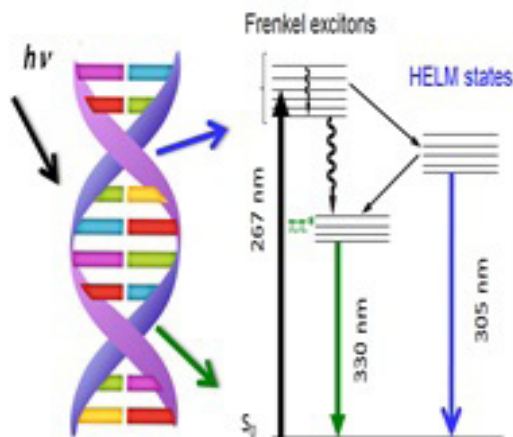




Des excitons inattendus dans l'ADN

Dimitra Markovitsi : tél : 01.69.08.46.44, dimitra.markovitsi@cea.fr

L'énergie d'un photon absorbé par une double hélice d'ADN est redistribuée, au cours du temps, entre différents états électroniquement excités. La caractérisation de cette redistribution est importante pour comprendre l'endommagement de l'ADN par le rayonnement UV mais aussi pour la conception des matériaux bio-inspirés pour l'optoélectronique. Les travaux menés pendant les dix dernières années ont montré que le couplage électronique entre les bases peut induire une délocalisation de l'excitation sur quelques bases. Nous distinguons deux cas limites d'états collectifs : les excitons Frenkel, qui sont des combinaisons linéaires des états $\pi\pi^*$, et les états à transfert de charge (CT), pour lesquels les charges positives et négatives se situent sur des bases différentes. Les états $\pi\pi^*$, peuplés directement par absorption des photons, évoluent vers des états CT de plus basse énergie. Grâce à des expériences de spectroscopie de fluorescence et des calculs de chimie quantique (collaboration : R. Improta/Naples ;



Représentation schématique des niveaux d'énergie associés à l'émission des photons à partir des états $\pi\pi^*$ et HELM dans une double hélice guanine-cytosine

I. Burghardt/Francfort) nous avons identifié un nouveau type d'excitons, les états HELM (High-energy Emitting Long-lived Mixed states) qui ont un comportement inattendu, voire contre-intuitif : ils survivent plusieurs nanosecondes et fluorescent à des énergies plus élevées que les états $\pi\pi^*$ dont la durée de vie est seulement de quelques picosecondes. Les excitons HELM correspondent à une combinaison d'excitons Frenkel avec des états CT et sont délocalisés sur au moins quatre bases situées sur les deux brins de l'hélice. Ils sont favorisés par des configurations symétriques des paires de bases et disparaissent lorsque les mouvements conformationnels des hélices augmentent. Bien que les excitons HELM aient été étudiés en détail pour des doubles hélices modèles constituées par des séquences de bases alternées (guanine-cytosine ou adénine-thymine) leurs empreintes ont été également détectées dans la fluorescence de l'ADN naturel.

quelques picosecondes. Les excitons HELM correspondent à une combinaison d'excitons Frenkel avec des états CT et sont délocalisés sur au moins quatre bases situées sur les deux brins de l'hélice. Ils sont favorisés par des configurations symétriques des paires de bases et disparaissent lorsque les mouvements conformationnels des hélices augmentent. Bien que les excitons HELM aient été étudiés en détail pour des doubles hélices modèles constituées par des séquences de bases alternées (guanine-cytosine ou adénine-thymine) leurs empreintes ont été également détectées dans la fluorescence de l'ADN naturel.

nanosciences & innovation

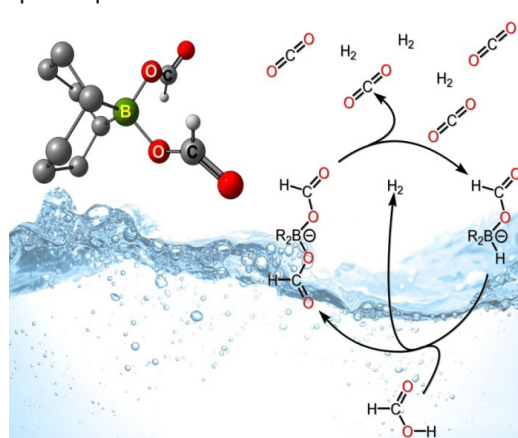
Des catalyseurs sans métaux pour la déshydrogénation de l'acide formique



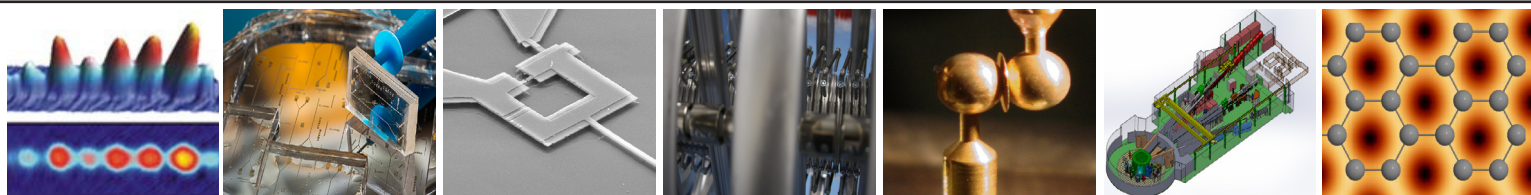
Clément Chauvier : tél. 01.69.08 /91.59, clement.chauvier@cea.fr. Thibault Cantat : tél. /43.38, thibault.cantat@cea.fr

L'acide formique (HCOOH) est au carrefour de nouvelles stratégies de réduction du CO_2 et de stockage de l'hydrogène. En effet, l'acide formique est un liquide qui contient 4.4 % en poids d'hydrogène et qui peut être obtenu par hydrogénation du CO_2 . Ces propriétés ont conduit au concept de « batterie à hydrogène » qui repose sur l'équilibre $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCOOH}$ et permet un stockage réversible et liquide du dihydrogène. La production de H_2 à partir de l'acide formique nécessite néanmoins l'emploi de catalyseurs et l'état de l'art est actuellement dominé par des complexes moléculaires à base de métaux nobles. Dans ce contexte, nous avons développé les premiers catalyseurs sans métaux pour promouvoir la déshydrogénation de l'acide formique. En étudiant la réactivité entre des composés du bore

et l'acide formique, nous avons pu montrer pour la première fois que l'atome de bore était capable de décomposer sélectivement un anion formiate HCOO^- en CO_2 et en un borohydure possédant une liaison B-H. Cette dernière fonction chimique est basique et réagit avec les protons de l'acide formique pour produire H_2 et régénérer un anion formiate, fermant ainsi un cycle catalytique. Les tests catalytiques ont confirmé l'activité catalytique de plusieurs dérivés du bore. Si les performances actuelles ne concurrencent pas les catalyseurs métalliques de l'état de l'art, les premières études mécanistiques théoriques permettent de mettre à jour les propriétés électroniques et géométriques à optimiser sur le catalyseur sans métal.



Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par des sels organoborates. En haut à gauche, structure du catalyseur, obtenue par diffraction des rayons X.



Trois jeunes chercheurs recrutés à IRAMIS



Magali Gauthier a obtenu son doctorat en Science des Matériaux en 2013, en cotutelle entre l'Université de Nantes et l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) à Varennes (Canada). Ses travaux de thèse portaient sur le développement et la caractérisation d'électrodes négatives à base de silicium pour batteries au lithium. Elle est associée de recherche postdoctorale au Massachusetts Institute of Technology (MIT, Cambridge, USA) dans le groupe du Prof. Yang Shao-Horn depuis juin 2014, où ses recherches se concentrent sur les phénomènes d'interfaces dans les batteries Li-ion. A partir du 18 janvier 2016, Magali Gauthier intégrera l'équipe LEEL du NIMBE et développera des matériaux pour systèmes électrochimiques post batteries Li-ion. Plus particulièrement, ses recherches porteront sur le développement d'électrodes négatives nanostructurées innovantes pour les batteries magnésium-ion et sur l'exploration de nouvelles chimies et compositions d'électrolytes solides à forte conduction ionique.

Simon Vassant a effectué ses études d'ingénieur à l'Université de Technologie de Troyes (UTT). Après un stage de Master à Saint-Gobain Recherche, il a effectué sa thèse sous la direction de Jean-Jacques Greffet (Ecole Centrale Paris, puis Institut d'optique), en étroite collaboration avec le Laboratoire de Photonique et Nanostructure (groupe Mino). Ses travaux ont porté sur l'exaltation de l'interaction lumière matière dans le THz en utilisant des ondes de surface. Il a ensuite effectué un post-doctorat en Allemagne au Max Planck Institute (Erlangen) sous la direction de V. Sandoghdar, sur l'interaction d'émetteurs de photons uniques avec des nanoantennes plasmoniques. Il a poursuivi différents travaux sur ces thématiques lors de séjours au Brésil (Recife) et en Chine (Wuhan) avant de rejoindre le SPEC/LEPO le 1er décembre 2015. Simon va s'intéresser à la manipulation optique de la matière aux échelles nanométriques et poursuivre ainsi les travaux démarrés par le groupe dans le cadre du Labex NanoSaclay. Son premier objectif sera de développer une expérience de pinces optiques et d'en étendre les potentialités au piégeage de nano-objets, ce qui constitue aujourd'hui un défi. Outre la compréhension approfondie des processus opto-mécaniques à ces échelles, Simon vise le piégeage d'objets actifs (boîtes quantiques colloïdales, feuilletés de graphène,...) et la réalisation de dispositifs contrôlables par la lumière.



Ingénieur de l'Ecole Polytechnique de formation, **Alexis Chennevière** s'est spécialisé dans la physique des fluides et de la matière molle lors de son master recherche. Il a ensuite effectué une thèse intitulée « Dynamique de chaînes de polymère greffées et glissement aux interfaces » au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, sous la direction de Liliane Léger et de Frédéric Restagno. Au cours de cette thèse, il a obtenu des résultats originaux grâce à des expériences de réflectivité de neutrons réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, ce qui lui a permis d'obtenir le prix de thèse 2015 de la Société française de Neutronique. Il a ensuite été embauché au début de l'année 2015 comme ingénieur de recherche chez Saint-Gobain Recherche à Aubervilliers, où il était en charge des études sur la compréhension des propriétés mécaniques et acoustiques de verres feuilletés destinés à l'habitat et l'automobile. Il a rejoint le groupe « Structures à grandes échelles » du Laboratoire Léon Brillouin le 15 décembre 2015. Sa thématique de recherche sera centrée sur l'étude des propriétés de couches minces de polymères en milieu confiné, en particulier sous cisaillement. Pour ce faire, il utilisera notamment la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) sur le nouveau spectromètre PA20 du LLB. Il assurera par ailleurs l'accueil d'expérimentateurs extérieurs sur les différents spectromètres de DNPA du laboratoire.



2015 aura vu l'aboutissement de plusieurs actions significatives. Si certaines expériences s'arrêtent, comme le laser PLFA ou l'activation neutronique sur Osiris suite à l'arrêt de ce réacteur, d'autres démarrent : le laser d'Attolab maintenant installé à l'Orme accueillera ses premiers utilisateurs dès 2016, l'appareil de diffusion aux petits angles PA20 au LLB et le FIB de GENESIS au CIMAP ont produit leurs premiers résultats en 2015. D'autres projets structurants ont débouché, comme la livraison des nouveaux locaux du LSI ou du CIMAP, dont nos collègues prennent possession progressivement. Le projet NanoChem au bâtiment 125 avance aussi avec l'achèvement de la phase de curage-désamiantage et le début de la phase d'aménagement des laboratoires. Au SPEC, une nouvelle ERC en lien avec les technologies quantiques a été obtenue. De nombreuses premières scientifiques remarquables ont également émaillé 2015, je peux citer, par exemple, les travaux sur le vieillissement accéléré des électrolytes de batteries par radiolyse, l'accélération d'électrons par laser dans le vide ou encore la modulation du temps de retour à l'équilibre de l'aimantation électronique.

Pour notre future université Paris-Saclay, l'année 2015 fut riche aussi, puisque les étudiants y ont fait leur première rentrée, un nouveau président et un nouveau conseil académique comprenant plusieurs de nos collègues ont été élus ; votre implication dans les groupes de travail des départements a assuré l'inclusion de nos priorités scientifiques dans les documents stratégiques de synthèse, enfin le rapport décrivant la suite de la trajectoire de l'IdEx pour l'Université Paris-Saclay vers une université intégrée a obtenu fin décembre l'agrément de tous ses membres.

L'année fut aussi riche en changements du côté de l'organisation du CEA, avec un nouvel Administrateur Général, un accord avec l'Etat sur le Plan à Moyen et Long Terme révisé qui lève les interrogations sur le financement futur du démantèlement des installations nucléaires et des projets du réacteur Jules Horowitz et du démonstrateur Astrid. Enfin en ce début 2016, se met en place la nouvelle Direction de la Recherche Fondamentale qui regroupe les Sciences de la Matière et les Sciences du Vivant. Nul doute que notre institut saura y prendre toute sa place.

Pour 2016, je ne peux que souhaiter que nous restions tous mobilisés pour développer une recherche fondamentale en lien avec les enjeux sociétaux et les missions du CEA, c'est-à-dire ouverte sur l'innovation et la création de valeur économique. Cette stratégie collective nous permet de faire progresser à la fois la science qui nous motive et les projets ambitieux que nous portons. Grâce à votre dynamisme et votre réactivité, je suis sûr que nous y parviendrons.

Je vous souhaite, ainsi qu'à vos proches une très heureuse année 2016.

Hervé DESVAUX