

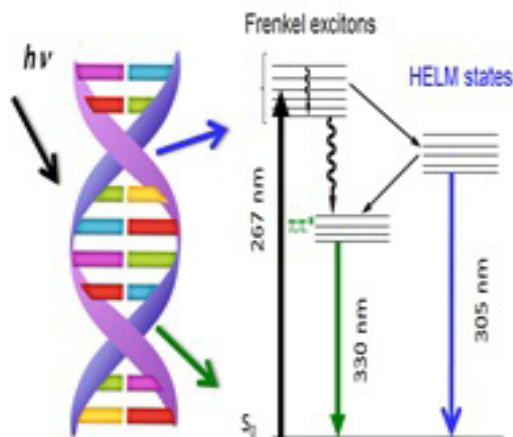


Des excitons inattendus dans l'ADN

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 ;

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.



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

nanosciences & innovation

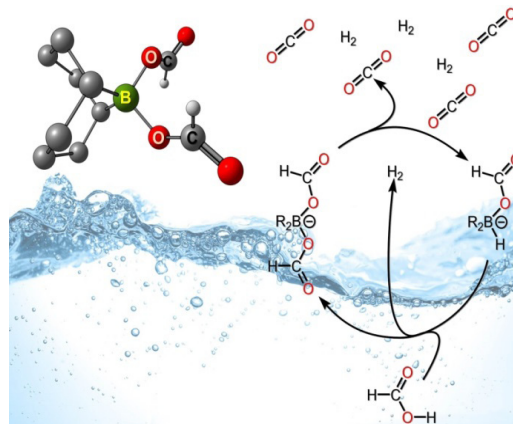
Des catalyseurs sans métaux pour la déshydrogénation de l'acide formique

nimbe

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.

