

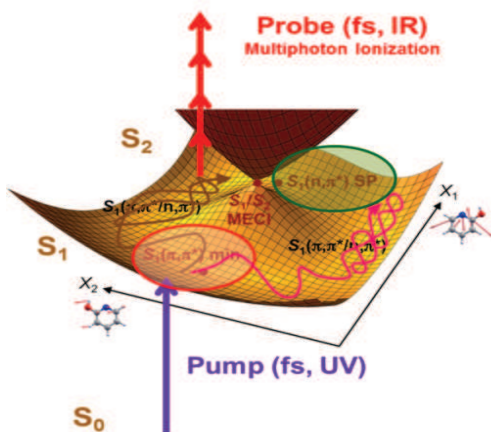


Un paquet d'ondes en pleine errance

Jean-Michel Mestdagh. T : 01.69.08/25.45. jean-michel.mestdagh@cea.fr

L'acte chimique élémentaire est souvent associé au franchissement d'un col : 2 réactifs se collisionnent, remontent le long de la surface d'énergie potentielle fondamentale, atteignent un point selle (col) puis dévalent une vallée vers les produits de la réaction. Le paysage se complique en présence d'excitation électronique car plusieurs surfaces de potentiels sont couplées, souvent via des intersections coniques (voir Figure). Les surfaces de potentiel sont très déformées à leur voisinage ce qui permet des échanges ultrarapides – ~ 100 fs = 10^{-13} s, voire moins – entre énergie électronique et énergie de déformation. Le groupe de Dynamique Réactionnelle du LIDYL/LFP est très impliqué dans la clarification du rôle de ces intersections. Il associe pour cela des expériences de femtochimie pompe-sonde à des approches théoriques extrêmement raffinées. Un résultat récent sur la 2-hydroxypyridine excitée électroniquement révèle une dynamique surprenante. La molécule est excitée vers l'état

S_1 (Figure, flèche mauve), au voisinage d'un point selle, dans une zone où la configuration électronique dominante est $\pi\pi^*$. Le paquet d'ondes ainsi formé se déplace de part et d'autre de ce point selon des trajectoires schématisées par les spaghetti rouge ou brun portés sur la figure. Le départ de la zone d'excitation se fait en 100 fs environ, essentiellement via des déformations du cycle pyridine. Il est suivi d'un comportement plus lent (durée 1.3 ps), très probablement chaotique, quand les mouvements de l'hydrogène lié à l'oxygène se couplent aux autres déformations de la molécule. Le paquet d'onde entame alors un mouvement d'errance au cours duquel il s'étale dans des zones de configuration électronique $n\pi^*$. Ce comportement d'errance, plusieurs fois invoqué pour interpréter des expériences non résolues en temps, n'avait encore jamais été observé directement dans une expérience de femtochimie.



Surfaces de potentiel S_1 (jaune bistre) et S_2 (maron) de la 2-hydroxypyridine calculées par M. Boggio-Pasqua (LCPOQ, Toulouse) dans une approche *ab initio* multi-configurationnelle très poussée : *Multi-reference Rayleigh Schrödinger Perturbation Theory (MS-CASPT2) et Coupling of multi-reference perturbation theory and configuration interaction (CIPT2)*.

nimbe

Une méthode générique de fonctionnalisation de surface grâce au graphène oxydé et à la microscopie électrochimique

Renaud Cornut. T : 01.69.08/83.32. renaud.cornut@cea.fr

La modification contrôlée de la surface des matériaux est un moyen très utilisé pour améliorer les propriétés de nombreux objets ou pour induire des fonctionnalités nouvelles. Le confinement spatial de la modification de la surface décuple les possibilités, par exemple grâce à l'introduction de plusieurs fonctions sur un même substrat. Ceci permet d'obtenir des pistes conductrices pour l'électronique, des détecteurs simultanés de plusieurs cibles en bioanalyse, ou encore des surfaces superhydrophobes. Au cours de ce travail, nous avons montré comment fonctionnaliser localement, de manière contrôlée et sans contact, des films minces de graphène oxydé qu'on peut déposer sur une très grande variété de substrats. L'étape clé de la méthode consiste à réduire localement le film de graphène oxydé à l'aide d'une micro-électrode placée à proximité et plongée dans une solution électrolytique.

Les zones réduites deviennent alors conductrices. Ceci permet d'y accrocher une très grande variété de fonctions chimiques par simple électrogreffage de sels de diazonium ($R-N\equiv N^+$), ce que nous avons choisi d'illustrer en utilisant un sel contenant

des fonctions amines, qui ont par la suite pu capter des nanoparticules d'or, facilement repérables par microscopie électronique à balayage. Ainsi, grâce à la microscopie électrochimique, un film de graphène oxydé peut être considéré comme une plateforme générique pour l'introduction localement contrôlée de diverses fonctions chimiques à la surface de substrats isolants. L'ensemble du procédé se fait à température ambiante. Différentes fonctions peuvent être introduites sur le même motif. Le tout sur une couche semi-transparente ayant une épaisseur de quelques nanomètres.

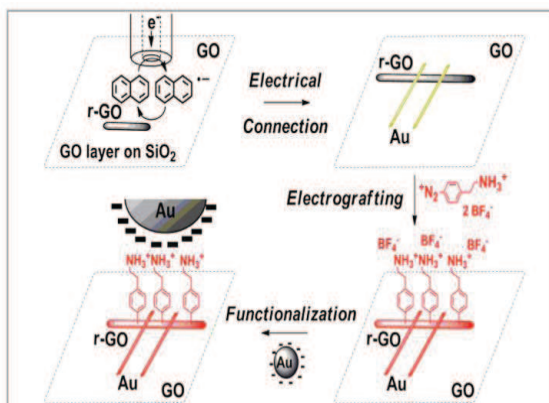


Schéma présentant l'ensemble de la procédure de fonctionnalisation d'un substrat recouvert par des feuillets de graphène oxydé

