l'ensemble de ces travaux, l'équipe, forte de l'expertise électronique des techniciens du laboratoire, réalise, parmi d'autres, son système de mesure, fondé sur « la technique du photoélectron unique », permettant la caractérisation précise des signaux de radioluminescence et de photoluminescence avec la résolution temporelle de la nanoseconde qui est requise (Pfeffer).

En cette période de démarrage, l'activité de recherche nucléaire à Strasbourg se répartit entre des laboratoires indépendants qui relèvent de l'université, mais qui bénéficient d'un important soutien du CNRS en termes de matériel et de personnel. Afin de répondre au besoin croissant d'harmonisation des efforts et des moyens, le CNRS et l'université signent, en 1956, une convention qui envisage de regrouper l'ensemble des activités dans un laboratoire propre du CNRS, le Centre de recherches nucléaires (CRN). Implanté en banlieue à Cronenbourg, la construction de l'important complexe scientifique commence en 1957. Officiellement inauguré en 1960, le CRN se structure en quatre départements, dont celui de chimie nucléaire avec Marguerite Perey à sa tête. Malheureusement, mademoiselle Perey, qui avait pris une part essentielle à l'élaboration du projet de création du Centre, est rattrapée par la maladie occasionnée par sa longue exposition aux rayonnements, et doit se retirer sans pouvoir assister à l'emménagement de son laboratoire dans les nouveaux locaux. Le département se sépare alors en deux composantes autonomes : le laboratoire de chimie nucléaire dirigé par J-P. Adloff et celui de physique des rayonnements et d'électronique nucléaire (PREN) dirigé par A. Coche.

**LE GROUPE
DE RADIOPHYSIQUE, ANIMÉ
PAR GILBERT LAUSTRIAT
(1960-1970)**

Par sa dénomination, le laboratoire PREN annonce les deux orientations de recherche qui seront les siennes : l'une en physique des rayonnements animée par G. Laustriat, l'autre en électronique nucléaire dirigée par A. Coche, en liaison notamment avec les développements contemporains des dispositifs à semi-conducteurs.

Le groupe de radiophysique rassemblé par Gilbert Laustriat est constitué de jeunes doctorants : Francine Heisel, Jean Klein, Hans Lami et René Voltz, auxquels se joindront, par la suite, Claude Fuchs, Gérard Klein et Jose Lopes da Silva, un étudiant portugais. Parmi les moyens expérimentaux, ils bénéficient en particulier des dispositifs d'observation avec résolution temporelle de l'ordre d'une fraction de nanoseconde, mis au point en collaboration avec les électroniciens du laboratoire. Leur objet d'étude reste la radioluminescence des scintillateurs organiques. Mais le projet de recherche change de sens. Plutôt que d'établir les meilleures conditions de détection des rayonnements, l'analyse précise des propriétés temporelles et énergétiques des signaux lumineux doit donner des indications sur les processus moléculaires « primaires » très rapides, qui ont lieu entre l'activation initiale et l'émission lumineuse finale dans le milieu irradié par des particules chargées rapides. Cette méthode d'étude de l'action des rayonnements est particulièrement intéressante, car elle fournit

“ *...une convention qui envisage de regrouper l'ensemble des activités dans un laboratoire propre du CNRS, le Centre de recherches nucléaires* ”

des informations qui peuvent être recueillies en temps très courts (de l'ordre de la nanoseconde), et qui traduisent l'effet d'une particule unique pendant la totalité ou une partie de son parcours. En prenant les scintillateurs comme systèmes-mo-dèles, l'équipe s'engage ainsi dans un effort, tant théorique qu'expérimental, de compréhension du mécanisme de la radioluminescence ainsi que des effets primaires des rayonnements qu'il implique.

Les excitations moléculaires créées par des particules chargées rapides dans la matière organique dense ne sont pas différentes de celles créées par des photons dont le spectre s'étend jusqu'à l'ultra-violet très lointain. Mais leur distribution le long des trajectoires du corpuscule primaire et des électrons secondaires dans le milieu est caractérisée par des corrélations, spatiale et temporelle, qui influent fortement sur les phénomènes de relaxation et de réaction moléculaires dans les traces des par-

ticules chargées. Étudier ces « effets de trace » est l'une des préoccupations majeures du groupe de recherche à l'époque.

Ainsi l'analyse théorique et expérimentale des propriétés temporelles de la scintillation dans les cristaux moléculaires met en évidence deux composantes de la radioluminescence, dont la plus lente est attribuée à la fluorescence différée d'états singulets formés par l'interaction réactive d'excitons triplets dans la trace des particules. L'accord des mesures de décroissance d'intensité avec les lois théoriques permet alors de préciser la distribution spatiale et les propriétés de transport des excitons triplets dans la trace des particules. Pour sa part, l'étude complémentaire des propriétés de rendement énergétique de la scintillation illustre l'influence de la nature des particules ionisantes. Une description détaillée des phénomènes de dégradation d'énergie radiante, résultant de l'inte-

reçoit l'énergie incidente. Le transfert d'énergie d'excitation moléculaire ainsi impliqué résulte d'une migration de l'énergie dans le substrat, suivie par sa capture par le composé dissous. L'étude cinétique des fluorescences du substrat et des solutés dans les solutions aromatiques est alors, pour l'équipe de recherche, l'occasion d'une meilleure compréhension des processus de transport-réaction d'excitations moléculaires en milieu dense (Voltz).

Dans les premiers travaux entrepris à cet effet, les états d'excitation moléculaire concernés sont les états électroniquement excités singulets les plus bas, mobiles dans le solvant aromatique, puis transférés au soluté dans des solutions liquides, plastiques et cristallines. L'interprétation théorique de l'ensemble des résultats met en évidence un transport par migration excitonique dans les cristaux (anthracène, naphthalène); une localisation de l'énergie par formation d'excimère dans le plastique (polystyrène), et une combinaison de diffusions matérielle et excitonique, influencée par la formation d'excimères dans les liquides (benzène et dérivés méthylés). Pour ce qui est de la réaction de capture de l'excitation par le soluté, elle a lieu, suivant la constitution électronique de celui-ci, par interaction entre dipôles de transition ou par formation d'un complexe transitoire de transfert de charge (Heisel, J. Klein, Lami). D'autres travaux du même cycle de recherches consacré au transfert intermoléculaire d'énergie d'excitation électronique s'intéressent aux phénomènes qui mettent en jeu les états excités moléculaires d'énergie élevée, créés par les rayonnements ionisants dans les milieux aromatiques et aliphatiques.

En 1967, alors que s'annoncent les bouleversements universitaires, Gilbert Laustriat est appelé à prendre de nouvelles fonctions à la faculté de pharmacie puis, entre 1968 et 1971, il participe aux travaux préparatoires de la fondation de l'université Louis Pasteur, dont il sera vice-président auprès du premier président Guy Ourisson. Il transmet alors progressivement les responsabilités d'animation du groupe de physique des rayonnements à René Voltz qui, en sa qualité de théoricien, a pris une part essentielle dans la plupart des opérations de recherche précédentes.

“ Lors de l'irradiation d'un milieu moléculaire dense, l'effet du rayonnement finalement enregistré peut se manifester à distance de la molécule initialement excitée.

raction entre états activés primaires dans les traces, permet d'établir des relations liant le nombre dS/dx de photons émis par unité de parcours du corpuscule chargé au nombre de charges et à la perte d'énergie linéaire de celui-ci (Voltz, Lopes da Silva). Leur confirmation expérimentale s'appuie sur des mesures avec des ions légers et lourds accélérés à Strasbourg et à Orsay (Lopes da Silva), et avec des électrons d'énergie variable au laboratoire (Fuchs). L'ensemble des résultats permet de préciser le modèle de répartition spatiale des excitations primaires et d'évaluer les paramètres moléculaires qui caractérisent leurs interactions.

Lors de l'irradiation d'un milieu moléculaire dense, l'effet du rayonnement finalement enregistré peut se manifester à distance de la molécule initialement excitée. Tel est le cas, en particulier, de la scintillation des détecteurs organiques couramment utilisés, où la substance fluorescente qui émet la lumière se trouve dispersée, à faible concentration, dans un substrat aromatique qui

**LE GROUPE DE PHOTO-
ET RADIOPHYSIQUE
MOLÉCULAIRE, ANIMÉ PAR
RENÉ VOLTZ (1970-1998)**

En 1971, le CRN est rattaché à l'Institut national de physique nucléaire et de physique des particules (IN2P3) qui vient d'être créé. Mais les relations traditionnelles de la physique nucléaire strasbourgeoise avec l'université n'en sont pas affectées : dès 1972, une convention de collaboration et de coordination des activités est signée entre le CNRS et la toute récente université Louis Pasteur.

C'est sous la dénomination de « groupe de photo- et radiophysique moléculaire » que l'équipe, désormais dirigée par René Voltz, poursuit ses recherches « périnucléaires » au CRN nouvelle formule. On y retrouve les chercheurs et enseignants-chercheurs Jean Klein, Claude Fuchs, Francine Heisel et Gérard Klein, auxquels viennent se joindre Bernard Sipp, Patrick Martin et Jean Marc Jung, de même que les théoriciens Albert Villaeys et Alex Boeglin ; pour sa part, Joseph Miehé, ingénieur de recherche, est en charge du développement des dispositifs d'observation de phénomènes ultra-courts, dans le domaine de la picoseconde. Dans son activité, le groupe est en contact suivi avec les équipes spécialisées en photo-physique moléculaire

en France (Orsay, Bordeaux, Grenoble, ENS-physique du solide...) et à l'étranger (universités d'Arizona, New York, Chicago...). Il a l'occasion, par ailleurs, de bénéficier de son environnement particulier (CRN - IN2P3) pour s'inspirer des techniques expérimentales et des concepts théoriques de la physique nucléaire dans ses contributions en physique moléculaire.

Le programme de recherche est en droite ligne avec celui initié dans les années soixante. Il consiste, pour l'essentiel, à approfondir l'étude des dynamiques de relaxation et de réaction des excitations moléculaires dans les solides et liquides organiques irradiés, en tirant notamment profit de nouvelles approches photophysiques accessibles : les sources de rayonnements synchrotron dans l'ultra-violet lointain pour l'étude des états excités d'énergie élevée ; les dispositifs d'analyse temporelle avec des résolutions de l'ordre de la picoseconde pour les phénomènes de transport-réaction des excitons moléculaires. Quant aux travaux théoriques, souvent suscités par les résultats expérimentaux du groupe, ils s'inscrivent dans l'intense activité en cours à l'époque pour décrire les modes de relaxation électroniques et vibrationnels des états moléculaires excités.

Les états excités « primaires » créés par les par-

En 1980, au laboratoire, lors d'une visite d'amis japonais, de droite à gauche : Gérard Klein, Francine Heisel, René Voltz et Jean Klein.



ticules chargées rapides dans la matière organique dense se situent dans le domaine spectral de l'ultra-violet lointain. Leur photo-excitation sélective permet alors d'en préciser les modes de relaxation, de même que les espèces transitoires qui en résultent. Parmi les voies de relaxation qui s'ajoutent aux transitions intramoléculaires proprement dites en milieu dense, il faut envisager celles qui mettent en jeu les interactions intermoléculaires de transfert d'énergie et de transfert de charge. Le groupe accorde ainsi une attention particulière aux processus de fission d'exciton par lesquels l'énergie photoexcitée d'une molécule se partage avec une voisine, de même qu'aux processus de séparation de charge par transfert intermoléculaire d'électron, par auto-ionisation ou par ionisation directe. En pratique, la caractérisation expérimentale de ces phénomènes fait appel à des mesures de leur rendement en fonction de l'énergie d'excitation par

tation au spectre d'absorption des photons permettent de préciser la nature et l'importance des processus impliqués dans la zone spectrale explorée jusqu'à 40 eV. Il apparaît ainsi que ce sont les états photoexcités à partir des couches de valence profondes qui sont les plus concernés, de sorte que la fission excitonique est le mode de relaxation majeur pour les états électroniques entre 10 et 40 eV que l'on sait être préférentiellement excités par les particules chargées rapides dans la matière organique dense (G. Klein, Martin).

Dans l'acquisition des spectres d'excitation des phénomènes ioniques de relaxation, le groupe fait appel à un moyen sélectif de détection fondé sur « la luminescence de recombinaison » des paires d'ions corrélées qui sont produites; étudiée en détail au laboratoire, cette forme de fluorescence se distingue par des propriétés caractéristiques de « modulation de structure hyperfine » par un champ magnétique (J. Klein). Les systèmes étudiés de préférence dans ce cycle de recherches sont représentatifs des milieux organiques qui, lors de l'irradiation par des rayonnements ionisants, admettent des effets primaires dominés par des espèces intermédiaires à charges séparées. Les spectres d'excitation de la fluorescence de recombinaison, de même que les spectres d'absorption de photons d'énergies entre 6 et 11 eV en phase liquide sont ainsi établis pour une série de composés aliphatiques (cyclopentane, ...) et d'alcools (méthanol, ...). L'analyse combinée de la structure de ces spectres met en évidence, pour l'ensemble de ces milieux non polaires et polaires, des mécanismes identiques de photoproduction des états ioniques: par ionisation directe au-dessus du seuil de conduction et par auto-ionisation avec transfert de charge pour les énergies d'excitation immédiatement au-dessus et en-dessous de ce seuil. Quant à la forme des spectres d'excitation au-dessus de celui-ci, elle permet de préciser les vitesses et les distances de thermalisation des électrons chauds dans la bande de conduction (Jung).

Dans leur ensemble, les études expérimentales du groupe font appel à des techniques de mesure de signaux lumineux, dont celle, bien établie, du « photoélectron unique », permettant la reconstitution du signal par comptage de photons uniques

“ *...de sorte que la fission excitonique est le mode de relaxation majeur pour les états électroniques entre 10 et 40 eV...* ”

un photon dans l'ultra-violet proche et lointain, au laboratoire et auprès de sources de rayonnement synchrotron (Hambourg, Orsay). Dans chaque cas, la détection utilise des techniques de fluorescence originales, mises au point par le groupe.

Lors de la fission excitonique, la désintégration de l'état singulet photoexcité produit une paire corrélée, par conservation de spin, d'excitons de basse énergie. Le processus s'effectue selon deux voies: l'une, où la paire comporte des excitons singulets, est détectée par les coïncidences photon-photon des fluorescences émises; l'autre, où les deux excitons sont de multiplicité triplet, est identifiée par la fluorescence différée résultant de leur interaction, et qui se distingue par ses propriétés de « modulation de structure fine » par un champ magnétique. Le nécessaire accès à des états excités de basse énergie privilégie les molécules aromatiques, ce qui conduit à choisir les cristaux moléculaires aromatiques (anthracène, p-terphényle...) comme systèmes modèles dans les expériences. L'analyse comparée des spectres mesurés, et leur confron-

avec une résolution temporelle de quelques dixièmes de nanoseconde. À la fin des années soixante-dix, l'équipe technique du laboratoire participe par ailleurs activement au développement de la métrologie d'impulsions lumineuses observées à l'échelle de la picoseconde à l'aide de caméras à fente (Miehé). Parmi les nouvelles perspectives de recherche ouvertes, il est alors possible d'approfondir l'étude cinétique des réactions de transfert d'excitation entre donneur et accepteur dans les liquides et les cristaux moléculaires. Ainsi, l'observation ultra-rapide du déclin de la fluorescence du donneur dans une variété de systèmes met en évidence des effets transitoires dont l'interprétation, suivant un traitement théorique affiné, conduit à déterminer les grandeurs caractéristiques (intensité, portée) de l'interaction de transfert d'énergie vers l'accepteur (Sipp). Les mêmes techniques d'observation ultra-rapide permettent, de même, l'étude de la dynamique de processus intramoléculaires de transfert de charge dans des molécules-modèles animées de mouvements internes d'amplitude large, avec ou sans barrières de potentiel, dans un environnement polaire ou non (Heisel, Miehé).

La compréhension des propriétés radiatives de la matière moléculaire irradiée se fonde en premier lieu sur la compréhension de la relaxation non radiative des états moléculaires électronique-ment et vibrationnellement excités. Tel est, dans les années 1970-1980, l'un des thèmes centraux de la physique moléculaire. Les théoriciens du groupe y contribuent par une analyse générale – inspirée par les traitements théoriques des résonances nucléaires – des modes de relaxation d'états moléculaires photoexcités, en incluant les cas intermédiaires entre la limite strictement quantique des « petites » molécules et celle, essentiellement statistique, des « grosses » molécules. Un traitement similaire présente une représentation unifiée des phénomènes de transfert intermoléculaire d'excitation entre les cas limites d'échange périodique, par cohérence quantique d'états discrets, et de transfert irréversible vers un *continuum* statistique d'états (Voltz). D'autres travaux spécifiquement théoriques sur le même thème sont consacrés aux propriétés intramoléculaires des relaxations, électronique et vibrationnelle, et leur compétition (Boeglin, Vil-

laeys). Pour l'essentiel, toutefois, l'effort théorique se concentre sur les fondements quantique et statistique des processus de relaxation et de réactions excitoniques et ioniques dans les cristaux et les liquides moléculaires. Il accompagne ainsi, pas à pas, l'effort expérimental du groupe, qui est soucieux de traiter simultanément les aspects expérimental et théorique de ses thèmes de recherche.

Au seuil des années quatre-vingt-dix, R. Voltz est pris par des fonctions de plus en plus exigeantes à l'université : il partage alors progressivement ses responsabilités au laboratoire avec J. Klein, J. Miehé et A. Villaeys. À l'époque, le paysage de la physique strasbourgeoise est en pleine recomposition : sous l'égide de l'université et du CNRS, les laboratoires de physique de la matière condensée viennent de se regrouper dans le nouvel institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS). Pour sa part, l'IN2P3 remet en question la structure du CRN avec sa division de chimie et de physique des rayonnements, en attendant la création, en 1997, de l'institut de recherches subatomiques (IRES). Appelé à se resituer dans le nouveau cadre institutionnel, le groupe de photo-et radiophysique moléculaire arrive, par ailleurs, au terme du long cycle de recherches animé par René Voltz, dont le départ à la retraite s'annonce pour l'année 1998. S'interrogeant alors sur les futures orientations à suivre, une partie du groupe décide de rejoindre l'IPCMS et son département d'optique ultra-rapide. L'équipe restante choisit de poursuivre le programme de recherche en cours depuis des années en resserrant les liens avec le groupe de chimie nucléaire au CRN puis à l'IRES : J-M. Jung en est l'actuel responsable.

Histoire de la photochimie, de la photophysique et de l'optique moléculaire à Bordeaux

HENRI BOUAS-LAURENT

JEAN-PIERRE DESVERGNE

Henri Bouas-Laurent, ISM (Institut des sciences moléculaires) NEO (Nanostructures organiques) h.bouaslaurent@cegetel.net, professeur honoraire à l'université de Bordeaux: photochimie des hydrocarbures aromatiques polynucléaires en solution fluide, bichromophores non conjugués, excimères comme intermédiaires réactionnels, cyclophanes photosensibles, photochromisme.

Jean-Pierre Desvergne, ISM (NEO), jpdessvergne@yahoo.fr, directeur de recherche émérite au CNRS: photochimie supramoléculaire, systèmes fluorescents complexants de cations photomodulables, synthèse, structure et photophysique de gels moléculaires fluorescents.

L'arrivée de jeunes titulaires, à partir de 1937, dans les chaires de physique générale, chimie organique et chimie physique a permis la naissance puis le développement rapide de l'optique moléculaire et de la photochimie à l'université de Bordeaux.



*De haut en bas:
Figure 1 – Professeur
Auguste Rousset
physique générale (1960)*

*Figure 2 – Professeur
Raymond Calas chimie
organique (1970)*

*Figure 3 – Professeur
Adolphe Pacault chimie
physique (1965)*

PRÉAMBULE

La faculté des sciences de Bordeaux, située « cours Pasteur », au centre de la ville, a connu un renouveau à partir de 1937. À cette date, Auguste Rousset (1905-1997) (figure 1), venant de Montpellier, fut nommé professeur de physique générale. Il collabora avec Alfred Kastler sur l'effet Raman et la luminescence moléculaire. Après le départ d'Alfred Kastler pour Paris en 1942, il lui succéda à la chaire de physique générale et fonda le laboratoire d'optique moléculaire en 1945. Peu de temps après, en 1949, le montpelliérain Raymond Calas (1914-1996) (figure 2) obtint la chaire de chimie organique et entreprit des recherches en série organosilicique et en série aromatique. Il fut suivi en 1950 par Adolphe Pacault (1918-2008) (figure 3), originaire de Paris, qui devint titulaire de la chaire de chimie physique. C'est dans les vieux locaux du cours Pasteur que débutèrent les travaux de spectrométrie, de photochimie organique puis de photophysique avant le déménagement dans les nouveaux bâtiments à Talence, en 1961 (figure 4).

BÂTIMENT DE CHIMIE (CHIMIE ORGANIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE)

Les débuts dans les laboratoires de chimie organique et de chimie physique

En chimie organique, Raymond Calas et son doctorant Robert Lalande furent amenés, au cours de la thèse de ce dernier en 1950, à photodimériser le 9-cyanoanthracène. Comme cette réaction était peu connue, ils étendirent la photodimérisation à de nombreux dérivés de la série anthracénique (1950-1965).



Figure 4
Vue aérienne du campus de Talence en 1991 avec les grands bâtiments de recherche de physique (P) et de chimie (C)

Indépendamment, Jacques Jussot-Dubien (1928-2009) (Figure 5), qui avait soutenu une thèse sous la direction d'Adolphe Pacault sur « l'étude des susceptibilités diamagnétiques en haute fréquence » en 1957, fit un stage post-doctoral (1957-1958) dans le laboratoire de photochimie de Gerald Oster au *Brooklyn Polytechnic Institute* de New York. Il fut tout de suite passionné par la photochimie et, par la suite, la développa^{1,2} à son retour à Bordeaux. Il fonda le laboratoire de photophysique et photochimie moléculaire (LPPM) (encadré A).

(a) Travaux pionniers de photolyse par éclair nanoseconde du groupe de Jacques Jussot-Dubien

Dès 1959, avant de déménager au troisième étage du bâtiment de chimie à Talence en 1961, Jacques Jussot-Dubien recruta son premier doctorant,



Figure 5
Professeur Jacques Jussot-Dubien (2008)
chimie physique

Jean Faure, avec lequel il étudia le mécanisme de décoloration par la lumière de colorants thiaziniques en solution aqueuse. Jean Faure et Roland Bonneau (entrés au laboratoire en 1964), montèrent le premier appareillage de photolyse éclair microseconde installé à Bordeaux. Ils réétudièrent la photoréduction des colorants thiaziniques avec cette nouvelle technique qui permet d'observer les espèces intermédiaires mises en jeu dans le mécanisme du transfert d'électron photo-induit (état triplet T_1 , radical semi-réduit) et de déterminer, entre autres, les pKa de l'état triplet. Par la suite, Bonneau utilisa aussi ces colorants pour montrer l'influence du pH sur la production d'oxygène singulet en milieu aqueux.

En juin 1968, Jean Faure, Roland Bonneau et Jacques Jussot-Dubien, conseillés par Lars Lindqvist, chercheur CNRS du laboratoire de chimie physique à Orsay et Claude Barthélemy, ingénieur de la Compagnie générale d'électricité (CGE), montèrent le premier appareil de photolyse par éclair laser nanoseconde émettant à 264,5 nm après quadruplement de la fréquence initiale à 1058 nm. Grâce à cet appareil, ils purent observer le spectre d'absorption du premier état excité singulet du naphthalène et mesurer sa durée de vie (≈ 100 ns). Le laser utilisé était alors un des lasers les plus puissants au monde, un laser à verre dopé au néodyme construit par le centre de recherches de la CGE à Marcoussis. Ce travail *princeps* fut à l'origine, quelques mois plus tard, d'un article du groupe de Jussot-Dubien auquel s'étaient joints Lindqvist et Barthélemy et qui décrivait les détails de cet appareil de la CGE. Ces travaux pionniers de spectroscopie nanoseconde sur le naphthalène furent complétés et poursuivis sur le benzène et le mésitylène en collaboration avec René Bensasson du laboratoire de chimie physique à Paris et Orsay, secondé par Egidio Festa, ingénieur de l'institut de physique nucléaire d'Orsay. Ces travaux furent présentés avec un grand succès par Jussot-Dubien en mai 1969 à l'occasion de la vingtième réunion de la Société de chimie physique consacrée aux « Transitions non-radiatives dans les molécules ». Cette présentation, dans l'amphithéâtre Jean Perrin du laboratoire de chimie physique rue Pierre Curie à Paris, y fut discutée en particulier par J. Jortner de

1. « A tribute to Jacques Jussot-Dubien », *EPA NL*, 1998, n°62, p.23-32

2. « Hommage », *L'Actualité Chimique*, 2009, n°336, p.62-63.

l'université de Jérusalem, D-J. Morantz du *Woolwich Polytechnic* de Londres, W-A. Noyes Jr. président de l'*American Chemical Society*, J-B. Birks de l'université de Manchester.

Ces travaux pionniers «nanoseconde» bénéficièrent du soutien des professeurs Yvette Cauchois, successeur d'Edmond Bauer à la direction du laboratoire de chimie physique et du professeur Jacques-Émile Dubois du laboratoire de chimie organique physique à Paris. Ils furent aussi l'occasion de fructueuses discussions avec Sydney Leach et Eva Migirdicyan du laboratoire de photophysique d'Orsay et avec J. Kerry Thomas de l'*Argonne National Laboratory* (USA). En 1969, Jean Faure partit pour Mulhouse afin de fonder un groupe de photolyse éclair pour l'étude des polymères à la demande du directeur de l'ENSCMu (Mulhouse), Jean Meybeck.

(b) Photolyse par éclair des alcènes, des énones et des carbènes

Bonneau soutint sa thèse en 1971 et utilisa la photolyse éclair pour découvrir et caractériser l'isomère transoïde 1) de dérivés du cyclohexène, qui est un état fondamental très instable et réactif (avec Lionel Salem et William G. Dauben) et 2) du cycloheptène (plus stable et moins réactif). Il mit ensuite en évidence l'état triplet orthogonal de nombreux composés du type cycloénones (cyclohexénone en particulier, avec David Schuster - USA) et du type aryléthylènes (styrène, naphtyléthylène et de nombreux autres aryléthylènes synthétisés par René Lapouyade) dans lesquels une double liaison a subi une torsion de 90° sur le chemin d'une isomérisation cis-trans. Il étudia plus tard, toujours par photolyse éclair nanoseconde, les mécanismes de photocyclisations, en particulier une cyclisation adiabatique entre états triplets avec Sylvain Lazare. Par la suite avec Michael T-H. Liu du Canada il étudia les réactions de carbènes formés par photolyse de diazirines. Il fut président du groupe de photochimie français de 1985 à 1993 (encadré B).

(c) Spectroscopie des Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en matrices solides

Jacques Jussot-Dubien orienta ses recherches en matrices solides vers l'étude des spectres électroniques à basse température (77 K) découverts par E. V. Shpolskii. Il constitua une équipe avec Michel Lamotte puis Anne-Marie Merle venant de Nancy, pour caractériser divers hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés dans des monocristaux d'alcanes (en 1989, ils publieront un atlas qui constitue une importante référence; voir encadré D).

(d) Travaux sur la fluorescence des acides humiques

Marc Ewald rejoignit le laboratoire de Jussot-Dubien en 1972. Il venait du groupe de Bernard Muel à Orsay, pour examiner la fluorescence des acides humiques contenus dans les eaux fluviales et océaniques. Philippe Garrigues fit à son tour ses premiers pas comme doctorant et fut rapidement amené à appliquer cette technique à la détection de pétrole dans divers océans. P. Garrigues fondera le LPTC en 1994 et deviendra directeur de l'ISM en 2007 (encadré A).

(e) Effet laser et application des lasers

Claude Rullière qui avait étudié au Canada dans le laboratoire de Pierre C. Roberge, est venu renforcer le groupe de Jacques Jussot-Dubien dans la recherche

Figure 6 – Laboratoire de photophysique et photochimie moléculaire (1985) de gauche à droite: premier rang: (2) J. Jussot-Dubien, (3) M^{me} Jussot-Dubien, (4) R. Lesclaux, (5) A-M. Merle, (6) Josette Pereyre (7) M. Ewald; deuxième rang: (2) M. Costes, (4) M. Lamotte; troisième rang: (1) C. Naulin, (2) A. Castellán, (3) F. Caralp, (4) G. Dorthe, (5) H. Bouas-Laurent, (6) R. Bonneau, (7) R. Lapouyade; quatrième rang: (2) B. Veyret, (3) P. Fornier de Violet, (5) J.-P. Desvergne; dernier rang: (6) Jean-Pierre Morand (7) P. Garrigues.



de nouvelles substances donnant l'effet laser. Il a ensuite rejoint le CPMOH (cf. bâtiment de physique), créé en 1990 et nettement axé vers les lasers, dont il deviendra le directeur de 1997 à 2003.

Par ailleurs, Sylvain Lazare (thèse avec Marcel Fétyzon, post doctorat avec Paul de Mayo) est entré comme chercheur CNRS pour étoffer le groupe de photolyse éclair. Après un second stage post-doctoral chez IBM avec Rangaswamy Srinivasan, il créa avec succès son propre groupe consacré à l'ablation laser de polymères et de tissus biologiques. Il est co-auteur d'un livre (encadré D).

(f) Photophysique en phase solide, gazeuse et réactions photochimiques dans l'atmosphère

Robert Lesclaux a rejoint Jacques Jousset-Dubien en 1961. Il fit sa thèse sur des chromophores inclus dans des matrices solides transparentes. Il démontra grâce à la mesure du paramagnétisme que l'état phosphorescent de la fluorescéine est un état triplet. Par la suite, il mit en évidence l'excitation biphotonique d'hydrocarbures aromatiques polycycliques conduisant à leur photoionisation à température ordinaire dans des verres d'acide borique (1965). Il partit ensuite en stage post-doctoral aux USA où il fut sensibilisé à l'importance des réactions photochimiques dans l'atmosphère. Aussi, dès son retour en France, en 1966, Robert Lesclaux entreprit l'étude de la réactivité des radicaux libres (NH₂, peroxydes, aromatiques) utiles à la modélisation atmosphérique et troposphérique, avec Françoise Caralp, Bernard Veyret et Eric Villenave. Avec l'aide des théoriciens (Jean-Claude et Marie-Thérèse Rayez) Veyret et Lesclaux ont déterminé le mécanisme de la photooxydation du formaldéhyde (1982). En 1980, il fonda le groupe français de cinétique et photochimie (GFCP) (encadré B) et contribua largement à donner à la photochimie française en phase gazeuse un niveau international. En 1985, R. Lesclaux succéda à J. Jousset-Dubien comme directeur du LPPM et, en 1997, en regroupant trois laboratoires, il créa le Centre de recherche en chimie moléculaire (CRCM) qui se transforma, en 2007, en l'institut des sciences moléculaires (ISM), dirigé par Philippe Garrigues (encadré A).

(g) Collisions réactives induites par laser (chimie d'état à état)

Dans les années quatre-vingt, avant que le prix Nobel ne fut attribué à D-R. Herschbach, Y-T. Lee et J-C. Polanyi en 1986, Jacques Jousset-Dubien réunit une équipe autour de Gérard Dorthe et Michel Costes puis Christian Naulin pour étudier la dynamique réactionnelle en faisceaux croisés permettant l'étude de la réactivité d'espèces atomiques ou diatomiques à très basse température, relevant du milieu interstellaire. Guy Nouchi et Claude Vaucamps (optique moléculaire en physique) ont collaboré au montage de l'appareil. Les résultats les plus récents (2013-2015) de cette équipe de dynamique réactionnelle et astrochimie (aujourd'hui appelée COMEX (encadré A), dirigée alors par Costes, et en collaboration avec Rayez, mettent en évidence le comportement quantique de collisions inélastiques entre des molécules de CO et des atomes d'hélium.

(h) Photophysique et photochimie organique et supramoléculaire

En 1974, le groupe d'Henri Bouas-Laurent (thèse avec Raymond Calas en 1964) et ses collaborateurs (René Lapouyade, Alain Castellan et Jean-Pierre Desvergne) qui faisait partie du laboratoire de chimie des composés organiques du silicium et de l'étain, a été rattaché au LPPM. Il s'y intégra complètement en utilisant les outils et méthodes de la spectrométrie, collaborant avec les photophysiciens, notamment avec Robert Lesclaux, Roland Bonneau et Michel Lamotte. Leurs travaux ont concerné principalement la photodimérisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (anthracènes, phénanthrènes, acénaphthylènes...) en mettant l'accent sur la stéréochimie des produits et le rôle des excimères comme intermédiaires, notamment dans les bichromophores non conjugués. Ils ont été les premiers à réaliser la synthèse photochimique d'un éther-couronne (1978) puis à développer la photochimie supramoléculaire et à démontrer le rôle directeur d'un cation métallique sur la photoréactivité. Desvergne et Bouas-Laurent (avec Frédéric Fages) ont préparé des systèmes fluorescents modulés par les cations (certains en collaboration avec Jean-Marie Lehn). Desvergne a découvert des « gels moléculaires » fluorescents

sièges de transfert d'énergie efficace (1991-2006). Au début de sa carrière, il avait expliqué la photoréactivité « non topochimique » dans les cristaux organiques (1972-1974) avec John M. Thomas. Il a co-organisé un congrès international sur le photochromisme (encadré C) et organisé un atelier OTAN (encadré D). Bouas-Laurent, a été co-rédacteur avec Heinz Dürr, d'un ouvrage sur le photochromisme (1990 et 2003, encadré D). Lapouyade s'est illustré dans la photocyclisation de systèmes insaturés (1978 avec Bonneau, Fornier de Violet et Lazare), dans la synthèse et l'étude spectrométrique de dérivés des HAP (hydrocarbures aromatiques polynucéaires – avec Jousset-Dubien, Lamotte, Garrigues) puis dans la conception et l'étude de nombreux systèmes aromatiques à transfert de charge intramoléculaires (collaboration avec Claude Rullière, Wolfgang Rettig) ainsi que la reconnaissance par fluorescence de cations et molécules (1985-2000). Il a aussi, après avoir rejoint avec Jean-François Létard, le groupe d'Olivier Kahn à l'ICMCB (*vide infra*), préparé des systèmes photochromiques à commutation magnétique (1999).

Alain Castellan, après avoir étudié avec Bouas-

Laurent le mécanisme de jaunissement du papier sur des molécules modèles de lignine, a créé son propre groupe en 1990 puis, en 1994 (avec Stéphane Grelier), le laboratoire de chimie des substances végétales dans le bâtiment de l'institut du Pin. Il est devenu un expert international dans la photochimie des substances lignocellulosiques dans le papier et le bois.

(i) Colloques nationaux et internationaux

Jacques Jousset-Dubien créa et anima plusieurs groupes et associations (encadré B); il organisa deux congrès internationaux (encadré C). Soulignons la participation active de son groupe aux réunions de photochimistes organisées par Jean Rigaudy et Pierre Courtot à l'École de physique et chimie rue Vauquelin (groupe de photochimie français, encadré B) et par Michel Magat au laboratoire de chimie physique à Paris et à Orsay, occasions d'interactions fructueuses avec des chercheurs de Paris, Saclay, Orsay, Cachan, Lille, Strasbourg, Nancy, Clermont-Ferrand, Toulouse, Marseille...

Les jeunes équipes de photochimie à l'ISM

Après la retraite des principaux acteurs précédents,



Figure 7 – À l'occasion du quatre-vingtième anniversaire de Jacques Jousset-Dubien (2008); de gauche à droite: premier rang: (1) S. Lazare, (5) M^{me} Jousset-Dubien, (6) J. Jousset-Dubien, (7) Josette Pereyre (8) A.-M. Merle-Dorthe, (9) R. Lesclaux; deuxième rang: (2) R. Bonneau, (3) P. Fornier de Violet, (4) J.-C. Rayez, (5) G. Dorthe, (7) M. Ewald; troisième rang: (1) J.-P. Desvergne, (2) Jean-Pierre Morand (3) P. Garrigues, (4) M. Lamotte, (6) H. Bouas-Laurent; quatrième rang: (3) B. Veyret, (4) J. Faure.

la photochimie est représentée par trois groupes en 2014 :

- **COMEX:** (collisions moléculaires en milieux extrêmes) qui étudie la dynamique réactionnelle et l'astrochimie (*vide supra*); il est maintenant dirigé par Jean-Christophe Loison et comprend notamment Christian Naulin, Astrid Bergeat, Kevin Hickson;

- **NEO:** (nanostructures organiques) dirigé par Dario Bassani. Le groupe comprend Jean-Luc Pozzo (arrivé en 1994), Dario Bassani (arrivé en 1997), André Del Guerzo (arrivé en 2002) et Nathan McClenaghan (arrivé en 2002), venant tous de laboratoires extérieurs. Pozzo (thèse avec Robert Guglielmetti à Marseille en 1993) conçoit, synthétise et étudie des systèmes photochromiques originaux à commutation multiple, certains d'entre eux à l'état de gel. Bassani (thèse en 1993 avec Fred Lewis, USA) développe la photochimie supramoléculaire de cinnamates et de fullerènes, orientée vers les nanosciences (dispositifs optoélectroniques). Il est rédacteur en chef du journal *Photochemical and Photobiological Sciences (PPS)* des Sociétés européennes de photochimie et photobiologie (encadré B) et a été l'organisateur du XXV^e congrès IUPAC (encadré C). Del Guerzo (thèse avec Andrée Kirsch-De-Messmarker, Bruxelles) prépare des gels moléculaires fluorescents à transfert d'énergie ou semi-conducteurs qu'il étudie par microscopie AFM (Atomic Force Spectroscopy) et fluorescence confocale. McClenaghan (thèse à Belfast avec A. Prasanna de Silva) synthétise des systèmes supramoléculaires photomodulables (notamment rotaxane-caténane) dont il étudie le mécanisme par spectrométrie nanoseconde et dans le domaine pico-femtoseconde avec Gediminas Jonusauskas (laboratoire LOMA, Bât. Physique);

- **PHOENICS:** (*Photonics and Omics Enabled by Innovations in Chemical Synthesis*) dirigé par Mireille Blanchard-Desce, venant de Rennes où elle s'est illustrée en optique non linéaire. Elle a rejoint l'ISM en 2011 et poursuit des travaux en fluorescence induite à 2 photons et en thérapie photodynamique. Elle a récemment réussi à mettre au point des nanoparticules organiques très stables et ultrabrillantes. L'équipe comprend Isabelle Gosse, Guillaume Clermont, Jean-Baptiste Verlhac, Michel Vaultier et de très nombreux doctorants et post doctorants.

Autres laboratoires de chimie

- **Chimie moléculaire et matériaux:** Thierry Toupance réalise des nanostructures d'oxydes métalliques semi-conductrices et de nanoparticules (pérovskites hybrides) en vue d'applications en optoélectronique et de photocatalyse dans des structures nanoporeuses.

- **Laboratoire des polymères organiques (LCPO):** Georges Hadziioannou a rejoint le LCPO en 2008 pour créer des dispositifs photoniques à base de polymères et d'oligomères en liaison avec l'industrie.

- **Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB):** Claude Fouassier a développé des matériaux dopés avec des cations luminescents (lanthanides) pour leurs applications comme luminophores. Gilles Le Flem a élaboré des verres luminescents. Jean-François Létard (thèse en 1994 avec Lapouyade) a préparé des complexes de coordination photomagnétiques (à 80 K). Il a fondé en 2009 une société (OLIKROM) qui fabrique des « pigments intelligents ». Corinne Mathonière (en collaboration avec Rodolphe Clérac) prépare des complexes organométalliques jouant le rôle d'interrupteur photochimique-thermique.

- **Intégration du matériau au système (IMS):** Lionel Hirsch et Guillaume Wantz créent des dispositifs photovoltaïques ainsi que des OLEDs (diodes électroluminescentes organiques), en relation avec les chimistes bordelais.



Figure 8 – Bâtiment de chimie (ISM) en rénovation décembre 2015, façade sud



Figure 9 – Bâtiment ISM en rénovation décembre 2015, façade ouest

ENCADRÉ A : CONSTITUTION DES LABORATOIRES 1960-2014

Liste des directeurs des unités du CNRS de chimie où s'est exercée la majorité des recherches en photochimie-photophysique.
(d) L'ISM est l'institut des sciences moléculaires, créé en 2007.

(a)	LPPM	CRCM (c)	ISM (d)
1959-1985	J. Jousot-Dubien (b)		
1985-1997	R. Lesclaux		
1997-2005		R. Lesclaux (c)	
2005-2006		L. Ducasse	
2006-2007		P. Garrigues	
2007-2015			P. Garrigues

(a) En 1998, les URA (unités de recherche associées) et les LA (laboratoires associés) deviennent des UMR (unités mixtes de recherche associant université et CNRS).

(b) Le LPPM (laboratoire de photophysique et photochimie) fut associé au CNRS en 1968. En 1974 le groupe de photochimie organique venu du laboratoire de chimie organique du silicium et de l'étain (laboratoire associé au CNRS) rejoignit le LPPM.

(c) En 1994-1997 les chercheurs se sont répartis en différents laboratoires: LPCM (laboratoire de physique chimie moléculaire) directeur: J-C. Rayez; LCOO

(chimie organique et organométallique) directeur: J-P. Desvergne; LPCT (laboratoire de physico-toxicochimie) directeur: P. Garrigues; le LCSV (laboratoire de chimie des substances végétales) directeur: A. Castellan. En 1997, ils se sont groupés pour former le Centre de recherche de chimie moléculaire (CRCM) dirigé par Robert Lesclaux.

(d) L'institut des sciences moléculaires (ISM) fut créé en 2007. Les groupes de photochimie sont: Nanostructures organiques (NEO), Collisions moléculaires en milieux extrêmes (COMEX), Photonix and Omix Enabled by Innovations in Chemical Synthesis (PHOENICS).

ENCADRÉ B : GROUPES ET ASSOCIATIONS DE PHOTOCHIMIE, EN FRANCE ET EN EUROPE

- GPF (Groupe de photochimie français) fondé en 1968 par Pierre Courtot et Jean Rigaudy. Roland Bonneau en fut président de 1985 à 1993. En 2008, sous la présidence d'Edmond Amouyal, il est devenu « Groupe français de photochimie de photophysique et de photosciences » (GFP2P).
- GFCP (Groupe français de cinétique et photochimie) fondé en 1980 par Robert Lesclaux réunissant des spécialistes de la combustion, de la cinétique en phase gazeuse, de la photochimie et de la chimie théorique.
- Club EDF de photochimie et électrochimie créé par la direction des recherches EDF en 1975 pour rapprocher les chercheurs industriels et universitaires. J. Jousot-Dubien en fut le premier président.
- EPA (*European Photochemistry Association*) créée en 1970. J. Jousot-Dubien en fut président (1976-1980) et H. Bouas-Laurent secrétaire (1984-1986). L'EPA partage avec la Société européenne de photobiologie (ESP) et d'autres sociétés savantes la rédaction du *Journal Photochemical and Photobiological Sciences* (PPS), publié par la *Royal Society of Chemistry*. Dario Bassani en est le rédacteur en chef.

ENCADRÉ C : PRINCIPAUX CONGRÈS INTERNATIONAUX DE PHOTOCHIMIE

- IUPAC *Symposium on Photochemistry*. Créé à Strasbourg par George Hammond et Jacques Levisalles en 1964; il a lieu tous les deux ans en alternance avec l'ICP (*vide infra*). Le IX^e Symposium (1982) a été organisé à Pau par J. Jousot-Dubien (avec H. Bouas-Laurent et Élisabeth Poquet). Le XXV^e Symposium (2014) a été organisé à Bordeaux par D. Bassani (avec A. Del Guerzo et N. Mc Clenaghan).
- ICP (*International Conference on Photochemistry*). Créé par George Wyman à Durham (Caroline du Nord) en 1968. Le V^e (1971) s'est tenu à Bordeaux, co-organisé par Jousot-Dubien.
- ISOP (*International Symposium on Photochromism*) créé en 1993 par Robert Guglielmetti (Marseille).
- J-P. Desvergne et J-L. Pozzo ont été les organisateurs de « ISOP 04 » à Arcachon en 2004.

ENCADRÉ D : LIVRES ET OUVRAGES COLLECTIFS

- *Handbook of low temperature electronic spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Nakhimosky L., Lamotte M., Jousso-Dubien J., Elsevier, 1989.
- *Photochromism: molecules and systems*, Dürr H., Bouas-Laurent H. (eds), Elsevier, Amsterdam, 1st ed. 1990, 2nd ed. 2003.
- *Laser ablation of electronic materials/ basic mechanisms and applications*, Fougarassy E., Lazare S. (eds), North Holland, Amsterdam, 1992.
- « Chemosensors of ion and molecule recognition », Proceedings of the NATO advanced research workshop Bonas, Aug. 31-Sept. 4, 1996, Desvergne J-P., Czarnik A-W. (eds), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1997.

BÂTIMENT DE PHYSIQUE (LABORATOIRE DE PHYSIQUE GÉNÉRALE)

Optique moléculaire

Auguste Rousset (figure 1), comme indiqué dans le préambule, a fondé le laboratoire d'optique moléculaire en 1945. Il s'entoura progressivement de collaborateurs au rang desquels il faut signaler Elisabeth Lafitte, André Massoulier, Robert Lochet, François Valentin qui étudieront les phénomènes de diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides et les gaz (effet Rayleigh, effet Raman) et de luminescence de molécules polyatomiques. Ils construiront leurs propres appareils, notamment des fluoroscopes et phosphoroscopes pour enregistrer les spectres à basses températures, caractériser les agrégats, déterminer les durées de vie des états triplets excités. Puis Guy Nouchi (1958), Pierre Loustauneau, François Dupuy, Jean-Pierre Chabrat, Jacques Mégel, Ross Brown, Jacques Rouch, Guy Goumet et Claudie Cazeau-Dubroca vinrent grossir l'effectif d'un laboratoire dynamique et ouvert à la collaboration avec les chimistes (dont ils étudiaient plusieurs dérivés substitués d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires). Jean-René Lalanne qui développa les lasers solides à Bordeaux, collabora à l'étude de la diffusion Rayleigh (1975-1978).

En 1970, pour des raisons familiales, Rousset alla enseigner à l'université de Pau; il confia alors la direction du groupe à Guy Nouchi qui contribua au recrutement de Philémon Kottis (1971), formé dans le laboratoire parisien de Raymond Daudel. Kottis et Nouchi dirigèrent alors le laboratoire jusqu'en 1990. Les recherches de Kottis ont concerné essentiellement l'application de la mécanique quantique à la photophysique dans les monocristaux molé-

culaires et les matrices dans une grande gamme de températures. Il eut comme doctorant Michel Orrit (figure 11) qui soutint sa thèse en 1984, fit un stage post doctoral à Göttingen puis revint à Bordeaux pour s'intéresser au creusement des trous spectraux (*hole burning*). C'est ainsi qu'il mit en évidence avec Jacky Bernard, pour la première fois, la fluorescence d'une molécule unique (du pentacène) en 1990. En 2001, Orrit accepta un poste de professeur à l'université de Leiden (Pays-Bas) où il développe ce nouveau domaine dans plusieurs directions, notamment la création d'ordinateurs plus rapides dotés de super-mémoires.

En 1990, une réorganisation des recherches en physique a engendré un nouveau laboratoire le « CPMOH » (*vide infra*) issu de la fusion de plusieurs groupes.

Centre de physique moléculaire optique et hertzienne (CPMOH)

Le premier directeur fut André Ducasse (1990-1997) (figure 12) qui avait une bonne connaissance des lasers. Il créa un « pôle laser » en lien avec le Centre laser intense et applications (CELIA), témoignant de l'importance de la recherche fondamentale et appliquée des lasers en Aquitaine (Laser Mégajoule au Barp, à 30 km au sud de Bordeaux). Ducasse, qui a été directeur général de l'École supérieure d'optique (1999-2003) a récemment joué un rôle majeur dans la création du bâtiment de l'Institut d'optique d'Aquitaine (IOA) sur le campus de Bordeaux, qui est à la fois une partie



Figure 10 – Bâtiment de physique hébergeant le laboratoire d'optique moléculaire (devenu CPMOH puis LOMA)



Figure 11
Dr Michel Orrit (1990)
optique moléculaire



Figure 12 – Professeur
André Ducasse (CPMOH) et
Aquitaine lasers

de l'École supérieure d'optique et un laboratoire de recherche (*vide infra*). Ducasse est actuellement président de l'association Aquitaine lasers photonique et applications (Alpha) qui regroupe les acteurs de la filière optique et lasers en Aquitaine. Le laboratoire CPMOH a rassemblé une quarantaine de chercheurs permanents parmi lesquels, en plus des membres du laboratoire d'optique moléculaire cités plus haut, il convient de citer Jean-Pierre Aimé, Ross Brown (maintenant à Pau), Willy Claeys, Jean-Pierre Delville, Eric Freysz, Gédiminas Jonusauskas, Brahim Lounis, Jean Oberlé, Claude Rullière, Yves Servant, Jean-Marie Turllet.

Claude Rullière a construit avec Gédiminas Jonusauskas un appareil laser picoseconde puis un laser femtoseconde qui a permis d'appliquer la photolyse éclair ultrarapide à de nombreux problèmes de photochimie, en relation avec les chimistes, en particulier René Lapouyade à Bordeaux. Cette collaboration continue avec Nathan McClenaghan (ISM). Pour sa part, Éric Freysz, expert en lasers, a étudié entre autres les phénomènes non linéaires (ONL) dans des matériaux solides en collaboration avec les chimistes de l'Institut de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB).

Claudie Cazeau-Dubroca a découvert une forme originale de transfert de charge interne twisté (TICT) dans des polymères irradiés dans des alcools.

Les successeurs de Ducasse à la direction du CPMOH

De 1997 à 2003, Claude Rullière a pris la direction du laboratoire, puis Fabrice Vallée en 2003-2006, Jean-Marie Turllet assurant l'intérim en 2006-2007 avant la direction d'Éric Freysz (2007-2011).

Laboratoire ondes et matières d'Aquitaine (LOMA)

En janvier 2011, le CPMOH subit une réorganisation pour devenir le laboratoire ondes et matières d'Aquitaine (LOMA). L'activité de photophysique précédente fut maintenue. Jean-Pierre Delville en devint le directeur. Les travaux de Delville portent, entre autres, sur les interactions laser/matière comme la non linéarité dans les mélanges liquides, l'optofluidique et la microfluidique laser, ainsi que la modification des propriétés optiques des polymères induite par laser.

Institut d'optique d'Aquitaine (IOA)

L'imposant bâtiment blanc de l'institut d'optique d'Aquitaine (IOA) abrite, entre autres, le *Bordeaux Photonics Group* dont une des composantes est le laboratoire de photonique numérique et nanosciences (LP2N) créé en 2011 et dirigé par Philippe Bouyer (70 personnes en 2016). Brahim Lounis, directeur adjoint et responsable du groupe « photons et nanosystèmes » est un spécialiste reconnu des nano-objets uniques, ce qui rappelle les premiers travaux de Michel Orrit au CPMOH (*vide supra*).

CONCLUSION

La faculté des sciences de Bordeaux a connu un regain d'activité, pendant le décanat de Georges Brus (1945-1963). Ce dernier a recruté dans les chaires de physique et chimie des personnalités qui ont développé leurs disciplines et sont restées à Bordeaux. C'est grâce à eux que l'optique moléculaire, la photochimie et la photophysique se sont implantées pour donner naissance à des centres de recherche reconnus et toujours très actifs, attirant des chercheurs des autres universités de France et du monde. La proximité des bâtiments de physique et de chimie a favorisé les échanges et les collaborations. Les progrès continus et spectaculaires de l'appareillage (sources laser, ordinateurs, spectromètres, microscopes...) ont été et sont décisifs dans le succès des recherches qui évoluent maintenant vers les nanosciences. Cet essor n'aurait pas eu lieu sans le soutien de l'université de Bordeaux, du CNRS et de la région Aquitaine, cette dernière étant fortement impliquée dans la recherche scientifique et technique.

REMERCIEMENTS

Nous sommes vivement reconnaissants aux docteurs Robert Lesclaux, Roland Bonneau et René V. Bensasson pour la lecture attentive du texte et leurs suggestions précieuses.

Effets des radiations ionisantes sur les acides nucléiques : des composés modèles à la cellule

JEAN CADET^{1,2,3}
ET J-RICHARD WAGNER¹

1 – Département de médecine nucléaire et de radiobiologie, faculté de médecine et des sciences de la santé, université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada J1N 5N4

2 – Université Grenoble Alpes, institut nanosciences et cryogénie (INAC), F-38000 Grenoble, France

3 – CEA, INAC, F-38000 Grenoble, France.

Cet article retrace les faits saillants des activités de recherche sur les mécanismes de modifications radio-induites des acides nucléiques, travaux qui ont été conduits depuis 1967 au CEA/Grenoble en coopération avec l'université de Sherbrooke.



Figure 1 – Jean Cadet (en haut) et J-Richard Wagner (ci-dessus)

Jean Cadet, université de Sherbrooke, jean.cadet@usherbrooke.ca, directeur du laboratoire des lésions des acides nucléiques, Commissariat à l'énergie atomique (CEA/Grenoble) de 1985 à 2001 avant de devenir conseiller scientifique au CEA/Grenoble jusqu'au 31 décembre 2014; professeur associé à l'université de Sherbrooke depuis 2000; rédacteur en chef de Photochemistry and Photobiology depuis 2009 et du Journal of Innovation & Research in Health Sciences and Biotechnology depuis quelques mois; effets du rayonnement ionisant et d'agents oxydants sur l'ADN, photochimie des acides nucléiques, mesure de dommages radio- et photo-induits dans l'ADN cellulaire, réparation et mutagenèse.

J-Richard Wagner, université de Sherbrooke, richard.wagner@usherbrooke.ca, professeur titulaire au département de radiobiologie et médecine nucléaire. Membre du centre de recherche sur le vieillissement de l'institut universitaire de gériatrie de Sherbrooke. Directeur d'un programme de recherche sur les dommages à l'ADN induits par des espèces radicalaires, subventionné par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada; mécanismes de formation et analyses de dommages dans les systèmes biologiques et rôle de l'oxydation de la 5-méthylcytosine dans l'épigénome.

INTRODUCTION

La découverte des rayons X par Wilhem Roengten en 1895 a été suivie, l'année suivante, par la mise en évidence de la radioactivité naturelle par Henri Becquerel et par l'isolement en 1898 du plutonium et de l'uranium par Pierre et Marie Curie. Cela a conduit au développement de sources artificielles de radioactivité et à la préparation de radionucléides qui ont donné lieu à de nombreuses applications dans divers secteurs médicaux (radiothérapie,

Abréviations et acronymes

ADN	acide désoxyribonucléique
CEA	Commissariat à l'énergie atomique
ESCODD	<i>European Standards Committee on Oxidative DNA Damage</i>
CCM	chromatographie sur couche mince
CDB	cassure double brin
CSB	cassure simple brin
CLHP	chromatographie liquide à haute performance
CO₃⁻	radical anion carbonate
FapyGua	2,6-diamino-4-hydroxy-5-formamidopyrimidine
Ganil	Grand accélérateur national d'ions lourds
CG/SM	chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse
Inac	Institut nanosciences et cryogénie
JECR	Journées d'études de la chimie sous rayonnement
•OH	radical hydroxyle
O₂⁻	radical anion superoxyde
8-oxoGua	8-oxo-7,8-dihydroguanine
8-oxodGuo	8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine
dGuo	2'-désoxyguanosine
Gua^{•+}	radical cation de la guanine
Gua(-H)[•]	radical oxydant de la guanine
MS/MS	spectrométrie de masse en mode tandem



Figure 2 – Jean Cadet, Jean-François Duplan, Robert Téoule et Henk Loman (de gauche à droite) au congrès de la Société européenne de radiobiologie à Zurich, 9-13 septembre 1984.

gammagraphie, scintigraphie, radiodiagnostic ...) et industriels (radiostérilisation de denrées alimentaires, traçage). Il est apparu très rapidement que l'exposition aux rayonnements électromagnétiques fortement énergétiques (rayons X et gamma), à diverses particules (rayonnements alpha et bêta) et plus récemment aux ions lourds multichargés présents en particulier dans l'espace induisait des effets biologiques délétères précoces (léthalité cellulaire, radiodermites) et plus lointains (leucémies, cancers solides). La radiobiologie qui concerne l'étude des effets des radiations ionisantes sur des molécules biologiques clefs (acides nucléiques, protéines, lipides) et l'évaluation des conséquences biologiques qui résultent de la formation de dommages cellulaires a connu un essor important à partir des années cinquante. La découverte de la structure bi-caténaire de l'acide désoxyribonucléique (ADN) en 1954 par Watson et Crick qui met en lumière ses propriétés de réplication a conduit à considérer cette molécule comme étant la cible moléculaire des effets mutagènes et cancérigènes des rayonnements ionisants. Toutefois contrairement aux rayonnements ultraviolets qui sont fortement impliqués dans la genèse des cancers cutanés photo-induits via la formation spécifique de deux grandes catégories de lésions au niveau de sites bi-pyrimidiques, les effets génotoxiques des radiations ionisantes apparaissent être beaucoup plus complexes. Cela est dû à la grande diversité des réactions mises en jeu (encadré 1) qui induisent des dommages uniques et multiples (encadré 2).

ENCADRÉ 1 : MÉCANISMES DE DÉGRADATION RADIO-INDUITE DE L'ADN

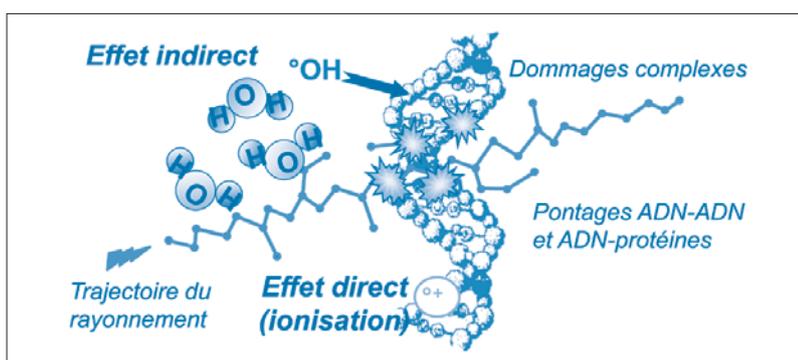
- *Effet direct : ionisation des bases et du 2-désoxyribose avec formation de cations radicaux.*
- *Effet indirect : essentiellement le radical hydroxyle par radiolyse de l'eau dans les cellules. Agit par addition sur les doubles liaisons ou arrachement d'un atome d'hydrogène sur le groupement méthyle de la thymine et de la 5-méthylcytosine ainsi que sur plusieurs sites du 2-désoxyribose.*
- *Effet photoélectrique (en particulier avec ^{125}I)*
- *Électrons secondaires*
- *Effet de voisinage*

ENCADRÉ 2 : PRINCIPALES CATÉGORIES DE DOMMAGES RADIO-INDUITS

- *Cassures simples (CSB) et double brins (CDB) d'ADN*
- *Sites abasiques oxydés*
- *Bases modifiées*
- *Lésions tandem de bases*
- *Pontages intra-brin impliquant 2 bases ou 1 base et le 2-désoxyribose attenant*
- *Pontages inter-brin*
- *Pontages ADN-protéines*
- *Dommages multiples (autres que CDB)*

Des progrès constants ont été effectués au cours des cinquante dernières années dans la compréhension des mécanismes de dégradation radio-induits de l'ADN qui font intervenir dans l'étape initiale les effets directs (ionisation des bases et du 2-désoxyribose) et indirects (radiolyse des molécules d'eau à proximité immédiate de l'ADN) du rayonnement ionisant (Fig 3).

Figure 3 – Effets direct et indirect du rayonnement ionisant sur l'ADN



Un degré de complexité supplémentaire provient de la multiplicité d'événements radicalaires et éventuellement de processus d'excitation qui découlent du dépôt d'énergie consécutif à l'interaction du rayonnement ionisant (photons, particules chargées) avec l'ADN cellulaire. Il en résulte la formation de sites multi-lésés, catégorie de dommages proposée initialement par John Ward qui consistent au moins de deux lésions formées indépendamment (cassure simple-brin, bases modifiées) et réparties sur l'un ou les deux brins d'ADN impliquant un maximum de deux tours d'hélice. L'objectif de ce court article est de répertorier les contributions des laboratoires français et francophones qui ont permis des avancées majeures dans l'étude des effets génotoxiques radio-induits au cours du demi-siècle écoulé. L'accent est plus particulièrement mis sur l'étude des mécanismes de formation des dommages radio-induits des bases pyrimidiques et puriques en utilisant des composés modèles. Ces travaux ont requis l'isolement et la caractérisation des produits finaux de modification avant d'être progressivement étendus à l'ADN isolé et ensuite cellulaire. Pour cela des approches chimiques et analytiques complétées plus récemment par des calculs de chimie théorique ont été mises en œuvre. De nombreuses données structurales et cinétiques sur les radicaux transitoires radio-induits des bases et du 2-désoxyribose qui ont été obtenues par résonance paramagnétique électronique en mode stationnaire ou pulsée, radiolyse pulsée et photolyse éclair dans des laboratoires étrangers sont aussi accessibles [1]. Ces informations très complémentaires ont été intégrées dans les mécanismes de formation radio-induits des dommages de l'ADN [1,2]. On peut ajouter aussi à cet ensemble complexe de mécanismes la participation aux processus de dégradation de l'ADN des électrons secondaires de faible énergie, des électrons Auger comme c'est le cas pour l'iode et aussi le stress oxydant associé aux effets de voisinage.

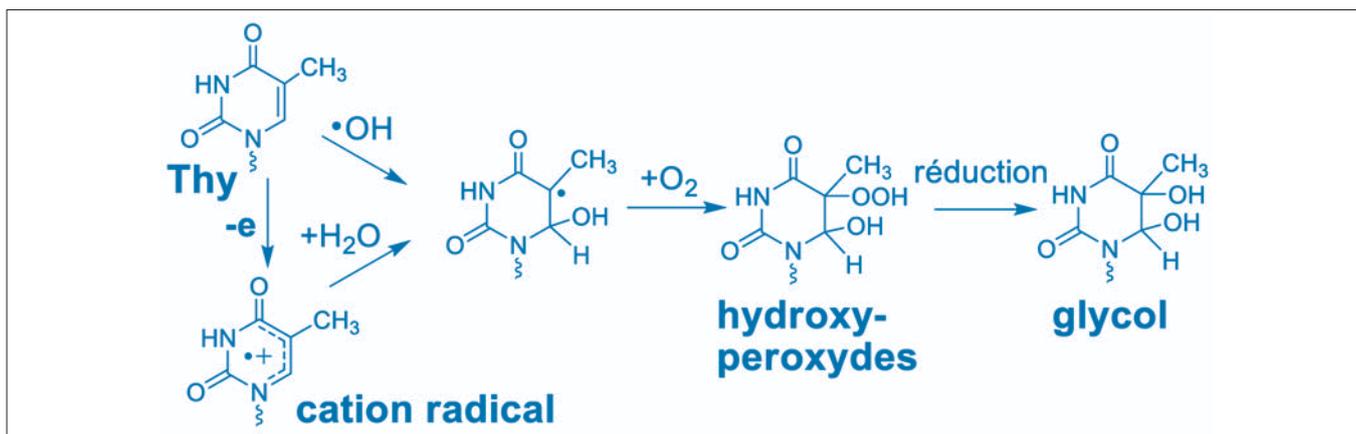
ÉTUDES MÉCANISTIQUES SUR LA FORMATION DES DOMMAGES DES BASES DE L'ADN

Chronologiquement il est possible de distinguer plusieurs périodes qui ont bénéficié de progrès analytiques et du développement de méthodes spectroscopiques de caractérisation permettant ainsi des progrès significatifs dans la connaissance des mécanismes de dégradation radio-induite de l'ADN et de ses composés modèles.

Identification des lésions simples des bases pyrimidiques.

Les premières études de réactivité de $\bullet\text{OH}$ sur des composants des acides nucléiques en solution aqueuse ont été effectuées par George Scholes et Joseph Weiss au début des années cinquante [4]. Ils ont montré que ce radical avait la capacité de rompre les liaisons phosphodiester de polynucléotides et d'induire la peroxydation des bases pyrimidiques [5]. Ce travail de pionnier a été suivi rapidement par la mise en évidence, à l'institut Curie de Paris, des quatre isomères cis et trans des 5-(6)-hydroperoxy-6-(5)-hydroxy-5,6-dihydrothymines [6]. La caractérisation partielle des hydroperoxydes a reposé sur la comparaison de leurs propriétés chromatographiques sur papier avec celles de composés témoins préparés par synthèse chimique. Cette stratégie qui a été renforcée par l'utilisation de la spectroscopie infrarouge comme un second indice comparatif a été étendue, au début des années soixante, dans les laboratoires du centre de recherche du service de santé des armées de Lyon à l'identification de produits stables de dégradation radio-induite de la thymine en solution aqueuse. Ces travaux qui ont donné lieu à la présentation d'une thèse de doctorat sur la radiolyse de la thymine en 1968 par Claude Nofre ont été poursuivis et développés au Centre d'études nucléaires de Grenoble, actuellement Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives sous l'impulsion de Robert Téoule qui avait pris la direction du laboratoire de radiobiologie en 1967. Une première amélioration notable apportée à la méthodologie a consisté à utiliser la technique de micro-spectroscopie infra-rouge, beaucoup plus sensible que la mé-

thode classique puisque ne requérant que quelques microgrammes de produit. Toutefois l'innovation majeure a été, dès le début des années soixante-dix, la mise en œuvre d'une nouvelle stratégie de caractérisation basée, dans l'étape initiale, sur l'isolation des produits modifiés par chromatographie sur couche mince (CCM), une méthode analytique plus résolutive et rapide que la chromatographie sur papier. L'identification des bases et nucléosides modifiés ainsi purifiés était effectuée par analyses de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton à bas champs et de spectrométrie de masse à impact électronique. L'application de cette approche plus ouverte a permis des avancées très rapides qui se sont concrétisées par la soutenance de thèses sur la radiolyse de la thymine et de la thymidine respectivement par Robert Téoule en 1970 et Jean Cadet en 1973. Il a été ainsi possible de proposer des mécanismes exhaustifs de dégradation radio-induite de la base thymine par $\bullet\text{OH}$ en solution aqueuse aérée [7] (Fig 4) en s'appuyant sur les études de réactivité de ce radical effectuées par radiolyse pulsée à l'institut *Max-Planck* de Mulheim par les professeurs Dietrich Schulte-Frohlinde, Clemens von Sonntag et Steen Steenken. Parallèlement à ces travaux qui ont été étendus à l'uracile par Reine Duclomb et à la cytosine par Michel Polverelli, des études sur les réactions d'oxydation à un électron (effet direct) des bases pyrimidiques en solution aqueuse ont été initiées à l'université de Sherbrooke par Gordon Fisher et J-Richard Wagner au début des années quatre-vingt. Une coopération fructueuse entre les laboratoires québécois et grenoblois a permis de caractériser les principaux produits résultant de l'arrachement d'un électron de la base de la thymidine, 2'-désoxycytidine et 5-méthyl-2'-désoxycytidine par la méthyl-4-naphto-1,4-quinone, un agent de photosensibilisation utilisé pour simuler les effets directs du rayonnement ionisant [8,9]. Ces travaux ont bénéficié de l'apport de la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) analytique et préparative qui s'est substituée avantageusement à la CCM. L'identification des bases et nucléosides modifiés a été facilitée par le développement de la spectrométrie de RMN du proton et du carbone 13 à hauts champs. Il a été possible d'établir les



principaux mécanismes de conversion des cations radicalux qui résultent de l'ionisation des bases pyrimidiques. Ainsi les réactions compétitives d'hydratation et de déprotonation de ces intermédiaires conduisent à la formation de produits de dégradation similaires à ceux générés par $\bullet\text{OH}$ [8-10].

Oxydation des bases puriques.

L'étude des produits d'oxydation radicalaire des bases puriques n'a été abordée qu'au milieu des années quatre-vingt en raison de difficultés rencontrées dans leur isolation qui ont été en grande partie surmontées par la mise en œuvre de la CLHP. Un autre facteur favorable a été le développement de méthodes de spectrométrie de masse par ionisation douce comme celles impliquant la désorption des molécules cibles par irradiation laser, bombardement avec, soit des atomes rapides, soit des ions de désintégration du californium 252 (travaux en coopération avec Paul Vigny à l'institut Curie). Un fait majeur a été la mise en évidence par Hiroshi Kasai et Susumu Nishimura en 1984 de la 8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine (8-oxodGuo) dans des solutions aqueuses aérées de 2'-désoxyguanosine (dGuo) exposées à $\bullet\text{OH}$ en présence d'agents de réduction [11]. Mécanistiquement, la formation de 8-oxodGuo s'explique par l'addition de $\bullet\text{OH}$ sur le carbone 8. Le radical purique ainsi généré conduit, après oxydation par O_2 , à la formation de 8-oxodGuo alors que la réduction compétitive de ce même intermédiaire s'accompagne de la production d'un dérivé de type formamidopyrimidine (FapyGua) après ouverture de la liaison 8,9 du cycle imidazole (Fig 5). Il a été aussi montré lors de la visite d'Hiroshi Kasai au CEA/Grenoble en 1991 que la 8-oxodGuo se formait dans de l'ADN de thymus de

veau après oxydation à un électron de la base guanine [12]. Il a été conclu que l'hydratation du radical cation de la guanine ($\text{Gua}^{\bullet+}$) conduit au même intermédiaire que celui généré par addition de $\bullet\text{OH}$ en position 8 [12, 13]. Cette réaction nucléophile a un caractère beaucoup plus général pouvant expliquer la formation de pontages ADN-protéines via l'addition de la fonction amine libre d'un résidu lysine d'une chaîne peptidique sur le C8 de $\text{Gua}^{\bullet+}$ comme cela a été montré expérimentalement [14]. Il a été aussi établi, en étroite coopération avec Dimitar Anguelov de l'École normale supérieure de Lyon, que $\text{Gua}^{\bullet+}$ formé par photo-ionisation bi-photonique est capable de se lier de manière covalente à la base cytosine opposée dans un duplex d'ADN pour former des pontages inter-brins [15]. Un autre exemple de réaction nucléophile est apporté par la récente mise en évidence par Nick Geacintov et Valdimir Shafirovich (université de New York, État de New York) de pontages intra-brin impliquant la création d'une liaison covalente entre le carbone 8 de la guanine et l'azote 3 de la thymine. L'adduit guanine-thymine ainsi formé a été détecté dans l'ADN cellulaire par analyse de chromatographie liquide à haute performance associée à une détection par spectrométrie de masse en mode tandem (CLPH-SM/SM) effectuée à l'université de Sherbrooke, confirmant ainsi l'importance biologique de cette réaction [16].

Il a été montré que le radical oxydant $\text{Gua}(-\text{H})^{\bullet}$ qui résulte de la déprotonation de $\text{Gua}^{\bullet+}$ est un intermédiaire susceptible de réagir efficacement avec le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et non pas avec l'oxygène comme c'est le cas pour la plupart des radicaux centrés sur le carbone. La formation du produit final de la réaction qui a été identifié

Figure 4 – Oxydation de la thymine par le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et après arrachement d'un électron.

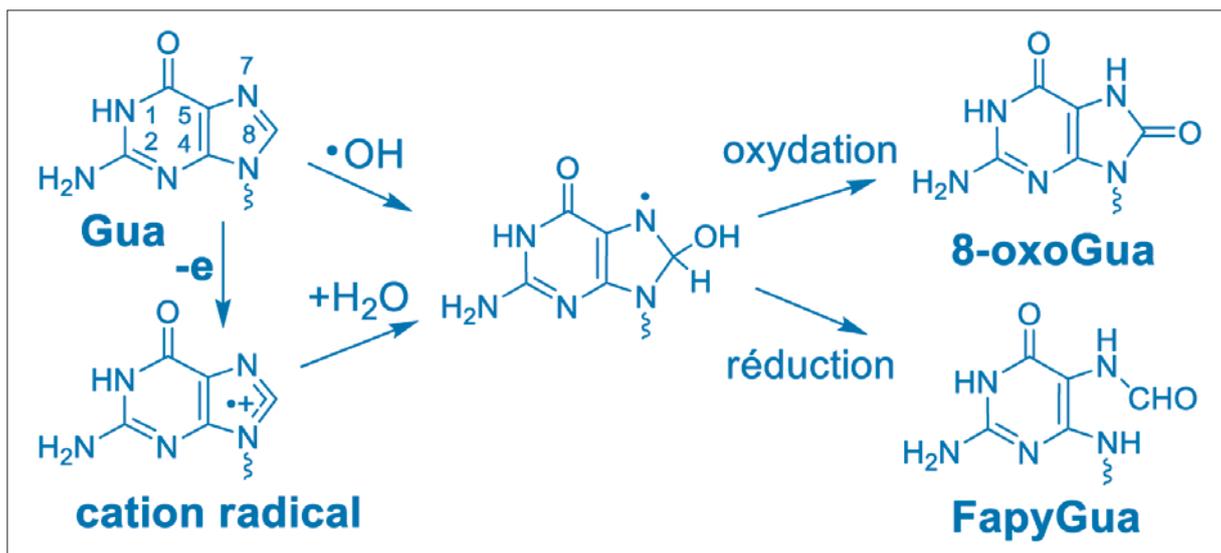


Figure 5 – Oxydation de la guanine par le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et après arrachement d'un électron.

comme une oxazolone nécessite un enchaînement de huit étapes illustrant la complexité de la dégradation oxydative de la guanine consécutivement à l'arrachement d'un électron [17].

Autres dommages complexes de l'ADN impliquant un seul évènement radical initiateur

Les premiers exemples de formation de lésions tandem de bases induites par $\bullet\text{OH}$ dans des oligonucléotides courts en solutions aqueuses aérées ont été rapportés par Harold Box (université de New York à Buffalo) au début des années quatre-vingt-dix. Toutefois il a fallu attendre une dizaine d'années pour qu'une explication mécanistique sur la génération de ces dommages doubles soit apportée [17]. Ainsi la formation de lésions tandem consistant de 8-oxoGua et de formylamine, un produit de dégradation radicalaire de la thymine ou cytosine, fait intervenir dans l'étape initiale de la réaction l'addition d'un radical hydroxy-6(5)-hydroperoxy-6(5)-hydroperoxyl pyrimidique sur le carbone 8 de la guanine. Il a été montré indépendamment par plusieurs groupes – dont ceux de Marc Greenberg (université *Johns Hopkins*, Baltimore); Gary Schuster (*Georgia Tech*, Atlanta) et par Jean-Luc Ravanat – que les radicaux peroxydes des bases pyrimidiques amplifient l'importance des réactions d'oxydation radicalaire de la guanine dans l'ADN. Il a été conclu que la formation de 8-oxoGua dans l'ADN isolé et cellulaire résulterait essentiellement de la participation de radicaux peroxydes via des réactions

d'arrachement d'un électron [19]. Ainsi un faible pourcentage (environ 10%) des résidus 8-oxoGua sont produits par action directe de $\bullet\text{OH}$ sur la guanine. Un autre mécanisme de réaction complexe conduisant à la formation d'un pont covalent inter-brin et d'une cassure simple brin vicinale fait intervenir dans la première étape de la réaction l'arrachement d'un atome hydrogène en C4 d'un résidu 2-désoxyribosidique [20]. Le sucre abasique oxydé ainsi engendré est capable, par l'intermédiaire d'un aldéhyde très réactif, de former des produits de cycloaddition avec la cytosine sur le brin opposé. La présence de ces adduits a été détectée par CLHP-SM/SM dans l'ADN cellulaire après exposition au rayonnement gamma ou à la bléomycine.

Autres travaux de la communauté française et québécoise de radiobiologie

Parmi les contributions majeures, on peut souligner les travaux concernant l'étude des effets modulateurs de la présence de protéines complexées à l'ADN sur les réactions de dégradation radio-induite par Michel Charlier et Mélanie Spothem-Maurizot (CNRS Orléans). Ce même groupe a effectué des études prédictives de réactivité de $\bullet\text{OH}$ sur l'ADN sur la base de simulations à l'aide de la méthode de Monte-Carlo. On peut aussi mentionner les travaux de J-Richard Wagner et Léon Sanche (université de Sherbrooke) sur la réactivité des électrons secondaires de faible énergie ($E < 10$ eV) sur des nucléosides et oligonucléotides courts à l'état solide. Ainsi la rupture des liaisons *N*-gly-

cosidiques et phosphodiester qui conduit à la formation respective de sites abasiques et de cassures simple-brin d'ADN s'explique par un mécanisme de capture dissociative de l'électron.

MESURE DES LÉSIONS RADIO-INDUITES DANS L'ADN CELLULAIRE

Mesures artéfactuelles de bases modifiées

Les premières tentatives de mesure de bases modifiées radio-induites de l'ADN effectuées au début des années soixante-dix aux États-Unis se sont soldées par des échecs. La modification recherchée était la 5,6-dihydroxy-5,6-dihydrothymine aussi appelé glycol de thymine qui est le produit de réduction des hydroxyhydroperoxydes de thymine (Fig 4). La méthode de mesure utilisée a requis le marquage radioactif préalable de la base thymine dans l'ADN cellulaire; ceci a donné lieu à la formation artéfactuelle par autoradiolyse du glycol de thymine avec un taux 10 000 fois supérieur à celui généré par 1 Gray (Gy) de rayonnement gamma ! Une alternative qui associe la spectrométrie de masse à la chromatographie en phase gazeuse (CG/SM) a été proposée en 1984 par Miral Dizdarglu. Cette méthode est très versatile puisque qu'elle permet la détection simultanée de plusieurs bases modifiées. Toutefois il est apparu que les niveaux de 8-oxoGua mesurés par CG-SM étaient beaucoup plus élevés que ceux obtenus par CLHP couplée à une détection électrochimique. Après de longues controverses il a été établi indépendamment par trois laboratoires dont celui du CEA/Grenoble que l'étape de dérivatisation des bases modifiées (chauffage à 140°C des échantillons pendant trente minutes) était à l'origine de l'oxydation artéfactuelle des bases normales [21,22]. Ceci entraîne une surestimation du nombre de lésions par un facteur compris entre 100 et 1000. Une recommandation a été effectuée au début des années 2000 par un consortium de vingt-cinq laboratoires (ESCODD) majoritairement européens et dont nous étions membres: elle stipule que les mesures de 8-oxoGua conduisant à des valeurs du niveau basal supérieures à 1 lésion pour 10⁶ bases normales ne doivent pas être prises en considération [23].

Analyses par chromatographie liquide à haute performance

La CLHP associée à une détection électrochimique constitue une méthode appropriée pour mesurer les bases modifiées présentant une faible valeur de potentiel d'oxydation comme cela a été montré initialement par Robert Floyd (université d'Oklahoma) pour la détection de la 8-oxoGua en 1984. Une alternative plus sûre, hautement sensible et aussi très versatile est apparue à la fin des années quatre-vingt-dix: le développement de la CLHP-SM/SM (et éventuellement SM³) avec ionisation par *electrospray* qui est devenue la méthode de référence. Ainsi, en plus des lésions complexes déjà mentionnées, 12 modifications de bases pyrimidiques et puriques ont été identifiées et quantifiées dans l'ADN cellulaire après exposition au rayonnement ionisant ou aux impulsions laser UVC de haute intensité par des mesures CLHP-SM/SM effectuées dans les laboratoires de Grenoble et de Sherbrooke [24,25].

“ 12 modifications de bases pyrimidiques et puriques ont été identifiées et quantifiées dans l'ADN cellulaire après exposition au rayonnement ionisant...”

On peut mettre en exergue les faits suivants:

- les rendements de formation radio-induite des bases modifiées sont désormais en accord avec des mesures enzymatiques globales ou des estimations basées sur des calculs théoriques. À titre d'exemples, la 8-oxoGua et les glycols de thymine sont formés dans l'ADN de cellules humaines avec des rendements respectifs de 20 et 100 lésions par Gy pour 1 milliard de bases. Il a été montré, dans le cadre de travaux effectués au Grand accélérateur national d'ions lourds (Ganil) de Caen, que le rendement de formation des bases modifiées diminue avec l'augmentation de la valeur de transfert d'énergie linéique des particules chargées;
- prédominance de l'effet indirect médié par [•]OH dans les cellules humaines (environ 70%);
- existence d'un transfert de charge positive consécutivement à la création des radicaux cations des bases (effet direct) avec une localisation préférentielle du dommage final sur la base guanine;

- les solutions aqueuses aérées d'ADN et de ses constituants constituent des systèmes modèles pertinents pour l'étude des réactions d'oxydation induites par $\cdot\text{OH}$ et ionisation dans l'environnement cellulaire.

Il a été aussi montré que la formation des bases modifiées et des cassures simple-brin d'ADN (rapport 1:1,3) était linéaire dans l'ADN de cellules humaines dans le domaine de doses de rayonnement ionisant et d'ions lourds multichargés comprises entre 1 et 10 Gy. Ces mesures ont nécessité l'utilisation de la méthode modifiée des comètes qui requiert une pré-incubation de l'ADN libéré des cellules avec des enzymes de réparation afin de convertir les bases oxydées en CSB.

RÉPARATION ET MUTAGÈSE

Un autre volet important des activités de recherche en radiobiologie concerne le devenir biologique des dommages radio-induits (réparation enzymatique et propriétés mutagènes). La contribution française dans le domaine de la réparation de l'ADN par excision de bases a été et reste très importante. Ceci concerne tout particulièrement les travaux novateurs de Jacques Laval (CNRS-Villejuif) et Serge Boiteux (CNRS-Villejuif, puis CEA-Fontenay-aux-Roses et CNRS-Orléans) dans la recherche d'enzymes capables d'éliminer des bases modifiées (8-oxoGua et FapyAde). On peut aussi mentionner les apports majeurs de J Pablo Radicella (CEA-Fontenay-aux-Roses), Bertrand Castaing (CNRS-Orléans) et Dimitar Angelov (École normale supérieure de Lyon) à une meilleure compréhension des mécanismes de réparation de l'ADN oxydé par excision de bases. La synthèse d'oligonucléotides modifiés dans lesquels un ou plusieurs dommages sont insérés de manière spécifique constitue un outil puissant pour l'étude de la spécificité des enzymes de réparation incluant les ADN *N*-glycosylases qui ont été progressivement identifiées. Le recrutement de Didier Gasparutto, au milieu des années quatre-vingt-dix au CEA-Grenoble, a permis la préparation de nombreux oligonucléotides modifiés avec l'aide de plusieurs thésards dont celle très efficace d'Anthony Romieu. Parmi les collaborations fructueuses, il faut citer l'étude de la réparation de sites multi-

lésés comprenant trois bases modifiées, effectuée par Évelyne Sage (Institut Curie, Orsay) [26]. On peut aussi mentionner la mise en évidence de la réparation par excision de nucléotide des 2 diastéréoisomères de la 5',8-cyclo-2'-deoxyadénosine, une catégorie de lésions tandem sucre-base, dans le cadre d'un projet de coopération avec Tomas Lindahl, un des lauréats du prix Nobel de chimie 2015

“ *La contribution française dans le domaine de la réparation de l'ADN par excision de bases a été et reste très importante.* ”

pour ses travaux sur la réparation de l'ADN [27]. La réparation d'un oligonucléotide contenant une lésion tandem a permis d'étudier la réparation et d'évaluer le potentiel mutagène de cette modification par la technique du « vecteur navette » (collaboration avec Alain Sarasin, CNRS-Villejuif).

RADIOBIOLOGIE ET STRESS OXYDANT

Pendant une vingtaine d'années, jusqu'au milieu des années soixante-dix, l'étude des réactions radicalaires des acides nucléiques en solution ou à l'état solide a été l'apanage de chimistes et physico-chimistes du rayonnement ionisant et de photochimistes. Ce fut le cas lors de la création d'un réseau de laboratoires au début des années soixante-dix à l'initiative du professeur Albert Bertinchamps avec le soutien financier des communautés européennes. Le thème de recherche de ce groupe auquel appartenaient, parmi d'autres, Robert Téoule et Jean Cadet ainsi que George Scholes (université de Newcastle), Dietrich Schulte-Frohlinde et Clemens von Sonntag (institut Max-Planck, Mülheim) concernait l'étude des effets primaires du rayonnement ionisant sur l'ADN. Progressivement, une évolution s'est faite jour avec la découverte de l'importance des réactions redox dans l'environnement cellulaire liée en particulier au questionnement sur le rôle biologique de la superoxyde dismutase. Le congrès international *International Conference on Singlet Oxygen and Related Species in Chemistry and Biology* qui s'est

déroulé à Pinawa, Manitoba du 21 au 26 août 1977 a rassemblé des chimistes des radiations ionisantes, des photochimistes et des biologistes. Cet évènement a constitué une étape clef dans la création, quelques années plus tard, de sociétés savantes autour de thèmes interdisciplinaires sur des aspects chimiques, biochimiques et cliniques des réactions redox impliquées dans le stress oxydant. Les réactions d'oxydation cellulaire associées au métabolisme oxydatif présentent des similitudes avec celles induites par les effets indirects du rayonnement ionisant puisque, dans les 2 situations, $\cdot\text{OH}$ est la principale espèce réactive. Le radical anion carbonate ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) qui dérive du peroxy-nitrite consécutivement à la production exacerbée de $\text{O}_2^{\cdot-}$ et d'oxyde nitrique lors des processus inflammatoires simule de manière toutefois plus restrictive les effets directs du rayonnement ionisant. La communauté scientifique grenobloise des processus redox en biologie a créé, à la fin des années quatre-vingt, sous l'impulsion d'Alain Favier, Jean-Louis Pierre, Marc Fontecave (appartenant tous les trois à l'université Joseph Fourier) et de Jean Cadet le *Club d'étude des radicaux libres en biologie*. Une des principales réalisations de ce groupe a été la mise place, en 1993, des *Winter Research Conferences* qui comprenaient trois modules de deux journées autour d'un thème spécifique. Ces colloques à forte connotation internationale ont donné lieu à ce jour à neuf éditions dans plusieurs stations des Alpes du Nord.

AUTRES ACTIONS DE LA COMMUNAUTÉ FRANCOPHONE DÉDIÉES AUX ACTIVITÉS DE RADIOBIOLOGIE

Il s'agit en particulier de la création des *Cahiers de radiobiologie: aspects physiques, chimiques et biologiques* (ISSN: 1198-8983) par Jean-Paul Jay-Gerin (université de Sherbrooke) et Christiane Ferradini (université René Descartes, Paris). Ce périodique qui avait une fréquence de publication semestrielle paraissait en français et anglais. Quatorze numéros de la revue ont été publiés entre le mois de juin 1995 et l'année 2003 (dernier numéro intitulé « Hommages à Christiane Ferradini ») avec une forte audience d'environ deux-cent-cinquante

abonnés. On peut aussi mentionner l'organisation, en 1982, des premières *Journées d'études de la chimie sous rayonnement* (JECR) une conférence qui continue à rassembler, tous les deux ans, la communauté francophone de radiobiologie.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Des progrès considérables ont été effectués au cours du demi-siècle écoulé dans la compréhension des mécanismes de dégradation radio-induite des constituants de l'ADN qui ont été validés en grande partie dans la cellule [28,29]. Une des réalisations les plus notables a été l'établissement de schémas cohérents des principaux modes d'oxydation des nucléobases par $\cdot\text{OH}$ et ionisation. Les efforts à venir devraient porter sur une meilleure appréciation du rôle joué par les radicaux pyrimidiques peroxy dans la formation de modifications plus complexes qui restent à identifier dans la cellule. Un autre sujet majeur d'investigation concerne la détermination de la capacité des électrons secondaires de faible énergie à endommager l'ADN dans la cellule. On peut aussi noter que peu de progrès ont été réalisés en matière de formation radio-induite des dommages complexes de l'ADN (autres que les CDB) qui résultent de plusieurs événements radicalaires simultanés lors du dépôt d'énergie associé au photon incident. La recherche de ces signatures moléculaires des effets du rayonnement ionisant sur l'ADN reste un défi analytique. Une des limitations réside dans la difficulté d'isoler et d'identifier ces lésions complexes; en effet chacune de ces modifications est probablement unique structurellement lorsque l'on prend en considération la nature des dommages qui la constituent ainsi que la séquence des bases dans des fragments d'ADN d'environ 10 paires de bases de long. Les tentatives de détection des sites multi-lésés radio-induits dans l'ADN cellulaire par une méthode globale faisant appel à des enzymes de réparation ont donné lieu à des valeurs fortement surestimées qui mettent en doute la validité de cette approche. Une alternative raisonnable consisterait à mettre en œuvre des méthodes de simulation en prenant en compte les informations disponibles sur la réactivité de $\cdot\text{OH}$ et des radicaux cations générés par ionisation.

RÉFÉRENCES

- [1] - von Sonntag C.V., in *Free-radical-induced DNA damage and its repair – A chemical perspective*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [2] - Cadet J., Wagner J-R., « Radiation-induced damage to cellular DNA: recent aspects and perspectives », in *Radiation exposure: monitoring systems, long-term health effects and methods for protection* (K.P. Mishra, Ed.), Nova Science Publisher Inc., New York, 2015, p.1-22.
- [3] - Dedon P-C., « The chemical toxicology of 2-deoxyribose oxidation in DNA », *Chem. Res. Toxicol.*, 21, 206-210, 2008.
- [4] - Scholes G., Weiss J., « Chemical action of ionizing radiation on nucleic acids in aqueous systems », *Nature*, 166, 640-641, 1950.
- [5] - Scholes G., Weiss J., Wheeler C-M., « Formation of hydroperoxides from nucleic acids by irradiation with X-rays in aqueous systems », *Nature*, 178, 157, 1956.
- [6] - Ekert B., Monier R., « Structure of thymine hydroperoxide produced by X-irradiation », *Nature*, 184, B.A., 58-59, 1959.
- [7] - Téoule R., Cadet J., « Radiation-induced degradation of the base components in DNA and related substances. Final products », in *Molecular biology, biochemistry and biophysics*, Vol. 27, « Effects of ionizing radiation on DNA - physical, chemical and biological aspects », (A.-J. Bertinchamps, J. Hüttermann, W. Köhnlein, R. Téoule Eds), Springer-Verlag, Chapter II, 1978, p.171-203.
- [8] - Wagner J-R., van Lier J-E., Berger M., Cadet J., « Synthesis, NMR and decomposition of thymine hydroperoxides: Primary products of radical oxidation of thymidine and DNA », *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 2235-2242, 1994.
- [9] - Wagner J-R., Decarroz C., Berger M., Cadet J., « Ionizing radiation-induced decomposition of 2'-deoxycytidine in aerated solutions », *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4101-4110, 1999.
- [10] - Wagner J-R, Cadet J., « Oxidation reactions of cytosine DNA components by hydroxyl radical and one-electron oxidants in aerated aqueous solutions », *Acc. Chem. Res.*, 43, 564-571, 2010.
- [11] - Kasai H., Nishimura S., « Hydroxylation of deoxyguanosine at the C-8 position by ascorbic acid and other reducing agents », *Nucleic Acids Res.*, 12, 2137-2145, 1984.
- [12] - Kasai H., Yamaizumi Z., Berger M., Cadet J., « Photosensitized formation of 7,8-dihydro-8-oxo-2'-deoxyguanosine (8-hydroxy-2'-deoxyguanosine) in DNA by riboflavin. A non singlet oxygen mediated reaction », *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9692-9694, 1992.
- [13] - Cadet J., Douki T., Ravanat J-L., « Oxidatively generated damage to the guanine moiety of DNA: mechanistic aspects and formation in cells », *Acc. Chem. Res.*, 41, 1075-1083, 2008.
- [14] - 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 lysine tripeptide », *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 5703-5710, 2006.
- [15] - Cadet J., Ravanat J-L., TavernaPorro M., Menini H., Angelov D., « Oxidatively generated complex DNA damage: tandem and clustered lesions », *Cancer Lett.*, 327, 5-15, 2012.
- [16] - Madugundu G-S., Wagner J-R., Cadet J., Kropachev K., Yun B-H., Geacintov N-E., Shafirovich V., « Generation of guanine-thymine cross-links in human cells by one-electron oxidation », *Chem. Res. Toxicol.*, 26, 1031-1034, 2013.
- [17] - Cadet J., Berger M., Buchko G-W., Joshi P-C., Raoul S., Ravanat J-L., « 2,2-Diamino-4-[(3,5-di-O-acetyl-2-deoxy-β-D-erythro-pentofuranosyl) amino]-5-(2H)-oxazolone: a novel and predominant radical oxidation product of 3',5'-di-O-acetyl-2'-deoxyguanosine », *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7403-7404, 1994.
- [18] - Douki T., Rivière J., Cadet J., « DNA tandem lesions containing 8-oxo-7,8-dihydroguanine and formamido residues arise from intramolecular addition of thymine peroxy radical to guanine », *Chem. Res. Toxicol.*, 15, 445-454, 2002.
- [19] - Bergeron F., Auveré, Radicella J-P., Ravanat J-L., « HO• radicals induce an unexpected high proportion of tandem base lesions refractory to repair by DNA glycosylases », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 5528-5533, 2010.
- [20] - Regulus P., Duroux B., Bayle P-A., Favier A., Cadet J., Ravanat J-L., « Oxidation of the sugar moiety of DNA by ionizing radiation or bleomycin could induce the formation of a cluster DNA lesion », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 104, 14032-14037, 2007.
- [21] - Cadet J., Douki T., Ravanat J-L., « Artifacts associated with the measurement of oxidized DNA bases. *Environ. Health Perspect.*, 105, 1034-1039, 1997.
- [22] - Cadet J., Douki T., Ravanat J-L., Wagner J-R., « Measurement of oxidatively generated base damage to nucleic acids in cells: fact and artefacts », *Bioanal. Rev.*, 4, 55-74, 2012.
- [23] - Collins A-R., Cadet J., Möller L., Poulsen H-E., Viña J., « Are we sure we know how to measure 8-oxo-7,8-dihydroguanine in DNA from human cells? », *Arch. Biochem. Biophys.*, 423, 57-65, 2004.
- [24] - Douki T., Ravanat J-L, Pouget J-P, Testard I., Cadet J., « Minor contribution of direct ionization to DNA base damage induced by heavy ions », *Int. J. Radiat. Biol.*, 82, 119-127, 2006.
- [25] - Madugundu G-S., Cadet J., Wagner J-R., « Hydroxyl-radical-induced oxidation of 5-methylcytosine and cytosine in isolated and cellular DNA », *Nucleic Acids Res.*, 42, 450-460, 2014.
- [26] - Eot-Houillier G., Goner M., Gasparutto D., Giustranti C., Sage E., « Interplay between DNA N-glycosylases/AP lyases at multiply damaged sites and biological consequences », *Nucleic Acids Res.*, 35, 3355-3366, 2007.
- [27] - Kuraoka I., Bender C., Romieu A., Cadet J., Wood R-D., Lindahl T., « Removal of oxygen-free-radical-induced 5',8-purine cyclodeoxynucleosides from DNA by the nucleotide excision-repair pathway in human cells », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 97, 3832-3837, 2000.
- [28] - Cadet J., Wagner J-R., « DNA base damage by reactive oxygen species, oxidizing agents, and UV radiation », *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.*, 5, a012559, 2013.
- [29] - Cadet J., Wagner J-R., « Oxidatively generated base damage to cellular DNA by hydroxyl radical and one-electron oxidants: similarities and differences », *Arch. Biochem. Biophys.*, 557, 47-54, 2014.

Applications industrielles des rayonnements ionisants

SOPHIE ROUIF (IONISOS)

Ingénieur de l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier (ENSCM), doctorat en matériaux polymères et composites, responsable recherche & développement chez Ionisos.

Les technologies de traitement par rayonnements ionisants constituent des méthodes efficaces, fiables et respectueuses de l'environnement pour des besoins industriels réels : stérilisation à froid, fixation de revêtements, obtention de matériaux performants, fonctionnalisation de substrats ...

INTRODUCTION

Un rayonnement ionisant se caractérise par le fait qu'il possède une énergie suffisante pour créer au sein du matériau ionisé des entités réactives, appelées ions, autorisant un traitement à température ambiante et à une profondeur maîtrisée.

Les rayonnements ionisants utilisés à l'échelle industrielle sont les rayons UV, les électrons accélérés (bombardement électronique), les photons gamma (émis par une source radioactive qui se désintègre) et les rayons X (émis par un générateur). Ils agissent sur les produits soit en détruisant les bactéries qui s'y trouvent, soit en modifiant leur organisation moléculaire, mais toujours à travers l'emballage et

sans élévation de température ni ajout d'un additif chimique. Cette technique, appelée « ionisation », est connue de longue date et sa mise au point industrielle remonte à une soixantaine d'années. Les rayons UV ne sont pas traités dans cet article car ils peuvent faire l'objet d'un article à eux seuls, par des experts de ce domaine, et ils peuvent généralement être implantés directement sur les sites industriels y faisant appel. Les trois autres rayonnements diffèrent des UV de par leur aptitude à traverser des épaisseurs plus importantes (le mètre pour le gamma à l'opposé de quelques centaines de microns pour les UV). À l'exception de quelques industriels, ils sont généralement mis en œuvre par des centres de services dont l'activité s'exerce sur trois marchés principaux : la stérilisation, l'ionisation agro-alimentaire et la chimie sous rayonnements.

Acronymes

ADN	acide désoxyribonucléique
RX	rayons X
USA	États-Unis d'Amérique
ADN	acide désoxyribonucléique
PVC	polychlorure de vinyle
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PTFE	polytetrafluoroéthylène
UV	ultra-violet
FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
OMS	Organisation mondiale de la santé
AIEA	Agence internationale pour l'énergie atomique
COV	composés organiques volatils

Stérilisation

Dans ce cas, l'ionisation permet de stériliser, de détruire les germes pathogènes (*Salmonella*, *Listeria*...). Cette application comprend les activités industrielles suivantes :

- stérilisation de matériel médical à usage unique et des dispositifs médicaux implantables ;
- stérilisation ou décontamination des conditionnements, matières premières ou produits finis des industries pharmaceutiques et cosmétiques, ainsi que des matériels de laboratoire.

Pasteurisation à froid des aliments

Dans ce secteur, l'effet bactéricide des rayonnements vise à apporter une garantie sanitaire ou à prolonger une durée de conservation. Il diffère de la stérilisation car il ne vise pas nécessairement à détruire la totalité des germes, mais à réduire le nombre de micro-organismes pathogènes.

Amélioration des propriétés des matériaux

Plusieurs secteurs industriels font appel à la chimie sous rayonnements pour différentes applications visant à augmenter les performances de matériaux, tels que :

- les thermoplastiques : pour renforcer leurs propriétés mécaniques et leur tenue en température (emballage, câbles, tubes, électrotechnique, automobile); pour apporter des fonctions complémentaires (biomédical, environnement);
- les composites : pour assurer un durcissement de qualité en profondeur (pièces aéronautiques et aérospatiales); pour améliorer l'adhésion interfaciale (pneus);
- les semi-conducteurs : pour améliorer leurs caractéristiques.

L'application semi-conducteurs ne sera pas approfondie ici car elle fait appel à des expertises scientifiques particulières, généralement propres aux utilisateurs et confidentielles.

LES RAYONNEMENTS IONISANTS À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE

Caractéristiques des différents rayonnements ionisants

Les rayonnements ionisants traités ici sont les électrons accélérés, les rayons gamma et les rayons X. Ils agissent par absorption d'énergie et leur énergie est suffisante pour arracher et expulser des électrons du nuage électronique des atomes.

En conséquence, ils peuvent provoquer des modifications chimiques importantes, et surtout sans ajout d'initiateur, à l'opposé des rayons UV nécessitant un photoamorceur. Ils sont très pénétrants et ils peuvent modifier une pièce volumique à cœur.

Ils se distinguent essentiellement de par leur nature et leur énergie, ce qui induit des profondeurs

de pénétration et des vitesses de traitement différentes.

Les **électrons accélérés** sont émis par un générateur électrique et accélérés par un système pouvant associer une tension et une onde haute fréquence (pour les plus hautes énergies). L'énergie conférée aux électrons peut être de plusieurs mégaélectronvolts (MeV). Ils sont corpusculaires et chargés (négativement). Plus leur énergie incidente sera élevée, plus les électrons seront pénétrants.

Unités d'énergie :

- 1 électronvolt (eV) est l'énergie communiquée à un électron accéléré sous une différence de potentiel de 1 volt ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (joule))
- 1 MeV (mégaélectronvolt) = $10^6 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

Les rayons gamma et les rayons X sont de nature électromagnétique : ce sont des photons. Les rayons gamma utilisés à l'échelle industrielle proviennent généralement d'une source radioactive de Cobalt 60 ou de Césium 137 (plutôt en laboratoire). Les rayons X sont émis par un générateur basé sur le principe d'un faisceau d'électrons qui bombarde une cible qui réémet des rayons X. Les rayons gamma et les rayons X sont beaucoup plus pénétrants que les électrons accélérés, même si leur énergie incidente est inférieure (par exemple, 1,25 MeV en moyenne pour les rayons gamma Cobalt 60).

Ces trois rayonnements se distinguent de par leur **débit de dose**.

Quel que soit le rayonnement, on appelle **dose** la quantité de rayonnement reçue par la matière. Cela correspond à une quantité d'énergie absorbée par unité de masse de la matière irradiée. Elle s'exprime en **grays** (symbole Gy, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$). Dans l'industrie, on utilise principalement son multiple, le kGy (10^3 Gy) ou encore le mégarad (Mrad), une ancienne unité de dose ($1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy}$).

Le **débit de dose** ou dose absorbée par unité de temps est élevé pour les électrons accélérés, de l'ordre du kGy par seconde; ils sont délivrés en grande quantité, mais sur de plus faibles épaisseurs que celles mettant en jeu des rayons gamma et X. Pour ces deux derniers, le débit de dose est de l'ordre du kGy par heure, mais dans un volume plus important (la source gamma rayonne dans toutes les directions autour d'elle, les rayons X rayonnent du côté de la cible d'où ils sont émis).

TABLEAU 1 : CARACTÉRISTIQUES DES RAYONNEMENTS IONISANTS UTILISÉS À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE

Nature du rayonnement	Profondeur de pénétration dans le produit	Énergie incidente	Puissance	Débit de dose
Électrons accélérés	Moyenne (Quelques μm à plusieurs cm)	100 keV à 10 MeV (basse / moyenne / haute)	1 kW à 700kW	kGy par seconde
Gamma	Grande ($\approx 1\text{m}$)	Co60: 1,17 et 1,33 MeV	Activité de la source (en Curies Ci)	0,5 à 25 kGy/h (2 kGy/h en moyenne sur installation industrielle)
RX	Grande ($\approx 1\text{m}$)	Liée à celle des électrons incidents	12kW pour 150kW électrons	kGy par minute

Du point de vue industriel, l'exposition des produits est adaptée à chaque type de rayonnement, mais un centre de service peut produire jusqu'à 100 m³ par jour, quel que soit le rayonnement. Les installations industrielles les plus répandues mettent en œuvre les électrons accélérés (un centre de service en France et une dizaine d'industriels intégrés) ou les rayons gamma (cinq centres de service en France). Les rayons X sont moins répandus (un centre de service en Suisse et un aux USA), même s'ils présentent les avantages combinés des deux autres rayonnements, à savoir, être produits par une source électrique qui peut être stoppée en cas d'incident ou de maintenance et permettre un traitement industriel par palette, comme pour les rayons gamma. En effet, à l'heure actuelle, leur rentabilité énergétique n'est pas validée sur tous les marchés selon leurs positions géographiques (volumes de marchés, coût de l'électricité).

Réactions induites par l'ionisation

Lorsqu'un rayonnement pénètre un milieu cible (matière), il interagit avec les électrons et les noyaux des atomes. Les interactions dépendent de la nature et de l'énergie du rayonnement, ainsi que de la composition du matériau cible (atomes, densité...). Il y a alors transfert d'énergie du rayonnement incident vers le matériau. Cela provoque l'excitation et/ou l'ionisation de certains atomes ou molécules du matériau cible, en émettant un rayonnement secondaire.

Cette excitation peut déclencher (1) une dissociation de la molécule et une formation de radicaux libres porteurs d'électrons célibataires ou (2) une ionisation par éjection des électrons du nuage électronique des atomes et formation d'ions positifs,

appelés cations. Ceux-ci peuvent se décomposer à leur tour en donnant des radicaux libres.

Les énergies incidentes des rayonnements utilisés ici ne permettent que des interactions avec le nuage électronique des atomes, mais pas avec le noyau, ce qui signifie qu'en aucun cas, le traitement par ces rayonnements ne peut induire de radioactivité au sein des produits exposés.

Les radicaux libres formés par l'ionisation vont réagir selon l'environnement moléculaire. Dans le cas des micro-organismes, leur destruction s'opère par dénaturation de leur molécule d'ADN et par la transformation de l'eau cellulaire en eau oxygénée, nocive.

RÉACTION D'IONISATION (CHAPIRO 1962, FOOS 2001) :

Soit une molécule d'enchaînement AB.

Sous l'effet des rayonnements ionisants, AB se décompose en perdant un électron et en produisant un cation :



Le cation AB⁺ est généralement instable et donne un radical libre B• :



Au bilan, l'ionisation conduit à la formation d'un radical B• :



B• peut ensuite amorcer un certain nombre de réactions chimiques : coupures de chaînes, polyadditions, polymérisations, etc.

Notons que le rayonnement peut également produire une réaction liée à l'excitation de la molécule AB qui se désexcite alors en donnant directement les deux radicaux A• et B• (on parle alors de la cassure homolytique d'une liaison de la molécule AB).

Dans le cas de molécules organiques, telles des monomères, des oligomères et des polymères, différents types de réactions chimiques peuvent alors avoir lieu, en fonction de leur structure chimique et des conditions d'irradiation (type de rayonnement, de l'intensité, de la température, de la présence d'autres produits chimiques). Ces réactions incluent essentiellement des scissions de chaîne ou des réactions de polyaddition comme la polymérisation, la réticulation, l'oxydation (généralement associée à des scissions) et le greffage. Certaines sont concomitantes (scission-oxydation, scission-réticulation, greffage-polymérisation par exemple).

L'ionisation est un phénomène spontané et l'essentiel des réactions attendues de chimie sous rayonnements s'opèrent au moment de l'exposition même. Peu de réorganisations s'opèrent ultérieurement, à l'exception de recombinaisons résiduelles de radicaux, qui concernent généralement des radicaux piégés dans des zones cristallines.

Une réactivation thermique des radicaux est toutefois possible et cela permet d'opérer le greffage selon deux voies différentes, en jouant sur la température et l'atmosphère :

- la pré-irradiation, sous atmosphère composée d'oxygène, qui crée des radicaux hydroperoxydes stables, réactivés ultérieurement par température ;
- l'irradiation simultanée, où le greffage est plus efficace en absence d'oxygène, c'est-à-dire sous vide ou sous atmosphère inerte (azote, argon).

INSTALLATIONS INDUSTRIELLES D'IRRADIATION

Pour la mise en œuvre industrielle des rayonnements ionisants, la législation permet l'utilisation des rayons gamma du cobalt-60 et du césium-137

(celui-ci est utilisé pour la recherche) et des accélérateurs d'électrons dont l'énergie est inférieure ou égale à 10 MeV (sachant qu'un générateur RX est avant tout constitué d'un accélérateur d'électrons).

Dans ces conditions, ces rayonnements ne peuvent entraîner la création d'éléments radioactifs. Ils déclenchent seulement un processus chimique de formation de radicaux libres.

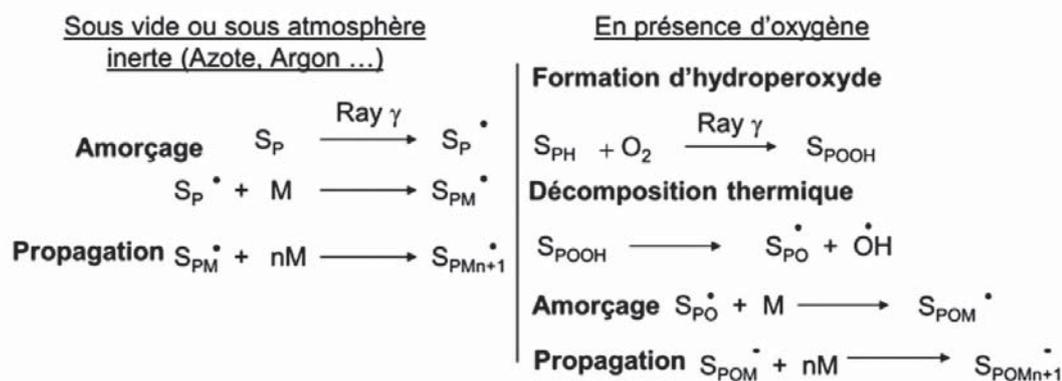
En fait, chaque installation repose sur le même schéma : un système de convoyage (circuit à rouleaux, porteur de containers) traversant une enceinte de protection en béton (appelée casemate), où est localisée la source du rayonnement (accélérateur d'électrons, source de cobalt-60 ou générateur de RX). Des aires de stockage différenciées sont situées à l'entrée et à la sortie du système de convoyage. La cellule en béton composée de chicanes assure le confinement du rayonnement, tout en permettant le défilement continu des produits.

Du point de vue de la radioprotection, dans le cas des rayons gamma, la casemate abrite également une piscine de stockage de la source gamma. Remplie d'eau, cette piscine de plusieurs mètres de profondeur (7-8 m) est destinée à la protection biologique : en position de repos, la source est immergée au fond de la piscine ; en position de « travail », la source est suspendue dans la cellule.

La source de rayonnement est adaptée au type de produits à traiter :

- Le traitement de produits extrudés, aptes à défiler sous la source, comme du film, du câble, du tube est réalisé au moyen d'accélérateurs de basse ou moyenne énergie (entre 150 keV et 5 MeV), permettant de traiter des épaisseurs de quelques centaines de microns à plusieurs millimètres.
- Le traitement de produits en carton est réa-

Stratégie de greffage en jouant sur le milieu et la température



lisé au moyen d'accélérateurs d'électrons d'énergie 10 MeV pouvant traverser des colis allant jusqu'à 50 cm de haut, selon la densité des produits, ou au moyen de rayons gamma ou X. En particulier, les installations gamma les plus performantes et les installations RX permettent de traiter dans toute sa profondeur une palette complète.

Le contrôle de la dose délivrée est assuré au moyen de dosimètres basés sur une détection photochromique. Ce sont des films ou des plaques en polymères (PVC, PMMA, nylon), formulés avec un additif photochrome, dont la couleur varie avec la dose.

Le changement de couleur est mesuré par un spectrophotomètre UV. Un étalonnage permet de relier ce changement de couleur à la dose.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Les applications des rayonnements ionisants étant assez étendues, cette technologie est plus généralement connue sous la dénomination anglaise de *radiation processing* (Chapiro, 1962). Son développement est soutenu par l'Agence internationale de l'énergie atomique et par l'Association internationale d'irradiation (IIA). Le *radiation processing* fait l'objet de congrès réguliers comme l'IMRP (*International Meeting on Radiation Processing*), l'IRaP (*Ionizing Radiation and Polymers Symposium*) pour les polymères, et le *Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, où les applications industrielles sont régulièrement mises en avant aux côtés des travaux plus fondamentaux.

Parmi les applications citées en introduction : (1) la stérilisation d'intérêt pharmaceutique ou médical, (2) la pasteurisation à froid des aliments, et (3) l'amélioration des propriétés des matériaux.

Dé bactérisation – Stérilisation

Cette activité cible les secteurs du médical, de la pharmacie, de la cosmétique et de l'emballage alimentaire.

L'intérêt de l'irradiation par rapport à d'autres techniques de stérilisation comme l'oxyde d'éthylène et la vapeur d'eau est la large compatibilité avec les matériaux (à l'exception de quelques polymères) et sa mise en œuvre aisée : les produits sont

exposés aux rayonnements, directement dans leur emballage, sans déconditionnement. Les rayons traversent les parois des emballages et détruisent les pathogènes. Dans le cas d'une dose de stérilisation, le produit reste stérile tant que l'emballage n'est pas ouvert. Cette technique est adaptée aussi bien à des lots industriels volumineux qu'à des petites séries.

La stérilisation des dispositifs médicaux est régie par deux principales normes auxquelles s'attachent les fabricants : ISO 11137 et ISO 13485.

La dose stérilisante préconisée est généralement de 25 kGy. Sous conditions particulières décrites dans les normes, elle peut être abaissée entre 15 et 20 kGy dans le cas des produits radiosensibles.

La stérilisation des produits pharmaceutiques suit les préconisations de la pharmacopée.

L'irradiation des autres types de produits a pour but de prévenir toute dissémination de micro-organismes présents avant la stérilisation. La dose usuelle est de 15 kGy. Dans le cas des emballages avec contact alimentaire, leur irradiation est soumise à déclaration, et la dose moyenne usuelle ne dépasse pas 10 kGy. Cette activité représente en France plus de 100 000 m³ par an.

La pasteurisation à froid des aliments

Le professeur Jacques Foos, expert dans ce domaine en France, décrit l'ionisation comme un procédé d'assainissement comparable à la pasteurisation. Elle fait partie des procédés de pasteurisation à froid parce qu'elle ne suppose pas de traitement thermique. Dans l'Union européenne les obligations d'étiquetage ne retiennent pas l'expression « pasteurisation à froid » mais imposent la mention « traité par rayonnements ionisants » ou « traité par ionisation ».

L'ionisation a fait l'objet de deux avis du Comité d'experts mixte FAO/OMS/AIEA :

- en 1980, sur « l'innocuité des aliments ionisés dans un premier temps jusqu'à 10 kGy » ;
- en 1997, sur « l'innocuité des aliments ionisés sans limitation de dose commerciale ».

En 1999, le Parlement européen a uniformisé la pratique dans la Communauté européenne avec une directive « sur les denrées et ingrédients alimentaires traités par ionisation ».

En France, le marché représente entre 1000 et 5000 tonnes par an. Il est limité à une liste de produits autorisés qui ne font pas forcément l'objet d'une ionisation systématique. Cette liste figure dans l'arrêté du 20 août 2002 relatif aux denrées et ingrédients alimentaires traités par ionisation, qui indique également les doses maximales de traitement par type de produits.

La gamme de dose usuelle pour l'alimentation humaine se situe entre 0,075 kGy et 10 kGy.

L'ionisation des fruits n'est pas autorisée en France, mais certains pays d'Amérique l'exigent pour leurs importations et des pays d'Asie et d'Amérique la pratiquent, l'ionisation étant alors une alternative à la fumigation par le bromure de méthyle.

L'amélioration des propriétés des matériaux

L'irradiation constitue une méthode douce pour initier les réactions listées précédemment de réticulation et/ou de scission dans les polymères et les réseaux macromoléculaires, de polymérisation de monomères purs et mélangés, de greffage sur des polymères naturels et synthétiques, ou une oxydation de surface (Machi 1998). Dans des conditions appropriées, ces traitements permettent d'améliorer la résistance en température de matières thermoplastiques et d'élastomères; la modification de la surface de divers substrats à différentes échelles de dimensions – par oxydation ou greffage – et la réticulation de revêtements, d'adhésifs et de matériaux composites.

Cette activité est plus difficile à chiffrer, car elle est répartie sur de nombreux acteurs et elle concerne des produits finis comme des produits semi-finis. De manière sûre, elle est bien supérieure à l'ionisation alimentaire, et probablement proche de l'activité de stérilisation. Les doses appliquées varient généralement entre 15 kGy (greffage) et 150 kGy (réticulation).

Le *radiation processing* apporte plusieurs avantages environnementaux importants: économies d'énergie, limitation des émissions volatiles de composés organiques (Drobny, 2002). En outre, le temps nécessaire pour le durcissement par faisceau d'électrons est plus court que pour les résines ther-

modurcissables classiques, conduisant à des matériaux ayant des contraintes résiduelles réduites. Enfin, les structures épaisses ou complexes peuvent être réticulées plus facilement qu'avec la température où un gradient est inévitable. Pour toutes ces raisons, l'irradiation de polymères est actuellement présentée comme une alternative prometteuse aux procédés de cuisson des thermodurcissables, qui sont progressivement interdits pour leur impact néfaste sur l'environnement car ils utilisent des solvants.

Au début des années 2000, quelques publications dans des revues très complètes et complémentaires (Battacharya 2000; Chapiro 2002; Chmielewski 2005; Clough 2001; Rosiak & Ulanski 1999) ont été publiées sur ce sujet. Elles donnent un aperçu des processus où les rayons ionisants et les polymères sont rencontrés dès les premières applications jusqu'aux années 2000. Dans le même objectif, Makuuchi & Cheng (Makuuchi et Cheng 2012) ont complété ce travail avec l'écriture d'un livre sur ce sujet en 2012.

Traitements de surface

Nous allons maintenant passer en revue les domaines d'applications, en fonction des réactions mises en œuvre.

Ce sont des applications où l'irradiation va initier des réactions de polymérisation ou de copolymérisation, consistant souvent en une polymérisation réticulante. Leur principe repose sur le fait que des molécules ayant des insaturations carbone-carbone, où des radicaux libres ont été générés *in situ*, peuvent subir des réactions en chaîne, qui sont en mesure de se propager si les molécules possèdent une structure appropriée (comme par exemple les monomères ou les oligomères méthacrylates, esters vinyliques, styréniques ou encore avec des fonctions amides...).

Pour les encres et les vernis: le bombardement électronique (doses entre 5 et 50 kGy) vient en substitution d'une polymérisation par UV, en particulier lorsque l'épaisseur du revêtement est importante (> 250 microns) ou les pigments sombres, ou encore pour l'impression sur emballages alimentaires. Le bombardement électronique de ces emballages est alors mieux adapté que les

rayons gamma car l'utilisation d'accélérateurs de basse énergie suffit pour leurs épaisseurs. L'utilisation dans ce domaine d'application est en pleine expansion, notamment pour les arts graphiques en Europe et pour l'électronique avec les circuits imprimés en Asie. Les secteurs industriels mettant en œuvre des laminés à partir de métaux ou de bois sont aussi concernés.

La radio-réticulation des adhésifs leur confère des propriétés hautement élastomères favorisant leur adhésion, leur résistance à la compression, au cisaillement et à la température. Ces adhésifs souvent appelés PSA (*Pressure Sensitive Adhesives*) sont utilisés pour des assemblages structuraux dans l'automobile et l'aérospatiale.

Composites

L'irradiation initie ici également des réactions de polymérisation et de copolymérisation réticulante, mais souvent en substitution à des procédés thermiques traditionnels.

Les composites englobent ici les composites hautes performances généralement renforcés par des fibres et les bois imprégnés, appelés souvent « *wood composites* ».

Les épaisseurs à traverser sont plus importantes et les traitements peuvent être menés efficacement par faisceaux d'électrons de haute énergie ou les rayons gamma, voire les rayons X. Ils offrent des avantages significatifs pour la production de petites et moyennes séries d'une variété de composants dans les domaines des véhicules aéropatiaux, navires et le transport terrestre. Avec l'implantation d'installations RX et leurs améliorations progressives, ce marché pourrait augmenter, avec des conditions de productivité compétitives pour la grande série (automobile par exemple).

Dans le domaine des composites renforcés par des fibres (verre, carbone ...), des formulations innovantes permettent d'atteindre des performances mécaniques aussi élevées que l'état de l'art des matériaux thermodurcissables (Coqueret & Defoort 2013), dans des temps de polymérisation réticulante plus rapides et des conditions plus respectueuses de l'environnement (diminution des composés organiques volatils).

Dans le domaine des bois composites, des par-

quets très résistants au passage peuvent être obtenus pour les lieux publics à grande fréquentation. Ce marché reste une niche, mais les produits ont fait leur preuve à l'image du parquet du Muséum national d'histoire naturelle à Paris.

Les plastiques radioréticulés

La réticulation des thermoplastiques est la plus grande application commerciale de la chimie sous rayonnements. On peut créer un réseau tridimensionnel au sein du polymère, qui peut ensuite être exposé à des températures beaucoup plus élevées sans fondre ou fluer. Plus généralement, les propriétés mécaniques et thermiques des polymères sont améliorées. La radioréticulation leur confère également des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité et une amélioration significative de leur stabilité dimensionnelle dans des conditions de température élevée et d'environnement chimique agressif.

Plusieurs thermoplastiques ou des élastomères de première importance industrielle peuvent être ainsi traités. Le tableau 1 donne des exemples de polymères radioréticulables.

Les domaines d'applications sont multiples :

- les câbles : tenue en température et au feu pour l'automobile et les environnements sévères, passage du test d'allongement à chaud (200°C généralement);
- les tubes : tube polyéthylène sanitaire réticulé (PER ou PEX C, « C » pour l'irradiation);
- les gaines thermorétractables : manchons de protection en polyéthylène, dont les propriétés en rétraction et la tenue température sont données par la réticulation, utilisés en câblerie, automobile, connectique ...

* – un agent de réticulation ou une structure modifiée est nécessaire
** – que le PVC souple, et en présence d'un agent de réticulation

TABLE 1 : POLYMÈRES RADIORÉTICULABLES

Thermoplastiques

Polyoléfines (HDPE, LDPE, PP*), EVA, PVC**, Polyamides (6, 66, 6 10 ...), PBT*, PVDF, ETFE, ECTFE

Élastomères Thermoplastiques

TPO* (PP/EPDM/EVA, PP/PE/EPDM), TPE-S (i.e.: SBR), TPU*, PVC/NBR, TPE-E (copolymères éther-ester)

Élastomères

EPDM, EPR, polyéthylène chlorosulfoné, caoutchoucs nitrile (NBR, HNBR, NBR/PVC), Silicones (PDMS)

- les pneus « radiaux » : la radioréticulation a été utilisée pendant des années comme une prévulcanisation (légère réticulation) de la bande de roulement, afin que sa composante élastomère conserve sa forme lors de l'assemblage et de la fabrication du pneu ;
- l'électrotechnique : dans les années quatre-vingt-dix, le polyamide réticulé est venu remplacer les polymères « thermodurs » (formés quasiment d'une seule macromolécule géante) dans des applications soumises à des arcs électriques répétés, tels des porte-contacts, des composants de chambres d'arc, de disjoncteurs ... Ce marché progresse et des grades particuliers de polyamides réticulables sont développés (ignifugés sans halogènes, sans phosphore, renforcés choc ...);
- l'automobile : outre le polyéthylène réticulé pour les câbles, le polyamide réticulé a trouvé place dans des pièces sous capot pour sa tenue en pointe à des températures élevées, pour des fixations, des conduits d'air. Des manchons en élastomères sur-réticulés par irradiation ont montré des propriétés barrières supérieures aux COV. Enfin, des peaux PVC souples destinées au thermoformage de pièces intérieures comme le tableau de bord se mettent plus facilement en œuvre après réticulation ;
- d'autres applications moins répandues sont à considérer également : des emballages à propriétés barrières, dont des flacons cosmétiques ou des tubes de colle en polyoléfines, des mousses industrielles de protection, des membranes en PVDF pour la filtration ou les batteries, des mélanges de plastiques issus des DEEE, des polymères à mémoire de forme (élastomères silicones) ...

La gamme de dose de réticulation varie de 50 à 150 Gy. À titre d'exemple, il faut 50 kGy pour une réticulation partielle du PE, 100 kGy en présence d'agent de réticulation pour le PA, le PE ou le PP, 150 kGy pour le PE sans additif.

Applications en biotechnologies (Biotech)

Les applications « Biotech » de la chimie sous rayonnements se développent depuis les années 2000. Auparavant, dans ce secteur, les rayonnements étaient principalement utilisés pour réticuler des implants de reconstruction osseuse en polyéthylène pour améliorer leur résistance au frottement.

Depuis peu, l'irradiation permet d'élaborer des hydrogels par réticulation pour des applications médicales ou environnementales, ou de fonctionnaliser un substrat par greffage. Les hydrogels sont des structures réticulées de polymère hydrophile qui peut absorber et retenir de grandes quantités d'eau ou des fluides biologiques. Ils sont largement utilisés pour diverses applications biomédicales, comme l'ingénierie tissulaire, l'impression moléculaire, l'agriculture, le traitement des déchets, ou la séparation. Dans ces domaines, l'irradiation a toujours pour avantage de ne pas nécessiter d'amorceur qui pourrait polluer les produits, souvent biosourcés (dérivés de la cellulose, du collagène, des dérivés de polysaccharides comme le chitosane, l'acide hyaluronique et les dextrans ...). Parmi les applications biomédicales, un grand nombre de travaux traitent de l'ingénierie tissulaire, de pansements (pour les blessures des diabétiques), de systèmes de délivrance de médicaments (encapsulation d'antibiotiques, insuline par voie orale), de substituts osseux ... Des applications présentes sur le marché médical sont pour le moment des pansements et des substituts osseux.

Le greffage permet de fonctionnaliser un substrat comme une surface ou un support. L'isopropylamide est une molécule intéressante à greffer dans le domaine biomédical, car elle présente un caractère hydrophobe à une température inférieure à 32°C et hydrophile au-dessus de cette température. Greffée sur des boîtes de Pétri, sans aucun autre polluant, elle permet de décoller plus facilement des cultures cellulaires. Greffée sur un cathéter implantable en polyuréthane, elle constitue un réseau interpénétré qui permet de contenir un antibiotique et éluer celui-ci à la demande dans le corps humain (Muñoz-Muñoz 2014).

Dans le domaine du traitement de l'eau, des membranes à base de polymères synthétiques (polyoléfines) ou des filtres à base de fibres naturelles (kenaf) greffées avec des dérivés hydrophiles ou ioniques des monomères méthacryliques (méthacrylate de glycidyle par exemple), permettent d'extraire certains composants (extraction de l'uranium de l'eau de mer ou des métaux lourds d'effluents industriels).

D'autres applications industrielles que l'on peut

qualifier de « niches » sont plus ou moins d'actualité selon les continents, en relation avec :

- Des scissions sous rayonnement :
 - l'irradiation de la poudre de PTFE (Teflon), matière très utilisée pour l'imperméabilisation des textiles et les composants en frottement, pour aider à sa micronisation ;
 - l'irradiation de la cellulose pour aider à sa dissolution dans le procédé de fabrication de la viscosse (fibres textiles, enveloppes alimentaires) et diminuer l'utilisation de solvants non aqueux.
- Du contrôle du poids moléculaire à travers les réactions parfois concomitantes de scission et de réticulation : l'irradiation de granulés ou de non-tissés de polypropylène (PP) avant transformation pour améliorer la mise en œuvre de ce polymère. Dans ce cas, l'irradiation tend à ramifier la chaîne moléculaire du PP et modifier sa microstructure (isotactique/syndiotactique), et influe sur sa cristallinité. Un tel PP va cristalliser plus vite et la cadence de production augmenter. Ceci est particulièrement important dans le cas de pièces de grandes surfaces et épaisses, comme du capotage ou de l'habillage intérieur auto ;
- De la fonctionnalisation par greffage pour l'élaboration de textiles antibactériens, de séparateurs de batteries, de fibres naturelles ignifugées...
- La modification interfaciale : créer par réticulation des liaisons aux interphases de mélanges de polymères pour améliorer leur compatibilisation (par exemple, poudre de pneus mélangée à du polyéthylène), ou modifier par greffage une interface pour améliorer l'adhésion interfaciale, comme par exemple pour des tubes multicouches à base de PVDF greffé par un monomère hydrophile, ou comme pour des matériaux plastiques à base de fibres naturelles.

CONCLUSION

L'irradiation est une voie douce de décontamination, de stérilisation et de modification chimique, sans traitement thermique et sans additif.

Historiquement utilisée pour l'aseptisation, l'irradiation est très largement utilisée pour la stérilisation de dispositifs médicaux, mais aussi maintenant pour les élaborer et les fonctionnaliser.

Les applications industrielles de la réticulation développées à partir des années soixante-dix, pour le câble, le tube, le film, les pneus, ont été étendues dans les années quatre-vingt-dix, à des pièces moulées en plastique pour des secteurs comme l'auto, l'électrotechnique, l'emballage.

En effet, la radioréticulation des polymères conduit à des matériaux présentant des propriétés chimiques, mécaniques et thermiques améliorées, sans subir de variation dimensionnelle. De plus, ces caractéristiques s'accroissent avec la dose (cas des caractéristiques thermiques notamment). Par conséquent, les plastiques radioréticulés constituent une solution matériau se présentant comme un compromis entre des matériaux techniques dont les propriétés sont limitées et des matériaux hautes performances surdimensionnés.

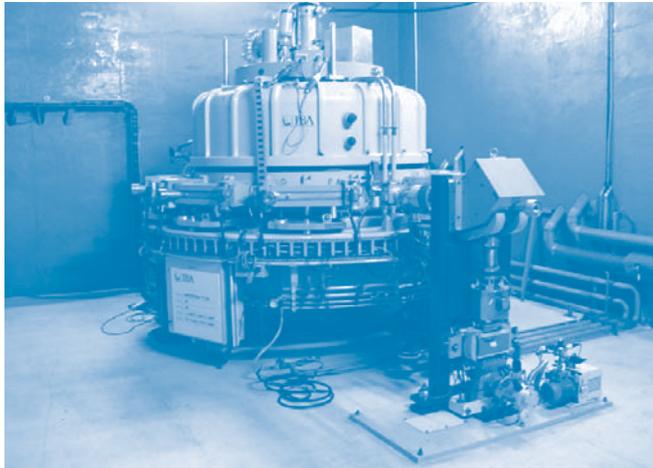
La fonctionnalisation par greffage qui a commencé à se développer avec des textiles, des membranes, continue aussi à prospérer sur le traitement de l'eau et les matériaux hautes performances, en relation avec des problématiques environnementales.

De par la multiplicité des fonctionnalités qu'il peut apporter de manière permanente à un support polymère (surface ou matériau), le radiogreffage présente beaucoup d'intérêt, notamment dans des secteurs pointus ou innovants : dispositifs médicaux, textiles fonctionnels, filtration et extraction, matériaux spéciaux promoteurs d'adhésion ou résistant au vieillissement.

Faisant appel à plusieurs types de réactions sous rayonnement, un secteur se distingue en particulier, celui des « Biotech », tant sur les produits médicaux que les outils de diagnostic. Il est celui qui rassemble aujourd'hui le plus d'applications en développement dans les laboratoires universitaires : pansements pour les diabétiques, dispositifs médicaux actifs, pancréas artificiel...

Enfin, les aspects pratiques du radio-traitement – sur des petites comme des grandes séries – permettent d'appliquer la technologie à des produits volumineux, voire en vrac, ou à des pièces moulées, tout comme des produits présentés en longueur dans les secteurs du câble, du tube, de la gaine ou des textiles.

La mise en œuvre et l'utilisation de la technolo-



Accélérateurs d'électrons de type Rhodotron du site Ionisos Iberica.

gie d'irradiation requièrent des expertises particulières, tant du point de vue de la sécurité que de la maîtrise de la chimie sous rayonnements, et les produits à traiter sont d'une grande diversité.

Le développement d'installations plus flexibles d'un type de produit à un autre serait à l'avenir un moteur pour accroître les centres de services. Dans des conditions de productivité optimale, un secteur aujourd'hui de « niche » comme les composites, pourrait passer à de grandes séries.

Il nous faut mentionner une application d'intérêt patrimonial. Dans ce cas l'irradiation est utilisée pour désinsectiser ou désinfecter (moisissures notamment) des objets d'art, en bois notamment, ou des archives. Une utilisation complémentaire est le durcissement des objets imprégnés de résine polymérisable : c'est la densification. Elle s'applique généralement lorsque la pièce d'art est dans un état tel qu'aucune autre voie de restauration traditionnelle n'est envisageable. Une équipe française est reconnue internationalement dans ce domaine : l'Atelier régional de conservation ARC Nuclé'Art, basé au CEA de Grenoble.

ACTUALITÉS SOUS FORME D'ÉPILOGUE : LE PROJET BIONICOMP (BIO AND IONISED COMPOSITES : COMPOSITES À BASE DE FIBRES NATURELLES IONISÉES)

L'adhésion entre les fibres et la matrice reste un défi majeur pour l'utilisation des renforts d'origine végétale dans les composites polymères. BIONICOMP vise à améliorer les performances globales des composites à renforts bio sourcés pour concurrencer et remplacer les composites à fibres de verre pour un poids significativement inférieur. Les innovations portent sur le renforcement de l'adhésion fibre/matrice dans le cas de fibres d'origine végétale et de matrices élastomères et thermodurcissables, au moyen d'une voie de greffage activée par ionisation et destinée à multiplier les

interactions covalentes entre constituants.

La réduction de masse induite par une utilisation plus large des composites à base de fibres naturelles est un enjeu économique et environnemental pour tous les modes de transports. La réduction du poids des composites à fibres de verre dans les avions, les trains et les véhicules représente un gain de compétitivité important sur les marchés mondiaux des constructeurs français.

Le consortium regroupe cinq industriels, dont deux PME, et deux partenaires académiques. La partie recherche appliquée de ce projet porte sur la chimie aux interfaces, débouchant sur le développement et la qualification de démonstrateurs (habillage intérieur d'avion, de véhicule, équipements de sports et loisirs et textiles techniques de protection et/ou décoratifs).

RÉFÉRENCES

- [1] - Chapiro A., *Radiation chemistry of polymeric systems*, Interscience Publishers, New York, 1962, 712 p.
- [2] Foes J., *Manuel de radioactivité à l'usage des utilisateurs*, tome 2, Formascience, Orsay, 2001, 310 p.
- [3] Le Moël A. and Aymes-Chodur C., « ESR studies in gamma-irradiated and PS-radiation-grafted poly(vinylidene fluoride) », *Journal of Polymer Science Part B*, 2001, 39 (13), 1437-1448.
- [4] Machi S., « Prospects for the application of radiation processing and the activities of the IAEA », *Rad. Phys. Chem.*, 52, 1998, 591.
- [5] Drobny J-G., *Radiation technology for polymers*, CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [6] Battacharya A., « Radiation and industrial polymers », *Prog. Polym. Sci.*, 25, 2000, 371.
- [7] Chapiro A., « XIth international meeting on radiation processing, Avignon 25-30 March 2001 (Polymer irradiation: past - present and future) », *Rad. Phys. Chem.*, 63, 2002, 207.
- [8] Chmielewski A-G., Haji-Saeid M. & Ahmed S., « Progress in radiation processing of polymers », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 236, 2005, 44.
- [9] Clough R-L., « High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 185, 2001, 8.
- [10] Rosiak J-M. & Ulański P., « Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution », *Rad. Phys. Chem.*, 55, 1999, 139.
- [11] Makuuchi K. & Cheng S., *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*, Wiley, New York, 2012.
- [12] Coqueret X. & Defoort B., *High energy crosslinking polymerization: applications of ionizing radiation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2013.
- [13] Muñoz-Muñoz F., Bucio E., Magariños B., Concheiro A. & Alvarez-Lorenzo C., « Temperature- and pH-sensitive IPNs grafted onto polyurethane by gamma radiation for antimicrobial drug-eluting insertable devices », *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 2014, 39992

Épilogue

RENÉ V. BENSASSON



La parabole des aveugles de Pieter Brueghel, exergue de l'exposition du Louvre inspirée de l'essai de Jacques Attali: « Une brève histoire de l'avenir ».

En 1943, Thomas Watson (1874-1956) le « chairman » de l'*International Business Machines* (IBM) écrivait: « *I think there is a world market for maybe five computers* ». En 1960, la France ne disposait que de quelques machines IBM 704, toutes rapidement saturées: pour le secteur public, les universités, l'institut Henri Poincaré, le laboratoire de calcul numérique devenu l'institut Blaise Pascal, dont les utilisateurs presque exclusifs étaient les astronomes; pour le secteur industriel, surtout l'Office national d'études et de recherches aéronautiques (ONERA)...

En 1973, l'avènement du « *personal computer* » (PC) lancé par un ingénieur français, François Gernelle, fut à l'origine d'une transformation à l'égal de celle apportée par l'imprimerie au XV^e siècle dans le monde occidental. Et très vite l'avènement du « PC nomade » complété par les télé-

phones mobiles (*smartphones, iPhones...*), dont les ventes se chiffrent en milliards a créé un nouvel humain, baptisé « Petite Poucette » par Michel Serres, historien des sciences¹, pour sa capacité à adresser des messages à travers le monde avec ses pouces valant sur le clavier de son ordinateur de poche.

Ces nouveaux outils dotent la recherche scientifique d'une possibilité accrue d'interactions, de rencontres et de collaborations internationales fructueuses. En 1637, dans la péroraison du *Discours de la méthode* sous-titré: *Pour bien conduire sa raison, et chercher la vérité dans les sciences*, René Descartes sort de la solitude du « je » philosophique et convie tous les « bons esprits » à tirer parti ensemble de la méthode critique de recherche de la vérité dans les sciences: « ... et ainsi joignant les vies et les travaux de plusieurs nous allions tous ensemble plus loin que chacun en particulier ».

Nous avons suivi le conseil de Descartes car, en 2015, la revue *Nature* a attribué au CNRS le *collaboration score* le plus élevé parmi les cent meilleures institutions scientifiques².

« *It is difficult for ministers, some with little or no secondary education in Science, to appreciate the anger and frustration that scientists have long felt at a system which is controlled and guided by those who have little understanding of what makes scientists tick or appreciation of what science has done and will do for mankind* ». Lord Porter of Luddenham (Presidential address at the *Royal Society* in 1990).

« *Culture. Science. Progrès. Voilà ce qui à notre époque, au lieu des rêves de conquêtes et de domination d'antan, appelle et justifie les ambitions nationales* ». Phrase de Charles de Gaulle citée par Alain Devaquet dans *L'amibe et l'étudiant*, Odile Jacob, Paris, 1988.

« *L'homme n'est homme que dans la mesure où l'utile ne dirige pas toutes ses actions et ne commande pas tout son destin* », Paul Valéry, *Regards sur le monde actuel*, 1945.

1. https://fr.wikipedia.org/wiki/Michel_Serres

2. <http://www.nature.com/nature/supplements/nature-index-collaborations>

TABLE OF CONTENTS

EDITORIAL

Alain Fuchs

REPORT

RADIATION-INDUCED REACTIONS STUDIED IN FRANCE FROM THE 19TH CENTURY TO THE PRESENT DAY

Introduction

René V. Bensasson

This introduction describes: the genesis of this special issue of *Histoire de la recherche contemporaine*, a publication of the *Centre national de la recherche scientifique* (CNRS); highlights major points of the research on radiation-induced reactions performed in France from the 19th century to the present day, and underlines the role of two pioneers in this very field, Michel Magat and Moïse Haïssinsky.

In the wake of physical chemistry under irradiation: onward to the Institute of Molecular Sciences at Orsay

Bernard Bourguignon, Karine Béroff, Philippe Bréchnignac, Gérald Dujardin, Sydney Leach, Anne Zehnacker-Rentien

This article evokes the pathway which, since 1960, has led a part of the scientific community at Orsay, from radiation chemistry to atomic and molecular collision physics and photophysics, resulting, by intensifying exchanges, in the creation of the Institute for Molecular Sciences at Orsay, presently organized along three main centers of expertise: molecular physics, nanosciences, physics for biology. If the pioneers' personal qualities have played a major role in the establishment of concepts, technical advances and fortuitous discoveries have made important contributions.

Radiation Chemistry at the Laboratoire Curie, starting from the pioneers

Jacqueline Belloni-Cofler

The role played by Pierre and Marie Curie is essential to understand the primary ionization of molecules and the formation of radicals by radiations emitted by radioactive sources. Further, Moïse Haïssinsky and his group of the Laboratoire Curie have systematically studied the radiolysis of solutions in water, a major biological component, and, having established the basis of the redox mechanisms of solutes, have been able to determine the primary yields of radicals issued from water radiolysis. Because he trained numerous French and foreign students, Mr. Haïssinsky is one of the founders of modern radiation chemistry.

A unique impulsion for radiation chemistry at Orsay

Mehran Mostafavi

Radiation chemistry developed under the direction of Michel Magat at Orsay, after achieving excellent results on the properties of metal nanoparticles by the end of last century, receives a new impetus through the construction project of the research platform ELYSE based upon the only European electron accelerator dedicated to radiolysis with picosecond pulse. This platform acquired an international visibility by opening new themes once unattainable and by being attractive for many foreign researchers.

Radiation- induced reactions in gas, liquid and solid phase and their interdisciplinary impacts

René V. Bensasson

This article briefly presents some of the fruitful collaborations of the Magat group and some of his successors among which spectroscopists, physical-chemists, photochemists, photobiologists, radiobiologists and doctors of medicine active in numerous laboratories in Paris and abroad.

Development of radiation chemistry applied to polymers and legal aspects

Adolphe Chapiro

This article recalls the story of the patent applications on the grafting of polymers by ionising radiations registered in France in 1955 by Michel Magat and his partners Adolphe Chapiro and Jeanne Sebban. This narrative already points out that, by that time, the CNRS' Service des inventions (replaced by the Agence Nationale de valorisation de la recherche from 1969) made considerable effort to be associated with French and international industries. These patent applications were to face major difficulties in the USA, which, in the end, were brilliantly overcome before the Washington Justice Court.

The contribution of swift ions in the epic of radiation chemistry

Gérard Baldacchino

In the saga of radiation chemistry, short after the radioactivity discovery, the effects of γ -rays on water appeared very different from those caused by γ -rays: this is the Linear Energy Transfer (LET) effect. Production yield of H_2 and H_2O_2 increases with the LET value. After getting a constant refinement of the water radiolysis model, researchers wanted to analyze, starting in the 70s-80s, the non-homogeneous chemistry in the ion tracks. By using various ions of high energy provided by the cyclotrons, the pulse radiolysis technique made possible to improve the knowledge of the processes in these zones of dense ionization.

The Laboratory of Radiation Physics in Strasbourg

René Voltz

Following earlier investigations on the use of organic scintillators as radiation detectors, the research carried out in the laboratory turns, since 1960, to their use as model systems to study the primary effects of high-energy radiation in dense molecular matter. These involve the transient excitonic and ionic relaxation and reaction processes of the electronic excitations created in organic crystals and liquids by accelerated particles and vacuum ultra-violet photons. This article describes the development of the group's research in the field, over the four last decades of the past century.

History of photochemistry, photophysics and molecular optics in Bordeaux

Henri Bouas-Laurent, Jean-Pierre Desvergne

This narrative recalls the emergence and rapid expansion of the group which became the "Laboratoire de photophysique et photochimie moléculaire" (LPPM). Photochemistry is now a part of a multidisciplinary structure, named "Institut des sciences moléculaires" (ISM). In addition, the creation in 1945 of the "Laboratoire d'optique moléculaire" is also reported. In 1996, the laboratory became the "Centre de physique moléculaire et hertzienne" (CPMOH) and, in 2011, the "Laboratoire d'optique moléculaire et atomique" (LOMA). Over the years, cooperations were developed between chemists and physicists.

Effects of ionizing radiations on nucleic acids: from model compounds to the cell

Jean Cadet and J-Richard Wagner

In this article emphasis is placed on significant advances that were realized to understand the molecular effects of ionizing radiation on nucleic acids at CEA/Grenoble and University of Sherbrooke, Quebec during the last 55 years. Initial studies on model compounds built the groundwork toward detailed mechanistic studies, which permitted the optimization of reliable and sensitive analytical methods to identify and measure radiation-induced modifications in cellular DNA. Pertinent information on the biological role of damage thereupon identified, particularly in the field of DNA repair, was gained from cooperative studies.

Industrial applications of radiation processing

Sophie Rouif

Ionizing radiation is used since the 60s for decontamination and cold sterilisation. Initially used to prevent germination of agricultural products, ionizing radiations have also been widely applied to sterilise medical devices. In the 70s, their use has been extended to the treatment of cables and tubes to improve their performances by radiation chemistry. Because of its spontaneous action, without chemical initiator, irradiation is today an eco-aware process used to develop new coatings and new materials for innovative applications, including biotechnology.