

---

# JOURNAL DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES ÉTUDIANTS

---

NUMÉRO 4 - 24 MAI 2021

H

Li

Be

Na

Mg

K

Ca

Sc

Ti

V

Cr

Mn

Fe

Co

Ni

Cu

Zn

Rb

Sr

Y

Zr

Nb

Mo

Tc

Ru

Rh

Pd

Ag

Cd

Cs

Ba

Lu

Hf

Ta

W

Re

Os

Ir

Pt

Au

Hg

Fr

Ra

Lr

Rf

Db

Sg

Bh

Hs

Mt

Ds

Rg

Cn

La

Ce

Pr

Nd

Pm

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Ac

Th

Pa

U

Np

Pu

Am

Cm

Bk

Cf

Es



Journal  
de Physique et de Chimie  
des Étudiants de l'ENS de Lyon





# APOLOGIE D'UN POISON : L'ARSENIC, PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS

L. BOUTENÈGRE, L. MARPAUX, R. RULLAN

L'arsenic est un élément rare présent à l'état de traces sur notre planète Terre. Il n'en est pas moins connu grâce à des propriétés surprenantes. Celles-ci l'ont amené à apparaître très tôt parmi les premiers éléments du panthéon de l'alchimie et puis celui de la chimie au même titre que l'or et le soufre par exemple, que l'on retrouve dans la classification de Lavoisier. Notre imaginaire le place plutôt comme réservé à de funestes utilisations de par son statut de « roi des poisons et poisons des rois ». Son histoire est également liée à celle de l'or d'une façon qui semble fortuite mais notre connaissance de cet élément a grandement évolué. On sait maintenant qu'il se retrouve au centre du mécanisme énergétique de certaines plantes. Il a été utilisé par l'homme comme tonique musculaire, ou comme médicament contre certains types de leucémies et a fait son entrée dans la technologie de pointe comme semi-conducteur. Ses propriétés principales sont abordées ici dans la géosphère et dans la biosphère en relation autant que possible avec ses propriétés chimiques et structurales.

## 1. INTRODUCTION

L'arsenic est un élément dont la présence dans la littérature populaire est très inversement proportionnelle à sa concentration dans la nature. Nous pouvons en effet relever sa présence dans différentes œuvres comme notamment *Mme Bovary* de G. Flaubert. C'est en sa qualité de poison qu'il s'est forgé une telle réputation. Cependant, il eut bien d'autres rôles dans l'histoire. Son nom provient de deux étymologies, l'une grecque et l'autre persane. Dans la première *arsenikos* signifie *qui dompte le mâle*. Ici encore deux explications s'opposent, l'une expliquant que l'arsenic, par son pouvoir létal, permettait en effet de dompter les mâles et la deuxième explique ce nom

par ses propriétés curatives sur lesquelles nous reviendront plus loin. En langue persane, *zarnik* signifie *de couleur jaune*. Il a été isolé pour la première fois vers 1250 par Albertus Magnus, un chimiste allemand. Cette date est largement antérieure à celles des découvertes de l'azote et du phosphore qui n'ont été faites qu'au XVIII<sup>e</sup> siècle alors qu'ils sont beaucoup plus abondants dans la nature. Ce nom se réfère à un oxyde d'arsenic dont la couleur est d'un jaune intense. Sous le règne de Louis XIV, il a été surnommé *poudre de succession* en raison de son utilisation courante comme poison. Il a ensuite été utilisé dans divers domaines au cours des siècles et a été finalement déclaré toxique par l'Organisation Mondiale de la Santé dans les années 1990.

Tout d'abord nous allons nous intéresser à cet élément présent à différents niveaux de notre planète, depuis la géosphère, jusqu'à son entrée dans la biosphère et son utilisation par les êtres vivants. Puis, nous nous pencherons sur ses nombreuses utilisations passées, présentes et futures, avec notamment les exemples du traitement contre la leucémie et des semi-conducteurs. Nous tâcherons tout au long de cette étude de faire ressortir la particularité de cet élément et son potentiel d'application.

## 2. L'ARSENIC, UN ÉLÉMENT RARE MAIS SURPRENANT

### 2.1. Propriétés chimiques notables

Pour expliquer le fait que l'arsenic soit si surprenant, il faut commencer par évoquer ses propriétés chimiques notables. Ce sont elles qui permettent à cet élément de se démarquer des autres.

L'arsenic est un élément chimique du bloc p de la classification périodique des éléments (Figure 1).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

**Fig. 1** Tableau périodique mettant en évidence les relations entre l'arsenic et d'autres éléments, en bleu les pnictogènes situés en dessous de l'arsenic dans la classification, en jaune ceux au dessus et en vert les autres éléments directement liés à l'arsenic.

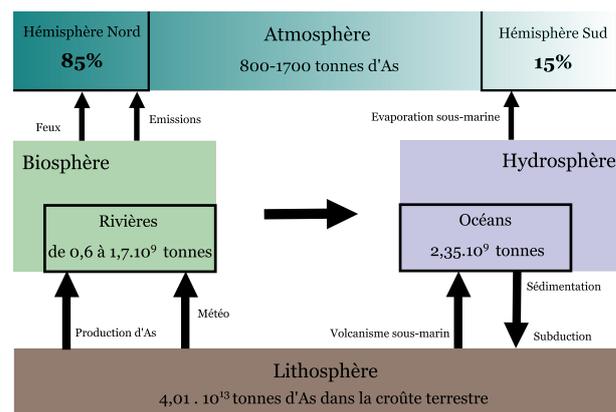
Son symbole est As et son numéro atomique est 33. Il a pour configuration électronique  $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ . Il possède donc 5 électrons de valence, ce qui participe à sa réactivité et notamment à l'existence de ses formes oxydées. Il appartient à la quinzième colonne du tableau périodique et donc à la famille des *pnictogènes*. Le terme pnictogènes a une étymologie grecque *pnigēin* qui signifie asphyxier ce qui peut laisser entrevoir certaines propriétés de ces éléments. Les autres éléments de cette famille sont l'azote, le phosphore, l'antimoine et le bismuth. L'azote,

le phosphore et l'arsenic possèdent des propriétés physico-chimiques proches. Il existe toutefois des différences notables entre l'arsenic et les deux autres éléments qui font son originalité tant en chimie que dans ses multiples applications. La principale caractéristique de ce groupe est l'existence d'oxydes toxiques pour chacun des composés. L'arsenic fait également partie de la catégorie des métalloïdes, il possède donc des caractéristiques analogues à celles des métaux et à celles des non-métaux. L'arsenic possède théoriquement 23 isotopes dont un seul est stable ( $^{73}\text{As}$ ).<sup>1</sup> Nous allons dans notre étude comparer les particularités de l'arsenic et du phosphore (Tableau 1).

L'arsenic apparaît par nucléosynthèse explosive, ce qui signifie qu'il provient de la réaction explosive entre de l'oxygène et du silicium. Il possède une abondance dans la croûte terrestre de 1,8 ppm<sup>3</sup> largement inférieure à celle du phosphore qui est de 1050 ppm.<sup>4</sup> L'arsenic est majoritairement présent sur terre ( $1,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  contre  $0,0037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  dans la mer).<sup>1</sup>

### 2.2. Implication de l'Arsenic dans les activités humaines

L'arsenic est un élément présent dans tous les compartiments terrestre : géosphère, hydrosphère, atmosphère et biosphère. La Figure 2 représente les différents réservoirs d'arsenic et les flux existants entre ces réservoirs.<sup>5</sup>



**Fig. 2** Les différents réservoirs d'arsenic et leurs capacités.

Nous pouvons observer que c'est dans le sol et plus précisément dans l'ensemble de la lithosphère (croûte et partie supérieure du manteau supérieur) que l'arsenic est le plus présent. Cependant, il faut préciser que les mesures sont difficiles

	As	P
<b>Solides ioniques</b>	AsCl <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub> , PCl <sub>5</sub>
<b>Rayon covalent (pm)</b>	119	106
<b>Rayon ionique (pm)</b>	58	38
<b>Rayon de Van der Waals (pm)</b>	185	180
<b>Masse volumique (kg·m<sup>-3</sup>)</b>	5780	1820
<b>Volume molaire (mol·cm<sup>-3</sup>)</b>	12,95	17,02
<b>Masse molaire (g·mol<sup>-1</sup>)</b>	74,92	30,97

**Tab. 1** Comparaison des propriétés chimiques du phosphore et de l'arsenic.<sup>1,2</sup>

à réaliser, notamment dans l'atmosphère où les concentrations sont faibles. Sa présence sous de nombreuses formes rend l'évaluation de sa quantité réelle particulièrement difficile.<sup>5</sup>

L'arsenic est un élément que l'on retrouve dans 568 minéraux, souvent à l'état de traces. La roche dans laquelle il est le plus présent est la pyrite (de formule FeS<sub>2</sub>, Figure 3) qui constitue à ce jour une de ses sources principales.<sup>5</sup>

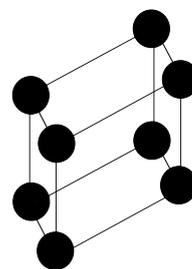


**Fig. 3** Photographie d'une pyrite.<sup>6</sup>

Par ailleurs, nous le retrouvons principalement dans les roches magmatiques ou dans des roches ayant subi un hydrothermalisme important. C'est un élément qui ne s'insère pas facilement dans les minéraux car il ne pénètre pas la maille cristalline à cause de son rayon ionique important de 58 pm. C'est un élément dit incompatible (ayant tendance à ne pas rester dans la phase cristalline).

On retrouve également cet élément souvent associé au manganèse (Mn), au fer (Fe) et au soufre (S). La raison la plus probable de cette association courante est l'adsorption de l'arsenic sur les oxydes associés à ces éléments.<sup>5</sup> Dans ces minéraux, l'arsenic est présent sous différentes formes : environ 58 % de ceux-ci le contiennent sous forme d'ion arséniate AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 24 % sous forme de sulfure d'arsenic comme le trisulfure

d'arsenic As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, et 8 % sous forme d'oxyde d'arsenic comme As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par exemple.<sup>5</sup> Sa concentration moyenne dans la lithosphère est de 2,5 mg·kg<sup>-1</sup> avec une surconcentration dans la croûte continentale (5,7 mg·kg<sup>-1</sup>).<sup>5</sup> Les roches comportant de l'arsenic se trouvent être des roches formées dans un milieu réducteur. De ce fait, il n'est pas étonnant de retrouver cet élément dans des dépôts d'hydrocarbures (charbon, pétrole, gaz). En effet, les dépôts d'hydrocarbures se font principalement dans des milieux réducteurs privés d'oxygène, limitant toute oxydation possible de la matière organique, formant par sédimentation et subsidence le dépôt d'hydrocarbure. Il faut noter également que c'est un élément qui est plutôt mou dans le sens du formalisme HSAB, ce qui signifie qu'il va se retrouver facilement entraîné et finalement se retrouver dans des zones de dépôt.<sup>5</sup> L'arsenic cristallise sous forme de maille rhomboédrique et appartient au groupe de symétrie S<sub>6</sub> (Figure 4).



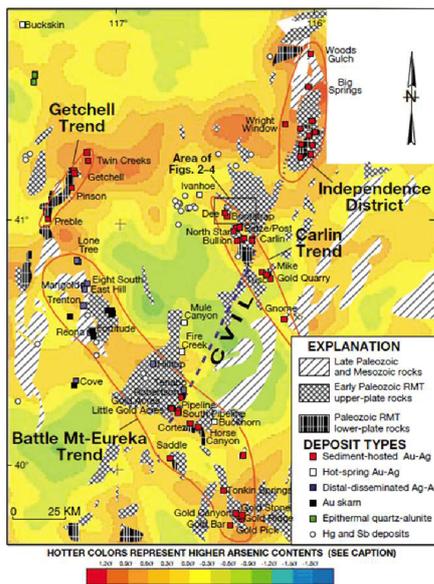
**Fig. 4** Structure cristalline de l'arsenic.

### 2.2.1. Une histoire liée à la ruée vers l'or

Nous remarquons que dans certaines situations, comme c'est le cas dans l'état du Nevada aux

Etats-Unis, des concentrations supérieures à la moyenne en arsenic dans les sédiments sont souvent associées à des substrats riches en or.

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 5, on retrouve des zones sédimentaires riches en or à proximité des zones riches en arsenic. On peut également noter que la pyrite comportant de l'arsenic se rapproche également de l'or sur le plan visuel. En effet, l'arsenic est particulièrement présent dans la pyrite autrement nommée « l'or des fous » ainsi l'arsenic est associé à l'or visuellement et géographiquement.<sup>5</sup>



**Fig. 5** Concentration en arsenic pour différents types de sols dans le Nevada aux Etats-Unis.<sup>5</sup>

### 2.2.2. Un élément mis en mouvement par les pratiques humaines

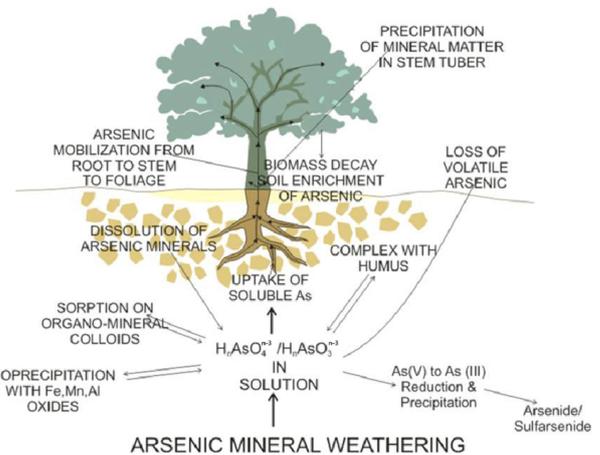
L'industrie minière génère une grande quantité de déchets, notamment les roches collectées jugées trop petites pour rendre l'extraction des minerais rentable. Souvent, ces roches plus ou moins concassées sont laissées à l'air libre. Elles contiennent une quantité certaine d'arsenic, qui est facilement mis en mouvement par la pluie et les événements climatiques. Ainsi, selon les conditions météorologiques et la taille de ces roches, l'arsenic va avoir tendance à se surconcentrer, à former des minéraux secondaires jusqu'à former des ciments par précipitation.<sup>5</sup> Un des facteurs majeurs influençant l'état final de ces matériaux est le pH des solutions mises en jeu dans l'altération. Selon ce pH, les espèces formées ne seront pas les mêmes.

Il faut également considérer un second type de déchet qui va provenir de la purification des minerais. La purification s'effectue en chauffant le minerai pour se débarrasser des impuretés. Dans le cas de l'arsenic, cette température est de l'ordre de 573 °C. L'arsenic est alors sous forme d'oxyde comme l'arsénolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), particulièrement toxique. Il n'est néanmoins pas libéré dans l'atmosphère puisqu'il est récupéré par un système de refroidissement.

### 2.2.3. Entrée dans le sol et chez les êtres vivants

Nous avons vu que l'arsenic était mis en mouvement par différents phénomènes, qu'ils soient d'origine anthropique ou non. Il va donc finir par se retrouver dans le sol dans lequel il ne va pas se trouver sous une forme unique mais sous diverses formes qui dépendent ici aussi du pH de la zone considérée.

Ainsi, la façon dont il est absorbé par les êtres vivants est différente. La Figure 6 résume les différentes mobilisations et notamment celles utilisées par les êtres vivants ainsi que le modèle de répartition de l'arsenic dans les couches peu profondes.<sup>5</sup>



**Fig. 6** Modèle conceptuel de l'utilisation de l'arsenic dans les couches proches de la Terre.<sup>5</sup>

### 2.2.4. Propriétés d'oxydoréduction

L'arsenic possède de nombreux états d'oxydation comme nous le montre son diagramme de Pourbaix (Figure 7). Il présente principalement trois nombres d'oxydation (-III, III et V) (Tableau 2),<sup>1</sup> tandis que le phosphore en présente huit (-III, -II, -I, 0, I, II, III et V).<sup>2</sup> Une de ses formes caractéristiques est l'acide arsénique  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$  qui se forme selon la réaction<sup>1</sup> :

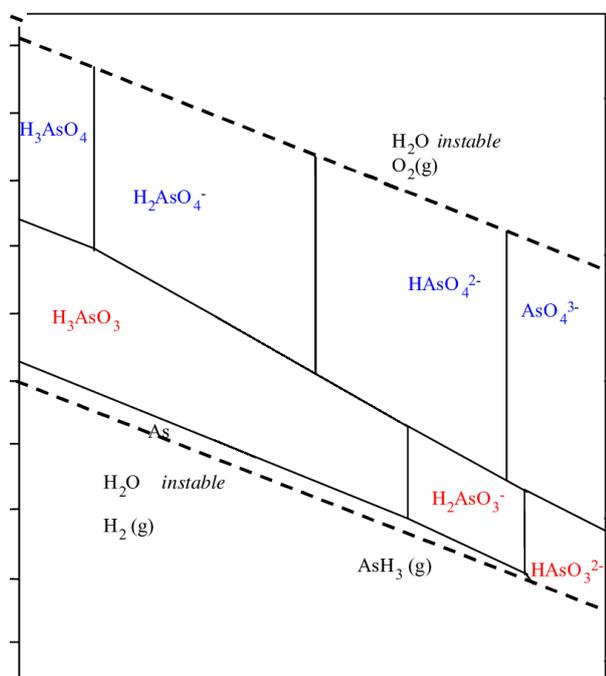
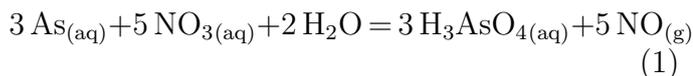


Fig. 7 Diagramme E-pH des espèces de l'arsenic.<sup>7</sup>

Nombre d'oxydation	Formule chimique
-III	AsH <sub>3</sub>
0	As <sub>(s)</sub>
III	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>
V	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>

Tab. 2 Principales formes de l'arsenic et nombres d'oxydation correspondants.<sup>5</sup>

### 2.2.5. Propriétés acido-basiques

Il existe plusieurs espèces présentant des propriétés acido-basiques et contenant de l'arsenic. Nous pouvons citer par exemple l'acide arsénique H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> ou l'acide orthoarsénieux H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> ainsi que leurs bases associées (Tableau 3).

### 2.2.6. Complexation de l'arsenic

L'arsenic fait partie de la colonne de l'azote, donc il possède un doublet non-liant permettant *a priori* la formation de complexes. Cette propriété chélatante va être particulièrement importante notamment pour comprendre sa migration

dans le sol. L'arsenic va plutôt former des complexes par sphère interne, c'est-à-dire des complexes qui s'établissent sans la présence de molécules d'eau. Les propriétés de complexation dépendent du milieu environnant ainsi que du pH car l'arsenic existe sous de nombreuses formes qui dépendent fortement du pH de la solution.

## 2.3. Quelques caractéristiques physiques

L'arsenic a une enthalpie de fusion de 27,7 kJ·mol<sup>-1</sup> et une enthalpie de vaporisation de 31,9 kJ·mol<sup>-1</sup>. En comparaison, le phosphore a une enthalpie de fusion de 2,51 kJ·mol<sup>-1</sup> et une enthalpie de vaporisation de 51,9 kJ·mol<sup>-1</sup>. Nous remarquons donc que l'enthalpie de vaporisation de l'arsenic est particulièrement faible par rapport à celle du phosphore qui est pourtant un élément de la même famille.<sup>2</sup> Ces valeurs plutôt faibles d'enthalpie de vaporisation démontrent bien le fait que l'arsenic est très volatil et que le risque de l'inhaler est donc important.<sup>1</sup>

L'arsenic a une température d'ébullition de 1090 K et une température de fusion est 889 K. Il est donc solide à température ambiante. Il a une capacité thermique moyenne de 0,33 J·K<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> et une conductivité thermique relativement faible de 50 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ce qui le rend difficile à utiliser comme conducteur.<sup>1</sup>

## 3. L'ARSENIC, UN ÉLÉMENT PRÉSENT MÊME AU SEIN DES ÊTRES VIVANTS

### 3.1. L'arsenic comme origine de la vie : une source d'énergie dans les chaînes respiratoires

L'arsenic est principalement connu pour être un poison, mais pourtant on le trouve chez différents organismes et à différents niveaux. Nous pouvons voir que sa présence n'est pas uniquement négative. On observe même qu'il peut être à l'origine de la vie grâce à son rôle essentiel dans les chaînes respiratoires de certains organismes.<sup>5</sup>

Le fait que l'on trouve naturellement de l'arsenic dans le corps humain mais à un faible taux de 1 ppb (partie par milliards, soit un rapport de 10<sup>-9</sup>) montre qu'en faible quantité cet élément n'est pas toxique. Pour mieux appréhender ce paradoxe, nous allons développer les deux aspects d'un point de vue biochimique.

Couples	$pK_a$
<i>Acide Arsénique</i>	
$H_3AsO_4 = H_2AsO_4^- + H^+$	$pK_{a1} = 2,3$
$H_2AsO_4^- = HAsO_4^{2-} + H^+$	$pK_{a2} = 7$
$HAsO_4^{2-} = AsO_4^{3-} + H^+$	$pK_{a3} = 11,6$
<i>Acide Orthoarsénieux</i>	
$H_3AsO_3 = H_2AsO_3^- + H^+$	$pK_a = 9,2$
<i>Acide Méthylarsonique</i>	
$CH_3AsO(OH)_2 = CH_3As(OH)O_2^- + H^+$	$pK_{a1} = 4,2$
$CH_3AsO_2(OH)^- = CH_3AsO_3^- + H^+$	$pK_{a2} = 8,8$
<i>Acide Diméthylarsénique</i>	
$(CH_3)_2AsO(OH) = (CH_3)_2AsO_2^- + H^+$	$pK_a = 6,1$

**Tab. 3** Couples acide-base contenant de l'arsenic en solution aqueuse.<sup>1</sup>

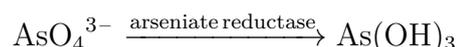
L'arsenic fixe la cystéine en se liant à son groupement thiol. Or les groupements thiols sont présents dans de nombreuses protéines parmi lesquelles on compte de nombreuses enzymes. Cette capacité à se lier aux groupements thiols et donc aux enzymes explique le fait que l'arsenic interfère dans de nombreux mécanismes biochimiques.<sup>1</sup> Pour rentrer dans la cellule, l'arsenic utilise des transporteurs. Ils ne sont pas spécifiques à l'arsenic et la plupart sont ceux du phosphore. En effet, dans le milieu biologique, arsenic et phosphore sont des éléments qui vont interagir de la même façon.<sup>5</sup> Ce constat est dû au fait que ces éléments appartiennent à la même colonne du tableau périodique. Cependant, là où le phosphore servira d'activateur, notamment avec l'ATP (adénosine triphosphate, source d'énergie de la cellule), l'arsenic agira plutôt comme un inhibiteur dans la cellule, amenant à de faibles doses, un effet modérateur mais à plus grandes doses il devient toxique. Il peut également gêner les voies du phosphore ce qui explique en partie son caractère nocif.<sup>5</sup>

Pour fonctionner, le métabolisme cellulaire a besoin d'énergie. Cette énergie peut avoir différentes origines mais est principalement de nature chimique. Les chaînes respiratoires des êtres vivants s'appuient principalement sur des réactions d'oxydoréduction. On y trouve des transferts d'électrons et un couplage des différentes réactions. Ceci mène généralement à la formation d'un gradient de concentration. L'énergie potentielle créée par le gradient de concentration est ensuite source d'énergie pour la cellule qui l'utilise

pour la formation d'ATP par l'ATP-synthase.<sup>5</sup>

Ces réactions nécessitent de nombreux composés chimiques à des degrés d'oxydation différents. Il y aura des molécules oxydantes et réductrices. L'arsenic sous forme  $AsO_4^{3-}$  est dans ce cas utilisé comme accepteur final d'électrons.<sup>5</sup>

Cette capacité à utiliser l'arsenic comme accepteur final d'électrons est due à la présence d'une enzyme, l'arséniate réductase. Celle-ci réagit avec l'arsenic selon une réaction d'oxydoréduction.



Nous pouvons retrouver cette enzyme et ce mode de respiration dans de nombreuses branches du vivant, notamment dans les branches Eubactéries et Archées.<sup>1</sup> L'organisme modèle pour ce type de chimio-organotrophie est *GFAJ-1*. La découverte de cette bactérie présentée comme « une bactérie utilisant l'arsenic à la place du phosphore » avait fait grand bruit.<sup>8</sup> Certains aspects de cette découverte ont notamment été corrigés en 2012 par un article paru dans *Nature*<sup>8</sup> prouvant que ces bactéries pouvaient utiliser les deux.

Nous avons vu que l'arsenic est un élément participant au mécanisme énergétique des cellules vivantes. Cependant son utilisation reste très secondaire car il est rare et peu disponible pour les végétaux et les animaux tels que l'homme.

### 3.2. L'arsenic et la santé : un élément ambivalent

#### 3.2.1. Un poison utilisé historiquement comme médicament

Durant des siècles, l'arsenic a été utilisé pour soigner les ulcères cutanés, notamment par Hippocrate, ou encore la syphilis, le cancer, la tuberculose et le paludisme. L'arsenic est d'ailleurs encore utilisé comme tonique pour les chevaux. Il l'était également pour les humains à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle sous forme de solution d'arsenic (+II) dans du bicarbonate de potassium nommée liqueur de Fowler (Figure 8). L'arsenic contenu dans la liqueur, sous forme de  $KAsO_2$ , permet d'inhiber le complexe pyruvate déshydrogénase bloquant ainsi le cycle de Krebs, il ne restera alors que la respiration anaérobie. Cette respiration produit de nombreux déchets métaboliques, ce qui a pour conséquence d'augmenter le pH sanguin et donc entraîner une réponse ventilatoire. Le rythme respiratoire augmente, ce qui améliore l'oxygénation du sang, donc qui constitue un apport d' $O_2$  supplémentaire pour les muscles d'où l'effet tonique.<sup>9</sup>



Fig. 8 Flacon de liqueur de Fowler.<sup>10</sup>

Même de nos jours où le trioxyde d'arsenic est reconnu pour ses propriétés létales (classé D1A dans la classification du Système d'Information sur les Matières Dangereuses Utilisées au Travail), les recherches sur ce composé le présentent comme un possible médicament.<sup>11</sup>

#### 3.2.2. L'arsenic : un perturbateur de l'organisme

$As_2O_3$  est reconnu comme agent cancérigène. En effet, le contact avec cette substance augmente les risques de développer certaines maladies. Une

origine à cela peut se trouver dans la métabolisation de l'arsenic dans l'organisme. Ce métabolisme n'est pas réellement compris, cependant il semblerait que le foie soit mis en jeu dans ce processus et ce sur plusieurs aspects.<sup>12</sup> L'hypothèse est que l'oxyde d'arsenic appliquerait un stress oxydatif supplémentaire dans la cellule. En effet, sa voie de métabolisation entraînerait la formation de radicaux libres, causant un certain nombre de dégradations au niveau des membranes et de certaines molécules.

L'arsenic inorganique auraient également une influence sur l'ADN, au niveau de la régulation et de la réparation de celui-ci, renforçant cet aspect mutagène et donc cancérigène,<sup>12</sup> en plus des propriétés évoquées précédemment.

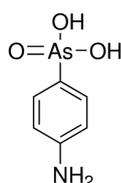
L'élément arsenic est classé par le SGH (Système Général Harmonisé) comme SGH06, il est reconnu comme étant toxique notamment sous la forme de l'un de ses oxydes : le trioxyde d'arsenic. Le seuil de toxicité à partir duquel il existe des effets cancérigènes est fixé à  $1,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ jour}^{-1}$  chez l'homme.<sup>12</sup> Cependant, même si sa toxicité sur l'homme est reconnue, les tests sur les animaux ne montrent pas d'effets cancérigènes avérés. Les interdictions concernant l'arsenic témoignent de sa nocivité, il est par exemple interdit dans les pesticides en 1993. Nous savons depuis longtemps que ce poison provoque des symptômes qui peuvent se confondre avec ceux d'une indigestion, d'où son emploi criminel. Il est d'ailleurs connu comme le « Roi des poisons » et le « Poison des rois ». Il n'a pas de goût particulier, ce qui l'a rendu impossible à déceler jusqu'au XX<sup>e</sup> siècle. C'est ce qui est à l'origine des légendes populaires existantes autour de l'arsenic. Seule la toxicité de l'arsenic dans ses formes inorganiques a été démontrée, il n'existe aucune preuve d'une possible toxicité de l'arsenic sous des formes organiques. Ses formes inorganiques provoquent des cancers des poumons, du système urinaire et de la peau. Il irrite les poumons, et la gorge et détruit les nerfs et la trachée. Il crée également des complications chez les personnes diabétiques ou avec des arythmies cardiaques. On le soupçonne aujourd'hui d'être un perturbateur endocrinien. L'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry) et l'EPA (Environmental Protection Agency) ont classé l'arsenic comme une des priorités dans la catégories des déchets dangereux.<sup>12</sup>

## 4. DE LA TOXICITÉ À L'UTILITÉ

### 4.1. Utilisations historiques

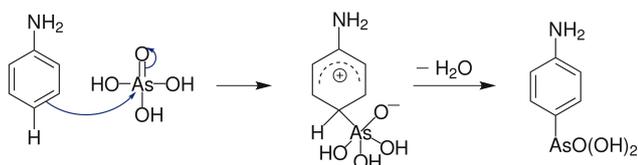
L'arsenic a longtemps été un composé utilisé dans la vie quotidienne pour des tâches diverses et variées. Ses propriétés létales permettaient par exemple d'en faire un bon insecticide et raticide (arsenicage).<sup>13</sup> Il fut également utilisé pendant des années dans les teintures et les peintures vertes car il permet d'obtenir une couleur verte intense appelée « Vert de Paris ». <sup>13</sup> Il était présent dans toutes les habitations car c'est un bon conservateur pour le bois, il est aujourd'hui interdit mais toujours utilisé illégalement.<sup>13</sup>

L'utilisation d'acide arsénique comme vermifuge pour la volaille a été autorisée jusqu'aux années 2010 aux Etats-Unis. On retrouve la formule topologique de ce composé de formule brute  $C_6H_8AsNO_3$  sur la Figure 9.



**Fig. 9** Structure de l'acide arsénique.

Ce composé a été utilisé à la fois comme médicament chez les hommes et les animaux bien que chez ces premiers, l'utilisation ait rapidement été bannie due à son agressivité envers l'organisme. Cette molécule a été synthétisée en 1863 par Antoine Béchamp. Un mécanisme simplifié de cette réaction est représenté sur la Figure 10.



**Fig. 10** Mécanisme simplifié de la réaction de formation de l'acide arsénique.

Cette réaction de substitution électrophile aromatique illustre la capacité de l'arsenic à être utilisé en chimie organique.

### 4.2. Utilisations modernes d'un élément pourtant découvert il y a plusieurs siècles.

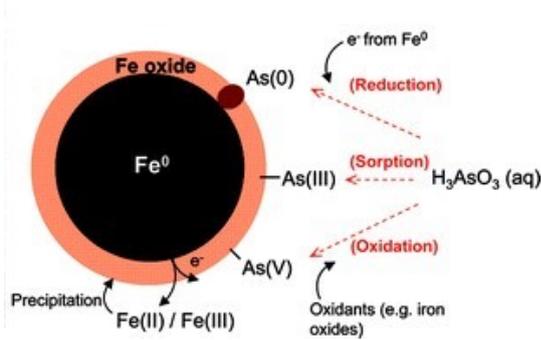
Actuellement les recherches menées autour de l'arsenic touchent divers domaines. On peut tout d'abord évoquer les recherches utilisant l'arsenic comme médicament,<sup>11</sup> mais on cherche aussi à dépolluer les eaux et le riz dans lesquels l'arsenic a tendance à se concentrer.<sup>14</sup> L'arsenic est aussi un bon dopant pour semi-conducteur qui pourrait présenter de nombreux avantages par rapport aux dopants classiques.<sup>15</sup>

#### 4.2.1. L'arsenic dans l'eau et sa dépollution

Les propriétés cancérigènes de l'arsenic sont maintenant reconnues puisque l'OMS a signalé sa dangerosité dans les années 1990. Cependant, sa concentration dans l'eau reste souvent trop élevée. En effet, plus de 137 millions de personnes, dans 70 pays, étaient exposées en 2009 à de l'arsenic trop concentré dans l'eau qu'ils buvaient. Les formes de l'arsenic présentes dans l'eau sont As(III) et As(V) sous forme d'oxydes. Comme vu précédemment (Figure 7) à pH 7 trois formes existent :  $H_2AsO_4^{2-}$ ,  $HAsO_4^-$  et  $H_3AsO_3$ . Certaines techniques sont donc développées pour tenter de réduire ces formes d'arsenic en As(0), ce qui permettrait de le piéger et de le supprimer des eaux. Une de ces techniques est la réduction simultanée d'As(III) et As(V) par réaction à la surface de *nanoscale zero valent iron* ou fer zérovalent nanométrique (nZVI). Les nZVI ont de grandes surfaces spécifiques ce qui leur permet d'être très réactifs (Figure 11). Ainsi en 2009 une équipe a réussi à montrer que le nZVI permettait la réduction simultanée des deux espèces As(III) et As(V). Dans leur expérience, la réaction se faisait avec des nanoparticules de Fe(0) autour desquelles se trouvaient un oxyde qui séparait le fer de la solution.<sup>14</sup>

#### 4.2.2. Apport de l'arsenic dans les nouvelles technologies : un dopant des semi-conducteurs

L'arsenic est utilisé dans le dopage des cellules photovoltaïques. En effet, on peut utiliser l'arsenic et les autres composés du groupe V pour doper les panneaux solaires à la place des éléments du groupe III comme le cuivre. Le dopage à l'arsenic permet d'avoir des concentrations en atomes dopants plus élevées qu'avec



**Fig. 11** Représentation schématique de l'interaction entre le fer zérovalent nanométrique et l'arsenic.<sup>14</sup>

ces derniers éléments mais également une durée de vie plus longue des cellules photovoltaïques puisque l'arsenic est plus stable que les éléments du groupe II qui s'oxydent et sont impliqués dans plus de réactions secondaires. Différents processus de dopage ont été testés : lorsque l'ajout d'arsenic s'effectue à haute température une bonne efficacité de dopage est observée et, même lorsque les concentrations en dopant sont très grandes, les éléments du groupe V ne forment pas d'agrégats. Cependant, les composés obtenus sont métastables ce qui limite leur durée de vie.<sup>15</sup>

Des cellules photovoltaïques peuvent être créées à partir de CdTe dopé avec de l'arsenic. En effet, l'arsenic et le tellure sont en diagonale dans le tableau périodique, ils ont donc un rayon covalent proche : 135 pm pour le tellure et 119 pm pour l'arsenic. Pour éviter la formation d'agrégats d'arsenic, il est préférable de déposer celui-ci *in situ* durant la croissance du film photovoltaïque plutôt qu'après [15]. Doper des matériaux avec l'arsenic permet de décaler leur spectre d'absorption vers l'infrarouge. L'augmentation progressive de la bande d'absorption infrarouge ainsi que son décalage vers des longueurs d'ondes plus élevées suggère que le gap électronique de CdTe se réduit proportionnellement à la concentration d'arsenic (d'où ses propriétés de dopant et photosensible). De plus, la stabilité des composants augmente elle aussi avec la concentration en arsenic puis se réduit quand les concentrations sont trop fortes.<sup>15</sup>

#### 4.2.3. Un traitement contre une leucémie

L'arsenic sous sa forme d'oxyde blanc ( $\text{As}_2\text{O}_3$  ou trioxyde d'arsenic) permet de guérir une forme

rare de cancer du sang : la leucémie aiguë promyélocytaire. Les patients atteints prirent cet oxyde sous forme de solution ingérable et les résultats furent concluants puisque plus de deux tiers des malades sont parvenus à une rémission complète sur le plan clinique.<sup>11</sup> Pour être plus précis, l'arsenic détruit l'oncoprotéine appelée PML/RARA responsable de la maladie, ce qui débouche sur l'élimination des cellules souches leucémiques. D'autres études ont pointé du doigt l'importance de l'arsenic dans les processus d'apoptose, notamment sa relation avec les capsases 1, 2 et 3 qui détruiraient les cellules tumorales. Deux études ont été réalisées, respectivement sur 12 et 15 patients. Cependant, dans les résultats de l'étude il est noté que seulement 28,5 % des patients ont une espérance de vie supérieure à 10 ans. Le rapport bénéfice/risque est donc à peser attentivement pour ce traitement. Il faut également noter que ce dernier présente des effets secondaires et qu'il n'est donné que sur une période relativement courte. Il est mentionné des maux de têtes, des problèmes gastriques. Enfin, ce traitement peut être donné en complément d'autres traitements, par exemple pour limiter les effets secondaires ou pour améliorer les effets d'une chimiothérapie. Cependant, ce traitement est très cher (50 000 dollars pour une cure complète). Il faut noter aussi que pour le moment, c'est le seul cas de cancer où l'arsenic peut s'avérer utile.<sup>16</sup>

Avec cette application nouvelle, nous pouvons bien voir les différents aspects de l'arsenic, à la fois comme poison, et comme médicament. Le plus intéressant peut-être avec ce traitement est le détournement d'une caractéristique nocive de cet élément pour s'en servir en tant que remède.

## 5. CONCLUSION

L'arsenic, malgré sa présence sous forme de traces, est un élément ayant une importance à la fois historique, biologique et géologique. Il est présent dans les cycles biogéochimiques sous des formes variées, lui donnant ses différentes propriétés. Son utilisation comme dopant dans les semi-conducteurs peut le conduire à devenir un élément d'importance dans l'industrie.

A la question « l'arsenic est-il un poison ? » la réponse n'est pas simple. Nous pouvons dire que pour cette substance, l'adage : « c'est la dose qui

fait le poison » n'a jamais été aussi vrai. Nous pourrions aussi y ajouter c'est la dose qui fait le remède. En effet, à faible dose, l'arsenic est nécessaire à l'organisme, par contre, aux doses trop importante, il s'avère être un poison. C'est probablement cette ambivalence qui fait tout l'intérêt de cette substance et sa présence particulière, pour un élément aussi rare, dans l'histoire. L'arsenic est un élément du passé qui s'ouvre au futur ; c'est un élément que la chimie a su apprivoiser au cours du temps. Cela pose la question de l'évolution et de la vision de la chimie dans nos sociétés.

## RÉFÉRENCES

- (1) Les éléments chimiques - Arsenic, <https://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/33> (visité le 28/02/2020).
- (2) Les éléments chimiques - Phosphore, <https://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/15> (visité le 15/03/2020).
- (3) Arsenic : présentation, <https://national.udppc.asso.fr/index.php/40-aic-2011/classification-periodique/498-arsenic-presentation> (visité le 23/05/2020).
- (4) HAYNES, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th edition; CRC Press : 2016.
- (5) BOWELL, R.; ALPERS, C.; JAMIESON, H.; NORDSTROM, K.; MAJZLAN, J., *Arsenic : Environmental geochemistry, mineralogy, and microbiology*; Walter de Gruyter GmbH & Co KG : 2014; t. 79.
- (6) Pierre Pyrite - Vertus des pierres - Lithothérapie, <https://www.france-mineraux.fr/vertus-des-pierres/pierre-pyrite/> (visité le 20/05/2020).
- (7) LENOBLE, V. Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse de doct., Université de Limoges, 2003.
- (8) ELIAS, M.; WELLNER, A.; GOLDIN-AZULAY, K.; CHABRIERE, E.; VORHOLT, J. A.; ERB, T. J.; TAWFIK, D. S. *Nature* **2012**, *491* (7422) , 134-137.
- (9) OMEGA, E. A. e. La liqueur de Fowler : qu'en penser?, <http://www.techniquesdelevage.fr/article-la-liqueur-de-fowler-qu-en-penser-108196942.html> (visité le 20/05/2020).
- (10) ONDINE; OPHELIA Fowler's Solution, <https://www.pinterest.fr/ondineophelia/fowlers-solution/> (visité le 22/05/2020).
- (11) *Le Monde.fr* **2010** .
- (12) FRUMKIN, H.; THUN, M. J. *CA: Cancer J. Clin.* **2001**, *51* (4) , 254-262.
- (13) GRAY, T., *Atomes : une exploration visuelle de tous les éléments connus dans l'univers*; Place des Victoires : 2014.
- (14) RAMOS, M. A.; YAN, W.; LI, X.-q.; KOEL, B. E.; ZHANG, W.-x. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113* (33) , 14591-14594.
- (15) KARTOPU, G.; OKLOBIA, O.; TURKAY, D.; DIERCKS, D.; GORMAN, B.; BARRIOZ, V.; CAMPBELL, S.; MAJOR, J.; AL TURKESTANI, M.; YERCI, S. *et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *194* , 259-267.
- (16) SHEN, Z.-X.; CHEN, G.-Q.; NI, J.-H.; LI, X.-S.; XIONG, S.-M.; QIU, Q.-Y.; ZHU, J.; TANG, W.; SUN, G.-L.; YANG, K.-Q. *et al. Blood* **1997**, *89* (9) , 3354-3360.

# L'AZOTE

D. CLAUSS, H. PIERRE, J. GRISILLON

L'azote est un élément central dans les études biogéochimiques, climatiques et écologiques. Il existe à l'état naturel dans la matière organique, dans les protéines et l'ADN notamment, ainsi que sous forme inorganique dans l'atmosphère et dans les sols sous formes ionique et gazeuse. Parmi les molécules azotés inorganiques, NO et NO<sub>2</sub>, regroupées sous le nom de « NO<sub>x</sub> », sont des composés présents dans l'atmosphère et liés aux activités humaines, aujourd'hui surveillés du fait de leur toxicité. Les interactions entre les réservoirs d'azote sont représentées par le cycle de l'azote, qui est aujourd'hui perturbé par les activités humaines. Des recherches sont activement menées pour réduire la production de NO<sub>x</sub> et les impacts de l'Homme sur le cycle de l'azote.

## 1. INTRODUCTION

L'azote est un des éléments les plus représentés sur Terre. Il représente 78% des gaz qui constituent l'atmosphère, et se retrouve en grande quantité dans les être vivant (15% du poids des protéines de chaque être vivant). Cet élément se retrouve également dans de très nombreux domaines de la chimie actuelle (agriculture, industrie, explosifs...).

L'azote se situe sur la 5<sup>e</sup> colonne de la 2<sup>e</sup> période du tableau périodique (Figure 1).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

Fig. 1 Position de l'azote dans le tableau périodique.

C'est le premier élément de la famille des pnictogènes. Son numéro atomique vaut 7 et sa masse

atomique est égale à 14,0067 g·mol<sup>-1</sup>. Il possède 16 isotopes connus ayant des nombres de masse variant de 10 à 25. Parmi ces 16 isotopes, deux sont remarquables car ils sont stables et présents dans la nature : <sup>14</sup>N et <sup>15</sup>N, le premier représentant la quasi-totalité de l'azote présent (99,64 %).<sup>1</sup>

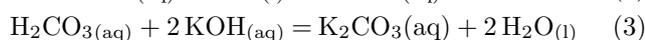
Dans l'industrie chimique, l'azote est au cœur de la production d'engrais. Les premiers procédés ayant abouti à la production de ces engrais azotés sont décrits dans la Section 2. La découverte du diazote, constituant majoritaire de l'air, est également décrite dans cette partie. L'azote est également présent dans les sols (géosphère), les eaux (hydrosphère), l'atmosphère et la biosphère. Toutes les interactions entre ces différents réservoirs sont synthétisées dans le cycle de l'azote. Ce cycle est décrit plus en détail dans la Section 3. Dans ce cycle, on peut voir la part importante de l'azote dans la synthèse de protéines par tous les êtres vivants. En effet l'azote est un élément du vivant, comme on peut le voir dans la Section 4. Le cycle de l'azote est d'autant plus important à étudier aujourd'hui que l'Homme l'a considéra-

blement modifié, notamment via l'agriculture et l'industrie. Une des causes principales de la détérioration de la qualité de l'air due aux émissions industrielles vient de la production d'oxydes d'azote. Cette production et les répercussions sur l'environnement et la santé humaine sont détaillées dans la Section 5. Bien que l'azote soit un élément connu depuis de nombreuses années et aujourd'hui largement exploité, la chimie de l'azote est encore une chimie d'actualité comme on peut le voir dans la Section 6.

## 2. HISTOIRE DE L'AZOTE

### 2.1. Découverte de l'élément

L'azote a été découvert en 1772 séparément par Daniel Rutherford d'une part, et par Carl Wilhelm Scheele et Henry Cavendish d'autre part. Le diazote a été obtenu en éliminant le dioxygène de l'air par combustion de substances carbonées, et en éliminant le dioxyde de carbone par action de KOH. En effet, la combustion d'une substance carbonée est sa réaction avec le dioxygène de l'air, réaction qui produit de l'eau et du dioxyde de carbone. L'exemple de la combustion du glucose, de formule brute  $C_6H_{12}O_6$ , est donné en Équation 1. Ce dioxyde de carbone et celui qui était déjà présent dans l'air sont éliminés en faisant buller le gaz obtenu après combustion dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH. Le dioxyde de carbone se dissout alors dans la solution et forme du carbonate de potassium, selon les Équations 2 et 3. Une solution aqueuse de carbonate de potassium, et le reste du gaz, qui est constitué très majoritairement de diazote, sont alors obtenus. En effet l'air est composé à 78 % de diazote, 21 % de dioxygène et moins de 1 % d'autres gaz comme le dioxyde de carbone. En éliminant le dioxyde de carbone et le dioxygène il ne reste donc presque que du diazote.



Cependant les scientifiques de l'époque ne voyaient pas nécessairement ce gaz obtenu comme un nouvel élément. En effet une théorie nommée « théorie du phlogistique » affirmait que les corps combustibles contenaient un « élément-flamme »,

le phlogiston, qui se matérialisait sous la forme de la flamme lors de la combustion. Pendant la combustion, le phlogiston est libéré sous forme de gaz dans l'air. Ainsi, la communauté scientifique a débattu pendant près de 70 ans quant à la nature du gaz obtenu.

Lavoisier choisit de nommer cet élément azote (qui vient du grec : a- privatif, ζωτ - vivant) car le diazote enlève la vie contrairement au dioxygène. De son côté Chaptal le nomme nitrogène (-gène, qui produit) car cet élément est constitutif des nitrates, notamment du nitre (ou salpêtre), aussi appelé nitrate de potassium.<sup>1</sup>

### 2.2. Les grandes découvertes

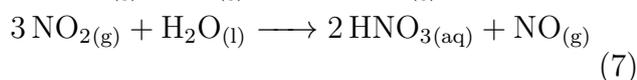
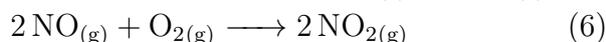
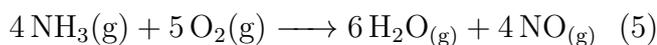
Après la reconnaissance de l'azote comme élément chimique, les découvertes à son sujet se sont multipliées. Ainsi le premier composé azoté à avoir été caractérisé est le protoxyde d'azote  $N_2O$ , isolé en 1772 par J. Priestley. Le protoxyde d'azote sert notamment dans les produits anesthésiants.

De manière plus importante, l'ammoniac fut isolé par ce même J. Priestley en 1774. Il a simplement chauffé de la chaux CaO avec un sel d'ammonium  $NH_4Cl$  et recueilli le gaz qui s'échappait dans une cuve à mercure. La véritable formule de l'ammoniac fut découverte par Claude Louis Berthollet en 1785. L'ammoniac est aujourd'hui le gaz le plus produit, avec 122 millions de tonnes produites en 2006. On peut le retrouver dans les produits ménagers par exemple. Aujourd'hui, l'ammoniac est produit par le procédé Haber, développé en 1909, qui consiste en l'hydrogénation du diazote de l'air. Ce procédé a été une révolution, car il a permis d'utiliser le diazote, très présent dans l'air, mais peu réactif du fait de sa triple liaison qui est très forte.



Un autre procédé industriel de transformation du diazote atmosphérique est le procédé Ostwald, mis au point en 1902, qui permet la formation d'acide nitrique  $HNO_3$  par oxydation de diazote. Wilhelm Ostwald fut récompensé par un prix Nobel pour ce procédé en 1909. Ce procédé se décompose en quatre étapes : oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote, puis deuxième oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, suivie de l'absorption du dioxyde d'azote avec formation

de l'acide nitrique, et enfin la concentration de l'acide nitrique vapeur en acide nitrique concentré.

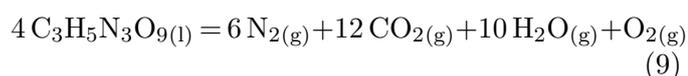


Aujourd'hui le terme azote évoque souvent l'azote liquide, c'est-à-dire du diazote sous forme liquide. Le diazote a été liquéfié pour la première fois par les physiciens polonais Zygmunt Wróblewski et Karol Olszewski en 1883.<sup>2</sup> La particularité de ce liquide est que sa température d'ébullition à pression atmosphérique est très basse, 77,36 K soit  $-195,79^\circ\text{C}$ . L'azote liquide a donc de multiples applications, que ce soit dans le domaine médical pour la conservation de tissus, ou bien dans le domaine informatique pour refroidir des processeurs, ou encore dans le domaine alimentaire pour créer des crèmes glacées.

### 2.3. Les explosifs

Le salpêtre, évoqué en début de section et de formule  $\text{KNO}_3$ , est connu pour son utilisation dans la recette de la poudre à canon. Celle-ci s'inscrit dans la famille des explosifs, avec notamment la nitroglycérine et le TNT. La nitroglycérine, de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ , synthétisée industriellement par Alfred Nobel, est aujourd'hui connue comme explosif constitutif de la dynamite. Quant au TNT  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ , aussi appelé trinitrotoluène, il a été découvert par le chimiste Julius Wilbrand. Il a été très utilisé notamment au début du vingtième siècle, si bien qu'aujourd'hui il définit une unité de puissance explosive.

Le point commun notable entre ces trois explosifs est la présence d'azote dans leur structure. En effet l'explosion est une réaction rapide, très exothermique, et qui libère beaucoup d'énergie et de gaz, dont le diazote. C'est la production de cette grande quantité de gaz qui provoque l'explosion. Pour mieux comprendre cet effet, voici l'équation de réaction de l'explosion de la nitroglycérine :



D'autres composés azotés sont ainsi explosifs, comme le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , un simple fertilisant à l'origine de l'explosion du cargo S.S. Grand Camp le 16 avril 1947. À l'origine, un petit feu se déclara sur le bateau qui transportait 2380 tonnes de fertilisant, mais ceux-ci explosèrent rapidement, entraînant une série de catastrophes, dont un tsunami et l'explosion d'un autre bateau contenant du nitrate d'ammonium. Cette catastrophe conduisit à la destruction du port de Texas City et à la mort de 576 personnes. Plus récemment, le 4 août 2020, la ville de Beyrouth fut également dévastée par une explosion due au nitrate d'ammonium. Le nitrate d'ammonium fut également utilisé lors d'un attentat à Oklahoma City le 19 avril 1995, lors duquel un camion rempli de nitrate d'ammonium et de carburant explosa, tuant 168 personnes.<sup>3</sup>

Les composés azotés ont donc des applications dans de nombreux domaines, de la médecine à l'agriculture, mais on les trouve également en grande quantité dans les êtres vivants (voir section 4). Ces différents états de l'azote possibles sont liés entre eux par le cycle de l'azote, développé ci-après dans la section suivante.

## 3. LE CYCLE DE L'AZOTE

### 3.1. Qu'est-ce que c'est ?

Le cycle de l'azote représente les échanges entre les réservoirs d'azote minéral et d'azote organique.

- **azote minéral** : Il s'agit de l'azote contenu dans l'atmosphère ( $\text{N}_2$  représentant 78 % des gaz présents dans l'atmosphère) et de l'azote présent dans les sols, les cours d'eau et les océans (diazote mais aussi formes ionisées de l'azote tel que les ions ammonium, nitrite et nitrate).
- **azote organique** : Il s'agit de l'azote présent dans la matière organique vivante (biomasse) ou morte (nécromasse), il est associé au carbone réduit. Dans la biomasse, il représente 0,1 à 2,5 % de la matière sèche végétale et 5 % de la matière sèche animale.

L'azote est un composé indispensable à la vie, cependant seul un très faible nombre d'espèces est capable d'utiliser directement l'azote présent dans l'atmosphère en rompant la triple liaison du dia-

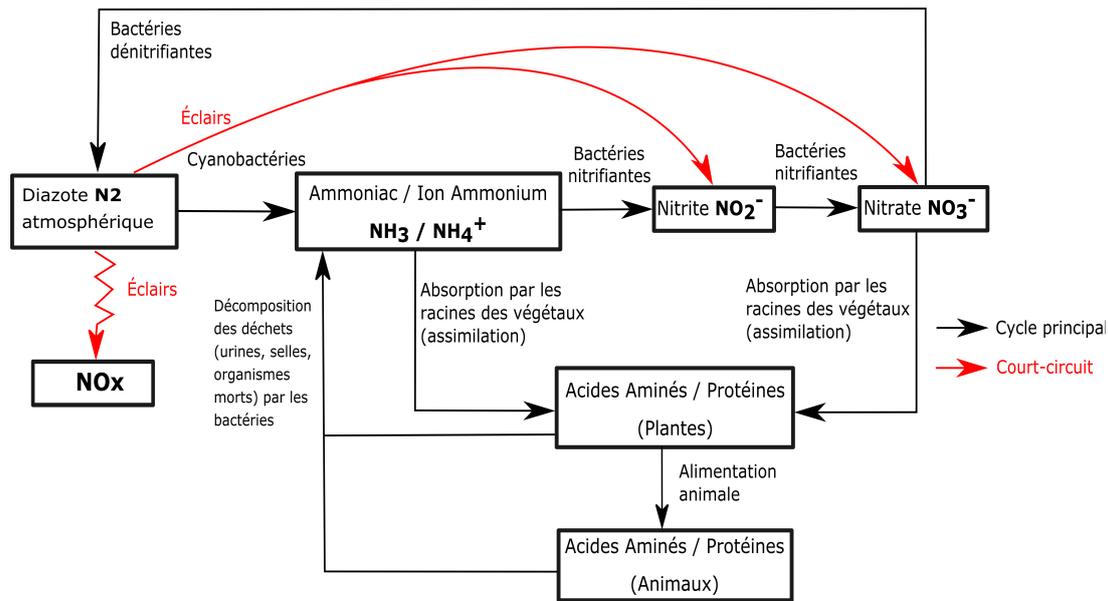


Fig. 2 Structure simplifiée du cycle de l'azote.

zote. En effet, pour fixer l'azote atmosphérique, c'est-à-dire pour faire la réduction très endergonique du diazote atmosphérique, ces espèces utilisent une enzyme, la nitrogénase. Ce cycle est donc indispensable pour que tous les autres organismes vivants, nécessitant également l'azote, puissent y avoir accès.

### 3.2. Structure du cycle

Ce cycle est centré sur 4 formes importantes de l'azote : le diazote  $N_2$ , les ions ammonium  $NH_4^+$ , nitrite  $NO_2^-$  et nitrate  $NO_3^-$ . Ce cycle est représenté sur la Figure 2. Une autre famille importante de composés azotés, les  $NO_x$ , sera présentée plus en détail en Section 5.

Le point de départ de ce cycle est lié à la réduction du diazote qui est réalisée par des micro-organismes diazotrophes, c'est-à-dire capables de fixer l'azote présent dans l'atmosphère. Ces micro-organismes sont soit des bactéries que l'on peut trouver sous forme libre dans les sols ou les eaux (*Anabaena*, *Spirulina*, *Bacillus*...), soit des bactéries symbiotiques (*Rhizobium*).

Les végétaux sont des organismes autotrophes à l'azote, c'est-à-dire qu'ils sont capables de produire de la matière organique à partir de la réduction de matière inorganique ou minérale. L'azote, sous forme de nitrates ou d'ammoniums, est fixé au niveau des racines de la plante. Les ions nitrate et ammonium peuvent se retrouver au sein d'un écosystème par transformation du diazote

atmosphérique par des bactéries, ou via les dépôts atmosphériques (pluie, neige, aérosols), ou par résurgence d'eau souterraine. L'azote assimilé par les plantes est stocké sous forme de protéines par les plantes et sera ensuite assimilé par les animaux grâce à la chaîne alimentaire. En se nourrissant de plantes ayant fixé l'azote, les animaux peuvent avoir accès à une réserve d'azote. Les animaux sont donc des organismes hétérotrophes à l'azote, c'est-à-dire nécessitant de se nourrir de matière organique et incapables de synthétiser sa propre matière organique.

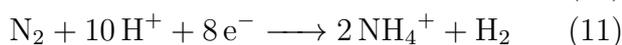
L'azote est ensuite retrouvé dans les déchets végétaux et animaux (urine, selles, organismes morts, etc.) sous forme organique. Certains champignons et bactéries décomposent ces substances et produisent alors de l'ammoniac. Celui-ci peut se dissoudre pour former de l'ammonium qui va être oxydé en ions nitrite et nitrate, ou bien s'échapper sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Le processus de dénitrification permet ensuite à l'azote de repasser sous forme de diazote atmosphérique. Certains micro-organismes peuvent également produire d'autres gaz, tels que le monoxyde d'azote  $NO$  ou le protoxyde d'azote  $N_2O$ , qui sont alors libérés dans l'atmosphère. L'azote est également présent en infime partie sous forme organique dans l'atmosphère, sous forme de composés organiques volatils libérés lors de la combustion de la biomasse notamment.

En résumé, la réduction de l'azote minéral permet la synthèse d'acides aminés et l'oxydation des protéines permet la régénération des réservoirs de nitrites et nitrates.<sup>4</sup>

### 3.3. Détail des différentes réactions rentrant en jeu dans le cycle de l'azote

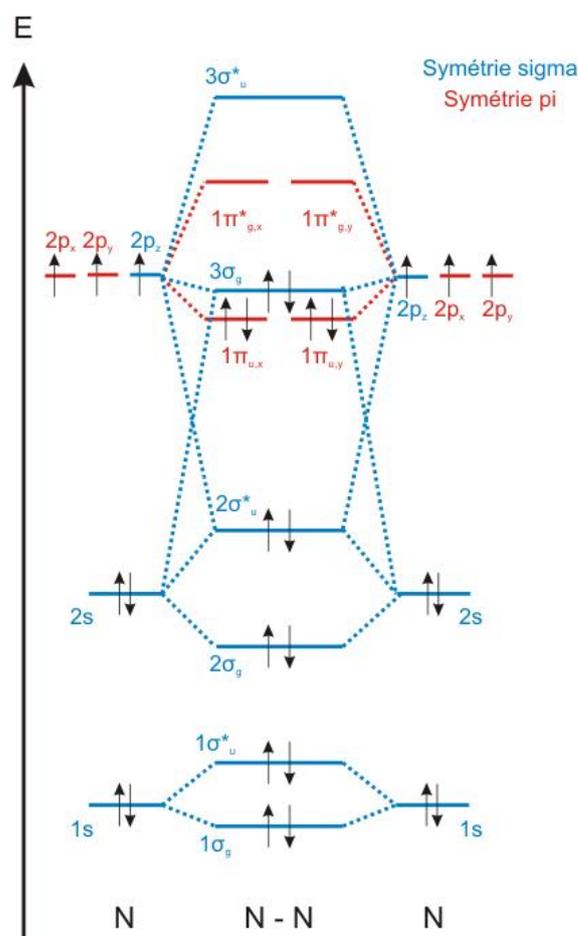
La triple liaison de la molécule N<sub>2</sub>

La liaison triple de la molécule N<sub>2</sub> est la raison de sa stabilité dans l'atmosphère, mais est également la raison pour laquelle si peu d'organismes réussissent à assimiler le diazote depuis l'atmosphère. En effet,  $\Delta G_{\text{dissociation}}^{\circ} = 911,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la dissociation du diazote à 25 °C. L'enthalpie libre de dissociation est positive, cette réaction est donc défavorable thermodynamiquement. Cette réaction est endergonique et nécessite un apport d'énergie extérieur important grâce à l'ATP et l'apport d'au moins 6 électrons par équivalent de N<sub>2</sub> à un potentiel physiologique d'environ -3 V. De plus la réduction de cette triple liaison est cinétiquement très lente et nécessite l'utilisation d'un catalyseur.<sup>5</sup> Cette triple liaison peut être rompue pour former de l'ammoniac ou des ions ammoniums selon l'Équation 10 et l'Équation 11. Ces réactions sont catalysées par une enzyme, la nitrogénase.



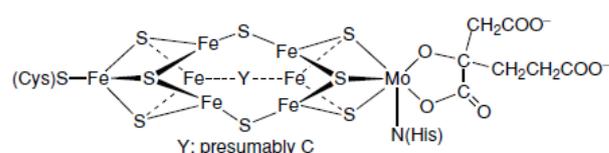
Une nitrogénase est une enzyme constituée de plusieurs chaînes polypeptidiques contenant du fer non hémique (c'est-à-dire qui ne fait pas partie d'un hème), du soufre mobile et du molybdène.<sup>6</sup> La fixation du diazote à la nitrogénase se fait grâce à la coordination entre N<sub>2</sub> et des complexes de métaux de transition. Tout d'abord il y a coordination par une liaison  $\sigma$  entre le doublet libre porté par l'un des deux azotes et l'ion métalliques du complexe, qui est électrophile.<sup>5</sup> Mais il y a également un effet  $\pi$  donneur des électrons du métal vers une orbitale moléculaire non liante du diazote. Il s'agit des orbitales  $\pi_g$  visibles sur la Figure 3.

La structure de la nitrogénase n'est pas connue précisément mais certaines hypothèses sont faites. Il existe plusieurs types de nitrogénases : cer-



**Fig. 3** Diagramme d'orbitales moléculaires du diazote.<sup>7</sup>

taines nitrogénases proviennent d'un mélange fer-molybdène, d'autres d'un mélange fer-vanadium et d'autres encore uniquement de fer. Une des structures supposées, et qui a été confirmée par élucidation structurale, est la structure de la nitrogénase sous la forme d'un groupe MoFe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. La structure de ce groupe est représenté sur la Figure 4. Le molybdène est hexavalent et est situé au coin d'une structure hétérocubane sulfure métallique, et coordiné à l'extérieur par une histidine et un homocitrate tétra-anionique chélatant.<sup>5</sup>

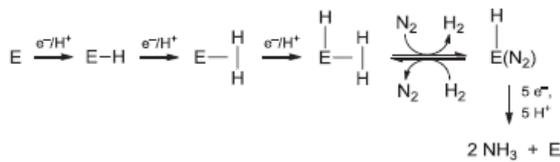


**Fig. 4** Représentation de la structure du groupe MoFe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Le groupe Y représente présumément un atome de carbone.<sup>5</sup>

Le site de coordination du diazote avec la ni-

trogénase peut être soit Fe soit Mo. Cependant l'asymétrie de la structure induite par la présence du molybdène augmente l'électrophilie du fer, ce qui suggère que le site de coordination est le fer.<sup>5</sup> Un mécanisme de cette réduction du diazote est proposé en Figure 5.

La fixation de la nitrogénase à l'azote ne se fait pas directement. En effet il y a d'abord réduction de la nitrogénase à travers un procédé d'addition d'électrons et de protons à l'enzyme. Après la troisième addition d'hydrogène à la nitrogénase, N<sub>2</sub> se fixe à l'enzyme et une formation de dihydrogène a lieu lors de la réduction du diazote. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure 6.



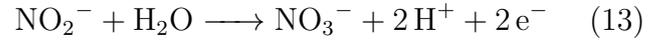
**Fig. 6** Mécanisme de fixation du diazote sur l'enzyme nitrogénase, représentée par E.<sup>5</sup>

### La nitrification et la dénitrification

La nitrification est la transformation des produits de l'ammonisation (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en nitrites NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Pour réaliser une réaction de nitrification, un milieu aérobie est indispensable. C'est une réaction d'oxydation puisque le nombre d'oxydation de l'azote passe de (-III) pour les produits de l'ammonisation à (+III) pour les nitrites puis (+V) pour les nitrates. On peut expliciter ce processus de nitrification par l'Équation 12 et l'Équation 13.<sup>1</sup>



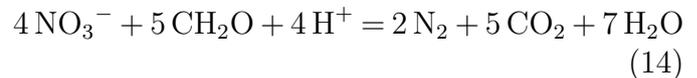
avec  $\Delta G^{o'} = -268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



avec  $\Delta G^{o'} = -73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

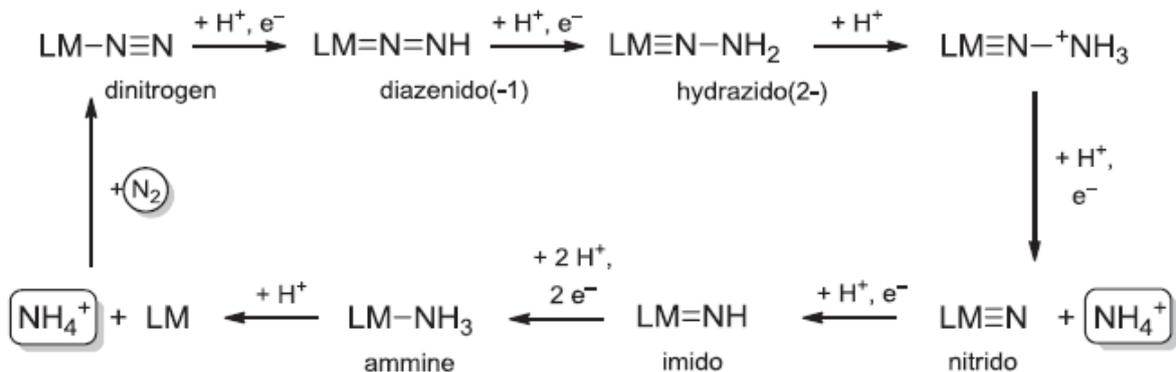
Comme on peut le constater, les valeurs d'enthalpie libre de ces deux réactions sont négatives. Ces deux réactions, qui sont à l'origine de la nitrification sont donc favorables thermodynamiquement. La nitrification des produits de l'ammonisation se fait donc de manière directe dans la nature.

La dénitrification correspond au processus transformant le nitrate en diazote gazeux. Ce processus est réalisé par des bactéries dénitrifiantes et se produit dans les sols devenus anoxiques, c'est-à-dire ayant connu une diminution de l'oxygène dissous ou présent et biodisponible dans le milieu. Il s'agit d'une réduction (passage d'un nombre d'oxydation (+V) à un nombre d'oxydation (0)). On peut expliciter le processus de dénitrification par l'Équation 14 ci-dessous.



Dans l'Équation 14, le composé chimique CH<sub>2</sub>O correspond à la biomasse, c'est-à-dire à des composés carbonés oxydés. Il s'agit en réalité de carbohydrates, plus couramment appelés sucres.<sup>1</sup>

Ces principes de nitrification et dénitrification sont très importants dans le cycle de l'azote,



**Fig. 5** Mécanisme de réduction du diazote catalysée par la nitrogénase. LM représente la nitrogénase (un ligand coordonné à un centre métallique) possédant un site de coordination libre.<sup>5</sup>

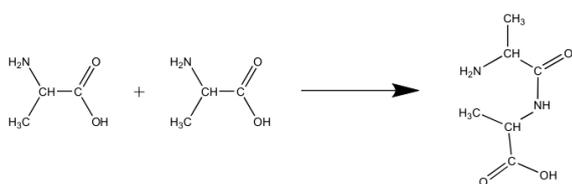
notamment aujourd'hui à cause de l'utilisation conséquente d'engrais azotés dans l'agriculture. En effet aujourd'hui le cycle de l'azote est largement perturbé en raison des activités humaines.<sup>8</sup> Cette influence de l'homme sur le cycle de l'azote sera abordée dans la Section 6.

## 4. L'AZOTE ET LA CHIMIE DU VIVANT

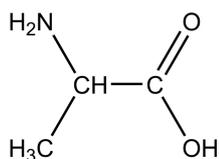
Malgré la difficulté pour les organismes à fixer le diazote atmosphérique, pour les raisons évoquées dans la partie précédente, l'azote joue un rôle central en biologie puisqu'il est impliqué dans les liaisons peptidiques, dans les bases azotées qui composent, entre autres, l'ADN, et dans divers complexes qu'on retrouve dans le monde du vivant.

### 4.1. Les protéines

L'azote est au centre des liaisons peptidiques, qui sont à la base des protéines. Une liaison peptidique est une liaison covalente entre une fonction amine et une fonction acide carboxylique de deux acides aminés, qui peuvent réagir ensemble par une réaction de condensation pour former une fonction amide, comme dans l'exemple de la Figure 7. Un acide aminé est une molécule possédant une fonction acide carboxylique et une fonction amine, dont un exemple est présenté sur la Figure 8.



**Fig. 7** Exemple de réaction de formation d'une liaison peptidique à partir de deux molécules d'alanine.



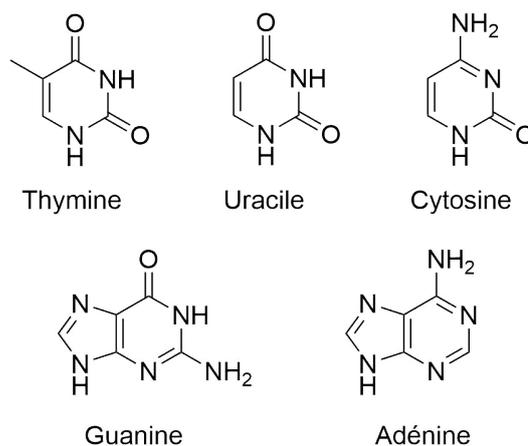
**Fig. 8** Exemple d'acide aminé : l'alanine.

Les protéines sont des enchaînements de chaînes polypeptidiques, qui sont des assemblages

de plusieurs acides aminés, liés entre eux par des liaisons peptidiques. Les protéines jouent un rôle-clé dans le fonctionnement des cellules, en agissant par exemple comme catalyseurs pour des réactions, ou en assurant la structure des membranes et d'autres objets biologiques. En moyenne, l'azote représente 15 % du poids des protéines.

### 4.2. Les bases azotées

Les bases azotées sont des molécules constitutives des acides nucléiques (ADN et ARN) qui permettent de lier par des liaisons hydrogène les deux brins acides nucléiques qui forment la double-hélice de l'ADN. Il existe 5 bases azotées qui se distinguent en deux catégories : la thymine (présente dans l'ADN), l'uracile (l'équivalent de la thymine pour l'ARN), et la cytosine qui constituent les pyrimidines monocycliques, et l'adénine et la guanine qui forment les purines bicycliques. Les bases azotées sont représentées en Figure 9.

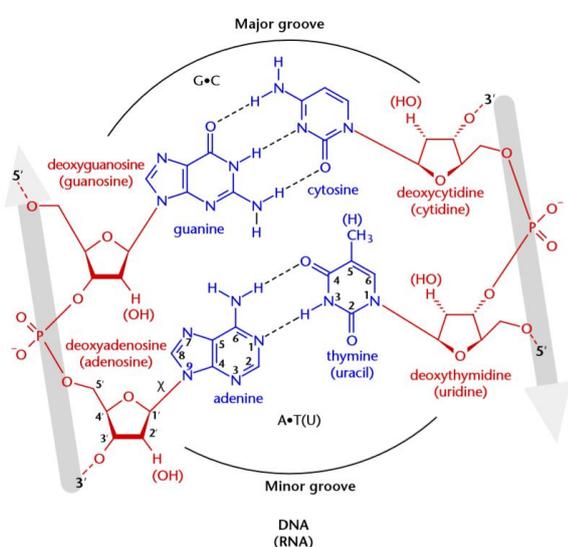


**Fig. 9** Bases azotées.

On parle de bases azotées car du fait du doublet non liant présent sur les azotes de chaque molécule, celles-ci possèdent un caractère basique. En réalité les doublets jouent ici un rôle dans la formation de liaisons hydrogène. Les bases azotées s'associent toujours de la même façon : adénine avec thymine (ou uracile dans le cas de l'ARN), et guanine avec cytosine, comme le montre la Figure 10. Les hydrogènes des groupements amine servent de donneurs, tandis que les doublets non-liants des atomes d'oxygène et d'azote servent d'accepteurs.<sup>9</sup>

Comme le montre la Figure 10, les bases azotées sont liées à des pentoses (monomères de glucide

à cinq carbones) par des liaisons covalentes, ce qui forme des nucléosides. Ces nucléosides sont liés entre eux par estérification avec des phosphates  $\text{PO}_4$ , ce qui forme des nucléotides. Or les bases azotées sont des molécules aromatiques donc planes, et l'association de deux bases azotées est aussi plane du fait des interactions entre elles. De plus, le phosphate a quatre substituants, donc les liaisons entre nucléotides sont de type  $\text{AX}_4$  en VSEPR, avec des angles de  $109^\circ$ . Le polymère d'ADN prend ainsi naturellement une forme de double-hélice. La planéité des bases azotées explique donc en partie la forme de double-hélice que prend l'ADN.



**Fig. 10** Représentation des interactions entre bases azotées au sein de l'ADN.<sup>9</sup>

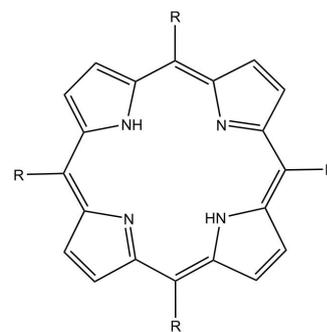
### 4.3. Les complexes à base d'azote

L'azote possède un doublet non-liant lorsqu'il n'est pas protoné. Ce doublet non-liant lui confère un caractère de base de Lewis. Ce caractère est exploité dans le cas des complexes, où le caractère donneur intervient dans les ligands. Ainsi il existe des complexes dans les êtres vivants dans lesquels les ligands contiennent des azotes.

#### Les porphyrines

La structure générale des porphyrines est donnée dans la Figure 11.

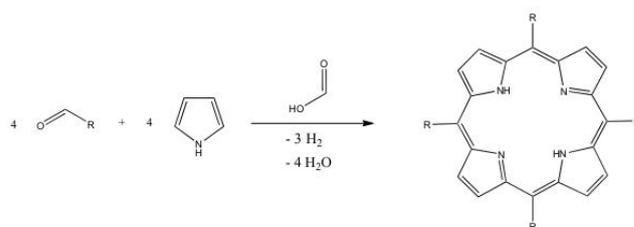
Les porphyrines sont les principaux complexes contenant de l'azote et elles sont à la base notamment de l'hémoglobine et de la chlorophylle. Les porphyrines sont des macrocycles formés de quatre pyrroles liés entre eux par des ponts mé-



**Fig. 11** Une porphyrine.

thine. Quatre groupements carbonés peuvent être liés à la porphyrine, la plus simple des porphyrines, et ainsi former de nombreuses porphyrines différentes. Les porphyrines sont des cycles à 22 électrons  $\pi$  et tous les doublets non liants sont entièrement délocalisés, elles ont donc une structure plane.

Pour synthétiser une porphyrine, la méthode classique est la méthode de Rothmund, qui consiste à faire réagir un pyrrole avec un aldéhyde sous reflux d'acide méthanoïque. L'équation de réaction est donnée ci-dessous en Figure 12. La réaction se faisait historiquement dans le méthanol pendant 24 h à  $140\text{-}150^\circ\text{C}$ , en présence d'acide chlorhydrique. Des rendements très faibles, de l'ordre de 5 %, étaient observés en raison du manque de réactivité du formaldéhyde vis-à-vis du pyrrole. Des améliorations ont été proposées par l'équipe d'Adler, en modifiant le catalyseur par un acide organique ou un acide de Lewis notamment, ce qui a permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 30-40 %.<sup>10</sup> Des substituants donneurs en position 3 et 4 du pyrrole ou en  $\alpha$  de l'aldéhyde favorisent la réaction. Ainsi, l'octaéthyleporphyrine a été obtenue avec un rendement de 66 %.<sup>11</sup>



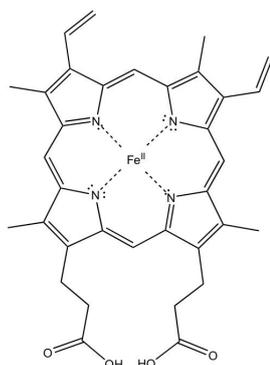
**Fig. 12** Équation-bilan de la réaction de Rothmund de formation d'une porphyrine. Cette réaction a été faite en présence d'un acide de Lewis, dans le méthanol. Le rendement est de 66 %.<sup>10</sup>

Le centre du cycle est libre et entouré par quatre atomes d'azote avec chacun un doublet non liant, notamment lorsque la porphyrine est déprotonée. Les porphyrines peuvent donc s'associer avec des métaux, généralement chargés et au nombre d'oxydation (+II) ou (+III). Les porphyrines associées à des métaux sont courantes dans les organismes, les plus connues étant l'hémoglobine et la chlorophylle.

### L'hémoglobine

L'hémoglobine est une macromolécule qui permet le transport du dioxygène des poumons vers les tissus du corps. Cette macromolécule est divisée en quatre unités, qui sont des chaînes polypeptidiques. Chacune de ces chaînes contient un hème, qui est le site de fixation du dioxygène. Chaque molécule d'hémoglobine peut donc transporter quatre molécules de dioxygène.

Un hème est en réalité simplement un complexe de porphyrine et d'un ion ferreux (Figure 13). À ce complexe vient s'ajouter dans le corps un autre ligand, qui est une molécule d'histidine, un acide aminé. La complexation a dans ce cas aussi lieu par le doublet non-liant d'un azote du cycle imidazole de la molécule. Le dioxygène vient alors lui aussi complexer l'ion ferreux.<sup>12</sup>



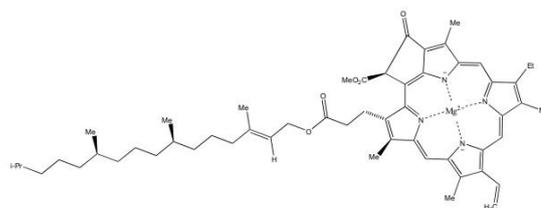
**Fig. 13** Exemple de structure d'un hème : l'hème b.

L'azote apparaît donc comme essentiel dans le fonctionnement de l'organisme, en partie de par son implication dans le mécanisme de transport du dioxygène.

### La chlorophylle

Le fer n'est pas le seul métal à pouvoir être complexé par les porphyrines. Le magnésium à l'état d'oxydation (+II) peut également être com-

plexé, et pour certaines porphyrines le complexe obtenu est ce qu'on appelle communément la chlorophylle, responsable de la photosynthèse chez les plantes. Il existe différentes chlorophylles selon le chélateur. Certaines chlorophylles ne mettent d'ailleurs pas en jeu des porphyrines mais des chlorines, formes réduites des porphyrines donc non aromatiques, comme la chlorophylle a présentée Figure 14.



**Fig. 14** Chlorophylle a.

## 5. LES OXYDES D'AZOTE (NOx)

Comme nous avons pu le voir, l'azote joue un rôle central pour les organismes vivants, en tant que nutriment et constituant essentiel. Cependant l'azote peut également se présenter sous certaines formes toxiques pour les organismes vivants. L'exemple le plus connu est la famille des oxydes d'azote.

### 5.1. Définition

On appelle oxydes d'azote atmosphériques les composés contenant de l'azote et de l'oxygène. Les oxydes d'azote les plus connus sont le protoxyde d'azote  $N_2O$ , le monoxyde d'azote  $NO$ , et le dioxyde d'azote  $NO_2$ . Parmi ces trois oxydes, le composé majoritaire dans l'atmosphère est le protoxyde d'azote  $N_2O$ . Néanmoins, tous trois sont en très petites proportions dans l'atmosphère par rapport au diazote  $N_2$  (78 %) et au dioxygène  $O_2$  (21 %). En comparaison, le dioxyde d'azote  $NO_2$  ne représente que  $1 \times 10^{-7}$  % des gaz présents dans l'atmosphère.

Bien que le protoxyde d'azote  $N_2O$  soit majoritaire dans l'atmosphère par rapport aux deux autres, on s'intéresse principalement à la chimie de  $NO$  et  $NO_2$  car ils sont les composés azotés les plus réactifs dans la troposphère, et les plus pertinents en terme de pollution atmosphérique et d'impacts sur la santé. Pour cette raison,  $NO$  et  $NO_2$  sont regroupés sous le terme de  $NOx$ .

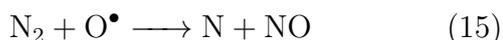
Il ne faut donc pas confondre NOx et oxydes d'azote, ces derniers étant parfois nommés NOy. L'ensemble des NOy qui ne sont pas des NOx, donc différents de NO et NO<sub>2</sub>, est appelé NOz, et regroupe différents types de composés, tels que d'autres oxydes simples comme N<sub>2</sub>O ou l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>, des composés organiques comme les nitrates de peroxyacétyle et les nitrates d'alkyle de formule RONO<sub>2</sub>, et des espèces radicalaires comme le radical nitrate NO<sub>3</sub><sup>•</sup>.

## 5.2. Formation des NOx

### Formation anthropogénique

Les NOx peuvent être produits par l'homme lors de la combustion de matières fossiles (pétrole, charbon) ou lors de la combustion de biomasse (chauffage, déforestation). L'agriculture (déchets, fertilisation des sols) est aussi une source de NOx, ainsi que l'incinération des déchets domestiques. La production des NOx par l'homme correspond à environ 50 % de la production totale. La source principale de NOx reste tout de même la combustion de matières fossiles dans les moteurs automobiles. Les hautes températures qui y sont atteintes permettent la réaction entre le diazote et le dioxygène de l'air pour former du monoxyde d'azote qui est ensuite oxydé en partie par le dioxygène en dioxyde d'azote.

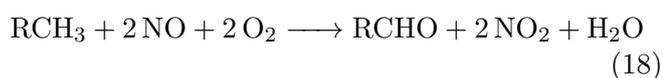
Dans les moteurs à explosion, on peut modéliser la formation de NO par le mécanisme de Zeldovich :



La formation de NO<sub>2</sub> se résume par la réaction suivante :



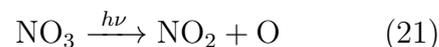
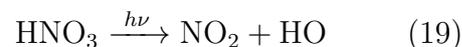
Néanmoins la formation de NO<sub>2</sub> par oxydation de NO est très lente dans l'atmosphère. Le mécanisme de formation de NO<sub>2</sub> est radicalaire et présente comme réaction bilan l'Équation 18 où RCH<sub>3</sub> est un autre polluant atmosphérique correspondant aux composés organiques volatiles.



D'autres pollutions liées à l'homme peuvent également être à l'origine de la formation de NOx. La pollution liée au trafic aérien, par exemple, qui a lieu dans la haute troposphère a un impact sur l'atmosphère dix fois supérieur aux émissions de surface. En effet, le rayonnement lumineux étant plus important en haute altitude, les réactions utilisant le rayonnement se produisent plus vite qu'en basse altitude. Ainsi, la part de la pollution liée à l'industrie chimique est beaucoup moins importante que celle de la combustion de matières fossiles.

### Formation naturelle

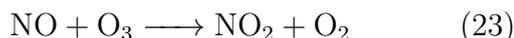
Les effets des NOx sont limités de par leur temps de vie. En surface, les NOx ont un temps de vie d'environ 9 h alors que dans l'atmosphère, ils ont une durée de vie de 3 jours et demi. Dans l'atmosphère, l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> constitue une source importante d'oxydes d'azote car il dispose d'une durée de vie supérieure aux NOx. L'acide nitrique peut régénérer les NOx selon les processus décrits dans les Équations 19, 20 et 21.



Ces réactions font intervenir la lumière du soleil sous formes de photons apportant l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Cette énergie est représentée par  $h\nu$  dans les équations précédentes. Les oxydes d'azote sont aussi produits dans une moindre mesure lors du cycle biologique de l'azote dans les sols contenant des engrais lors de la dénitrification en milieu acide (pH < 5) selon la réaction décrite en Équation 22.



Selon le même mécanisme que pour la combustion, les éclairs peuvent produire autant de NOx que les sols. Ces NOx sont constitués à 85 % de NO. Le NO formé réagit avec l'ozone pour former du NO<sub>2</sub>, selon l'Équation-bilan 23. Finalement les NOx sont produits à hauteur de 47 Tg par an dont 14 Tg par les sources naturelles et 33 Tg par l'Homme.

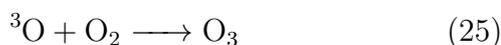


### 5.3. Effets sur la santé et sur l'environnement

#### Effets sur la santé

La concentration en NO<sub>x</sub> étant faible dans l'atmosphère, les effets de ce polluant apparaissent plutôt sur le long terme : irritation des bronches, affaiblissement. En particulier, le monoxyde d'azote réduit le pouvoir d'oxygénation du sang en se fixant sur l'ion Fe<sup>2+</sup> de l'hémoglobine.

De plus les NO<sub>x</sub> sont indirectement responsables de l'augmentation de l'ozone troposphérique. Alors que l'ozone stratosphérique est situé dans la très haute atmosphère et nous protège des rayonnements ultraviolets du soleil, l'ozone de basse altitude est irritant pour les yeux et les bronches. Cet ozone est formé selon la réaction suivante :



Dans les équations précédentes, <sup>3</sup>O représente l'oxygène triplet, c'est-à-dire l'oxygène dans un état excité.

#### Effets sur l'environnement

La formation d'ozone troposphérique selon le mécanisme précédent contribue à faire baisser les rendements des plantations. En effet l'ozone cause la mort des cellules des plantes. Il contribue aussi à l'augmentation de l'effet de serre.



**Fig. 15** Forêt ayant subi des précipitations acides.

Les NO<sub>x</sub> contribuent aussi à l'acidification des pluies qui perturbe le développement des végétaux (Figure 15), notamment dans les océans car ces pluies acides permettent la prolifération de champignons, lichens et végétaux. La vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère réagit avec le dioxyde d'azote pour former l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) selon la réaction entre le dioxyde d'azote et le radical HO• qui est présent en grande quantité dans l'atmosphère :



Cette réaction est également possible avec l'eau liquide contenue dans les nuages :



Visuellement, lors d'un pic de pollution, le dioxyde d'azote mélangé à l'ozone troposphérique donne un teinte brunâtre aux masses d'air situées à quelques centaines de mètres d'altitude. On appelle ce phénomène, visible en Figure 16, le « smog ».



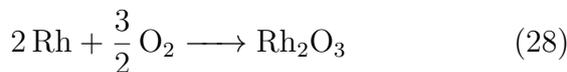
**Fig. 16** Tour Eiffel dans le « smog ».

### 5.4. Élimination des NO<sub>x</sub>

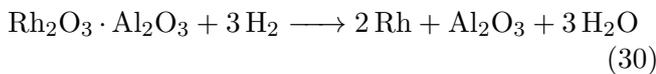
Afin de réduire la pollution due aux NO<sub>x</sub> produits par la combustion de matière organique

dans les moteurs, les constructeurs automobiles ont installé des pots catalytiques. Ces pots catalytiques réduisent les polluants NO<sub>x</sub>, CO ou autres en composés moins nocifs. Les NO<sub>x</sub> sont réduits en diazote selon un processus catalysé par différents métaux comme le palladium, le platine ou le rhodium. Le meilleur catalyseur pour les NO<sub>x</sub> est le rhodium.<sup>13</sup> Ces catalyseurs sont déposés sur une grille d'alumine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiée pour accueillir des stabilisateurs d'oxyde (baryum, silicium, lanthanide).

Afin d'être catalytiquement actifs, ces métaux ne doivent pas s'oxyder. Par exemple, en condition oxydante et à haute température, le rhodium peut réagir avec l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour former Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon le mécanisme suivant :



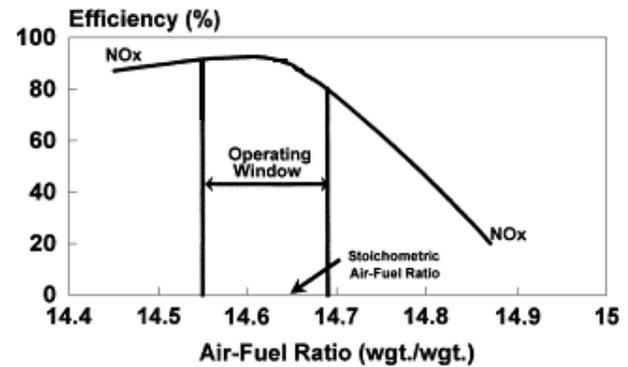
Ce processus est réversible en présence de dihydrogène H<sub>2</sub> selon la réaction suivante :



Néanmoins, cette réaction est très lente en l'absence de site de dissociation pour le dihydrogène, mais en présence d'une quantité catalytique de platine cette réaction est catalysée grâce à l'effet de *spill-over*.<sup>13</sup>

#### Dans les moteurs à essence

Des études ont été menées pour optimiser l'efficacité des catalyseurs (Figure 17) en fonction du pourcentage air/carburant dans les moteurs à essence.<sup>14</sup> On y voit une zone optimale d'utilisation entre 14,5 % et 14,7 % d'air. Afin d'atteindre ce ratio, une solution solide d'oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>) combinée avec un oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) est utilisée. Au cours du temps, ce ratio alterne entre une condition riche (réductrice) et une condition pauvre (oxydante). Pendant la période pauvre, l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> absorbe l'oxygène et pendant la période riche, cet oxyde libère l'oxygène afin de maintenir un ratio tampon autour de la valeur souhaitée. L'absorption de l'oxygène se fait selon ce mécanisme :

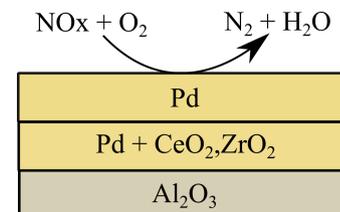


**Fig. 17** Efficacité de la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> selon le pourcentage Air-Carburant. Figure modifiée depuis [14].

#### Dans les moteurs diesels

Pour les moteurs diesels, qui fonctionnent en excès d'oxygène donc en condition pauvre, la réduction de NO<sub>x</sub> n'est pas réalisable car le dioxygène O<sub>2</sub> a une plus grande affinité avec la surface métallique que le diazote N<sub>2</sub>.<sup>13</sup> On appelle cela un « empoisonnement ». Il a fallu utiliser une autre méthode de piégeage que nous détaillerons plus loin.

Comme résumé en Figure 18, un pot catalytique est un assemblage de trois composants, un catalyseur métallique, un mélange d'oxydes fournissant l'oxygène et une grille support. Ensuite, la différence se fait selon le type de moteur, essence ou diesel. Un point clé est le ratio air/ carburant qui est primordial pour que la réaction de réduction des NO<sub>x</sub> se produise.



**Fig. 18** Schéma d'un *Three Way Catalyst*, système conçu pour les moteurs à essence. Figure adaptée de [14].

Les NO<sub>x</sub> sont principalement réduits par H<sub>2</sub> ou CO en présence d'un catalyseur métallique selon les équations suivantes :



Néanmoins, ce type de catalyseur a de nombreux inconvénients. Ces métaux sont coûteux et sont plus sensibles à l'empoisonnement au plomb ou au soufre contenus dans l'essence. De plus, ils nécessitent des hautes températures afin d'éviter l'empoisonnement à l'eau.

## 6. APPLICATIONS ET ENJEUX FUTURS

### 6.1. Les NOx

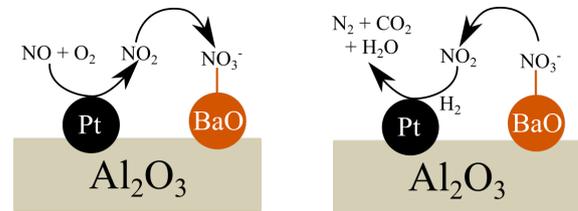
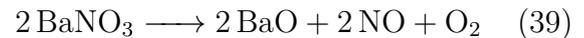
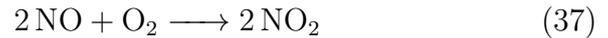
#### Élimination des NOx dans les moteurs diesels

**Réduction catalytique sélective** La réduction catalytique sélective, ou *Selective catalytic reduction* (SCR) en anglais, est une méthode de réduction des NOx par réduction sélective, ici, sur NO et NO<sub>2</sub>. On peut citer l'exemple de la NH<sub>3</sub>-SCR qui utilise l'ammoniac afin de sélectivement réduire NO et NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. Ce procédé a longtemps été utilisé industriellement sur des installations fixes. Il atteint des taux de conversion de 90 %. Les réactions de l'Équation 36 décrivent ce processus.



Pour de hautes températures (300 °C–400 °C), un des catalyseurs les plus efficaces est V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.<sup>15</sup>

**Lean NOx trap** Une autre méthode envisagée est le stockage des NOx sous forme de nitrates pendant une période où l'atmosphère du moteur est oxydante, période dite *Lean*, suivi de la conversion des nitrates en NOx pendant une période réductrice dite *Rich*. Cette conversion est motivée par la plus grande stabilité des NOx par rapport au nitrate. Enfin, ces NOx sont réduits sur rhodium avec le processus conventionnel. Ce processus est schématisé en Figure 19. On utilise pour stocker ces nitrates des métaux alcalino-terreux comme le baryum selon ce mécanisme :



**Fig. 19** A gauche, le *Lean NOx Trap* pendant la période *Lean* où il stocke les NOx sous forme de BaNO<sub>3</sub>, à droite pendant la période *Rich* où il libère le NOx afin de permettre leur réduction. Figure inspirée du travail du professeur Gonzalez.<sup>16</sup>

**Autres avancées** Pour éliminer les NOx, une des voies de recherche est d'en réduire la formation mais aussi de miniaturiser et de combiner les différents systèmes de réduction des NOx en N<sub>2</sub> afin de gagner en efficacité pendant la période « pauvre » de la combustion des moteurs diesels.

#### La législation sur les NOx

En Europe, les véhicules essence mis en service à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2011 doivent respecter la norme Euro 5, c'est à dire respecter une émission de NOx de maximum 180 mg·km<sup>-1</sup>. Les véhicules plus récents doivent, eux, émettre moins de 80 mg·km<sup>-1</sup>. Pour les véhicules diesels, ces normes.<sup>17</sup> Néanmoins ces normes sont loin d'être respectées.<sup>18</sup>

### 6.2. Influence de l'Homme sur le cycle de l'azote

#### Problèmes liés à l'utilisation des engrais azotés

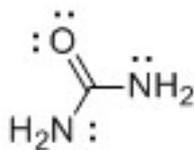
L'homme utilise aujourd'hui environ 30 millions de tonnes d'engrais azotés par an (urée, nitrate d'ammonium, etc.) pour l'agriculture. Le problème est que les apports en nitrates peuvent alors être trop excessifs et ces nitrates ne sont pas absorbés par le sol. Ils finissent alors dans les nappes phréatiques puis dans les eaux douces et littorales. Dans ces eaux, ils sont la source de la prolifération de végétaux et de cyanobactéries. Il va donc y avoir une biomasse trop importante

dans ces milieux. Leur mort puis décomposition va entraîner l'anoxie du milieu et l'eutrophisation des cours d'eau. En effet la décomposition de matière organique utilise du dioxygène. Si on a un apport trop important de matière organique en décomposition dans un milieu, cette matière va utiliser le dioxygène du milieu, jusqu'à l'épuiser complètement.<sup>8</sup> Un exemple d'atrophisation d'un cours d'eau est visible en Figure 20.



**Fig. 20** Exemple de l'eutrophisation d'un cours d'eau dans la baie de Somme en 2014. On peut observer la présence d'algues vertes à la surface, qui ont proliféré à cause d'un apport de nitrates trop important, et non naturel dans ce milieu.<sup>19</sup>

Un autre problème de l'utilisation abusive d'engrais azotés peut être la gazéification de ces engrais sous forme d'ammoniac ou de NOx (NO<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, ...). Par exemple l'urée (Figure 21), qui est un engrais couramment utilisé, se décompose très rapidement après avoir été appliquée. Elle se décompose en libérant de l'ammoniac gazeux, qui est un gaz polluant à trop forte dose. De plus les engrais azotés actuels ont une efficacité assez faible, inférieure à 20%.<sup>20</sup>



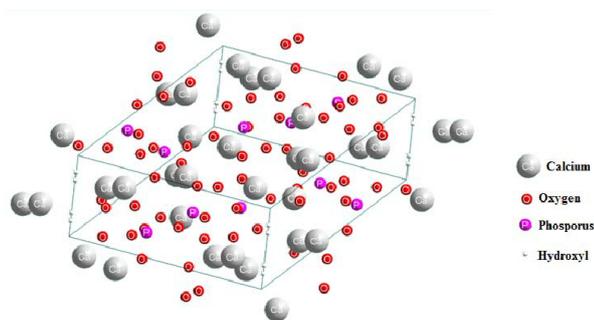
**Fig. 21** Formule semi-développée de l'urée.

### Solution à l'utilisation trop importante des engrais azotés

Cependant les engrais permettent d'apporter aux plantes les nutriments dont elles ont besoin, leur utilisation est donc motivée par le désir de

productivité. Le principal problème des engrais est la manière dont ils sont utilisés. En effet, ils sont appliqués directement à la racine des plantations, soit par diffusion, soit en étant mélangés à l'eau servant à l'irrigation. Ces méthodes entraînent d'importantes pertes d'engrais dans la nature qui contribuent à la pollution des écosystèmes. Un moyen de réduire cette pollution serait donc de diminuer les doses d'engrais utilisées (80 kg–140 kg par hectare de culture en conditions de production intensive) en utilisant les nanotechnologies.<sup>20</sup> On parle de « nanofertilisants », qui font référence aux nanomatériaux pouvant être utilisés comme engrais. Un avantage de cette technologie est que les nanomatériaux permettent une absorption efficace par les plantes, ce qui permet d'utiliser des quantités beaucoup plus faibles que lorsqu'on considère des engrais traditionnels comme le nitrate d'ammonium. En effet, en enrobant des nanomatériaux (donc de taille proche du nanomètre) d'engrais, on va augmenter la surface disponible pour les engrais. De plus les « nanofertilisants » peuvent plus simplement être assimilés par la plante car leur petite taille leur permet d'entrer dans les pores des feuilles des végétaux puis atteindre les racines par l'intérieur de la plante.

Une étude a obtenu des résultats encourageants en synthétisant des nanofertilisants utilisant des nanoparticules d'hydroxyapatite enrobées d'urée (structures en forme de bâtonnet). L'urée s'accroche aux atomes de calcium de l'hydroxyapatite par les doublets libres portés par ses atomes d'azote. Les structures de l'urée et de l'hydroxyapatite sont représentées en Figure 21 et Figure 22 respectivement. Les nanoparticules d'hydroxyapatite ont été sélectionnées en fonction de leur compatibilité chimique et de leurs sources d'azote et de phosphore. Des particules de taille inférieure à 200 nm ont été utilisées. Cette étude a obtenu des résultats encourageants. En effet, l'hydroxyapatite, modifiée par des nanohybrides d'urée, synthétisée avec un poids d'azote de 40 %, libère de l'azote 12 fois plus lentement que l'urée conventionnelle. En outre, des essais sur des cultures de riz ont montré que les propriétés de libération lente du nanohybride entraînaient un meilleur rendement à une concentration de 50 % inférieure par rapport à des engrais traditionnels.<sup>20</sup>



**Fig. 22** Structure chimique de l'hydroxyapatite. L'urée se fixe sur les atomes de calcium de l'hydroxyapatite grâce aux doublets libres de ses atomes de carbone, pour former des bâtonnets d'hydroxyapatite recouverts d'urée de taille inférieure à 200 nm.<sup>20</sup>

## 7. CONCLUSION

L'azote se retrouve dans de nombreux éléments de notre vie, il est essentiel à la chimie du vivant, et se retrouve dans les bases azotées, les protéines et l'hémoglobine notamment. L'azote contenu dans l'organisme se retrouve dans l'environnement par les mécanismes décrits par le cycle de l'azote. La production de polluants azotés, les NO<sub>x</sub>, provoque des problèmes environnementaux conséquents qui s'intensifient au cours du temps. Le principal enjeu concernant l'azote est aujourd'hui de réduire sa production humaine et, dans la durée, réduire la production de NO<sub>x</sub> à l'aide de pots catalytiques. Les engrais azotés sont également un problème puisqu'ils sont à l'origine d'un excès de nitrates dans les sols. Des recherches ont été menées sur la mise au point d'engrais à base de nanoparticules afin de réduire les quantités d'engrais azotés utilisés.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Belén Albela et Laurent Bonneviot pour leur suivi lors de nos recherches, leurs conseils et la relecture de cet article. Nous remercions également Liam Marsh pour ses conseils techniques sur l'écriture de l'article et Quentin Pessemesse, Manon Leconte et Pierre Dedieu pour nous avoir permis de le publier dans ce journal.

## RÉFÉRENCES

- (1) GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. , *Chemistry of the Elements*; Elsevier : 2012.
- (2) TILDEN, W. , *A Short History of the Progress of Scientific Chemistry in Our Own Times*; BiblioBazaar : 2009.
- (3) GRAHAM, T. The Explosive History of Nitrogen, Fiche de lecture, <http://highschoolenergy.acs.org/content/hsef/en/how-do-we-use-energy/history-of-nitrogen.html>.
- (4) LOISEAU, P.; LOUAULT, F.; CARRERE, P.; ALVAREZ, G.; ASSMANN, T.; DELPY, R.; SOUSSANA, J.-F. *Fourrages* **2002** , 25-46.
- (5) KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. , *Bioinorganic Chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of Life*; Wiley : 1951.
- (6) HARDY, W. F.; BURNS, R. C. *Annu. Rev. of Biochem.* **1968**, *37* (1) , 331-358.
- (7) Diagramme d'orbitale moléculaire, Wikipédia, [https://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme\\_d%27orbitales\\_mol%C3%A9culaires](https://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme_d%27orbitales_mol%C3%A9culaires).
- (8) PORTEJOIE; MARTINEZ; LANDMANN *INRA Prod. Anim.* , 151-160.
- (9) SOUKUP, G. A. , *Nucleic Acids: General Properties*; American Cancer Society : 2003.
- (10) WANG, Z. in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; American Cancer Society : 2010; chap. 548.
- (11) SESSLER, J. L.; MOZAFFARI, A.; JOHNSON, M. R. in *Organic Syntheses*; American Cancer Society : 2003.

- (12) CASIDAY, R.; FREY, R. Hemoglobin and the Heme Group : Metal Complexes in the Blood for Oxygen Transport, <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Hemoglobin/MetalComplexinBlood.html>.
- (13) TWIGG, M. V. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2005**, *363* (1829) , 1013-1033.
- (14) FARRAUTO, R. J.; HECK, R. M. *Catal. Today* **1999**, *51* (3) , 351-360.
- (15) GAO, F.; TANG, X.; YI, H.; ZHAO, S.; LI, C.; LI, J.; SHI, Y.; MENG, X. *Catalysts* **2017**, *7* (7) .
- (16) GONZÁLEZ, M. M. Aplicacion de tecnicas espectroscopicas in situ al estudio de reacciones de interes medioambiental : eliminacion de oxidos de nitrogeno, thèse de doct., 2015.
- (17) Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information, <http://data.europa.eu/eli/reg/2007/715/2012-12-31>.
- (18) Comparison of NOx emission standards for different Euro classes, <https://www.eea.europa.eu/media/infographics/comparison-of-nox-emission-standards/view#tab-based-on-data>.
- (19) CAMUS, G. L'eutrophisation, <https://planet-vie.ens.fr/article/2095/eutrophisation>.
- (20) RALIYA, R.; SAHARAN, V.; DIMKPA, C.; BISWAS, P. *J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66* (26) , 6487-6503.

# ÉTAT DE L'ART SUR LE BORE

G. BALAVOINE, L. MARSH ET D. TRUONG CANH

Le bore est un élément souvent méconnu du grand public, ce qui est assez étonnant au regard de la pluralité de ses utilisations, aussi bien dans certains domaines spécialisés de la chimie que dans la vie de tous les jours. Le bore présente une radiochimie particulière : il est l'un des absorbeurs de neutrons les plus efficaces, propriété actuellement exploitée par l'industrie nucléaire. Le bore peut former des liaisons atypiques, appelées liaisons « banane », permettant aux chimistes inorganiciens de créer des molécules dont les structures n'ont pour limite que leur imagination. Avec l'aide des chimistes organiciens, ils pourraient développer des structures borées capables d'entrer dans des cellules cancéreuses et d'y absorber des neutrons, générant une énergie suffisante pour faire mourir lesdites cellules. En plus d'être une piste pour les thérapies contre le cancer, la chimie du bore fait émerger des matériaux dont les propriétés sont modulables à souhait.

## 1. INTRODUCTION

Le mot « bore » est issu de celui du borax (borate de sodium hydraté  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), forme où l'on trouve le bore dans son état naturel. Ce dernier tient son nom du persan *boûraq* à cause des voies d'importation du borax vers l'an 1500.

Les dérivés du bore sont connus et utilisés depuis l'Antiquité par différentes civilisations, mais le bore élémentaire ne fut isolé qu'en 1808. L'élément est présent dans le premier essai de classification périodique, la vis tellurique.<sup>1</sup>

De symbole B, le bore est le cinquième élément de la classification périodique. Il appartient au bloc *p* et a pour configuration électronique fondamentale  $[\text{He}]2s^2 2p^1$ . Il a une valence égale à trois et présente des propriétés acides au sens de Lewis de par sa lacune électronique.

Le bore est relativement peu abondant dans la croûte terrestre, à hauteur de 9 ppm – à comparer par exemple avec le carbone, présent à 0,032 % dans la croûte terrestre.<sup>2</sup> Le bore ne s'y trouve

pas sous forme de corps simple, mais sous forme de borates (molécules constituées de ponts bore-oxygène-bore) comme le borax ou l'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Les ressources mondiales en borates sont principalement concentrées en Turquie qui en détient 72 %, loin devant la Russie (8 %) et les États-Unis (7 %). Les utilisations du bore sont diverses et variées. Ainsi, le prix du borax brut est compris entre 290 € et 580 € la tonne.<sup>3</sup>

Il existe des liaisons chimiques impliquant du bore extrêmement singulières en ce qui concerne la délocalisation des électrons sur certaines structures borées. Cette liaison dite « banane » est difficilement représentable par le formalisme de Lewis, et une approche quantique est nécessaire pour la comprendre.<sup>4</sup>

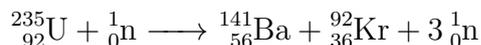
Dans les cas où l'on peut utiliser le formalisme de Lewis, le bore a la particularité de pouvoir ne pas suivre la règle de l'octet, ce qui engendre une lacune électronique. Le bore trivalent présente ainsi des propriétés acides au sens de Lewis. Cette acidité est fréquemment exploitée en

chimie organique pour catalyser des réactions.<sup>5</sup> De plus, le bore est un élément qui possède des propriétés radiochimiques remarquables en tant qu'absorbeur de neutrons puissant. Cette caractéristique est très couramment exploitée dans les réacteurs nucléaires, ce qui en prévient l'emballement. Ainsi, si le bore est capable d'accélérer certaines réactions chimiques, il peut également permettre de limiter et de contenir certaines réactions nucléaires.<sup>6</sup>

Enfin, dans la chimie des matériaux, l'apport du bore permet d'altérer des composés existants, ce qui peut modifier leurs propriétés en termes de résistance aux chocs, de dureté, de dilatation thermique, etc.<sup>7</sup> Cela va dans le sens de la demande grandissante pour des matériaux répondant à des cahiers des charges très précis.

## 2. PROPRIÉTÉS RADIOCHIMIQUES ET APPLICATIONS

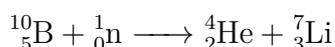
Le principe d'une centrale nucléaire est d'exploiter l'énergie libérée par une réaction en chaîne : la fission de l'uranium, provoquée par l'impact d'un neutron et causant l'émission d'autres neutrons pouvant, à leur tour, assurer la suite de la réaction. L'équation de cette réaction est la suivante :



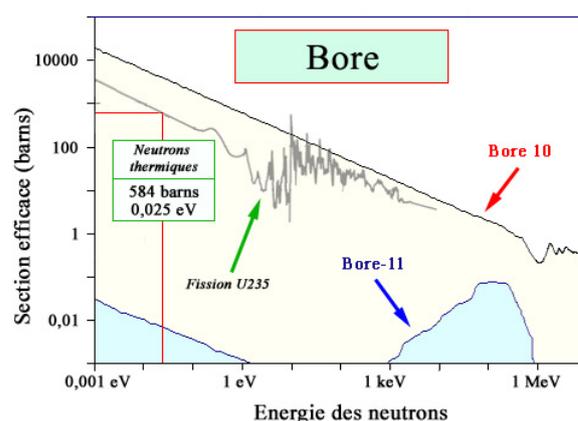
Afin que la réaction en chaîne ne s'emballe pas, il existe des dispositifs de contrôle du nombre de neutrons, tels que les barres de contrôle décrites ci-après.

L'isotope  ${}^{10}\text{B}$  du bore présente une capacité d'absorption de neutrons supérieure à celle de l'isotope  ${}^{11}\text{B}$ , mais aussi à celle des autres éléments (Figure 1).<sup>6</sup> Cet isotope  ${}^{10}\text{B}$  correspond à environ 20 % du bore présent, et l'isotope  ${}^{11}\text{B}$  correspond à peu près aux 80 % restants (Figure 1).<sup>6</sup>

Quand il capture un neutron, l'isotope  ${}^{10}\text{B}$  se fissionne en deux noyaux non radioactifs par désintégration alpha :

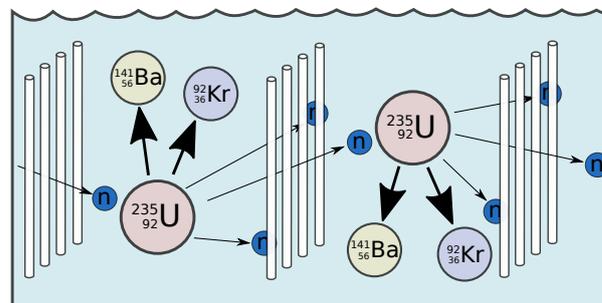


Le bore est ainsi un des constituants les plus courants des barres de contrôle placées dans le cœur du réacteur nucléaire et servant à y réguler la population de neutrons (Figure 2). En



**Fig. 1** Section efficace des isotopes du bore en fonction de l'énergie des électrons absorbés. La section efficace d'un noyau donné (ici parmi  ${}^{235}\text{U}$ ,  ${}^{10}\text{B}$  et  ${}^{11}\text{B}$ ) est une valeur proportionnelle à sa probabilité d'interaction avec un neutron. On remarque notamment que l'isotope  ${}^{10}\text{B}$  présente une probabilité d'absorption de neutrons supérieure à celle de l'isotope  ${}^{11}\text{B}$ ,<sup>6</sup> mais surtout supérieure à celle de l'uranium  ${}^{235}\text{U}$ .<sup>6</sup>

cas d'incident, l'enfoncement complet, *i.e.* « la chute », des barres de contrôle au sein du combustible stoppe presque instantanément la réaction en chaîne.<sup>8</sup>



**Fig. 2** Barres de contrôle borées (en blanc) absorbent des neutrons (en bleu) au cœur des réacteurs nucléaires. D'après une figure de [9].

Le bore peut également être utilisé sous forme d'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$  dilué dans l'eau, toujours comme absorbeur neutronique. Les réserves de sécurité d'eau d'injection en cas d'incident sont fortement boratées. Lors de la catastrophe de Fukushima en 2011, plusieurs centaines de tonnes d'acide borique ont été envoyées au Japon.<sup>3</sup>

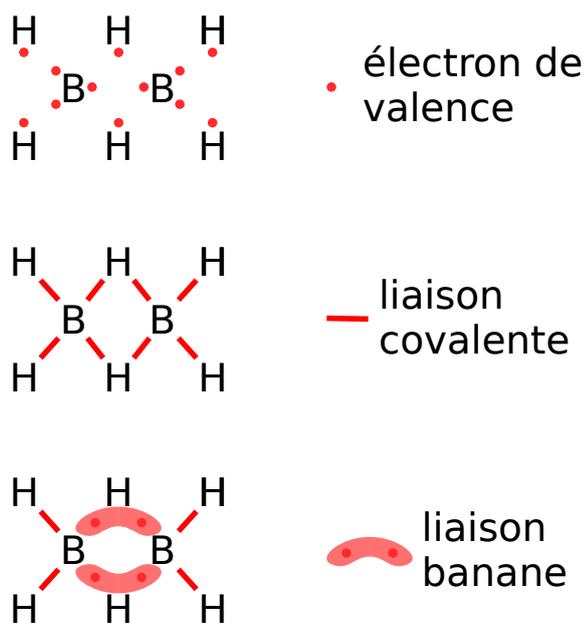
Néanmoins, il n'y a pas que le noyau du bore qui présente des propriétés intéressantes. Le nuage électronique du bore lui permet de s'associer à d'autres atomes de façon assez singulière.

### 3. SINGULARITÉ DE LIAISONS CHIMIQUES IMPLIQUANT DU BORE

#### 3.1. La liaison « banane »

##### 3.1.1. Généralités

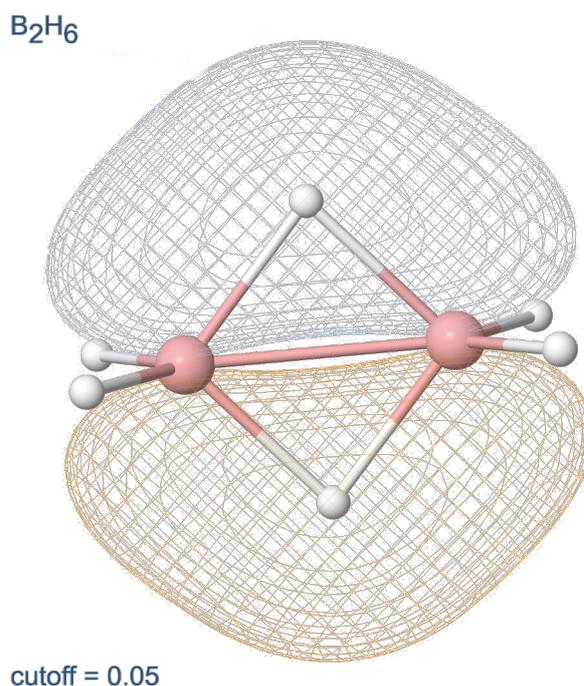
Le bore est un élément pouvant établir des liaisons peu communes et assez atypiques. En effet, si l'on s'intéresse par exemple à la molécule de diborane  $B_2H_6$ , on se rend compte que sa structure est totalement différente de celle de l'éthane  $C_2H_6$  puisqu'il y a deux atomes d'hydrogène pontants entre les atomes de bore. Les douze électrons de valence sont insuffisants pour décrire les huit liaisons qui apparaissent dans la structure de Lewis : deux des atomes d'hydrogène ont deux liaisons chacun avec les deux atomes de bore, ce qui entre en contradiction avec la théorie de Lewis (Figure 3).<sup>4</sup>



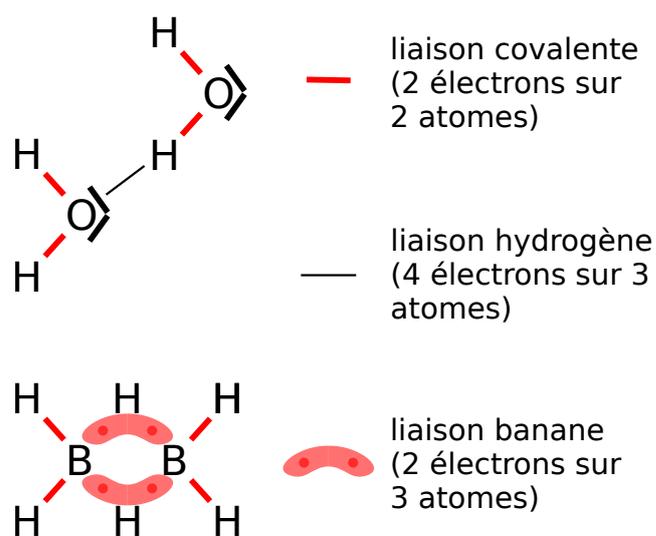
**Fig. 3** Représentation schématique des liaisons « banane » dans le diborane  $B_2H_6$ .

Ces observations surprenantes ne sont expliquables qu'avec la théorie des orbitales moléculaires, qui montre une répartition de deux électrons sur trois centres atomiques que l'on appelle liaison « banane » (Figure 4).

Cette liaison diffère des autres liaisons connues comme la liaison covalente (2 électrons répartis sur 2 atomes) ou la liaison hydrogène (4 électrons répartis sur 3 atomes) (Figure 5).



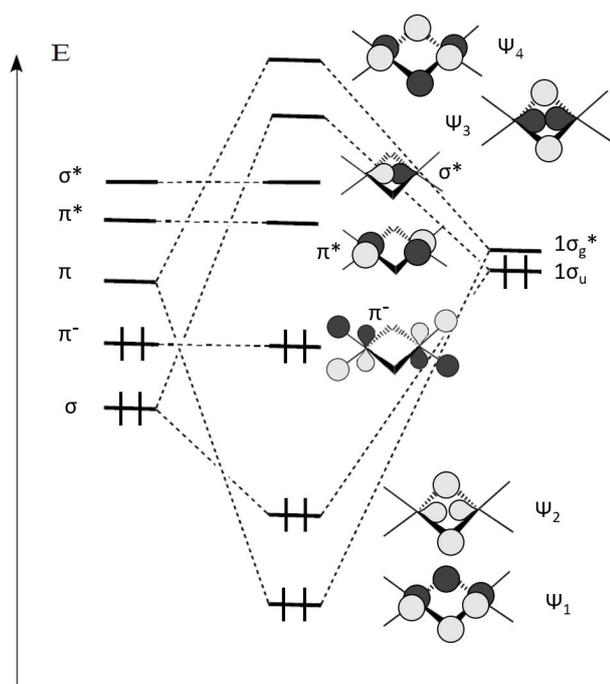
**Fig. 4** Représentation numérique des liaisons « banane » dans le diborane, via une orbitale d'énergie  $-13,27$  eV. Rose : B ; blanc : H. Orbitales moléculaires illustrées par OrbiMol.<sup>10</sup>



**Fig. 5** Comparaison des liaisons covalente, hydrogène et « banane ».

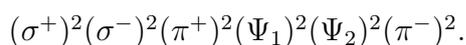
### 3.1.2. Diagramme d'orbitales moléculaires du diborane

En construisant le diagramme d'orbitales moléculaires du diborane à partir des fragments  $(\text{BH}_2)_2$  et  $\text{H}_2$  (*cf.* annexe), il est possible d'effectuer le remplissage des orbitales et de comprendre comment cette liaison « banane » peut être stable (Figure 6).



**Fig. 6** Diagramme des orbitales moléculaires de valence du diborane.

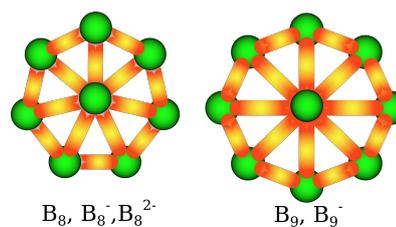
D'après cette étude, on se rend compte que les fragments  $\text{BH}_2$  (partie « plane » de la représentation de Cram) et  $\text{H}_2$  apportent chacun deux électrons de valence, le premier par son orbitale  $\sigma$  et le second par l'orbitale  $1\sigma_g$ . Les deux orbitales remplies par ces 4 électrons sont liantes entre les fragments, d'où la stabilité de cette interaction. La configuration électronique fondamentale du diborane est ainsi :



On remarque alors qu'il y a 4 électrons liants pour décrire la partie cyclique  $\text{B}_2\text{H}_2$  de la molécule, soit 2 électrons sur chaque pont reliant 3 atomes (B-H-B). De plus, l'orbitale  $\Psi_1$  possède la forme caractéristique de la liaison. Le voile a été levé sur le mystère de la liaison « banane » grâce à la théorie des orbitales moléculaires !

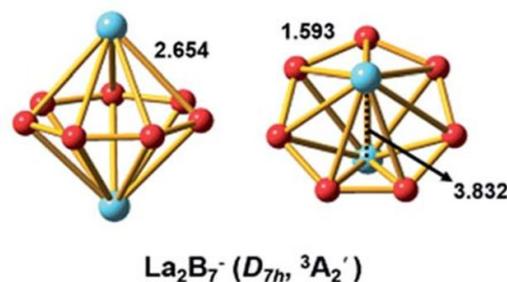
### 3.1.3. Analogie avec l'aromaticité

La délocalisation des électrons engagés dans une liaison « banane » peut conduire à des structures ayant des systèmes électroniques entièrement conjugués comme les structures aromatiques que peut établir le carbone<sup>11</sup> (Figure 7). Pour les composés borés, on peut alors parler de pseudo-aromaticité.<sup>4</sup>

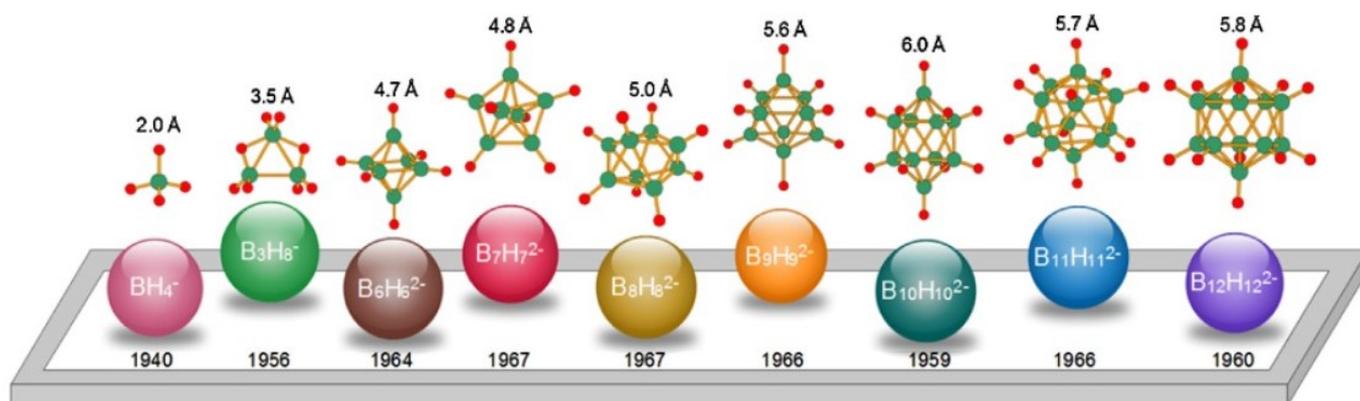


**Fig. 7** Exemples de composés pseudo-aromatiques de bore. Les atomes de bore sont représentés en vert, et les liaisons « banane » en orange. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.<sup>11</sup>

De plus, nous savons que deux cycles aromatiques carbonés peuvent établir des structures « sandwich » avec un métal grâce à l'interaction du système  $\pi$  avec les orbitales  $d$  du métal. Par analogie, existe-t-il de tels composés avec le bore ? En réalité comme la liaison B-B est très forte ( $293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), les deux cycles ont tendance à se regrouper : de telles structures ne seraient pas stables. En revanche, on peut noter l'existence de composés « sandwich inversé » pour le bore où un cycle de bore interagit avec deux atomes d'un élément du bloc  $d$  ou  $f$  comme dans  $\text{La}_2\text{B}_7^-$ , où « La » désigne un lanthane. Les clusters ainsi formés sont très stables<sup>4</sup> (Figure 8).



**Fig. 8** Structure et longueurs de liaison (en Å) de  $\text{La}_2\text{B}_7^-$ , où La désigne un atome de lanthane.<sup>12</sup> Rouge : B ; bleu : La.

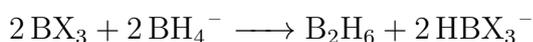


**Fig. 9** Énumération de boranes synthétisées, contenant de plus en plus d'atomes de bore (en vert). La distance maximale entre deux atomes d'hydrogène (en rouge) terminaux est indiquée au-dessus des structures.<sup>13</sup>

### 3.2. Les boranes

La liaison « banane » est à l'origine de la grande diversité des boranes, qui sont des composés de formule générale B<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>z-</sup>. Les boranes forment des structures diverses, qui sont de plus en plus élaborées au fur et à mesure des travaux de synthèse effectués, avec un haut niveau de symétrie (Figure 9).

On peut former les boranes en faisant réagir un composé boré en tant qu'acide de Lewis et un autre en tant que donneur d'hydrures :



Les règles de Wade<sup>14,15</sup> permettent de caractériser et nommer les différents boranes de la forme B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>x-</sup> :

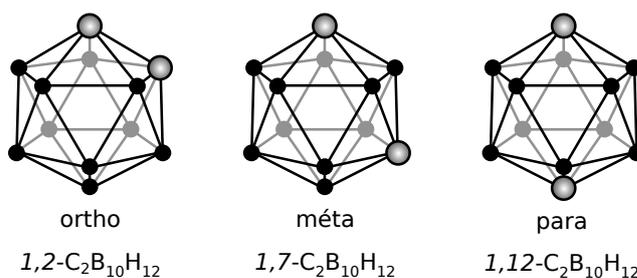
- B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>, *closo* : il se forme un polyèdre régulier le plus complet possible, où les atomes de bore sont les sommets, qui se répartissent le plus symétriquement possible sur une sphère. Les atomes d'hydrogène se placent « à l'extérieur » de ce polyèdre, liés à un bore chacun. (n+1) orbitales liantes sont doublement occupées ;
- B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>4-</sup>, *nido* : même structure que *closo* en enlevant un des sommets. (n+2) orbitales liantes sont doublement occupées ;
- B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>6-</sup>, *arachno* : un deuxième sommet est enlevé. (n+3) orbitales liantes sont doublement occupées ;
- B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>8-</sup>, *hypho* : un troisième sommet est enlevé. (n+4) orbitales liantes sont doublement occupées.

La structure *closo* est la plus stable grâce à une plus grande délocalisation de ses électrons que pour les autres structures (cages non fermées).

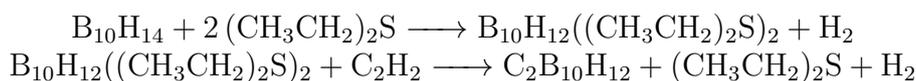
Les boranes sont généralement toxiques et ont été pendant longtemps des curiosités académiques. Aujourd'hui, on leur trouve de nombreuses applications notamment concernant les métallo-boranes. On s'intéresse aux boranes *closo* complexés par un agent métallique grâce à de nombreuses voies de synthèse.<sup>16</sup> On peut envisager de les fonctionnaliser en remplaçant totalement ou partiellement les atomes d'hydrogène par d'autres groupes fonctionnels comme des halogènes ou des groupes hydroxyle. Ces fonctionnalisations peuvent permettre de moduler les propriétés physico-chimiques des boranes. Ainsi les dodécarborates *closo* B<sub>12</sub>X<sub>12</sub><sup>2-</sup> halogénés préfèrent se lier à un solvant plutôt qu'à un cation.<sup>4</sup>

### 3.3. Les carboranes

Les carboranes reprennent la structure des boranes en substituant un ou plusieurs atomes de bore par des atomes de carbone (Figure 10).



**Fig. 10** Différents isomères de position d'un carborane.<sup>17</sup> Atomes représentés en plein : B ; atomes représentés en dégradé : C.



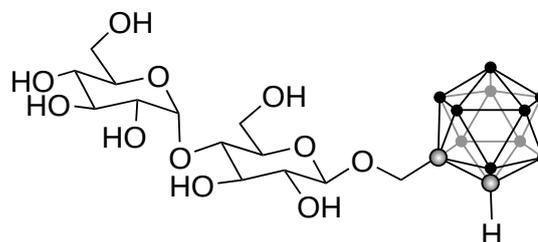
### Equation 1

Les carboranes sont très intéressants car ils permettent d'allier les propriétés géométriques des boranes et la chimie de coordination du carbone. Ils peuvent être obtenus directement à partir des boranes.<sup>17</sup> Par exemple, le carborane de formule brute  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  est obtenu selon les réactions de l'Equation 1.

Un des principaux intérêts de ces carboranes se trouve en médecine et plus particulièrement dans le domaine de la recherche de thérapies contre le cancer. En effet, les boranes peuvent être utilisés en tant que capteurs de neutrons selon la réaction déjà évoquée précédemment<sup>6</sup> :



La désintégration du bore libère suffisamment d'énergie pour tuer les cellules cancéreuses sur une petite échelle, on peut donc tuer les cellules malades sans endommager les cellules saines. Un des défis pour une thérapie utilisant ces propriétés est de fixer suffisamment de bore à l'intérieur des cellules cancéreuses. Les boranes permettent de regrouper efficacement une forte concentration de bore mais il peut être difficile de les adapter pour qu'ils puissent bien rentrer dans les cellules malades. Ainsi les carboranes sont d'une grande aide : il devient possible d'utiliser des techniques de chimie organique connues pour concevoir de tels transporteurs de bore.<sup>18</sup> En effet, on peut attacher sur les atomes de carbone du carborane des groupes organiques que la cellule sait reconnaître et absorber. Par exemple, on peut greffer un sucre (Figure 11) : comme les cellules cancéreuses se répliquent beaucoup plus vite que les cellules saines, elles ont besoin de beaucoup plus de nutriments et seront plus à même d'absorber une telle structure. Il existe une très grande variété de transporteurs de bore, certains pouvant même cibler sélectivement les cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines.<sup>18</sup>



**Fig. 11** Agent de transport du bore dans la cellule cancéreuse, contenant des sucres que la cellule va pouvoir absorber.<sup>18</sup>

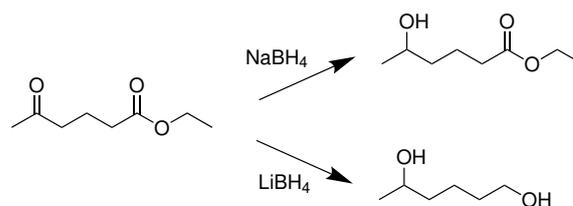
## 4. APPLICATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

### 4.1. Composés réducteurs donneurs d'hydrures

Les boranes sont utilisés comme réducteurs en chimie organique. En effet, le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  et le tétrahydroborate de lithium  $\text{LiBH}_4$  permettent de réduire sélectivement les groupes carbonyles et/ou esters (Figure 12).

Il faut noter que ces composés sont appelés « borates » à cause de leur charge. Ils sont plus similaires aux boranes qu'à d'autres structures appelées borates (Section 5.1).

$\text{NaBH}_4$  réduit sélectivement les groupements carbonyles, tandis que  $\text{LiBH}_4$  est un réducteur plus fort qui peut en plus réagir avec les esters.<sup>19</sup> Ces composés agissent comme donneurs d'hydrures car le bore est moins électronégatif que l'hydrogène d'après l'échelle de Pauling ( $\chi(\text{B}) = 2,04 < \chi(\text{H}) = 2,2$ ).

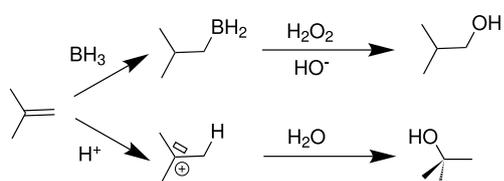


**Fig. 12** Exemple de réaction de réduction par le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  et le tétrahydroborate de lithium  $\text{LiBH}_4$ .

## 4.2. Hydroboration

Lors de l'addition d'eau sur des alcènes en milieu acide, un des composés intermédiaires est un carbocation. Lorsque plusieurs produits sont possibles, la règle de Markovnikov stipule que le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable. Ainsi, le produit majoritaire possède le groupement hydroxyle le plus substitué.

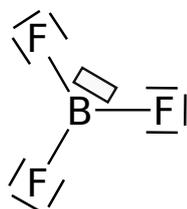
Le borane  $\text{BH}_3$  (ou son dimère équivalent  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) s'avère très utile lorsque l'on veut obtenir un alcool peu substitué à partir d'un alcène (Figure 13). En effet, l'hydroboration de l'alcène suivie d'une hydrolyse oxydante donne le résultat inverse de la règle de Markovnikov.<sup>5</sup>



**Fig. 13** Obtention d'un alcool à partir d'un alcène selon deux voies de synthèse. En haut : hydroboration puis oxydation. En bas : hydrolyse acide.

## 4.3. Catalyse acide

Le trifluorure de bore  $\text{BF}_3$  (Figure 14) est couramment employé en tant qu'acide de Lewis comme catalyseur de réactions en chimie organique. Il a la particularité d'être stable à l'air, contrairement au trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ , un solide qui a une réactivité similaire mais qui a tendance à s'hydrolyser avec l'eau atmosphérique pour dégager de l'acide chlorhydrique gazeux.<sup>5</sup>



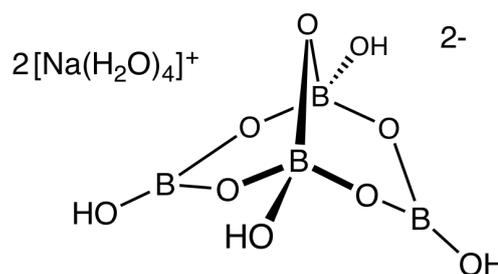
**Fig. 14** Schéma de Lewis de  $\text{BF}_3$ .

Le borane et le trifluorure de bore ont pour point commun d'utiliser du bore non chargé, trivalent. Il ne respecte alors pas la règle de l'octet et présente une lacune. Cette lacune se traduit dans la réactivité des composés par une acidité de Lewis : le bore reçoit facilement des doublets d'électrons et agit la plupart du temps en site électrophile.<sup>5</sup>

## 5. AUTRES STRUCTURES CONTENANT DU BORE

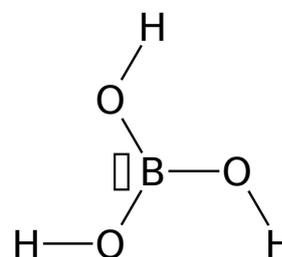
### 5.1. Les borates

Comme le silicium, le bore est capable de former facilement des ponts bore-oxygène-bore  $\text{B-O-B}$ . Contrairement au silicium, ces ponts ne peuvent pas toujours s'enchaîner *ad infinitum* comme dans la silice (on note l'exception du sesquioxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Une partie des composés de bore naturels, les borates ( $\text{B}_x\text{O}_y\text{H}_z^{w-}$ ), sont d'ailleurs des structures composées de ces ponts  $\text{B-O-B}$  avec des terminaisons  $\text{B-OH}$  ou  $\text{B-O}^-$ . C'est le cas du borax (Figure 15), qui est la forme sous laquelle on retrouve le plus souvent le bore dans la nature. Les atomes de bore des borates sont soit trivalents et neutres, soit tétravalents et chargés négativement, ce qui permet une chimie beaucoup plus ionique qu'avec la silice dont les atomes de silicium sont toujours tétravalents et neutres.<sup>20</sup>



**Fig. 15** Structure du borax.<sup>21</sup>

Le plus simple des borates est l'acide borique, montré Figure 16, qui possède des applications diverses.



**Fig. 16** L'acide borique.

Il peut par exemple être utilisé comme engrais à de faibles concentrations. Cette nocivité est par ailleurs exploitée lorsqu'il sert de désinfectant, voire d'herbicide et de raticide (ce dernier étant autorisé par la norme américaine d'agriculture

biologique). La plupart des borates ont également des propriétés tératogènes et reprotoxiques à plus forte dose.<sup>22,23</sup>

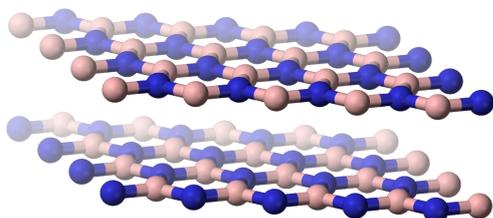
L'acidité de l'acide borique n'est pas lié à la perte d'un proton comme pour les acides de Brønsted. Elle est due à la formation d'un adduit de Lewis par réaction de la base de Lewis  $\text{HO}^-$  (présentant des doublets non liants) sur l'acide de Lewis  $\text{B}(\text{OH})_3$  (présentant une lacune électronique). On peut dire que l'acide borique acidifie le milieu par rebond.

## 5.2. Les matériaux borés

### 5.2.1. Nitrure de bore

Le nitrure de bore est un matériau aux utilisations aussi diverses que ses variétés allotropiques.

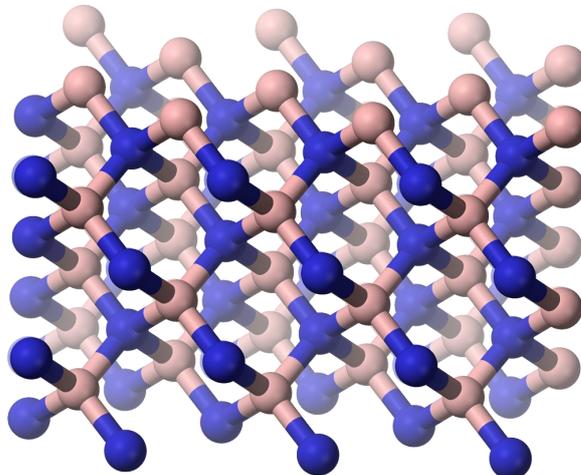
Le nitrure de bore hexagonal (hBN), appelé « graphite blanc » du fait de sa similarité structurale avec le graphite (Figure 17), est un matériau facilement mis en forme, très résistant à la température et à l'humidité.<sup>24</sup> Une utilisation notable de ce matériau est la fabrication de creusets utilisés en métallurgie. Cette similarité entre un feuillet de nitrure de bore et un feuillet de graphène vient du fait qu'ils sont isoélectroniques. De plus, la masse par maille est semblable pour les deux structures, tout simplement car le bore et l'azote sont les voisins respectivement à gauche et à droite du carbone dans le tableau périodique des éléments.



**Fig. 17** Structure du nitrure de bore hexagonal hBN (structure des feuillets individuels et agencement de ces feuillets les uns par rapport aux autres).<sup>25</sup> Atomes représentés en beige : B ; atomes représentés en bleu : N.

Le nitrure de bore cubique (cBN), aussi connu sous le nom de Borazon<sup>TM</sup>,<sup>24</sup> est un cristal de dureté de Knoop de  $4700 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , qui n'est dépassée presque que par que le diamant

( $7000 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ). Il présente par ailleurs une similarité structurale avec le diamant, encore une fois car il est isoélectronique de ce dernier, et car ils possèdent une masse par maille proche (Figure 18).



**Fig. 18** Structure du nitrure de bore cubique (cBN).<sup>26</sup>

Pour des conversions directes à partir de nitrure de bore hexagonal, on utilise des pressions entre 5 GPa et 18 GPa et des températures entre  $1730^\circ\text{C}$  et  $3230^\circ\text{C}$ , de façon similaire à la production de diamant à partir de graphite. Cependant, d'autres méthodes plus rentables existent, comme par exemple à 4,5 GPa et  $1500^\circ\text{C}$ , avec des nitrures d'alcalins et d'alcalinoterreux comme catalyseurs.<sup>27</sup> Il est principalement utilisé dans les machines pour couper de l'acier à échelle industrielle.

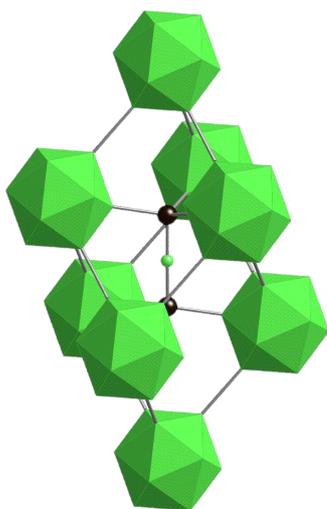
### 5.2.2. Carbure de bore

Le carbure de bore est une céramique résistante à l'usure et dans laquelle les fissures se propagent difficilement. Cela en fait un candidat idéal pour les blindages, mais aussi les gilets pare-balles et les chars d'assaut.<sup>7</sup> Les carbures de bore forment des structures complexes (Figure 19) : la maille élémentaire comprend un icosaèdre de 11 atomes de bore et d'un atome de carbone, et une chaîne à 3 atomes dans une unité rhomboédrique. On peut donner la formule brute  $\text{B}_{11}\text{C} \cdot \text{CBC}$  qui permet de mieux rendre compte de la structure cristalline du carbure de bore.<sup>28</sup> La structure a une densité de  $2,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , et possède une dureté et une stabilité thermique élevée. Les poudres de carbures de bore

sont généralement produites à partir de la réduction de  $B_2O_3$  par du magnésium dans un creuset en graphite selon la réaction :



où  $B_4C$  est la formule brute compact de  $B_{11}C \cdot CBC$ . De plus, on accède à un large panel de propriétés mécaniques et thermiques en modifiant le rapport bore/carbone.<sup>28</sup>



**Fig. 19** Structure du carbure de bore  $B_{11}C \cdot CBC$ . Sphères noires : atomes de carbone ; sphère verte : atome de bore ; icosaèdre vert : contient un atome de carbone et onze atomes de bore.<sup>29</sup>

### 5.2.3. Acier boré

On ajoute parfois du bore (de 0,1 à 0,3 %<sup>30</sup>) au carbone et au fer de l'acier, notamment en renforcement dans les châssis de voiture ou les cadres de vélo. Il agit alors comme un puissant agent de renforcement.<sup>31</sup>

### 5.2.4. Pyrex®

Combiné à de la silice, le sesquioxyde de bore ( $B_2O_3$ ) sert à la fabrication de verres très résistants aux chocs et aux changements de température : le Pyrex®. Il est utilisé pour les plats de cuisine et pour la verrerie de laboratoire.

Selon le brevet de 1919, le Pyrex® de type B est synthétisé à partir de 80,6 % de silice, 13 % de  $B_2O_3$ , 4,4 % d'oxyde de sodium ( $Na_2O$ ) et 2 % d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ).<sup>32</sup>

La structure du Pyrex® est semblable à celle du verre plus standard : il s'agit de silice dont

certains atomes de silicium ont été remplacés par des atomes de bores. Cependant, les ions  $Al^{3+}$  et  $Na^+$  ont également un rôle important à jouer dans l'agencement du matériau<sup>33</sup> car ils permettent de contrebalancer la perte de charge positive due au remplacement un ion  $Si^{4+}$  par un ion  $B^{3+}$ .

## 6. CONCLUSION

Le bore est un élément dont on tire profit depuis des millénaires, néanmoins nous sommes bien loin d'avoir fini d'en entendre parler !

*Du domaine de l'énergie jusqu'en médecine,  
Pour nos déplacements sur les routes jusque  
dans nos cuisines,  
Dans nos laboratoires de chimie jusque dans les  
outils d'usines,  
Dans les champs jusqu'aux potagers que l'on  
jardine,*

le bore nous étonne par la polyvalence de ses applications. Bien au contraire, sa trivalence, conséquence directe de sa place dans le tableau périodique des éléments, lui permet de créer des liaisons atypiques à l'origine de structures aussi complexes que prometteuses. L'existence de tel systèmes n'est justifiable que par une approche orbitale, et montre une autre limite du formalisme de Lewis. Alliée avec les connaissances de la chimie organique, la chimie du bore pourrait mener demain à la découverte d'un remède contre le cancer.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé lors du cours de Chimie Inorganique de Licence 3 parcours Science de la Matière de l'année 2018-2019.

Nous tenions tout d'abord à adresser nos sincères remerciements à nos encadrants Belén Albela et Laurent Bonneviot. Merci de nous avoir soutenus avec bienveillance et pédagogie durant toute la confection de notre projet, du poster à la présentation orale, en passant par le rapport écrit. Nous leur exprimons toute notre gratitude pour nous avoir également encouragés à publier cet article dans le Journal de Physique et Chimie des Étudiants, d'autant plus que nous sommes conscients que cela représente pour eux un travail supplémentaire et chronophage de relecture.

Nous sommes aussi reconnaissants envers Mei Sénagas pour ses conseils et pour l'aide qu'elle nous a apportée lorsque nous en avons besoin.

Nous remercions également Coline Boulanger qui a pu relire et améliorer cet article.

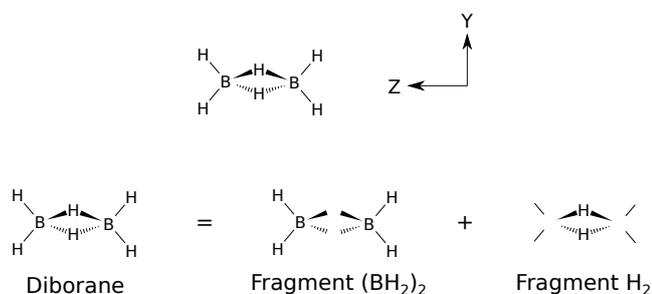
Nos remerciements vont tout autant à l'ensemble de nos camarades de classe avec qui nous avons eu des échanges intéressants et stimulants sur nos projets respectifs.

Enfin, et par dessus-tout peut-être, nous vous remercions pour les pauses gâteaux et thé partagées avec vous tous!

## ANNEXE

### Construction du diagramme d'orbitales du diborane

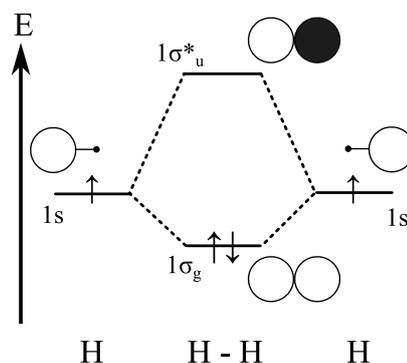
Afin d'obtenir le diagramme orbitalaire de la molécule de diborane, nous allons utiliser la méthode des fragments, à partir des fragments  $(\text{BH}_2)_2$  et  $\text{H}_2$  (Figure 20).



**Fig. 20** Choix du référentiel et des fragments pour la construction du diagramme d'orbitales moléculaires du diborane.

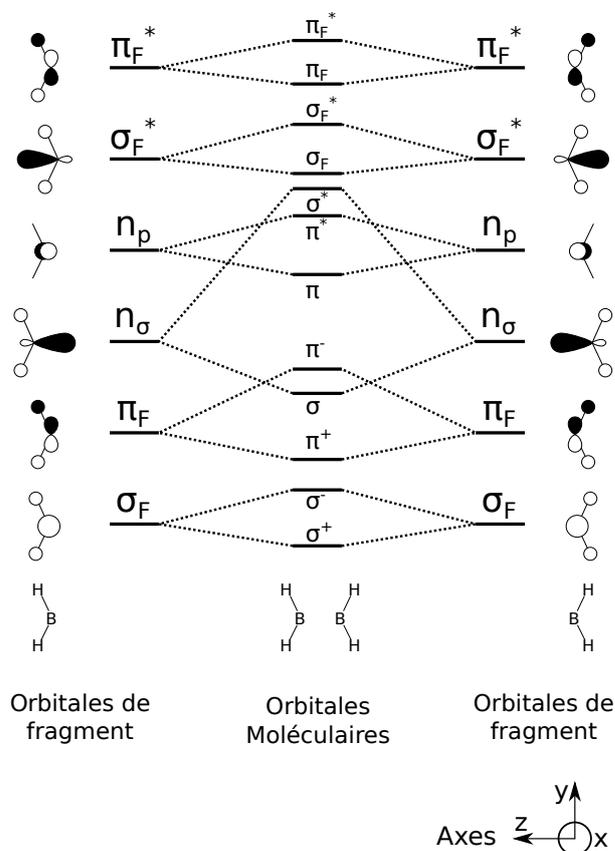
Le diagramme d'orbitales du fragment  $\text{H}_2$  est obtenu par interaction des orbitales  $1s$  des atomes d'hydrogène et est donné en Figure 21.

Le fragment  $(\text{BH}_2)_2$  est lui-même construit à partir de l'interaction de deux sous-fragments  $\text{BH}_2$ . Les orbitales du sous-fragment  $\text{BH}_2$  sont construites comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques :  $1s$  pour les deux atomes d'hydrogène et  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  pour l'atome de bore. En ne tenant compte que des orbitales de



**Fig. 21** Diagramme d'orbitales du fragment  $\text{H}_2$ .<sup>34</sup>

valence, on obtient le diagramme d'orbitales du fragment  $(\text{BH}_2)_2$  représenté en Figure 22.<sup>4</sup>



**Fig. 22** Construction du diagramme d'orbitales du fragment  $(\text{BH}_2)_2$  à partir des orbitales de deux sous-fragments  $\text{BH}_2$ .

Le fragment  $(\text{BH}_2)_2$  possède 10 électrons de valence : 6 apportés par les deux atomes de bore et 4 apportés par les quatre atomes d'hydrogène. La configuration électronique fondamentale du fragment  $(\text{BH}_2)_2$  est ainsi :

$$(\sigma^+)^2(\sigma^-)^2(\pi^+)^2(\sigma)^2(\pi^-)^2.$$

Dans la suite, nous n'aurons besoin que des orbitales issues des  $n_\sigma$  et  $n_\pi$  des sous-fragments



- (8) Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire électrogène, 2015, <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-fonctionnement-reacteur-nucleaire-electrogene.aspx>.
- (9) WHIZKIDS, W. How a nuclear reactor makes electricity?, 2014, <http://wonderwhizkid.blogspot.com/2014/10/how-nuclear-reactor-makes-electricity.html>.
- (10) CHAQUIN, P.; FUSTER, F. OrbiMol, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F. 75005 Paris, France.
- (11) ALEXANDROVA, A. N.; BIRCH, K. A.; BOLDYREV, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (36), 10786-10787.
- (12) CHEN, T.; LI, W.; LI, J.; WANG, L. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (8), 2534-2542.
- (13) HANSEN, B. R. S.; PASKEVICIUS, M.; LI, H.-W.; AKIBA, E.; JENSEN, T. R. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *323*, 60-70.
- (14) WADE, K. *J. Chem. Soc. D* **1971**, *15*, 792-793.
- (15) WADE, K. in ; *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, t. 18; Academic Press : 1976, p. 1-66.
- (16) GRIMES, R. N., *Metal Interactions with Boron Clusters*; Springer Science & Business Media : 2013.
- (17) SIBAKOTI, T.; HOSMANE, N. Synthesis and characterization of carborane-appended biomolécules. Thèse de doct., 2015.
- (18) BARTH, R. F. *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11* (11), 3987-4002.
- (19) SOAI, K.; OOKAWA, A. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (21), 4000-4005.
- (20) HOUSECROFT, C., *Inorganic Chemistry*, 5th edition; Pearson : 2018; 1251 p.
- (21) SMOKEFOOT BoraxChem, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=76112509>.
- (22) Tétraborate de disodium - fiche de sécurité [https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_287](https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_287).
- (23) Acide Borique - fiche de sécurité [https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_138](https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_138).
- (24) BROOK, R., *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Elsevier : 1991.
- (25) BENJAH-BMM27 Boron-nitride-(hexagonal)-side-3D-balls, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2129062>.
- (26) BENJAH-BMM27 Boron-nitride-(sphalerite)-3D-balls, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2129084>.
- (27) WENTORF, R. H. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34* (3), 809-812.
- (28) CHENG, C.; REDDY, K. M.; HIRATA, A.; FUJITA, T.; CHEN, M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37* (15), 4514-4523.
- (29) MATERIALSCIENTIST Borfig11a, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11276183>.
- (30) DEGARMO, E. P.; BLACK, J.; KOHSER, R. A., *Materials and Processes in Manufacturing*, 10th edition; Wiley : 2007.
- (31) *Handbook of comparative world steel standards*, 2nd; ASTM : 2002.
- (32) SULLIVAN, E. C. Pyrex Patent brev., 1304623, <https://pyrex.cmog.org/content/pyrex-patent>.
- (33) HUBERT, M.; FABER, A. *Phys. Chem. Glasses B* **2014**, *55*, 136-158.
- (34) LOQUAIS, Y. Diagramme H2, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17618274>.

# LE GALLIUM

S. BAILLET, P. JOSSO, A. PEYRONNET

Le gallium est un métal qui fond dans la main, en raison de sa température de fusion anormalement basse pour un métal. Ses propriétés donnent lieu à de nombreuses applications, notamment dans les alliages (comme l'arséniure de gallium et le galinstan), en chimie organique (en tant qu'acide de Lewis et en catalyse), et dans le domaine du biomédical (en exploitant la ressemblance de ses propriétés avec certaines caractéristiques du fer).

## 1. INTRODUCTION

Dans cet article, nous allons présenter un élément assez peu connu du grand public : le gallium. Notre choix a été motivé par une de ses propriétés les plus connues et étonnantes : celle de fondre dans la main. Après l'avoir ancré dans son histoire, nous énoncerons ses propriétés principales, ainsi que ses applications dans divers domaines, de son usage en chimie organique à sa présence dans des alliages, en passant par son utilité médicale et en expliquant les raisons qui rendent ces applications possibles.

## 2. PRÉSENTATION DU GALLIUM

### 2.1. Histoire

C'est Mendeleïev qui prédit en premier son existence, en lui donnant le nom d'éka-aluminium en 1871, éka signifiant « qui vient après ». Il a été découvert et isolé quatre ans après par le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, qui avait repéré des raies particulières dans le spectre d'absorption de la bauxite, dans laquelle le gallium est présent sous forme de traces : avec une abondance de 19 ppm, il est 4000 fois moins abondant que l'aluminium dans la croûte terrestre, et sa présence dans la bauxite ne dépasse jamais les

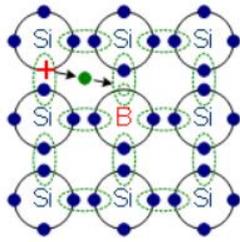
900 ppm. En latin, *gallum* signifie coq mais Boisbaudran explique que ce n'est pas une référence à son nom mais plutôt à la France, en le rapprochant d'un ancien nom : la Gaule.<sup>1</sup>

### 2.2. Propriétés chimiques

Le gallium, de symbole Ga et de numéro atomique 31, a pour configuration électronique  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$ . Il se trouve dans la 13<sup>e</sup> colonne du tableau périodique. Ses degrés d'oxydation stables les plus représentés sont +III, et un peu plus rarement +I. Cela est dû à la présence d'une couche d et ses effets d'écrantage électronique, rendant plus stables les structures de type  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$  par rapport aux formes de degré d'oxydation +I de l'aluminium et du bore.

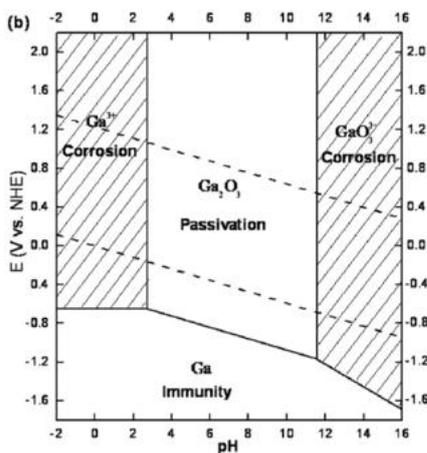
Le gallium a une valence de 3, et porte donc une lacune électronique, ce qui fait qu'un grand nombre de ses dérivés sont de bons acides de Lewis, pouvant être utilisés en catalyse (Section 3.3.1), ou en dopage de type p de semi-conducteurs. Le processus de dopage consiste en l'ajout de lacunes dans la structure d'un métal afin de faciliter le déplacement des charges, comme illustré en Figure 1. Son électronégativité selon l'échelle de Pauling (1,81) est intermédiaire entre le bore (2,01) et l'aluminium (1,61). Ses deux isotopes stables sont <sup>69</sup>Ga et <sup>71</sup>Ga représen-

tant respectivement 60% et 40% du gallium naturel sur Terre. Il possède de nombreux radioisotopes, dont  $^{68}\text{Ga}$  et  $^{67}\text{Ga}$  qui présentent un intérêt en imagerie médicale (Section 3.2.2).



**Fig. 1** Illustration du dopage de type p d'un semi-conducteur, avec pour dopant le bore. Le fonctionnement est le même avec un atome de gallium à la place du bore. Les électrons de valence sont représentés par les cercles bleus et vert, la flèche représente le déplacement d'un électron du silicium vers la lacune électronique du bore, et le trait rouge la lacune ainsi déplacée sur le silicium. Figure tirée de [2].

Le gallium se passive en  $\text{GaO}_2$  lorsqu'il est exposé à l'air ou à l'eau, et il se corrode en milieu acide ou basique, dans des gammes de pH présentées en Figure 2.

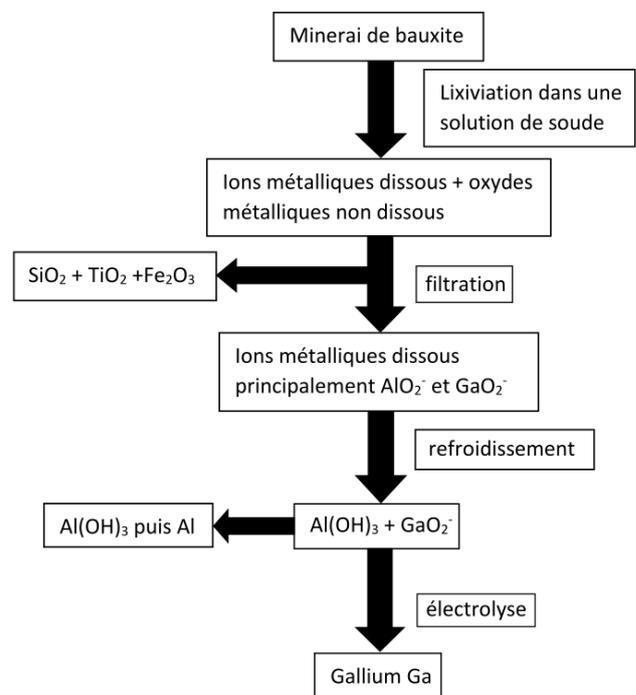


**Fig. 2** Diagrammes E-pH du gallium dans l'eau, à 25 °C - domaines de passivation/corrosion/immunité.<sup>3</sup>

### 2.3. Production

Le gallium est présent à la concentration de 19 ppm dans la croûte terrestre, toutefois il ne se présente pas sous forme de minerai facilement exploitable. Il peut être trouvé à l'état de traces dans les minerais de bauxite et de zinc dans lesquels il présente un degré d'oxydation +III. Son extraction

de la bauxite suit le procédé Bayer<sup>4</sup> (Figure 3) : le minerai subit une lixiviation en étant dissous dans une solution de soude à chaud, certains oxydes ne sont pas attaqués par la soude mais l'aluminium et le gallium sont transformés en  $\text{AlO}_2^-$  et  $\text{GaO}_2^-$ . Les oxydes n'ayant pas réagi sont éliminés par filtration puis il ne reste en solution que le gallium et l'aluminium. Un refroidissement de la solution permet de faire précipiter  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Le gallium est présent en très faible concentration, il ne précipite donc pas et peut donc être séparé de l'aluminium. Le gallium est finalement obtenu en réduisant  $\text{Ga}^{3+}$  par électrolyse avec une cathode de mercure (dont la haute surtension vis-à-vis du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  permet d'éviter le dégagement de dihydrogène), et une anode en nickel.



**Fig. 3** Schéma simplifié de production du gallium.<sup>4</sup>

### 2.4. Propriétés physiques

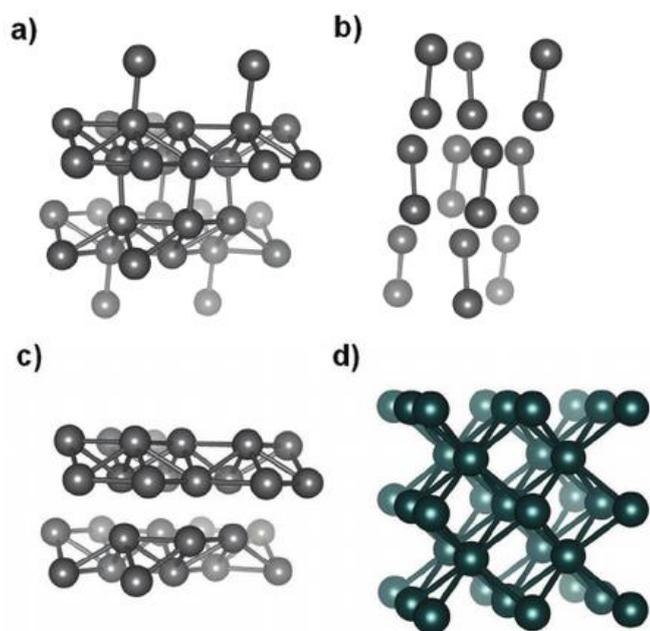
Le gallium est un métal tendre, à température ambiante on peut le couper avec un couteau. Il est également cassant. Lorsqu'il est pur, il est de couleur argenté.

La propriété la plus connue de ce métal est sa température de fusion relativement basse pour un métal de 29,76 °C à pression atmosphérique, ce qui fait qu'il fond dans la main (Figure 4). C'est le 3<sup>e</sup> métal de température de fusion la plus basse, derrière le mercure (-38,83 °C) et le césium (28,44 °C).



**Fig. 4** Gallium fondant dans une main.

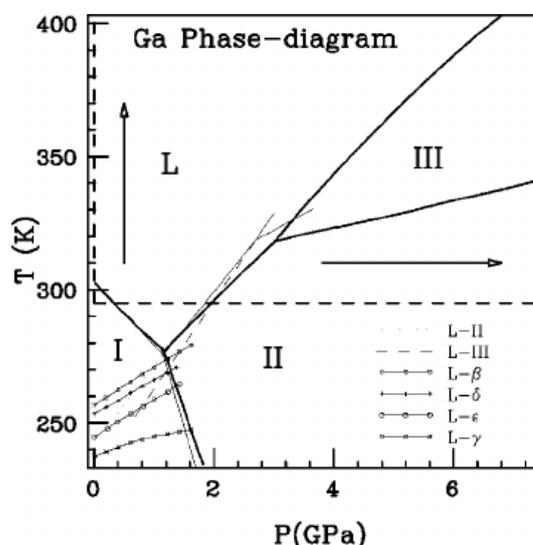
Ce point de fusion bas s'explique par sa structure cristalline puisque la maille a une grande anisotropie<sup>5</sup> (Figure 5). La symétrie de ce système étant faible, la température de fusion du gallium est donc peu élevée. Par comparaison, le tungstène, qui a la maille la plus symétrique, est le métal dont la température de fusion la plus élevée (Figure 5d).



**Fig. 5** Structure cristalline du gallium : a) maille de gallium métallique, b) même maille en affichant uniquement les liaisons courtes (équivalent de dimère), c) même maille en affichant uniquement les liaisons longues, d) maille de tungstène solide pour comparaison.<sup>5</sup>

Dans le diagramme de phase du gallium (Figure 6), la pente de la courbe de fusion est négative, tout comme pour l'eau : le gallium liquide ( $d = 6,095$ ) est donc plus dense que le gallium solide ( $d = 5,904$ ).<sup>1</sup> Par conséquent, on ne peut pas stocker le gallium dans du verre car lorsqu'il se refroidit il peut briser son contenant. Le gallium peut diffuser dans les réseaux cristallins de plusieurs autres métaux donc on ne peut pas non

plus le stocker dans des récipients métalliques. On peut utiliser des récipients en polyéthylène pour le stocker par exemple.



**Fig. 6** Diagramme de phase du gallium, présentant la phase liquide L, et trois phases solides I, II et III dans lesquelles le gallium présente des structures différentes.<sup>6</sup>

La pente de la courbe de fusion négative du diagramme de phase confère une autre propriété étonnante au gallium : tout comme pour l'eau, on pourrait skier sur du gallium solide. En effet, lorsqu'un skieur passe sur la neige, ses skis entraînent une augmentation de pression à la surface de la neige, or pour l'eau, à température fixée, une augmentation de pression entraîne une liquéfaction. Cela permet au ski de glisser, ce qui serait compliqué si la neige restait solide, deux solides ne glissant pas très bien l'un sur l'autre. Le gallium ayant aussi la pente de sa courbe de fusion négative, cela nous permet d'imaginer skier sur du gallium.

## 2.5. Risques associés au gallium et à ses composés

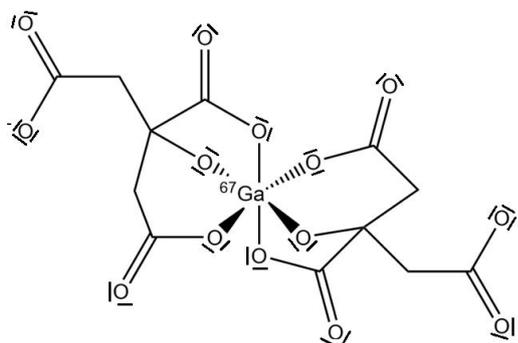
Le gallium métallique ne semble pas présenter de toxicité particulière, peu d'études ont été réalisées concernant son impact sur la santé. Le gallium semble toutefois légèrement corrosif pour la peau et les muqueuses.

Le citrate de gallium 67 (Figure 7), bien que composé radioactif, est faiblement toxique dans les doses utilisées médicalement. Certains composés du gallium sont toxiques en grande quantité, tel que le nitrate et l'oxyde de gallium (III)

	GaAs	GaInSn	GaAl	Laiton	Bronze
$T_{fus}$ (°C)	1238	-19	26	1085	950

**Tab. 1** Températures de fusion d'alliages de gallium et d'alliages couramment utilisés.<sup>1,11</sup>

qui peuvent provoquer des effets mortels, mais présentent des  $DL_{50}$  (« Dose Létale médiane », masse de produit causant la mort de la moitié de la population exposée) élevées, de l'ordre de  $4,36 \text{ g.kg}^{-1}$  et  $10 \text{ g.kg}^{-1}$  (pour ordre de grandeur, la  $DL_{50}$  du saccharose ou sucre de table est à  $30 \text{ g.kg}^{-1}$ ).<sup>7</sup>



**Fig. 7** Structure du citrate de gallium  $^{67}\text{Ga}$ .<sup>8</sup>

L'arséniure de gallium nuit à la fertilité des hommes, et est considéré comme cancérigène par le centre international de recherche sur le cancer.<sup>9,10</sup> Le trichlorure de gallium peut causer une irritation de la gorge, des difficultés respiratoires, des douleurs à la poitrine; ses vapeurs peuvent causer des œdèmes pulmonaires et une paralysie partielle..<sup>7</sup>

### 3. LES APPLICATIONS

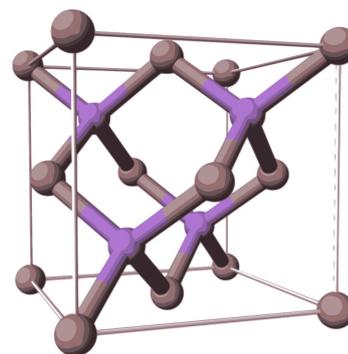
#### 3.1. Alliages

Le gallium peut former des alliages avec de nombreux métaux. Ces alliages ont pour la plupart une température de fusion basse par rapport aux autres alliages couramment utilisés (quelques valeurs sont présentées dans le Tableau 1).

##### 3.1.1. GaAs

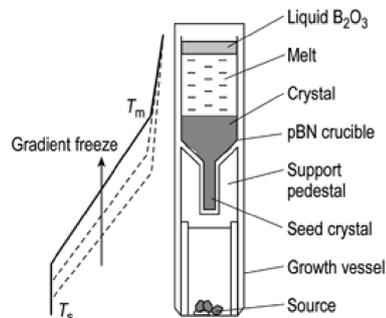
L'arséniure de gallium est un cristal de type blende (Figure 8) dont la maille est cubique à faces centrées. Les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques, et les atomes d'arsenic la totalité des nœuds. Sa température de

fusion est de  $1238^\circ\text{C}$ , ce qui est élevé pour un alliage comportant du gallium (Tableau 1), et peut s'expliquer suivant un raisonnement opposé à celui en partie 2.4 : ici, la structure cristalline ne favorise pas de groupement d'atomes particulier, et le regain de symétrie stabilise l'édifice.



**Fig. 8** Représentation d'une maille d'arséniure de gallium, de paramètre de maille  $a = 5,65 \text{ \AA}$ .<sup>12</sup>

L'arséniure de gallium sert principalement en tant que semi-conducteur. Il est le plus fréquemment fabriqué en utilisant la technique de *Vertical Gradient Freeze*,<sup>13</sup> qui consiste à faire cristalliser un mélange de bas en haut, en imposant une différence de température (Figure 9), afin d'obtenir des *wafers* (de fines tranches d'alliage) de monocristal les plus pures possibles.<sup>13</sup>



**Fig. 9** Illustration du procédé Vertical Gradient Freeze.<sup>14</sup>

L'arséniure de gallium se différencie du silicium, semi-conducteur le plus courant, par son

type de gap (Tableau 2). On dit d'un semi-conducteur qu'il est à gap direct lorsque la transition d'un électron d'un niveau d'énergie en dessous de la bande de valence à un autre au dessus de cette bande peut se faire par la simple action d'un photon. Sinon, il est à gap indirect. Il se différencie également du silicium par la mobilité de ses électrons (la mobilité des électrons dans un semi-conducteur détermine leur vitesse maximale à autres paramètres identiques, et donc la fréquence optimale du matériau : plus la mobilité est élevée, plus le semi-conducteur présente une fréquence de réponse élevée), mais surtout par son coût, qui est plus élevé d'au moins deux ordres de grandeur à cause de la difficulté de sa production.

	Silicium	Arséniure de gallium
Type de gap	Indirect	Direct
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	1400	8500

**Tab. 2** Comparaison des propriétés de semi-conducteur de l'arséniure de gallium et du silicium. Données tirées de [15].

Là où le silicium domine l'industrie de l'électronique grâce à son faible coût, les propriétés de l'arséniure de gallium en font un composé de choix dans quelques situations, comme dans certains types de transistors<sup>16</sup> et dans les cellules photovoltaïques.<sup>17</sup>

### 3.1.2. Galinstan

Le galinstan est un alliage eutectique composé (en masse) de 68,5% de gallium, 21,5% d'indium et 10% d'étain. Etant liquide entre  $-19^\circ \text{C}$  et  $1300^\circ \text{C}$ , et peu toxique, il peut remplacer le mercure dans ses applications les plus courantes faisant appel à ses propriétés physiques, comme les thermomètres<sup>18</sup> et les miroirs liquides.<sup>19</sup>

### 3.1.3. Alliages de gallium et d'aluminium

L'aluminium est utilisé dans certaines situations pour la production d'hydrogène à partir d'eau, selon l'Equation 1 :



Lorsqu'il est utilisé pur, on observe cependant la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium à la surface du métal, et donc l'arrêt de la réaction par absence de surface de contact. La réalisation d'alliages gallium/aluminium permet d'activer l'aluminium en le fragilisant selon un processus connu sous le nom de fragilisation par les métaux liquides.<sup>20</sup> Le mécanisme mis en oeuvre peut être vu plus en détail en,<sup>21</sup> il passe par la pénétration d'atomes de gallium dans la structure cristalline de l'aluminium. Une telle fragilisation diminue la protection apportée par la couche d'oxyde, et augmente donc les rendements.<sup>22</sup>

## 3.2. Biomédical

### 3.2.1. Utilisation du gallium comme analogue du fer

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$  ont des rayons ioniques semblables et des propriétés électroniques proches (Tableau 3). Le gallium peut ainsi se lier aux protéines habituellement spécifiques au fer comme la transferrine et la lactoferrine, et peut ainsi être réparti dans l'organisme.<sup>23</sup>

	Fe (III)	Ga (III)
Rayon ionique octaédrique (nm)	$6,45 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$
Rayon ionique tétraédrique (nm)	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Potentiel d'ionisation (eV)	54,8	64
Affinité électronique (eV)	30,65	30,71

**Tab. 3** Comparaison entre le fer (III) et le gallium (III).<sup>23</sup>

Le fer est un élément essentiel de la respiration cellulaire,<sup>24</sup> rôle dans lequel le gallium ne peut pas le remplacer : la présence de gallium dans les cellules inhibe donc la respiration cellulaire et perturbe le bon fonctionnement de la cellule. Cette perturbation est plus marquée au niveau des cellules les plus actives, parmi lesquelles se trouvent les cellules cancéreuses - c'est pourquoi le nitrate de gallium (III) est utilisé dans le traitement des cancers.<sup>23</sup>

Cependant, toutes les cellules étant plus ou moins touchées, le traitement au gallium provoque des effets secondaires équivalents à une déficience en fer, comme une fatigue inhabituelle, un souffle court, des vertiges ou encore des maux de tête.<sup>25</sup>

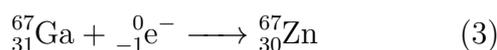
### 3.2.2. Utilisation de $^{68}\text{Ga}$ en scintigraphie

En bombardant  $^{68}\text{Zn}$  stable avec des protons d'énergie supérieure à 12 MeV à l'aide d'un cyclotron, on produit  $^{67}\text{Ga}$ , radioactif, selon l'équation 2 qui suit :



Une chromatographie sur colonne permet ensuite de séparer le gallium radioactif produit du zinc restant.

Le gallium 67 a une demi-vie de 3,26 jours et une activité de  $2,21 \times 10^{16} \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ,<sup>26</sup> et lors de sa désintégration (équation 3) il capte un électron et émet des rayons gamma. Grâce à ces propriétés, le gallium 67 a des applications en médecine nucléaire, il est notamment utilisé pour détecter des infections et tumeurs. L'un des tests les plus courants utilisant le gallium 67 est la scintigraphie au gallium.



C'est sous la forme de solution de citrate de gallium 67 (Figure 7) qu'on injecte le gallium pour réaliser une scintigraphie. Les ions citrates forment un complexe octaédrique avec le gallium 67. Une fois dans le sang, le gallium va se répartir dans l'organisme grâce aux transferrines. Il se fixe préférentiellement sur les tumeurs.<sup>27,28</sup> Le relevé des radiations émises avec une caméra à rayons gamma<sup>26</sup> 6 à 24 heures plus tard permet de remonter à la concentration en gallium et peut alors indiquer une éventuelle tumeur.

Bien que peu coûteuse, cette méthode de scintigraphie au gallium 67 n'est plus utilisée car le contraste et la qualité de l'image ne sont pas de très bonne qualité. On utilise désormais le  $^{18}\text{F}$ -fluorodésoxyglucose pour de la tomographie par émission de positons, qui donne de meilleurs résultats.<sup>29</sup>

## 3.3. Le gallium en chimie organique et inorganique

Le gallium possède des propriétés intermédiaires entre le bore et l'aluminium. Il peut ainsi former des acides de Lewis comme  $\text{GaX}_3$  (où  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ou des donneurs d'hydrures comme  $\text{LiGaH}_4$ .

### 3.3.1. Acide de Lewis

**Structure et formation des trihalogénures de gallium :** L'association de l'élément gallium avec un halogène peut donner des sels  $\text{GaX}_3$  (Figure 10), qui sont des acides de Lewis et de potentiels catalyseurs.

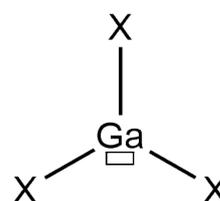


Fig. 10 Trihalogénure de gallium ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

**Catalyse :** Les trihalogénures de gallium peuvent catalyser des additions nucléophiles sur des alcynes (Figure 11 à gauche) ou des additions 1,4 sur des composés alpha, bêta insaturés (Figure 11 à droite)

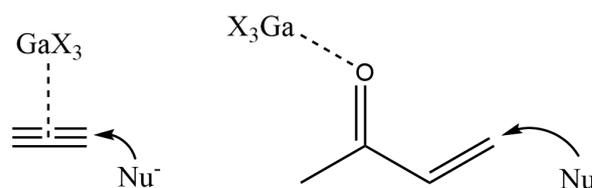
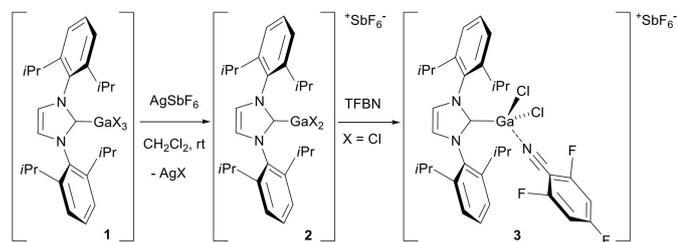


Fig. 11 Réaction d'addition nucléophile catalysée par les trihalogénures de gallium à gauche sur l'acétylène, à droite sur le but-3-èn-2-one.<sup>30</sup>

Cependant ces acides de Lewis ( $\text{GaX}_3$ ) sont facilement hydrolysables (exemple de l'équation 4 pour le trichlorure de gallium). Ils sont donc difficiles à stocker et manipuler. Il faut les stocker en milieu anhydre et en utiliser un excès plutôt qu'une quantité catalytique.

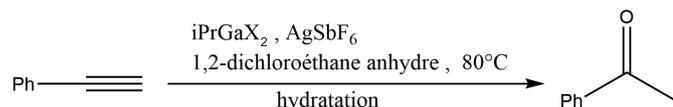


**Acides de Lewis stables :** Pour pallier cette difficulté, des alternatives plus stables face à l'eau mais tout aussi réactives ont été trouvées (Figure 12).



**Fig. 12** Synthèse d'un acide de Lewis stable.<sup>31</sup>

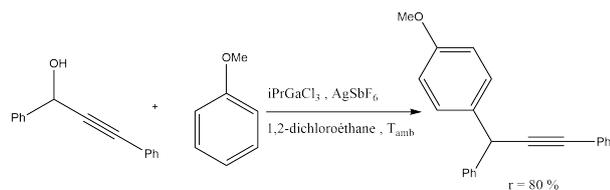
Ces complexes catalysent plusieurs réactions dont l'hydratation des alcynes (Figure 13) - pour laquelle on observe des rendements différents en fonction de l'halogène utilisé (Tableau 4) - et l'alkylation de composés aromatiques (Figure 14).



**Fig. 13** Hydratation du phénylacétylène catalysée par  $iPrGaX_2$ ,  $AgSbF_6$ .<sup>31</sup>

$iPrGaX_2, AgSbF_6$	Rendement
X = Cl	25 %
X = Br	63 %
X = I	41 %

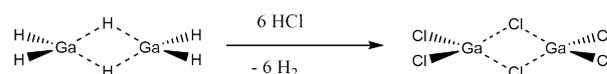
**Tab. 4** Rendements de l'hydratation du phénylacétylène en fonction de l'halogène utilisé pour le catalyseur.<sup>31</sup>



**Fig. 14** Réaction de Friedel-Craft catalysée par  $iPrGaCl_2$ ,  $AgSbF_6$ .<sup>31</sup>

### 3.3.2. Gallane et Digallane

Le gallane a pour formule  $GaH_3$ , il est souvent sous forme de dimère  $Ga_2H_6$  (digallane) et possède des propriétés similaires au diborane  $B_2H_6$ . Il est instable et se décompose en gallium et dihydrogène au-delà de 253 K. Cependant, il est plus réactif que le diborane, comme l'illustre la réaction avec l'acide chlorhydrique. Un seul hydrogène est substitué dans le cas de  $B_2H_6$  contre 6 pour  $Ga_2H_6$ , en présence d'une même quantité d'acide chlorhydrique (Figure 15 et Figure 16).



**Fig. 15** Réaction du digallane avec l'acide chlorhydrique.



**Fig. 16** Réaction du diborane avec l'acide chlorhydrique.

Le digallane, tout comme le diborane, réagit avec des bases de Lewis, conduisant à la substitution d'un ou plusieurs hydrogènes.<sup>32</sup>

### 3.3.3. Organogallium

Les organogalliums sont des composés organométalliques avec le gallium pour métal : le carbone étant plus électronégatif que le gallium (2,55 pour le carbone sur l'échelle de Pauling contre 1,8 pour le gallium) la liaison est polarisée.

Ce sont des bases de Lewis plutôt molles (selon la théorie HSAB, *Hard and Soft Acids and Bases*) et présentant la même réactivité que les organocuprates. Comme le gallium est plus électronégatif que l'aluminium (Tableau 5), la liaison C-Ga est moins polarisée que la liaison C-Al, et les organogalliums sont moins réactifs que les organoaluminiums. L'une des principales utilisations des organogalliums est celle du triméthylgallium pour former de l'arséniure de gallium, dont on a parlé en partie 3.1.1, pour des méthodes de dépôt de vapeur qui ne sont plus utilisées.

Elément	Electronégativité (échelle de Pauling)
Bore	2,04
Aluminium	1,61
Gallium	1,81
Indium	1,78
Thallium	1,62

**Tab. 5** Electronégativité des éléments de la colonne du gallium<sup>1</sup>.

Pour former des organogallium, on utilise principalement GaCl<sub>3</sub> (Section 3.3.1) ou une transmétallation.

L'usage du gallium en tant que composé organométallique n'est pas très répandu, en raison du coût et de la réactivité plus faible que ses homologues.

## 4. CONCLUSION

Le gallium est un métal présent partout autour de nous, principalement à travers l'électronique. Cependant, sa production est faible, de l'ordre de quelques centaines de tonnes par an seulement, et il est donc remplacé par des alternatives moins chères dans la plupart de ses applications - il est souvent préférable d'utiliser du silicium plutôt que de l'arséniure de gallium. Ce métal présente tout de même des spécificités méritant d'y prêter attention dans divers domaines : fabrication de thermomètres sans mercure, et donc moins toxiques, traitement des cellules cancéreuses grâce à sa ressemblance au fer, ou encore catalyseur en tant qu'acide de Lewis. Ainsi, bien que peu connu du grand public, le gallium est un élément du tableau périodique riche en propriétés et applications.

## RÉFÉRENCES

- (1) LIDE, D. , *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*; Taylor & Francis : 2003.
- (2) LAUBE, P. p-doping with boron <https://www.halbleiter.org/images/fundamentals/doping/p-dotieren.gif>.
- (3) CHUNG, Y. ; LEE, C.-W. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2013**, *4* (1) , 1-18.
- (4) FAMEREE, B. Le Gallium, un métal rare, inépuisable grâce à sa production secondaire – Impacts et enjeux environnementaux et économiques de sa production jusqu'à sa récupération, fr, thèse de doct., Université Libre de Bruxelles, 2012, [https://mem-envi.ulb.ac.be/Memoires\\_en\\_pdf/MFE\\_11\\_12/MFE\\_Fameree\\_11\\_12.pdf](https://mem-envi.ulb.ac.be/Memoires_en_pdf/MFE_11_12/MFE_Fameree_11_12.pdf).
- (5) DAENEKE, T. ; KHOSHMANESH, K. ; MAHMOOD, N. ; CASTRO, I. A. d. ; ESRAFILZADEH, D. ; BARROW, S. J. ; DICKEY, M. D. ; KALANTAR-ZADEH, K. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (11) , 4073-4111.
- (6) COMEZ, L. ; DI CICCIO, A. ; ITIÉ, J. P. ; POLIAN, A. *Phys. Rev. B* **2001**, *65* (1) , 014114.
- (7) MARTEL, B. , *Chemical risk analysis: a practical handbook*; Kogan Page Science paper edition, London, 2004.
- (8) CLAUSÉN, M. ; ÖHMAN, L.-O. ; PERSSON, P. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99* (3) , 716-726.
- (9) CHITAMBAR, C. R. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7* (5) , 2337-2361.
- (10) OMURA, M. ; TANAKA, A. ; HIRATA, M. ; ZHAO, M. ; MAKITA, Y. ; INOUE, N. ; GOTOH, K. ; ISHINISHI, N. *Fundam. Appl. Toxicol.* **1996**, *32* (1) , 72-78.
- (11) SURMANN, P. ; ZEYAT, H. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383* (6) , 1009-1013.
- (12) BENJAH-BMM27 Gallium arsenide unit cell 3D-balls <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gallium-arsenide-unit-cell-3D-balls.png>.
- (13) KAWASE, T. ; TATSUMI, M. ; NISHIDA, Y. in *Crystal Growth Technology*, Section : 16; John Wiley & Sons, Ltd : 2003, p. 349-371.
- (14) BRICE, J. C. ; RUDOLPH, P. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ISSN : 1435-6007; American Cancer Society : 2007.

- (15) LEVINSHTEIN, M.; RUMYANTSEV, S.; SHUR, M., *Handbook Series on Semiconductor Parameters: Volume 1: Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb*; WORLD SCIENTIFIC : 1996; t. 1.
- (16) ANTELL, G. R. in *Semiconductors and Semimetals*, WILLARDSON, R. K., BEER, A. C., éd.; Applications and Devices, t. 7; Elsevier : 1971, p. 273-292.
- (17) LIOU, J. J.; WONG, W. W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *28* (1) , 9-28.
- (18) BAURA, G. D. in *Medical Device Technologies*, BAURA, G. D., éd.; Academic Press : Oxford, 2012, p. 257-274.
- (19) *Minerals Yearbook, volume I, Metals and Minerals*; USGS Unnumbered Series; Reston, VA : U.S. Geological Survey, 2010.
- (20) HUNTINGTON, A. K. *Journal of the Institute of Metals* **1914**, *11*, 108.
- (21) NICHOLS, H.; ROSTOKER, W. *Acta Metall.* **1961**, *9* (5) , 504-509.
- (22) PARMUZINA, A.; KRAVCHENKO, O.; BULYCHEV, B.; BURLAKOVA, A. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *58* , 493-498.
- (23) GRAVES, J. L.; EWUNKEM, A. J.; WARD, J.; STALEY, C.; THOMAS, M. D.; RHINEHARDT, K. L.; HAN, J.; HARRISON, S. H. *Evol. Med. Public Health* **2019**, *2019* (1) , 169-180.
- (24) PAUL, B. T.; MANZ, D. H.; TORTI, F. M.; TORTI, S. V. *Expert Rev. Hematol.* **2017**, *10* (1) , 65-79.
- (25) CHITAMBAR, C. R. *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res.* **2016**, *1863* (8) , 2044-2053.
- (26) GARAYT, D. Gallium-67 scintigraphy and the Heart, French, thèse de doct., Montpellier-1 Univ., 1987, [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:21043274](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:21043274) (visité le 03/05/2021).
- (27) IVANEZ-ALLOSCHERY, M. Intérêt de la Scintigraphie au Citrate de Gallium 67 en Ophtalmologie, fr, thèse de doct., Lille, 1978, [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/12/613/12613607.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/12/613/12613607.pdf).
- (28) PINSKY, S. M.; HENKIN, R. E. *Semin. Nucl. Med.* **1976**, *6* (4) , 397-409.
- (29) WADAS, T. J.; WONG, E. H.; WEISMAN, G. R.; ANDERSON, C. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (5) , 2858-2902.
- (30) TANG, S.; MONOT, J.; EL-HELLANI, A.; MICHELET, B.; GUILLOT, R.; BOUR, C.; GANDON, V. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (33) , 10239-10243.
- (31) MICHELET, B.; TANG, S.; THIERY, G.; MONOT, J.; LI, H.; GUILLOT, R.; BOUR, C.; GANDON, V. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3* (12) , 1603-1613.
- (32) HOUSECROFT, C. E., *Inorganic chemistry*, Fifth edition; Pearson : Harlow, England; New York, 2018.

# LE POTASSIUM

T. LAMBERT, V. HERAULT, L. CORNE

Connu depuis des siècles, le potassium, 19<sup>e</sup> élément du tableau périodique, est très souvent en retrait sur la scène scientifique par rapport à ses cousins le sodium et le lithium. Néanmoins, son apport en chimie n'est pas négligeable, ses applications en industrie nombreuses et sa présence dans le corps humain indispensable. De son extraction sous forme de minerai à sa purification, la production de potassium a fait l'objet d'études et d'améliorations au cours du siècle dernier. Il existe de nombreux domaines où la connaissance du potassium est capital : datation, production d'engrais, médecine et alimentation, industrie électrochimique, etc. Élément d'avenir, le potassium semble avoir bien des surprises à révéler au chimiste.

## 1. HISTORIQUE

Le potassium est le troisième élément de la famille des alcalins. Il a été découvert en 1807 par Sir Humphry Davy lors de la réduction par électrolyse de la potasse KOH. Son symbole chimique est K d'après son nom allemand *kalium*. Son nom français dérive de la potasse, terme qui peut représenter différents composés chimiques suivant le domaine où elle est utilisée ; KOH évidemment, mais également KCl, K<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. C'est un constituant principal des cendres de végétaux qui se dit « qali » en arabe, dont est originaire le nom « alcalin ».<sup>1</sup>

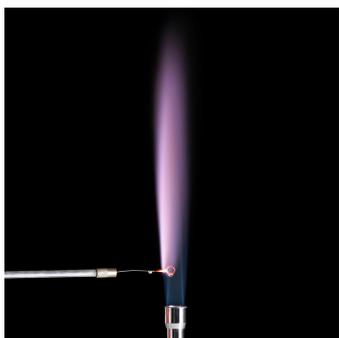
Lorsque Humphry Davy met en place son expérience, les sels de potassium étaient déjà bien utilisés en Amérique et en Asie pour leurs propriétés conservatrices et gustatives.<sup>2</sup> Il avait auparavant tenté d'effectuer l'électrolyse de potasse diluée. Cependant, il n'obtenait que du dioxygène et du dihydrogène, produits de l'électrolyse de l'eau. C'est pourquoi le 6 octobre 1807, il choisit d'électrolyser de la potasse pure. Il la place dans une casserole avec un disque de platine connecté

à la partie négative de la batterie. Puis il met en contact avec la potasse un fil de platine connecté à la partie positive de la batterie, voir Figure 1. C'est ainsi qu'il obtient le potassium en tant que corps pur.



**Fig. 1** Dispositif expérimental de Sir Humphry Davy.<sup>3</sup>

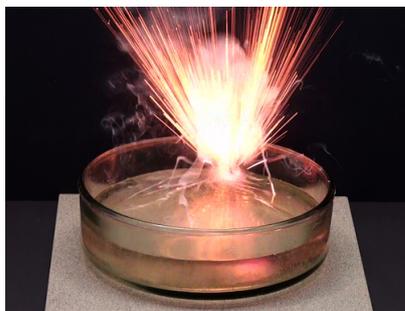
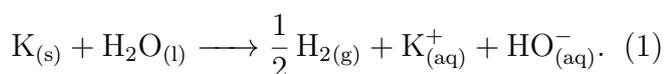
Pour bien prouver que le platine n'était pas responsable de l'apparition de ce nouveau métal, il a utilisé d'autres métaux pour électrode. De plus, il a remarqué qu'en présence d'eau, le potassium réagissait violemment avec une flamme violette caractéristique. C'est d'ailleurs par la méthode de test de flamme que l'on prouve encore aujourd'hui la présence de potassium (Figure 2).<sup>2</sup>



**Fig. 2** Flamme produite par le potassium.<sup>4</sup>

## 2. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

Le potassium se trouve à l'état solide aux conditions normales de température et de pression. Il prend la forme d'un métal de couleur argenté tellement mou qu'il peut être coupé au couteau. C'est un excellent réducteur, comme tous les alcalins. Mis au contact de l'eau, il produit une réaction très exothermique décrite dans l'Equation 1 qui conduit à une explosion (Figure 3). C'est pour cette raison qu'il est souvent conservé dans de l'huile.



**Fig. 3** Explosion du potassium solide en contact de l'eau.<sup>4</sup>

Le potassium est un excellent conducteur électrique et thermique. La conduction thermique s'explique par le fait que la transmission de la chaleur pour un métal est surtout due aux électrons libres qui communiquent leur agitation thermique à leurs voisins. Comme le potassium est de configuration électronique  $[\text{Ar}]4s^1$  il possède un électron libre et donc conduit bien la chaleur. Il est très peu électronégatif et peut former avec les éléments non métalliques des composés généralement à liaisons ioniques.

L'ensemble des ses propriétés principales sont résumées dans le Tableau 1.

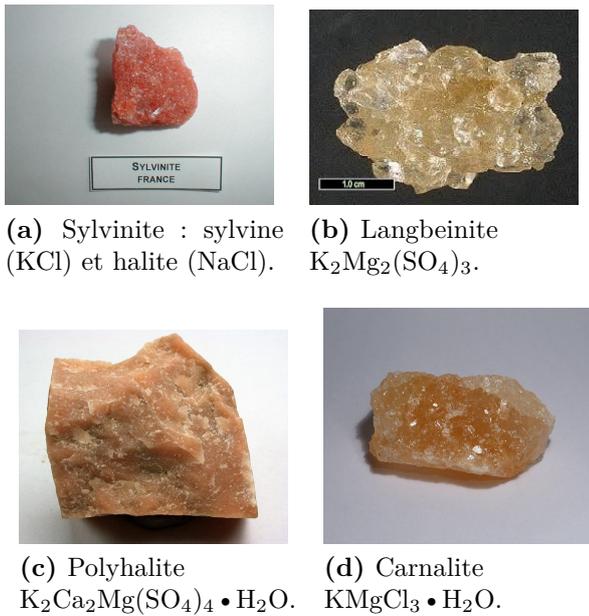
<b>Symbole</b>	K
<b>Numéro atomique</b>	19
<b>Configuration électronique</b>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
<b>Masse atomique</b>	39,0983 u
<b>Famille</b>	métaux alcalin
<b>Densité</b>	0,856
<b>Isotopes</b>	$^{39}\text{K}$ stable (93,26 %) $^{40}\text{K}$ instable (0,01 %) $^{41}\text{K}$ stable (6,73 %)
<b>Electronégativité (échelle de Pauling)</b>	0,82
<b>Potentiel standard du couple <math>\text{K}^+/\text{K}</math> (vs. ESH)</b>	-2,93 V
<b>Rayon atomique</b>	243 pm
<b>Rayon ionique</b>	140 pm
<b>Point de fusion</b>	63,5 °C
<b>Point d'ébullition</b>	759 celsius

**Tab. 1** Propriétés générales du potassium.<sup>5</sup>

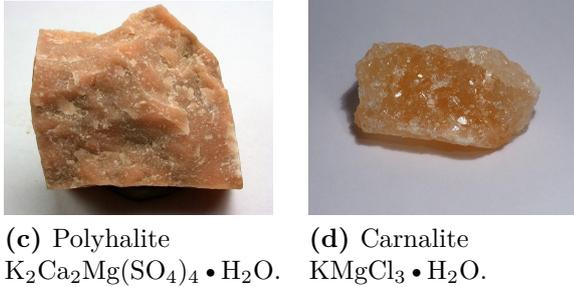
## 3. LE POTASSIUM DANS LA TERRE

### 3.1. D'où provient le potassium ?

Le potassium est le 7<sup>e</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre où il représente 2,6 % de la masse totale. On le trouve sous forme de roche dont quelques exemples sont données à la Figure 4. Ce sont des roches évaporites, c'est-à-dire qu'elles proviennent de la précipitations de sels qui étaient présents dans une solution saline comme la mer. Parmi ces roches, la plus abondante et donc la plus exploitée est la sylvinite (Figure 4a). C'est une roche principalement constituée de sylvine (KCl) et de halite (NaCl), et c'est majoritairement à partir de celle-ci que l'on va former la potasse KCl.<sup>6</sup>



(a) Sylvinites : sylvine (KCl) et halite (NaCl). (b) Langbeinites  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ .



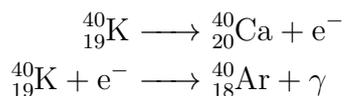
(c) Polyhalite  $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot H_2O$ . (d) Carnalite  $KMgCl_3 \cdot H_2O$ .

**Fig. 4** Différentes roches contenant du potassium.<sup>6</sup>

### 3.2. La datation au $^{40}K$

Le potassium étant naturellement présent dans les roches, il est possible de l'utiliser pour de la datation. En effet le  $^{40}K$ , qui ne représente que 0,012 % du potassium total, est naturellement radioactif.

Le  $^{40}K$  se désintègre en  $^{40}Ar$  et  $^{40}Ca$  selon deux réactions qui se produisent en parallèle :<sup>7</sup>



Ce sont ces réactions de désintégration qui vont permettre la datation. Le temps de demi-vie du  $^{40}K$  étant de 1,25 milliard d'années, il est possible de dater des roches couvrant la quasi-totalité des âges géologiques.

Il existe deux types de datation utilisant la radioactivité du potassium. D'une part, il est possible de réaliser la datation par spectrométrie de masse. On utilise cette technique pour déterminer la quantité de  $^{40}Ar$  et de  $^{40}K$  dans le minéral. L'argon est un gaz qui, ordinairement, ne se combine pas avec d'autres éléments. Ainsi, quand un minéral se forme à partir de roche fondue, il ne contient initialement pas d'argon. Cependant si le minéral contient du potassium, la décomposition de l'isotope  $^{40}K$  va produire du  $^{40}Ar$  piégé dans le

minéral. Il est ainsi possible de remonter à l'âge de la roche en utilisant la formule :

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln(2)} \times \ln \left( \frac{K_f + \frac{Ar_f}{0,109}}{K_f} \right),$$

avec  $t_{1/2}$  la demi-vie du  $^{40}K$  et  $K_f$  et  $Ar_f$  les quantités respectives de  $^{40}K$  et de  $^{40}Ar$  dans l'échantillon.<sup>8</sup>

D'autre part, il est possible de réaliser la datation par thermoluminescence. En effet, comme la désintégration du  $^{40}K$  produit un rayonnement  $\gamma$ , des défauts se forment dans la roche et des électrons s'y retrouvent piégés. Le chauffage de la roche libère ces électrons qui produisent alors une lumière dont l'intensité peut être mesurée. La même roche est ensuite exposée à une quantité de rayons  $\gamma$  connue puis chauffée plusieurs fois pour réaliser un étalon. Cet étalon permet de déterminer la quantité de rayons  $\gamma$  qui avait été produite par désintégration du  $^{40}K$ .

Comme il est plus facile de libérer des électrons piégés dans des défauts que de l'argon dans le minéral, la méthode par thermoluminescence est plus sensible aux événements que la roche a subis et permet de dater par exemple une poterie ou d'estimer la date d'un incendie. La méthode par spectrométrie de masse donne plutôt une indication de l'âge de la formation de la roche. La datation au  $^{40}K$  est ainsi une méthode efficace de datation et elle est complémentaire de la datation au  $^{14}C$  car elle permet de dater des échantillons qui ne contiennent pas de carbone.

## 4. MÉTHODE DE PRODUCTION

### 4.1. La production du chlorure de potassium

Le principe d'extraction de KCl repose sur le fait que KCl et NaCl ont une solubilité dans l'eau différente à chaud et à froid. En effet NaCl et KCl ont une solubilité dans l'eau similaire à chaud. Cependant, à froid NaCl est encore plus soluble tandis que KCl est peu soluble (Tableau 2).

Pour produire du KCl, la sylvinites est d'abord broyée puis dissoute dans de l'eau à 100 °C. Ensuite l'eau est refroidie à 30 °C pour que le KCl cristallise avant NaCl et se dépose au fond du contenant. Les impuretés restent en solution car

Composé	Solubilité à 30 °C (g·mL <sup>-1</sup> )	Solubilité à 100 °C (g·mL <sup>-1</sup> )
KCl	0,172	0,353
NaCl	0,297	0,275

**Tab. 2** Solubilités dans l'eau à 30 °C et 100 °C de KCl et NaCl.

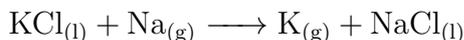
elles sont en concentration trop faible pour précipiter. Le KCl est ensuite récupéré sous forme d'un cristal blanc et peut directement être vendu sans nécessiter d'autres traitements.<sup>6</sup>

## 4.2. La production du potassium

Le potassium ne peut pas être produit par électrolyse contrairement au sodium. En effet, l'électrolyse du chlorure de sodium fondu forme du sodium qui flotte à la surface de l'électrolyte et qui peut donc facilement être récupéré de manière peu coûteuse. Dans le cas du potassium, celui-ci est plus dense et reste au fond de la cuve d'électrolyse où il se mélange avec le sel fondu, ce qui le rend très compliqué à séparer et à récupérer.

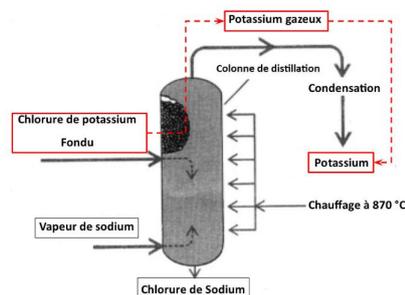
Pour produire le potassium par électrolyse, Sir Humphry Davy ajoutait un peu de mercure à la cathode, ce qui conduisait à la formation d'un agrégat entre le mercure et le potassium qui pouvait par la suite être collecté puis bouilli pour récupérer le potassium.<sup>3</sup>

Cette méthode ne peut pas facilement être utilisée en flux continu et nécessite l'utilisation de mercure toxique. Cela a donc motivé le développement d'une autre méthode pour produire du potassium de façon industrielle. Le potassium est produit par la réaction suivante :



Pour que cette réaction soit favorable thermodynamiquement, il faudrait remplacer le sodium par un métal moins électronégatif que le potassium. La réaction n'est pas favorable thermodynamiquement car le sodium est plus électronégatif que le potassium. Cependant des métaux moins électronégatifs que le potassium sont rares et chers, on utilise donc le sodium sous forme vapeur et du chlorure de potassium fondu dans une colonne de distillation chauffée à 870 °C (Figure 5). Comme le potassium est plus volatile

que le sodium (température d'ébullition de 759 °C pour le potassium contre 883 °C pour le sodium), le potassium s'échappe par le haut de la colonne.



**Fig. 5** Schéma de la production du potassium, en rouge le parcours du potassium.<sup>9</sup>

En accord avec le principe de Le Chatelier, le retrait d'un des produits du milieu réactionnel a pour effet de déplacer l'équilibre vers la formation des produits, ce qui permet ainsi la production de potassium.

## 5. L'ION POTASSIUM : DU SOL À NOS CELLULES

### 5.1. Du potassium dans les engrais

La croissance des plantes nécessite plusieurs apports du milieu extérieur. Les trois nutriments indispensables pour la croissance des plantes sont l'azote, le phosphore et le potassium. Ces éléments forment la base des engrais chimiques connus sous le nom d'engrais NPK. Chaque élément joue un rôle essentiel; celui du potassium est de permettre la floraison, ainsi que le développement des fruits et des racines. Il permet de diminuer la transpiration de la plante, ce qui la rend moins sensible à la sécheresse. Il participe également à la résistance aux maladies.

Ces engrais chimiques NPK augmentent le rendement agricole mais participent également à la pollution de nappes phréatiques et de cours d'eau. De plus, des engrais qui ne contiennent que les éléments NPK sont imparfaits : il manque des macroéléments (nécessaires en plus grandes quantités que des oligoéléments) comme le magnésium ou le soufre, et des oligoéléments présents dans des sels minéraux.<sup>10</sup>

Aujourd'hui, 95 % de la production mondiale de potasse est utilisée pour la production d'engrais,

ce qui représente près de 24 millions de tonnes de potasse par an.<sup>11</sup>

## 5.2. Alimentation et santé

La partie du corps où le potassium est le plus abondant est le sang (principalement les globules rouges) où il représente 0,4 % en masse. On le retrouve également facilement dans les muscles, dans les tissus du cerveau et dans les os. Au total dans le corps on trouve entre 110 g et 140 g de potassium. Cette variation dépend principalement du poids des muscles dans le corps.<sup>12</sup>

Le dosage du potassium ainsi que sa concentration dans la circulation sanguine, la kaliémie, sont des enjeux médicaux importants avec des implications primordiales sur le système cardiaque et le système nerveux. Malheureusement, le corps humain n'est pas capable de le stocker. C'est pourquoi nous avons besoin d'un apport journalier en potassium. Nous en consommons entre 1 et 6 g·j<sup>-1</sup>, avec une moyenne de 2,5 g·j<sup>-1</sup>. Néanmoins, la consommation conseillée est de 3,5 g·j<sup>-1</sup>. Le potassium est évacué ensuite principalement dans l'urine (3,2 g·j<sup>-1</sup>), mais également dans la sueur.<sup>12</sup>

Contrairement aux idées reçues, la banane n'est pas l'élément avec la plus haute teneur en potassium (Figure 6). Le potassium est présent dans la quasi-totalité des aliments, les seuls qui n'en contiennent pas sont le sucre, les huiles végétales, le beurre et la margarine.<sup>2</sup>



**Fig. 6** Aliments riches en potassium (valeurs moyennes pour 100 g d'aliments).<sup>2</sup>

Pour une personne en bonne santé, la concentration plasmatique en potassium est  $4,2 \pm 0,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Néanmoins, cette fourchette n'est pas très large, et il n'est pas rare d'observer des cas d'hyperkaliémie ou d'hypokaliémie. Si la concentration plasmatique du patient descend en dessous de  $3,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , il fait face

à une hypokaliémie légère, ce qui se caractérise souvent par un sentiment de faiblesse. Des carences chroniques peuvent être une source de dépression. La déficience cause également une faiblesse musculaire : si celle-ci touche le cœur, le patient risque des problèmes cardiaques. En dessous de  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on constate une paralysie des muscles lisses, dont le cœur, qui peut entraîner l'arrêt cardiaque.

Cependant, l'excès de potassium est également dangereux. On parle d'hyperkaliémie si la concentration plasmatique est supérieure à  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Si cette concentration n'est que légèrement dépassée alors les symptômes sont bénins, essentiellement des fourmillements dans les membres. Néanmoins, au-delà de  $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le pronostic vital est engagé. En effet, il y a alors trop de potassium en dehors des cellules nerveuses, ce qui gêne la neurotransmission. On observe alors des convulsions pouvant entraîner la mort par arrêt cardiaque.<sup>12</sup>

Il est intéressant de noter que des meurtres ont été commis au potassium, entre autres par des soignants. Le chlorure de potassium KCl est utilisé pour les injections létales (*non-toxic lethal injection*) aux États-Unis pour les condamnés qui acceptent de donner leur corps à la science, car KCl, bien que mortel en trop grande quantité, agit principalement sur le système nerveux et laisse les organes non endommagés.<sup>2</sup>

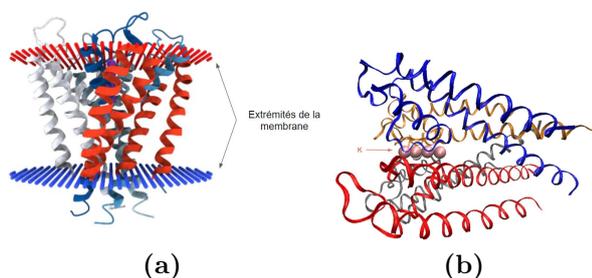
## 5.3. Canaux potassiques et éthers couronne

Dans les organismes vivants, le potassium est sous sa forme cationique au degré d'oxydation +I : c'est l'ion potassium  $\text{K}^+$ . Chez l'être humain, l'ion potassium est le cation le plus abondant au sein des cellules. 95 % du potassium se trouve dans les cellules, à la différence des ions sodium et calcium qui sont plutôt présents dans la matrice extra-cellulaire.

Les membranes des cellules ont des canaux ioniques dans lesquels les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  se déplacent à l'inverse des gradients de concentration. La densité surfacique de ces canaux à la surface de la membrane est supérieure à  $100 \mu\text{m}^{-2}$ , qui transfèrent plus de 200 ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  par seconde.<sup>2</sup>

Certains canaux sont spécialisés uniquement dans le transport des ions potassium. Pour ces canaux particuliers, comme par exemple le canal

1J95 (Figure 7), les cations  $K^+$  sont les seuls à pouvoir passer. Le rayon de Van der Waals du potassium, qui est la taille de l'atome, coïncide parfaitement avec le rayon interne du canal. Il justifie donc les tailles de canaux spécifiques.<sup>13,14</sup>



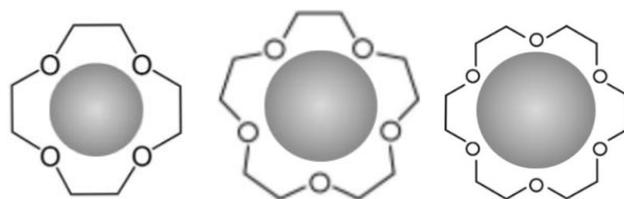
**Fig. 7** Canal potassique 1J95 au sein de la membrane plasmique (a) et avec des ions  $K^+$  (en rose) le traversant (b) ; image produite avec Visual Molecular Dynamics.<sup>15</sup> La structure de la protéine provient de la banque de donnée RCSB-PDB.<sup>16</sup>

Dans le cas des membranes des cellules nerveuses, la transmission de ces ions permet la transmission des impulsions nerveuses. Le phénomène de mouvement des charges à travers la membrane crée une différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Cette différence de potentiel se déplace à la surface de la cellule et peut être perçue comme une onde le long des cellules nerveuses. C'est une des techniques de transport de l'information de notre système nerveux. La région de l'hippocampe, lieu important dans l'apprentissage et le stockage de la mémoire, est la zone où les concentrations de potassium dans les canaux sont les plus élevées.<sup>2</sup>

Les canaux spécifiques utilisent beaucoup d'oxygènes pour coordiner les alcalins. Cette idée a déjà donné lieu à des utilisations en chimie d'éthers couronnes.<sup>13</sup> Ceux-ci peuvent être construits avec un nombre d'atomes d'oxygène précis, et donc une taille bien définie, pour devenir alors spécifique à un ion alcalin en particulier (Figure 8).

C'est leur rayon de Van der Waals qui justifie la distance à chaque oxygène, et qui donc définit le nombre d'oxygène moyen optimal autour de chaque ion. On trouve en moyenne 6 oxygènes (et donc 6 molécules d'eau) autour de  $K^+$ , 5 oxygènes autour de  $Na^+$  et 4 oxygènes autour de  $Li^+$ .<sup>13,14</sup>

Cette spécificité des éthers couronnes peut avoir des applications très utiles. En effet, ils per-



(a) Éther couronne spécifique à  $Li^+$ . (b) Éther couronne spécifique à  $Na^+$ . (c) Éther couronne spécifique à  $K^+$ .

**Fig. 8** Éthers couronnes spécifiques aux ions alcalins avec la représentation de l'ion et son rayon de Van der Waals :  $r_{vdW}(Li^+) = 182$  pm,  $r_{vdW}(Na^+) = 227$  pm et  $r_{vdW}(K^+) = 275$  pm.<sup>5</sup>

mettent de doser ou d'éliminer les cations associés. Il est souvent compliqué d'extraire des ions en phase aqueuse et ces éthers solubles en phase organique permettent de capturer sélectivement ces ions et de les transférer en phase organique.

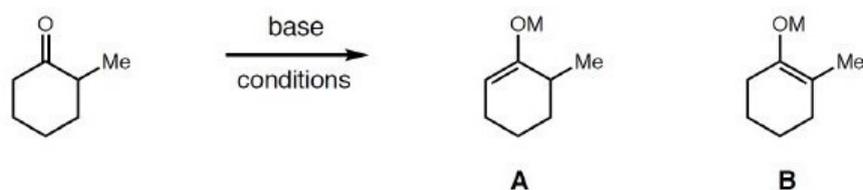
## 6. UN CONTRE-ION EN CHIMIE ORGANIQUE

Les chimistes considèrent parfois que la forme cationique du potassium n'est qu'un élément spectateur des réactions chimiques. Pourtant il a une importance non négligeable, principalement sur la sélectivité.

Dans la réaction d'énolisation montrée au-dessus du Tableau 3, le choix du contre-ion alcalin de la base a un réel impact sur les produits obtenus et ce pour des températures bien différentes. Le produit cinétique A est obtenu à 90 % à  $-78$  °C en présence de la base  $Ph_3CLi$ , tandis qu'il n'est obtenu qu'à 67 % avec la base  $Ph_3CK$ . Les deux bases sont pourtant sensiblement semblables avec un  $pK_a$  similaire. On retrouve un résultat inverse à  $25$  °C. Le choix du contre-ion est donc un élément important pour la stratégie en synthèse organique.

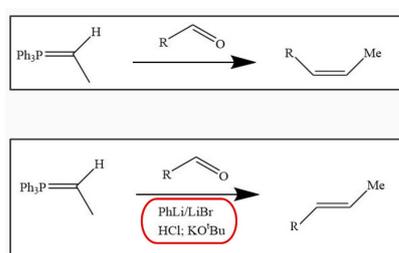
Un autre exemple de l'importance du contre-ion en synthèse organique est la modification de Schlösser de la réaction de Wittig. C'est une réaction très utilisée en chimie organique dans laquelle, à partir d'un dérivé carbonylé et d'un ylure de phosphore, un alcène de configuration (*Z*) est formé majoritairement (Figure 9).

Il est possible de modifier les conditions expérimentales en rajoutant du phényllithium avec du



Base	Température	Ratio A : B	Contrôle
Ph <sub>3</sub> CLi	-78 °C	90 : 10	cinétique
Ph <sub>3</sub> CK	-78 °C	67 : 33	cinétique
Ph <sub>3</sub> CLi	25 °C	38 : 62	thermodynamique
Ph <sub>3</sub> CK	25 °C	10 : 90	thermodynamique

**Tab. 3** Réaction d'énolisation avec différentes bases (Ph<sub>3</sub>CLi et Ph<sub>3</sub>CK) à différentes températures (-78 °C et 25 °C) dans le THF.<sup>17</sup>



**Fig. 9** Equation-bilan de la réaction de Wittig en haut et la modification de Schlösser de cette réaction en bas.

bromure du lithium dans de l'acide chlorhydrique (Figure 9). Le lithium va modifier la stéréochimie grâce à son oxophilie, c'est-à-dire le fait qu'il interagit fortement avec l'oxygène. Cependant, la complexation avec l'oxygène va empêcher la suite de la réaction : il faut alors retirer le lithium du milieu réactionnel. Pour cela un alcoolate de potassium est ajouté, l'alcoolate va se lier préférentiellement au lithium (du fait qu'il possède un oxygène ayant une densité électronique élevée). Le potassium reste donc le contre-ion qui ne va pas bloquer la suite de la réaction, car il est moins oxophile. L'Equation 2 résume le changement de contre-ion.

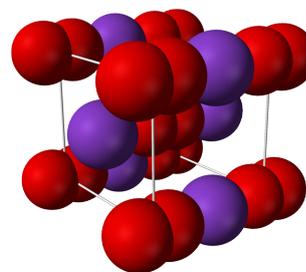


L'alcène de configuration (*E*) est alors majoritairement obtenu grâce à cette modification des conditions expérimentales.

## 7. APPLICATIONS CONCRÈTES

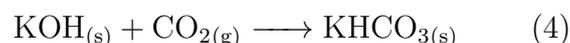
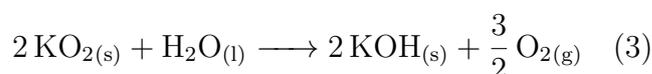
### 7.1. Le superoxyde de potassium, un système respiratoire en milieu confiné

Le potassium possède la propriété intéressante de s'oxyder en formant le superoxyde de potassium KO<sub>2</sub> lorsqu'il est brûlé en présence de dioxygène. Contrairement au sodium et au lithium qui forment préférentiellement leurs oxydes (Na<sub>2</sub>O et Li<sub>2</sub>O) le potassium forme le superoxyde KO<sub>2</sub> (Figure 10) d'état d'oxydation plus élevé de +IV.



**Fig. 10** Structure du superoxyde de potassium, avec du potassium (en violet) et de l'oxygène (en rouge).<sup>18</sup>

Le solide obtenu stocke une grande quantité d'oxygène. Il est ensuite capable d'absorber le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau en libérant du dioxygène suivant les Equations 3 et 4.



Lors de la respiration, du dioxyde de carbone et de l'eau sont produits, ils peuvent alors réagir

avec le superoxyde de potassium pour produire du dioxygène. Il permet ainsi de respirer en milieu confiné. Le superoxyde de potassium s'emploie donc simplement comme source de dioxygène et épurateur d'atmosphère passif. En effet 1 kg de  $\text{KO}_2$  peut absorber 0,308 kg de  $\text{CO}_2$  et relâcher 0,388 kg de  $\text{O}_2$  ce qui représente environ 20 h de respiration pour une personne au repos et 13 h pour une personne en activité.<sup>19</sup>

Il est utilisé en grandes quantités dans des milieux clos comme les mines, les sous-marins, ou encore les vaisseaux spatiaux. Il est également utilisé de façon individuelle dans des tenues fermées, utilisées par exemple par les pompiers pour combler le manque d'oxygène au cœur d'un incendie. Avec sa fabrication simple et son rendement élevé, le superoxyde de potassium est donc un système respiratoire de choix pour des milieux confinés.

## 7.2. Les batteries au potassium

Avec la raréfaction des énergies fossiles, les énergies renouvelables se sont développées rapidement. Cependant, la production de ces énergies est irrégulière parce qu'elle dépend d'une source d'énergie inconstante comme le soleil ou le vent. L'un des enjeux primordiaux est donc de trouver un moyen de stocker l'énergie produite pour pouvoir la redistribuer au long terme.

C'est dans ce but que les batteries métal-air ont été imaginées car elles ont des densités énergétiques théoriques, c'est-à-dire des quantités d'énergie par masse de batterie, très élevées comparées aux batteries actuelles. Ce sont des batteries constituées d'une anode en métal pur et d'une cathode en contact avec une source de dioxygène comme l'air ambiant. Elles sont basées sur une réaction d'oxydoréduction impliquant le dioxygène via la réaction suivante  $\text{O}_2 + e^- = \text{O}_2^-$ . La batterie potassium-air a une densité énergétique de 935 Wh/kg<sup>20</sup> contre seulement 100 à 200 Wh/kg<sup>21</sup> pour les batteries lithium-ion actuelles.

Cette batterie met en jeu une anode en potassium métallique et une cathode en carbone poreux dans laquelle peut se former  $\text{KO}_2$ , et qui est connectée à un réservoir d'oxygène (Figure 11). A cause de la très grande réactivité du potassium métallique et de l'ion superoxyde  $\text{O}_2^-$ , il est difficile de trouver un électrolyte stable. Un autre problème est dû au fait que le potassium se passive vite au contact de l'électrolyte, ce qui em-

pêche d'avoir une durée de vie suffisante pour avoir une utilisation commerciale. Une étude menée en 2018<sup>20</sup> a permis de trouver une surface de passivation artificielle protégeant l'anode métallique ainsi qu'un électrolyte stable. Cela a permis d'avoir une grande longévité allant jusqu'à plusieurs centaines de cycles. Elle reste encore très faible comparée à nos batteries actuelles (des milliers de cycles<sup>21</sup>) mais constitue un résultat très prometteur.

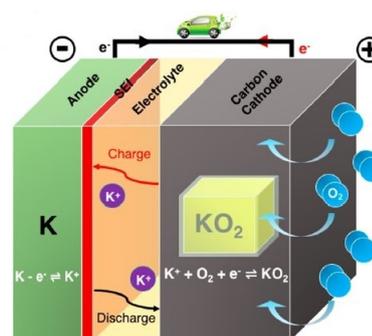


Fig. 11 Schéma de la batterie potassium-air.<sup>20</sup>

Ainsi, grâce à sa densité énergétique très élevée et de l'abondance du potassium sur Terre, la batterie potassium-air est un candidat pour le stockage d'énergie à grande échelle. Ces dernières ont plusieurs avantages par rapport aux batteries métal-air des autres métaux alcalins. En effet celles au lithium, malgré une densité énergétique bien supérieure, ont des problèmes de cinétique, et celles au sodium ont des problèmes de stabilité thermodynamique.<sup>20</sup>

## 8. CONCLUSION

Le potassium est ainsi un élément qui est utile dans un grand nombre de domaines. Sa présence abondante dans les minéraux rend son extraction relativement simple et permet même de dater les roches le contenant. Il est important de comprendre son rôle dans le corps pour rester en bonne santé et une bonne connaissance de ses propriétés permet de s'en servir aussi bien en chimie organique que pour des engrais ou encore comme système respiratoire. De plus, il reste encore de la place pour des recherches futures comme le développement de batteries efficaces utilisant du potassium et sans doute d'autres surprises que nous réserve encore cet élément.

## RÉFÉRENCES

- (1) A. HATTERER, H. K. Potassium - Encyclopedia Universalis <https://www.universalis.fr/encyclopedie/potassium/>.
- (2) EMSLEY, J. , *Nature's Building Blocks*; Oxford University Press : 2011.
- (3) MORRIS, J.; MORRIS, R. "Here Here Sir Humphry E. Davy— playing with your chemistry set again? Boom de Boom!", Potassium? -Sodium? <http://www.scitechantiques.com/Davy-potassium/>.
- (4) Fine Art America <https://fineartamerica.com>.
- (5) PERECK, S. Les éléments chimiques <https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques>.
- (6) La potasse d'Alsace, un siècle d'exploitation [http://www.lithotheque.site.acstrasbourg.fr/hommes/roches\\_utiles/la-potasse](http://www.lithotheque.site.acstrasbourg.fr/hommes/roches_utiles/la-potasse).
- (7) LANGLOIS, C.; BRIOT, D.; THOMAS, P. La méthode de datation potassium-argon <https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/datation-k-ar.xml>.
- (8) K-Ar dating [https://en.wikipedia.org/wiki/K%E2%80%93Ar\\_dating](https://en.wikipedia.org/wiki/K%E2%80%93Ar_dating).
- (9) MISHRA, B. , *Alkali Metals Production (Li, Na, K)*, 2nd, 2017; t. Encyclopedia of Materials : Science and Technology.
- (10) MONDE, L. Les engrais NPK : définition, utilisation et limites <https://jardinage.lemonde.fr/dossier-1012-engrais-npk.html>.
- (11) PLANETOSCOPE Production et consommation de Potasse <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1193-production-mondiale-de-potasse.html>.
- (12) DERACHE, P.; DELMAS-BEAUVEUX, M.-C.; DARMON, M. , *Biochimie structurale métabolique et clinique*, Collection Le Moniteur Internat; Groupe Liaisons : 2001; chap. Le métabolisme hydroélectrolytique et ses perturbations.
- (13) KISTENMACHER, H.; POPKIE, H.; CLEMENTI, E. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61* (799) .
- (14) KELLY, C.; CRAMER, C.; TRUHLAR, D. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (2) , 408-422.
- (15) HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14* , 33-38.
- (16) MORAIS-CABRAL, J.; MACKINNON, R.; ZHOU, M. 1J95 <https://www.rcsb.org/structure/1J95>.
- (17) BROWN, C. A. *J. Org. Chem.* **1974**, *39* (26), 3913-3918.
- (18) Superoxyde de potassium [https://fr.wikipedia.org/wiki/Superoxyde\\_de\\_potassium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Superoxyde_de_potassium).
- (19) HOLQUIST, J.; KLAUS, D.; GRAF, J. Characterization of Potassium Superoxide and a Novel Packed Bed Configuration for Closed Environment Air Revitalization, 44th International Conference on Environmental Systems <https://ttu-ir.tdl.org/bitstream/handle/2346/59647/ICES-2014-192.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- (20) XIAO, N.; REN, X.; MCCULLOCH, W.; GOURDIN, G.; WU, Y. *Acc. Chem. Res.* **2018**, (9) , 2335-2343.
- (21) DOUBLET, M. , *Batteries Li-ion: Conception Théorique*, Réf : AF6612 v1 ; Ed. Techniques Ingénieur.

# FONCTIONNALISATION DES SILICES MÉSOPOREUSES : DE LA MODIFICATION DE SURFACE À DE NOUVELLES APPLICATIONS.

L. BRIDOU, P. DEDIEU, F. GU, M. LECONTE, N. SCAGLIONE, V. TREIL

Cet article passe en revue les types de fonctionnalisation des silices poreuses mésostructurées ainsi que les modifications de propriétés de surface engendrées. Le mécanisme de greffage et ses enjeux d'optimisation sont également exposés. Pour cette étude, nous avons synthétisé puis fonctionnalisé par silylation des silices du type SBA-3 (Santa Barbara Amorphous-3 type material). Nous avons mis en évidence le remplacement des groupements de surface, la diminution du volume des pores et la réduction de la polarité de la silice après silylation par les caractérisations suivantes : tests de mouillabilité, spectroscopie IR, diffraction de rayons X, test au bleu de méthylène et étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote. Finalement, deux applications prometteuses des silices méso-poreuses fonctionnalisées sont présentées : le support de catalyse et la délivrance de médicaments lorsqu'elles sont sous forme nanoparticulaire.

## 1. INTRODUCTION

L'administration de molécules thérapeutiques à un patient est une problématique en plein essor. Un médicament n'est actif que pour des doses comprises dans une fenêtre de concentration propre à chaque composé. Tout l'enjeu d'un traitement est de maintenir la concentration en molécule thérapeutique constante et dans l'intervalle prescrit pour une efficacité maximale. Les méthodes d'administration de médicaments utilisées aujourd'hui sont malheureusement peu adaptées à ce cahier des charges. L'ingestion de gélules permet de maintenir une concentration en principe actif supérieure à la concentration minimale d'effet, mais cette concentration est loin

d'être constante en fonction du temps : les pertes en principe actif sont très lourdes.

De nombreux efforts ont été faits pour trouver un vecteur thérapeutique capable de relarguer le principe actif sur un temps long et de garantir une concentration constante au cours du temps. De nouvelles contraintes ont également vu le jour : le vecteur doit être non toxique et biocompatible, il ne doit pas relarguer le médicament avant d'être arrivé dans la zone à traiter et ce relargage doit être contrôlable.<sup>1</sup> L'image qui vient à l'esprit est celle d'un réservoir qui fuit, et que la fuite de médicament peut être contrôlée de l'extérieur. Malheureusement, des contraintes de taille pèsent également sur ce réservoir : il doit être plus petit que 500 nm pour éviter de bou-

cher les capillaires sanguins, mais plus grand que 5 nm pour éviter qu'il ne soit immédiatement éliminé par l'organisme. La fenêtre de taille considérée comme la plus adaptée se situe en fait entre 100 nm et 200 nm.<sup>2</sup>

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) s'inscrivent parfaitement dans ce contexte et suscitent un très grand intérêt depuis la première synthèse de la MCM-41 par la Mobil Corporation Materials dans les années 1990.<sup>3</sup> En effet, les SMO sont des nanomatériaux possédant un réseau organisé de pores de taille modulable, ce qui leur confère la capacité de stocker des molécules.<sup>4</sup> Plusieurs voies de synthèse des SMO ont été développées dans le but de contrôler et diversifier leur structure : les silices de type MCM-41 possèdent un réseau 2D hexagonal de pores de 4 nm de diamètre environ, les MCM-48 possèdent un réseau cubique de pores et les MCM-50 présentent un réseau lamellaire.<sup>4</sup> Plus récemment, la recherche autour des nanoparticules de silice mésoporeuse (Mesoporous Silica Nanoparticle, MSN) a permis la synthèse de particules de diamètre variant de 30 nm à 40 nm,<sup>5</sup> s'inscrivant ainsi dans la fenêtre de taille requise pour l'utilisation comme vecteur thérapeutique.

Cependant, la surface de ces silices est recouverte de groupements de type silanol, Si-OH, avec un caractère fortement polaire. Il est donc difficile d'adsorber des molécules apolaires comme la plupart des molécules à caractère thérapeutiques et de les véhiculer dans les porosités de la silice sans modification préalable. La fonctionnalisation, c'est-à-dire la substitution des groupements silanols de surface par des groupements fonctionnels choisis, est primordiale pour adapter les propriétés des silices à leur emploi comme vecteur thérapeutique. Les progrès réalisés dans le contrôle de la morphologie et de la fonctionnalisation de surface des MSN ont amélioré la biocompatibilité de ces matériaux,<sup>6</sup> et une grande variété de fonctions plus ou moins hydrophobes ou portant même des fonctions spécifiques encore mieux adaptées à la rétention sélective de molécules spécifiques ont vu le jour.

La silice est aussi utilisée dans de nombreux procédés chimiques, par exemple en séparation dans les colonnes de purification, en chimie analytique dans les colonnes chromatographiques et en catalyse comme support de métaux de

transition.<sup>7</sup> Dans le premier cas, il peut être intéressant de jouer sur la polarité ou la chiralité de la surface pour moduler les interactions développées avec les molécules à séparer.<sup>8</sup> Dans le deuxième exemple, les silices peuvent être employées comme support de catalyseur hétérogène car elles sont très stables thermiquement et proposent une grande surface d'échange. Cependant, la silice est un composé polaire, légèrement acide et donneur de liaisons hydrogène, ce qui peut mener à la dégradation d'un produit lors d'une chromatographie, ou engendrer des réactions parasites avec le milieu réactionnel et empêcher la réutilisation du catalyseur endommagé. Il est donc nécessaire de modifier la surface de la silice afin de protéger un produit sensible ou de pouvoir recycler un catalyseur coûteux dans une perspective de chimie verte.<sup>9</sup>

D'autre part, l'accès à une source d'eau durable et potable pour tout le monde est un enjeu sociétal de plus en plus important car la population mondiale ne cesse de croître. Le besoin de développer un moyen efficace et abordable de purification de l'eau est devenu un objectif majeur. C'est pour cela que des silices mésoporeuses fonctionnalisées ont été pensées pour la dépollution des eaux naturelles contaminées par des métaux lourds comme le césium, le thallium,<sup>10</sup> des actinides ou des lanthanides.<sup>11</sup> Les silices peuvent être fonctionnalisées par des groupements thiols<sup>12</sup> ou par des groupements phényles.<sup>13</sup> Ces dernières en particulier montrent une très bonne capacité de capture des métaux lourds grâce à l'utilisation de ligands thiols aromatiques qui se fixent à la surface de la silice par des interactions non covalentes. Ces interactions sont à l'origine du bon potentiel de régénération de la silice après dégradation. Ces études ont montré le potentiel prometteur des silices mésoporeuses comme un moyen efficace, durable et peu coûteux de recyclage et de purification des eaux usagées ou polluées.

Grâce à leur diversité de structure, leur facilité de fonctionnalisation et leur biocompatibilité, les silices mésoporeuses sont donc des objets prometteurs pour de nombreux domaines. Dans cet article, nous nous intéresserons à l'organisation et à la fonctionnalisation de la surface des silices mésoporeuses au travers du contrôle de leur structuration, des mécanismes de fonctionnalisation et des modifications de propriétés engendrées.

## 2. CONTEXTE ET FONDEMENTS THÉORIQUES

### 2.1. Fonctionnalisation

#### 2.1.1. Principe et méthodes

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la substitution des groupements silanols présents à sa surface par un groupement fonctionnel choisi. Les deux méthodes les plus couramment employées aujourd'hui pour fonctionnaliser la surface d'une silice sont le greffage post-synthèse et la co-condensation.

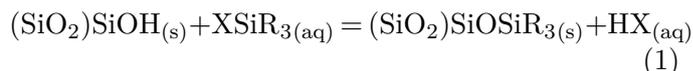
Le greffage post-synthèse consiste en l'ajout de groupements fonctionnels de surface lors d'une étape postérieure à la synthèse de la silice. Au contraire, la co-condensation consiste en l'ajout des substituants de surface simultanément à la condensation de la silice. La co-condensation présente plusieurs avantages par rapport au greffage post-synthèse : elle n'est pas limitée par la diffusion du greffon, il n'y a pas de problèmes d'obstruction des pores et la répartition des substituants à la surface est plus homogène. Cependant, il est ensuite impossible d'enlever l'agent structurant des pores par calcination car cela risquerait d'endommager les substituants greffés.<sup>14</sup>

Une autre méthode de fonctionnalisation des silices mésoporeuses consiste en l'emprisonnement d'entités chimiques (ions, polymères,...) à l'intérieur des pores sans l'action de liaisons covalentes. Les molécules fonctionnelles sont adsorbées dans les pores à partir de solutions, de gaz ou grâce à une méthode d'imprégnation par voie humide.<sup>15</sup> Les forces en jeu sont alors du type Van Der Waals ou au mieux du type liaison hydrogène.

La modification de surface aura donc pour rôle de moduler ces interactions chimiques faibles. Dans la suite nous présentons des exemples de modification de surface introduisant ce type de fonctions.

#### 2.1.2. Types de greffons utilisés

La réaction de silylation se déroule entre une fonction silanol de surface et le greffon, qui est un silane (Equation 1). La réaction permet la formation d'un enchaînement Si-O-Si à partir d'un enchaînement Si-O-H.



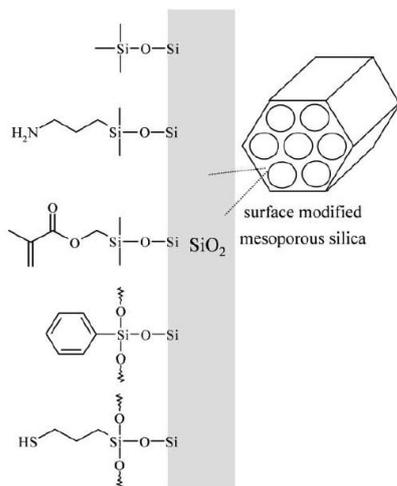
Le greffon utilisé lors d'une réaction de fonctionnalisation post-condensation possède un atome de silicium tétrasubstitué portant au moins le groupement fonctionnel désiré R et au moins un groupement qui peut être condensé. On distingue trois types de greffons en fonction de la nature du groupement condensable X (Equation 1) : les siloxanes pour lesquels X=OR, les chlorosilanes où X=Cl et les azasilanes avec X=NR<sub>2</sub>. Si les siloxanes sont les plus utilisés en recherche, les chlorosilanes sont favorisés dans l'industrie pour leur moindre coût. Quant aux synthèses de notre étude, nous avons eu recours à l'hexaméthyl-di-silylamine (HMDS), un azasilane. Les groupements condensables ont une importance : l'espèce HX est rejetée dans le milieu réactionnel et peut modifier les caractéristiques du milieu, notamment son pH. Cette variation du pH modifie entre autres la charge portée par les silanols de surface, ce qui peut induire le décrochage du tensioactif utilisé pour structurer les pores.

Le groupement fonctionnel à greffer peut être de nature très variable (Figure 1), et il sera à l'origine des propriétés physiques (surface, volume libre des pores) et chimiques (hydrophobicité, réactivité) de la silice. Mais ce n'est pas le seul paramètre qui puisse influencer les propriétés de la surface. En effet, le nombre de groupements condensables autour du silicium portant les fonctions greffées ont aussi un impact sur la densité des greffons que l'on peut retenir à la surface en facilitant plus ou moins des co-condensations croisées entre greffons. Par ailleurs, cela affectera le nombre de groupements silanols résiduels qui n'auront pas réagi à la surface de la silice.

### 2.2. Modification des propriétés

#### 2.2.1. Adsorption

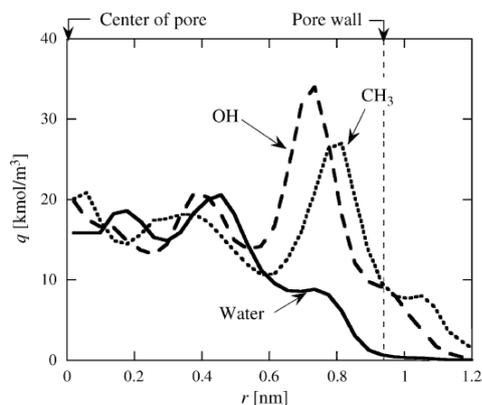
La fonctionnalisation de silices mésoporeuses permet de créer des matériaux à l'hydrophobicité contrôlée. Deux effets peuvent être modulés pour pouvoir obtenir le matériau souhaité : la nature des greffons, dont on connaît la polarité et la proticité, et le taux de remplacement des fonctions silanols par les greffons. Le caractère hydrophobe d'une silice mésoporeuse peut être qualita-



**Fig. 1** Exemple de groupements fonctionnels pouvant être utilisés pour modifier les propriétés de surface d'une silice mésoporeuse.<sup>16</sup>

tivement étudié grâce à un test de mouillabilité : c'est ce que nous avons utilisé lors de nos expériences (Section 4.1).

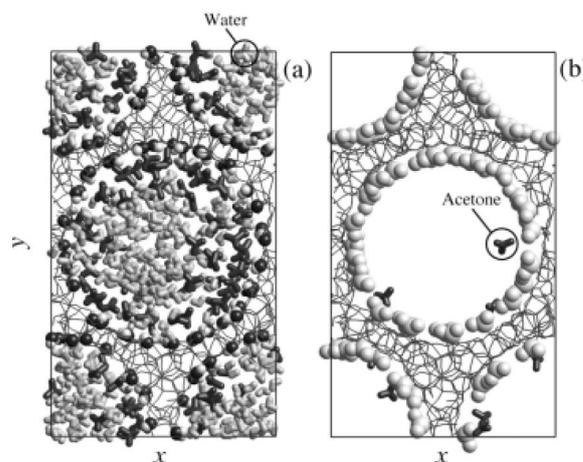
Mais grâce aux outils de modélisation aujourd'hui disponibles, des études quantitatives sont possibles. Une équipe de chercheurs japonais a modélisé la répartition de molécules d'un mélange eau/méthanol dans les pores d'une silice mésoporeuse silylée (Figure 2).<sup>17</sup> On constate que les molécules d'eau sont beaucoup moins nombreuses que les molécules de méthanol au contact de la paroi silylée et que les molécules de méthanol sont orientées, le groupement hydrophobe  $\text{CH}_3$  pointant vers la paroi du pore. Ces résultats permettent donc de montrer qu'une silice mésoporeuse silylée acquiert un caractère hydrophobe.



**Fig. 2** Profils de densité de l'eau et du méthanol (groupements  $-\text{OH}$  et  $-\text{CH}_3$ ) dans un pore d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée par des fonctions triméthylsilyles ;  $T = 333 \text{ K}$  et  $p/p_{0,\text{pure}} = 0,48$ .<sup>17</sup>

Dans le cas où la silice possède des groupements  $-\text{OH}$  en surface (Figure 3, cas a), il y a une grande adsorption du mélange eau/méthanol. On remarque que les cétones sont à la périphérie du pore et peuvent réaliser des liaisons hydrogène avec la paroi. L'eau emplit le centre de la cavité.<sup>17</sup>

Dans le cas où la silice est fonctionnalisée par des groupements triméthylsilyles (Figure 3, cas b), on constate une nette diminution de l'adsorption, seules quelques molécules d'acétone se positionnent en surface de la silice.<sup>17</sup>

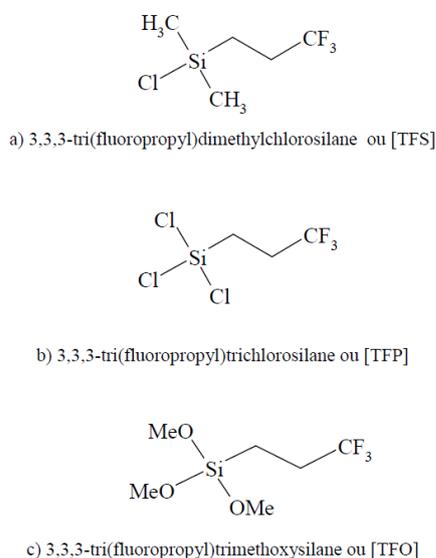


**Fig. 3** Simulation de la répartition des molécules d'un mélange eau (molécules grises) et acétone (molécules noires) dans un pore portant des groupements de surface silanols (a) ou triméthylsilyles (b) ;  $T = 293 \text{ K}$ , fugacité  $f = 12,6 \text{ kPa}$ .<sup>17</sup>

### 2.2.2. Propriétés mécaniques

Les silices hydrophobes peuvent stocker de l'énergie mécanique grâce à un mécanisme d'intrusion/extrusion d'eau. Ce type de matériau a un comportement amortisseur : si l'on applique une pression sur un système composé de silice mésoporeuse solide et d'eau, l'eau pénètre dans les pores de la silice et cela permet d'emmagasiner l'énergie mécanique causée par l'application de la pression. Cette énergie stockée est ensuite partiellement restituée quand la contrainte cesse d'être appliquée.<sup>18</sup> L'influence de la nature des groupements de surface de type alkyle ou dérivé fluoré sur le cycle d'intrusion/extrusion de l'eau pour des silices mésoporeuses a été étudiée : il a été montré que le comportement amortisseur est amélioré quand la surface de la silice devient plus hydrophobe. La fonctionnalisation de la surface par des chaînes alkyles ou des groupements flu-

roés est donc particulièrement intéressante dans ce contexte. Parmi les dérivés fluorés les plus courants (Figure 4), le TFS présente les meilleures propriétés mécaniques.<sup>14</sup>



**Fig. 4** Exemples de greffons fluorés couramment utilisés pour rendre une silice mésoporeuse hydrophobe.<sup>14</sup>

## 2.3. Mécanisme de greffage

### 2.3.1. Utilisation des dérivés halogénés

Les premiers réactifs utilisés pour réaliser une fonctionnalisation de surface ont été les dérivés chlorés du silicium. Déjà utilisés dans l'industrie du silicone, la similitude entre les réactions a poussé l'équipe de A. A. Chuiko à tenter les premiers la réaction entre un groupement silanol et le trichlorosilane.<sup>19</sup> Cette étude est un premier pas, et permet de montrer que la réaction est possible et mène bien à la formation d'une liaison Si-O-Si. Quelques années plus tard, M. J. D. Low *et al.* confirment par spectroscopie le risque de polyaddition lors de l'utilisation de dérivés polychlorés,<sup>20</sup> risque déjà énoncé par Hair *et al.*<sup>21,22</sup>

Ces mêmes équipes ont réussi à mettre en oeuvre la réaction en phases vapeur/liquide en présence d'une base et en utilisant des composés monochlorés. Un mécanisme de type addition nucléophile classique, passant par un intermédiaire pentavalent du silicium, a été proposé pour cette réaction.<sup>23</sup> Dans le cas où la base est ajoutée avant l'agent silylant, il existe également une liaison hy-

drogène comme dans le cas de la catalyse par une amine (Figure 5).

Même si l'utilisation de dérivés chlorés du silicium semble être une bonne option pour réaliser la réaction de silylation, leur utilisation soulève tout de même quelques problèmes. Tout d'abord, ces composés sont gazeux, et le montage expérimental s'en trouve donc alourdi. Ensuite, la réaction s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique gazeux qu'il faut pouvoir neutraliser. Il y a de plus des contraintes sur la nature des produits à utiliser : les composés multi-halogénés ne peuvent être employés, et ces réactions demeurent globalement peu efficaces et donc nécessitent souvent l'emploi d'un catalyseur.

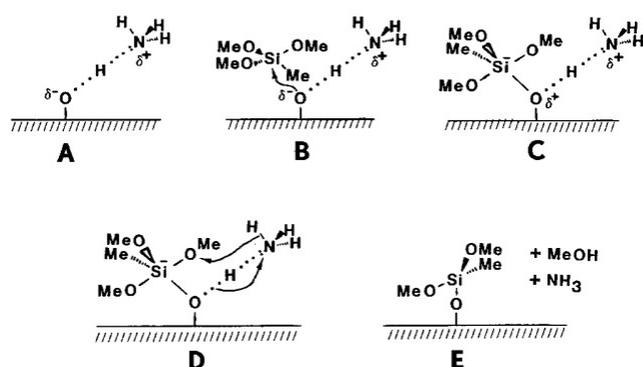
### 2.3.2. Utilisation des amines

La méthode la plus couramment utilisée pour une étape de greffage lors de la synthèse d'une silice fonctionnalisée est de réaliser une étape d'addition de l'oxygène sur le groupement fonctionnel voulu, avec un mécanisme de type substitution nucléophile. Cependant, cette méthode simple apporte la contrainte d'avoir un bon groupe partant sur le réactif d'intérêt, ce qui peut parfois s'avérer difficile lors d'une synthèse complexe.

Pour palier ce problème, certains groupes ont recherché un catalyseur qui permettrait de faciliter la réaction. J. P. Blitz *et al.* ont notamment mis en évidence le rôle du solvant dans la réaction de silylation.<sup>7</sup> Leur étude s'est portée plus précisément sur l'importance d'un solvant de type amine : la forte interaction entre l'atome d'azote et les groupements silanols de surface via la formation d'une liaison hydrogène permet d'augmenter la densité de charge sur l'atome d'oxygène, et donc d'exhorter sa nucléophilie (Figure 5). Cependant, il a été noté que l'affinité de l'azote pour le silicium pouvait être un point gênant, et qu'il fallait en général surévaluer la quantité d'agent silylant pour être sûr d'avoir un taux de conversion correct.

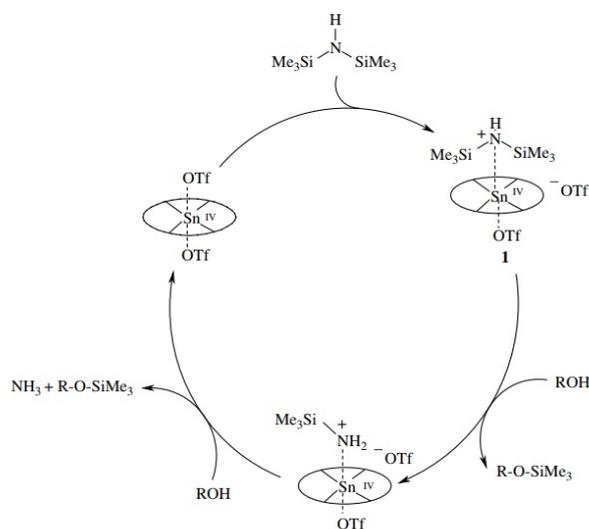
### 2.3.3. Catalyse organométallique de la réaction de capping

D'autres équipes se sont intéressées à des catalyseurs plus traditionnels à base de métaux de transition. Il a été démontré que des catalyseurs à base de zinc,<sup>24</sup> d'indium<sup>25</sup> ou de tungstène<sup>26</sup> permettaient d'augmenter considérablement le pou-



**Fig. 5** Mécanisme proposé pour la réaction de silylation de surface d'une silice en présence d'une amine.<sup>7</sup>

voir silylant des agents de silylation courants. L'étude menée par M. Moghadam *et al.* montre la très bonne efficacité d'un complexe étain-porphyrine vis-à-vis des autres catalyseurs cités ci-dessus.<sup>27</sup> L'équipe propose un cycle catalytique basé sur l'interaction entre l'azote et l'étain, la silylation serait alors réalisée par échange d'un proton et d'un groupement  $\text{SiMe}_3$  (Figure 6).



**Fig. 6** Cycle catalytique proposé pour un catalyseur à base d'étain utilisé pour réaliser une étape de silylation de surface.<sup>27</sup>

Cependant, le grand désavantage de ces catalyseurs est leur prix. D'autres études ont été effectuées avec le lithium,<sup>28</sup> avec l'iode,<sup>29</sup> ou avec d'autres métaux de transition moins chers et plus abondants comme le cuivre,<sup>30</sup> ou encore avec d'autres composés plus exotiques comme les acides sulfoniques.<sup>31</sup> Malgré cela, il reste difficile de catalyser l'étape de silylation en conjuguant un bon taux de conversion et un coût peu élevé.

### 3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour notre étude, nous avons synthétisé des silices du type SBA-3 (*Santa Barbara Amorphous-3 type material*). Il s'agit d'un arrangement de canaux hexagonaux parallèles, constituant les mésopores, séparés par des parois de silice.<sup>32</sup>

#### 3.1. Synthèse de la silice mésoporeuse

Tout d'abord, une solution de 3,279 g de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) est préparée dans 130,6 mL d'eau distillée et 59 mL de HCl 1M. La silice mésoporeuse a été synthétisée par hydrolyse de l'orthosilicate d'éthyle (TEOS) (11,2 mL) en milieu aqueux acide dans 136,1 g de la solution précédente à température ambiante. Initialement, les rapports molaires des réactifs sont donc 1 TEOS : 0,13 CTAB : 0,83 HCl : 9800 H<sub>2</sub>O. Le mélange est laissé à agiter pendant une heure. La solution est ensuite filtrée sur verre fritté et rincée 4 fois avec 10 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol·L<sup>-1</sup>. Le solide obtenu est ensuite mis à l'étuve à 90 °C pendant 30 minutes. Une masse  $m = 7,726$  g de silice mésoporeuse est obtenue.

#### 3.2. Silylation de la silice

La silice mésoporeuse synthétisée précédemment est ensuite silylée. Pour cela, on place environ 500 mg de silice dans un ballon sous atmosphère d'azote, auxquels on ajoute une solution de 5 mL d'hexaméthylidisilylamine (HMDSA) dans 20 mL d'acétonitrile. Après une heure de reflux, le mélange est laissé à refroidir à l'air et le flux d'azote est coupé. Le contenu du ballon est ensuite filtré sur verre fritté et le résidu solide est rincé deux fois avec 5 mL d'acétonitrile. Finalement le solide est séché à l'étuve à 90 °C pendant 30 minutes.

#### 3.3. Caractérisation des matériaux

Afin de constater les changements de structure et de texture apportés par la réaction de silylation, les techniques de caractérisation suivantes ont été utilisées : test de mouillabilité, spectroscopie IR, diffraction de rayons X (DRX) sur poudre, test au bleu de méthylène et étude des isothermes d'absorption-désorption d'azote.<sup>16,33</sup>

Les isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> à 77 K ont été obtenues avec un appareil volu-

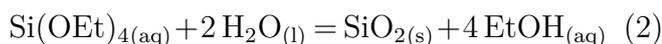
Solvant	SBA-3 brute	SBA-3 lavée	SBA-3 silylée
<b>Eau</b>	Mouillée	Non mouillée	Non mouillée
<b>Pentane</b>	Mouillée	Mouillée	Mouillée

**Tab. 1** Résultats des tests de mouillabilité des différentes silices mésoporeuses obtenues.

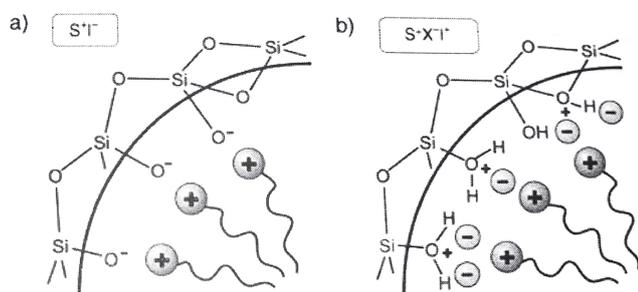
métrique Belsorp Max, sur des solides qui ont été séchés à 130 °C sous vide pendant une nuit. La diffraction de rayons X (DRX) a été réalisée avec un diffractomètre Bruker (Siemens) D5005 avec une radiation monochromatique Cu K $\alpha$ . Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un spectromètre ATR IRAFFINITY-1 (Shimadzu).

## 4. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

La première étape de cette partie expérimentale est la synthèse de la silice par hydrolyse du TEOS (Equation 2).

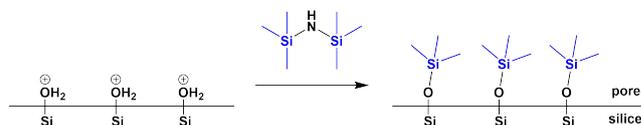


La réaction ayant lieu en milieu acide (pH proche de 1), la surface du matériau est protonée car le point isoélectrique de la silice est égal à 2. L'organisation de la surface est donc de type  $\text{S}^+\text{X}^-$  (Figure 7, cas b). La MCM-41 est quant à elle synthétisée à partir des mêmes réactifs et tensioactifs mais en milieu basique (pH compris entre 9 et 12). Sa surface est donc déprotonée et a une organisation de type  $\text{S}^+\text{I}^-$  (Figure 7, cas a).<sup>34</sup>



**Fig. 7** États de surface et nomenclatures des silices mésoporeuses MCM-41 (a) et SBA-3 (b). Figure tirée de [34].

La surface du matériau obtenu est ensuite silylée, ce qui convertit les groupements  $\text{Si}-\text{OH}_2^+$  en des groupements  $\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$  (Figure 8).



**Fig. 8** Effet de la silylation sur la surface du matériau synthétisé.

### 4.1. Mouillabilité

Tout d'abord, les échantillons de silice obtenus après chaque étape de réaction ont été soumis à un test de mouillabilité : une pointe de spatule de chaque produit est dispersée à la surface d'un solvant. L'expérimentateur observe si les grains de silice flottent ou coulent (Tableau 1).

Le test de mouillabilité permet d'appréhender qualitativement les interactions de surface entre la silice et le solvant, ici l'eau ou le pentane. Lorsqu'une silice développe beaucoup d'interactions de surface défavorables avec un solvant, les grains de celle-ci flottent à sa surface pour les minimiser. On dit que la silice est « non-mouillée ». Si à l'inverse les interactions sont favorables, les grains coulent et la silice est dite « mouillée ».

Dans le cas du SBA-3 brute, la silice est structurée autour du CTAB. Ce dernier étant un ion chargé positivement, son contre anion se dispose en surface du pore pour maximiser l'interaction électrostatique avec la surface de la silice. Dans un milieu polaire tel que l'eau, cet ion chargé négativement développe donc une forte interaction avec le solvant. De plus, en surface de la silice, les groupements silanols sont présents sous forme protonée. Ces deux éléments permettent d'expliquer le caractère hydrophile de la SBA-3 brute.

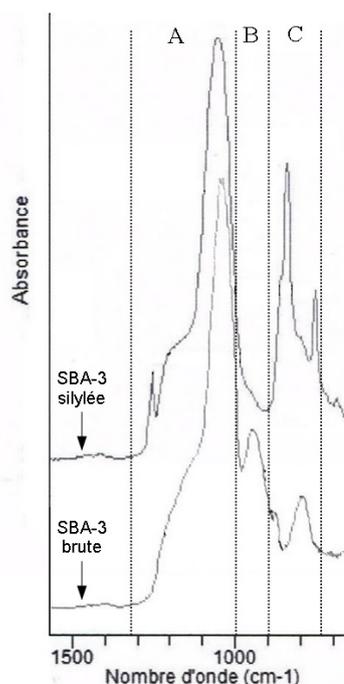
Après lavage, malgré le fait que les silanols soient protonés et puissent développer des liaisons hydrogène avec l'eau, l'absence de CTAB ne permet pas de développer autant d'interactions favorables avec l'eau que la silice SBA-3 brute. C'est pourquoi, la silice SBA-lavée n'est pas mouillée.

Enfin, en silylant la silice, on lui ajoute des groupements apolaires et la silice ne peut plus développer de liaisons hydrogène avec l'eau. Il y

a donc trop d'interactions défavorables entre l'eau et la silice, c'est pourquoi elle n'est également pas mouillée. En revanche, dans le pentane, la silice subit un mouillage évident en coulant dans ce solvant.

## 4.2. Spectres IR

Nous avons réalisé les spectres IR de la silice mésoporeuse avant et après la réaction de silylation (Figure 9).



**Fig. 9** Spectres IR d'un échantillon de SBA-3 avant et après la réaction de silylation.

Les bandes larges correspondent au *bulk* c'est-à-dire au coeur de la silice, car les liaisons entre atomes sont toutes couplées entre elles, ce qui implique un très grand nombre de fréquences de résonance possible. A l'inverse, les bandes fines correspondent aux groupements greffés à la surface de la silice, car les liaisons correspondantes sont moins couplées.

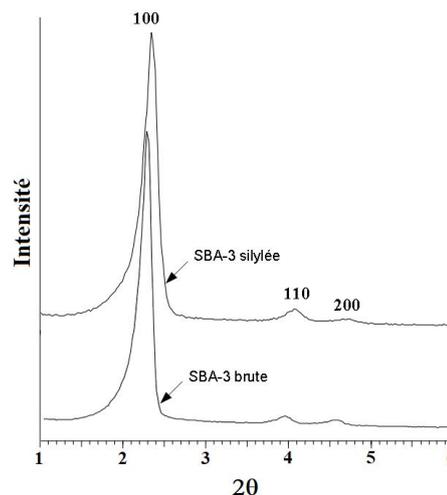
Lors de la silylation, on remarque que la bande massive à  $1000\text{ cm}^{-1}$ – $1200\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9, domaine A), correspondant aux liaisons Si-O du bulk, ne change pas d'intensité, ce qui indique que le bulk n'a pas été impacté par la réaction. Cependant, la bande à  $955\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9, domaine B) que l'on peut attribuer à la déformation des liaisons Si-OH disparaît. On remarque également que la bande à  $850\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux liaisons Si-O de surface, voit son intensité relative augmenter

fortement et on observe l'apparition de deux pics fins distincts, relatifs à la déformation des liaisons Si-O de surface et Si-C nouvellement formées. La finesse des pics indique que la réaction s'est bien déroulée en surface de la silice.

On note de plus l'apparition de bandes d'absorption très fines vers  $2900\text{ cm}^{-1}$ – $3000\text{ cm}^{-1}$  après silylation. Ces bandes sont relatives à la vibration d'élongation de la liaison C-H présente dans les groupements méthyles des fonctions triméthylsilanes greffés. La faible intensité peut-être due au fait que le spectre IR a été réalisé en ATR (Attenuated Total Reflectance) et que l'efficacité de la réaction est faible.

## 4.3. Diffractogrammes de rayons X

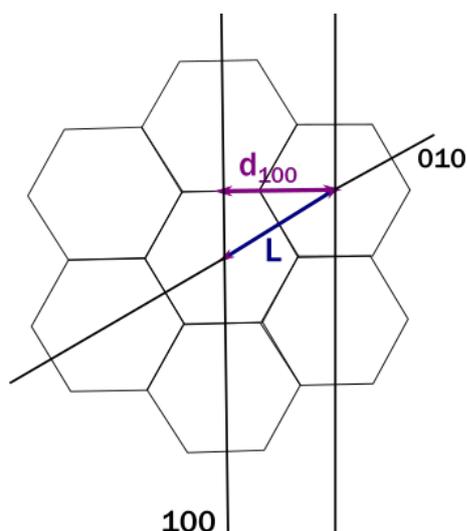
Finalement, des clichés de diffraction de rayons X ont été réalisés pour s'assurer que la silylation n'altère pas la structure cristallographique de la silice (Figure 10).



**Fig. 10** Diffractogramme X d'un échantillon de SBA-3 avant la réaction de silylation.

On remarque que tous les pics présents sur le diffractogramme de la silice avant la réaction de silylation sont toujours présents sur celui de la silice après silylation, sans changement des distances interréticulaires. On peut en conclure que la silylation n'altère pas la structure des pores de la silice.

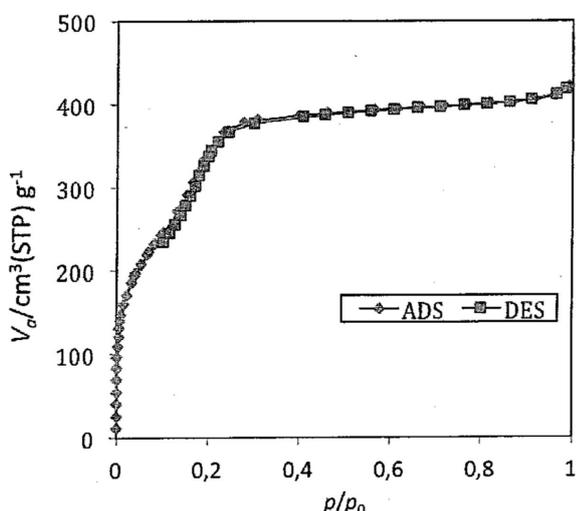
Les diffractogrammes de DRX permettent de remonter aux différents paramètres de maille (Figure 11) : le pic à  $2\theta = 2,3^\circ$  correspond au plan hkl = 100. On peut alors remonter par le calcul à la valeur de d, qui vaut  $d_{100} = 4,0\text{ nm}$ , puis à celle de L, soit  $L = 4,7\text{ nm}$ .



**Fig. 11** Maille cristalline hexagonale 2D de la silice SBA-3 et paramètres pour la DRX.

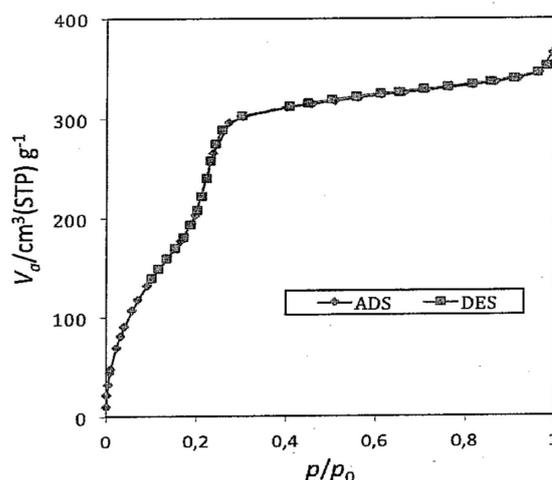
#### 4.4. Capacité d'adsorption des silices

L'étude des isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  permet de déduire la valeur de la surface spécifique de la silice ainsi que le volume des pores par la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Ils ont été réalisés pour la silice SBA-3 calcinée (Figure 12) et pour la silice SBA-3 silylée (Figure 13).



**Fig. 12** Isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77 K de la silice calcinée ( $S_{BET} = 1060 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $C = 80$ ,  $V_{meso} = 0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $d_p = 2,0 \text{ nm}$ ).

Le profil de ces isothermes d'adsorption/désorption est comparable à ceux obtenus dans la littérature pour des silices mésoporeuses SBA préparées de manière similaire.<sup>32</sup> La capacité d'adsorption de la silice calcinée est bien meilleure que celle de la silice silylée car les ramifications



**Fig. 13** Isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77 K de la silice silylée ( $S_{BET} = 1170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $C = 18$ ,  $V_{meso} = 0,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $d_p = 2,2 \text{ nm}$ ).

présentes dans cette dernière obstruent en partie les pores, diminuant le volume accessible aux molécules de  $N_2$ . On observe également que le paramètre d'affinité  $C$  est supérieur pour la silice calcinée que pour la silice silylée, ce qui est cohérent avec le fait que la silice calcinée possède des groupements silanols de surface, qui sont polaires, alors que la surface de la silice silylée est apolaire.

#### 4.5. Test au bleu de méthylène

On prélève environ 200 mg de chaque type de silice (SBA-3 brute, SBA-3 lavée et SBA-3 silylée), que l'on introduit dans des tubes à essai. On ajoute de l'éthanol à 95 % (10 mL), puis, après agitation, 0,13 mL de bleu de méthylène ( $0,20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On laisse décanter 15 min pour pouvoir comparer l'intensité de la coloration bleue des différentes silices (Figure 14).



**Fig. 14** Échelle de coloration bleue des silices après traitement au bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène (Figure 15) est une molécule qui donne une coloration bleue à un solide lorsqu'elle est greffée à sa surface. En fonction de la surface spécifique de chaque silice et de la polarité de cette surface, le solide observé après décantation aura une coloration bleue plus ou moins marquée. Le bleu de méthylène est une molécule polaire, qui interagira donc plus fortement avec une silice dont la surface est polaire qu'avec une

silice dont la surface est apolaire. Ceci explique pourquoi la SBA-3 silylée est la moins colorée des trois silices. De plus, les pores de la SBA-3 brute sont encore obstrués par le tensioactif, alors que rien n'occupe les pores de la SBA-3 lavée : cette différence de surface spécifique explique pourquoi la silice SBA-3 lavée est colorée plus intensément en bleu.

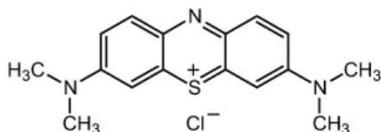


Fig. 15 Structure du bleu de méthylène.

## 5. APPLICATIONS ET DISCUSSION

Les résultats expérimentaux montrent que les propriétés structurales des silices peuvent être changées par modification des conditions opératoires de leur synthèse. Ainsi, en choisissant les conditions opératoires adéquates, la taille des pores et leur forme peuvent être contrôlées. Par exemple des silices MCM-41 présentant différentes tailles contrôlées de pores ont pu être obtenues en ajustant la concentration de co-cation et du tensioactif,<sup>35</sup> ou encore en utilisant des copolymères comme agent structurant.<sup>36</sup>

Les propriétés structurales ne sont pas les seules propriétés pouvant être modifiées par les conditions opératoires. Les résultats expérimentaux ont montré que les différents traitements de la silice pouvaient jouer sur sa mouillabilité : les propriétés physico-chimiques peuvent donc aussi être modifiées en choisissant une voie de synthèse adaptée. L'ajout de molécules fonctionnalisables en surface de la silice peut aussi être une solution efficace pour effectuer ces modifications. Par exemple, des procédés pour modifier la nature chimique de la silice mésoporeuse par greffage par liaisons covalentes de molécules présentant différentes fonctionnalités ont été étudiés<sup>37</sup> : entre autre, le greffage d'alcoxysilanes a permis de rendre la surface de la silice totalement hydrophobe.<sup>38</sup>

La structure des silices mésoporeuses est ainsi contrôlable et modifiable. Grâce à cela et à la possibilité de les fonctionnaliser, elles ont trouvé de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que la catalyse, la chromatographie ou

l'adsorption des ions. De plus, les silices mésoporeuses sont biocompatibles ce qui en fait des candidates idéales pour des applications biologiques telles que l'immobilisation d'enzymes ou la délivrance contrôlée de médicaments.

Nous allons passer en revue différentes applications de silice mésoporeuse qui ont été rendues possibles grâce à la flexibilité de structure des silices.

### 5.1. Les silices mésoporeuses pour la délivrance de médicaments

Un système efficace de délivrance de médicament doit avoir la capacité de transporter une molécule thérapeutique sans pertes jusqu'à un emplacement cible, puis être capable de relarguer le médicament de façon contrôlée à l'endroit ciblé. En effet de nombreux traitements, notamment la chimiothérapie du cancer, reposent sur l'utilisation de médicaments ayant de puissants effets secondaires. Utiliser un système de délivrance capable de cibler exclusivement les tissus endommagés pourrait ainsi permettre de limiter la zone sujette aux effets secondaires et rendre le traitement plus supportable pour le patient. Actuellement, les médicaments sont principalement administrés sous forme de gélule, et la molécule thérapeutique est libérée dans l'organisme par hydrolyse des polymères composant la capsule. Cette dégradation s'effectuant dès qu'il y a présence d'eau, le relargage du médicament est très peu ciblé et nécessite l'utilisation de fortes charges médicamenteuses pour pallier les pertes.<sup>6</sup>

Des systèmes efficaces de délivrance de médicaments doivent satisfaire certaines caractéristiques : être biocompatibles, pouvoir encapsuler des médicaments en de fortes concentrations, ne relâcher le médicament qu'une fois arrivé à l'endroit cible et avec une vitesse de relargage contrôlée.<sup>4</sup> L'utilisation de nanoparticules de silices mésoporeuses (MSN) est une solution prometteuse pour la conception de tels systèmes.

Les molécules thérapeutiques sont simplement adsorbées à la surface des pores. Les canaux poreux des MSN ne présentent pas d'interconnexion, ainsi chaque pore peut agir comme un réservoir indépendant.<sup>4</sup> Des études ont montré que la MCM-41 avec des pores hexagonaux était capable de contenir de grandes quantités de molécules d'Ibuprofène et de les libérer sur une période

de temps relativement longue.<sup>6,39</sup> Ces études ont aussi montré que la taille des pores n'avait pas d'influence sur les profils de libération, mais des études ultérieures ont montré que la forme des pores était très importante. Les silices contenant l'Ibuprofène dans des sites hexagonaux présentent une activité antibactérienne 1000 fois supérieure par rapport aux silices avec des pores tubulaires désordonnés. Ces résultats ont été attribués au fait que la diffusion serait plus facile à partir des canaux hexagonaux.<sup>6</sup> Cela montre le rôle essentiel de la morphologie des silices mésoporeuses sur le comportement de la libération contrôlée.

Dans les MSN, il n'existe pas de système de « porte moléculaire », c'est-à-dire d'entité chimique capable de réguler l'encapsulation et la libération de médicaments. Le relargage n'est effectué que si la solubilité du médicament encapsulé n'empêche pas son relargage, ce qui n'est pas compatible avec le pré-requis de libération prématurée nulle.

Ainsi de nombreuses études ont été menées afin de trouver un groupement capable de servir de porte moléculaire. Le groupe de Lin<sup>6</sup> a développé un système de portes redox : ce système est basé sur des MSN coiffées de nanoparticules de sulfure de cadmium via une liaison disulfure chimiquement clivable. Les molécules médicamenteuses sont alors physiquement bloquées dans les pores et ne peuvent être libérées. Des tests ont montré qu'après 12h, aucune fuite des agents encapsulés n'a pu être détectée. La libération est ensuite déclenchée en exposant les MSN coiffées à un agent réducteur capable de rompre le lien disulfure entre les nanoparticules de sulfure de cadmium et les MSN. Suite à l'ajout de l'agent réducteur, 85% des molécules thérapeutiques sont libérées au cours des 24h. Ces propriétés de libération peuvent être ajustées en utilisant différentes portes moléculaires et molécules de déclenchement.<sup>6</sup>

D'autres systèmes de portes moléculaires ont été testés, entre autre des systèmes de libération réversibles photocontrôlés à base de coumarine.<sup>40</sup> La coumarine est fixée de manière covalente aux parois des pores de la MCM-41 : la photodimérisation de la coumarine conduit à la fermeture des pores, tandis que la libération est faite en exposant le système à une lumière UV.

## 5.2. Les silices mésoporeuses comme support pour la catalyse

Un catalyseur a pour but d'être efficace vis-à-vis de la réaction qu'il catalyse, mais il doit aussi être facilement traité et/ou réutilisé. La grande surface spécifique des silices mésoporeuses, ainsi que le contrôle de leurs propriétés intrinsèques (comme leur structure), en font de bonnes candidates pour remédier au problème du recyclage des catalyseurs.

Les synthèses stéréosélectives sont au coeur de l'industrie biochimique. Les catalyseurs homogènes asymétriques utilisés, bien qu'efficaces sur des tests en laboratoire, le sont beaucoup moins en industrie. Ces catalyseurs sont généralement des complexes métalliques et plusieurs problèmes sont à traiter : utilisation de ligands volumineux, difficultés liées à la récupération et au recyclage du catalyseur homogène. Un moyen alternatif consisterait en fixer ces catalyseurs sur un support de silice mésoporeuse : la récupération serait immédiate et la combinaison support-catalyseur amène parfois à une meilleure efficacité.

Créer un tel catalyseur nécessite toutefois du travail. La difficulté principale, qui a freiné le développement de ce type de catalyseur hétérogène durant des années, est de lier le catalyseur homogène au support sans perdre son activité. Plusieurs possibilités sont envisageables, comme la fixation par liaison covalente d'un des ligands directement sur la silice. Cette méthode a été utilisée pour l'hydrogénation énantiosélective des oléfines avec un catalyseur à base de rhodium et de SBA-15, et a permis l'obtention d'un rendement supérieur à 99% et d'un excès énantiomérique de 98% sans traitement ultérieur.<sup>41</sup>

Hormis la fixation du catalyseur sur une surface de silice, le confinement lié aux cavités peut aussi être utilisé de manière innovante. Les enzymes ont toujours suscité un grand intérêt pour leurs propriétés catalytiques. Difficiles à utiliser hors de la chimie organique, il est maintenant possible de les encapsuler dans des cavités de silice. Une équipe a ainsi exploité une mousse mésocellulaire siliceuse pour créer artificiellement une métalloenzyme en immobilisant une enzyme (*Candida antarctica* lipase A) et un métal (Pd) dans des cavités de 13 nm d'ouverture et 27 nm de diamètre.<sup>42</sup> Ce nouveau système catalytique a permis de réaliser une

résolution cinétique dynamique d'une amine primaire avec un rendement de 100% : alors que l'enzyme joue le rôle de catalyseur énantiosélectif, le métal racémise la solution au sein de la cavité. Cette méthode bénéficie de plus de tous les avantages d'un catalyseur hétérogène, notamment la réutilisation simple. Toutefois, il est à noter que chaque cycle catalytique semble amoindrir l'efficacité d'un tel catalyseur.

Une autre propriété intéressante des silices mésoporeuses est leur capacité à transporter de la matière. Dans le cadre d'une chimie plus verte, l'industrie chimique connaît actuellement un essor vis-à-vis de l'utilisation de réacteur à flux continu. Dans le cas du catalyseur Cu-BTC,<sup>43</sup> le fixer sur un tapis impose une trop grande résistance au flux. Une solution prometteuse est l'utilisation de silice mésoporeuse monolithique qui supprime ce problème grâce à leur structure et leurs dimensions. Une étude affirme que le réseau créé dans ces silices permet un transfert de masse exceptionnel. Cette méthode a notamment été testée sur des réactions de Friedländer, d'isomérisation d'oxides d' $\alpha$ -pinène ou encore de Diels-Alder, toutes avec succès.<sup>43</sup>

## 6. CONCLUSION

Les silices mésoporeuses peuvent être facilement fonctionnalisées et leur structure peut être contrôlée. Ces deux caractéristiques expliquent le grand intérêt qu'elles suscitent, car cela en fait des candidates idéales pour de nombreux domaines d'application : synthèse d'un matériau hydrophobe, catalyse d'une réaction, immobilisation d'enzymes ou encore utilisation comme phase stationnaire en chromatographie.

L'intérêt de fonctionnaliser des silices mésoporeuses est que l'on peut modifier à la fois les propriétés de la surface globale du matériau et celles de ses pores. Par exemple, nous avons pu constater que la réaction de silylation, facilement mise en oeuvre en laboratoire, n'engendre pas de modification structurelle de la silice mais modifie grandement ses propriétés d'hydrophilie. La fonctionnalisation de silices mésoporeuses permet ainsi de créer des matériaux à l'hydrophobicité contrôlée en jouant sur la nature des groupements fonctionnels et sur le taux de substitution des fonctions silanols de surface.

Cependant, bien qu'étant une étape essentielle au développement de silices fonctionnalisées, la réaction de capping est encore aujourd'hui peu optimisée. L'emploi de catalyseurs à base de métaux de transition lors de la réaction permet l'obtention de résultats satisfaisants, mais leur coût reste un réel obstacle à leur utilisation. L'emploi de dérivés chlorés du silicium semble rendre la réaction plus réalisable, mais engendre de fortes contraintes expérimentales. Les efforts actuels faits sur le développement de catalyseurs organiques ou à base de métaux plus courants, comme le fer ou le cuivre, pourraient permettre de rendre cette réaction plus performante et de soutenir l'essor de la silice dans les différents domaines de la chimie. De nouvelles méthodes de synthèse sont toujours à l'état de recherche, ce qui laisse à penser que les propriétés uniques des silices mésoporeuses n'ont pas fini d'être exploitées.

## REMERCIEMENTS

Cet article a été écrit dans le prolongement d'une séance de travaux pratiques lors de notre année de L3 au département de chimie. Nous avons été encadrés par Belén Albela et Laurent Bonneviot, chercheurs au département de chimie de l'ENS de Lyon, que nous tenons à remercier chaleureusement pour nous avoir donné l'idée de rédiger cet article et pour nous avoir accompagnés dans sa rédaction.

## RÉFÉRENCES

- (1) VIVERO-ESCOTO, J. L.; SLOWING, I. I.; TREWYN, B. G.; LIN, V. S.-Y. *Small* **2010**, *6* (18), 1952-1967.
- (2) BRIGGER, I.; DUBERNET, C.; COUVREUR, P. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54* (5), 631-651.
- (3) BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834-10843.
- (4) DURAND, J. O.; RAEHM, L. *Techniques de l'ingénieur* **2009**, ref NM 4050 v1.

- (5) YAMAMOTO, E.; KITAHARA, M.; TSUMURA, T.; KURODA, K. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (9), 2927-2933.
- (6) SLOWING, I. I.; TREWYN, B. G.; GIRI, S.; LIN, V. S.-Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (8), 1225-1236.
- (7) BLITZ, J.; SHREEDHARA MURTHY, R.; LEYDEN, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *126* (2), 387-392.
- (8) MOLLER, K.; BEIN, T.; FISCHER, R. X. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (7), 1841-1852.
- (9) CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, (8), 853-860.
- (10) SANGVANICH, T.; SUKWAROTWAT, V.; WIACEK, R. J.; GRUDZIEN, R. M.; FRYXELL, G. E.; ADDLEMAN, R. S.; TIMCHALK, C.; YANTASEE, W. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182* (1), 225-231.
- (11) JOHNSON, B. E.; SANTSCHI, P. H.; CHUANG, C.-Y.; OTOSAKA, S.; ADDLEMAN, R. S.; DOUGLAS, M.; RUTLEDGE, R. D.; CHOUYYOK, W.; DAVIDSON, J. D.; FRYXELL, G. E.; SCHWANTES, J. M. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (20), 11251-11258.
- (12) YANTASEE, W.; RUTLEDGE, R. D.; CHOUYYOK, W.; SUKWAROTWAT, V.; ORR, G.; WARNER, C. L.; WARNER, M. G.; FRYXELL, G. E.; WIACEK, R. J.; TIMCHALK, C.; ADDLEMAN, R. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (10), 2749-2758.
- (13) CARTER, T. G.; YANTASEE, W.; SANGVANICH, T.; FRYXELL, G. E.; JOHNSON, D. W.; ADDLEMAN, R. S. *Chem. Commun.* **2008**, (43), 5583-5585.
- (14) BENAMOR, T. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée, fr, thèse de doct., Mulhouse : Université de Haute Alsace, 2011, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00705930/document>.
- (15) O. MAKOTO; S. KANJI; S. MINORU *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2015* (7), 1126-1136.
- (16) BRANDHUBER, D.; PETERLIK, H.; HÜSING, N. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35-36), 3896-3902.
- (17) AOYAMA, N.; YOSHIHARA, T.; FURUKAWA, S.-I.; NITTA, T.; TAKAHASHI, H.; NAKANO, M. *Fluid Ph. Equilibria* **2007**, *257* (2), 212-216.
- (18) GOKULAKRISHNAN, N.; PARMENTIER, J.; TRZPIT, M.; VONNA, L.; PAILLAUD, J.-L.; SOULARD, M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 2847-52.
- (19) CHUIKO, A. A.; TERTYKH, V. A.; KHRANOVSKII, V. A.; EGOROV, Y. P.; ROEV, L. M. *Theor. Exp. Chem.* **1967**, *2* (2), 189-193.
- (20) LOW, M.; SEVERDIA, A.; CHAN, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *86* (1), 111-118.
- (21) HAIR, M.; HERTL, W. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73* (7), 2372-2378.
- (22) HAIR, M.; HERTL, W. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77* (17), 2070-2075.
- (23) IMPENS, N.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E. *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *28* (2), 217-232.
- (24) FIROUZABADI, H.; KARIMI, B. *Synth. Commun.* **1993**, *23* (12), 1633-1641.
- (25) YADAV, J.; REDDY, B.; BASAK, A. K.; BAISHYA, G.; VENKAT NARSAIAH, A. *Synthesis* **2006**, (22), 3831-3834.
- (26) FIROUZABADI, H.; IRANPOOR, N.; AMANI, K.; NOWROUZI, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, (23), 2601-2604.
- (27) MOGHADAM, M.; TANGESTANINEJAD, S.; MIRKHANI, V.; MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; GHARAATI, S. *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23* (11), 446-454.
- (28) AZIZI, N.; SAIDI, M. R. *Organometallics* **2004**, *23* (6), 1457-1458.
- (29) KARIMI, B.; GOLSHANI, B. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (21), 7228-7230.
- (30) AKHLAGHINIA, B.; TAVAKOLI, S. *Synthesis* **2005**, (11), 1775-1778.
- (31) ZAREYEE, D.; KARIMI, B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (7), 1277-1280.

- (32) ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024-6036.
- (33) KAYABA, Y.; KOHMURA, K.; TANAKA, H.; SEINO, Y.; OHDAIRA, T.; CHIKAKI, S.; KIKKAWA, T. *Thin Solid Films* **2010**, *519* (2), 674-680.
- (34) HOFFMANN, F.; CORNELLIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216-3251.
- (35) CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M. T.; PÉREZ-PARIENTE, J.; REY, F. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (10), 2123-2126.
- (36) MUTH, O.; SCHELLBACHA, C.; FRÖBA, M. *Chem. Commun.* **2001**, 2032-2033.
- (37) GIRALDO, L.; LÓPEZ, B. L.; PÉREZ, L.; URREGO, S.; SIERRA, L.; MESA, M. *Macromol. Symp.* **2007**, *258* (1), 129-141.
- (38) VINU, A.; HOSSAIN, K.; ARIGA, K. *J. Nanosci. Nanotech.* **2005**, *5*, 347-371.
- (39) VALLET-REGI, M.; RÁMILA, A.; del REAL, R. P.; PÉREZ-PARIENTE, J. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 308-311.
- (40) LU, J.; LIONG, M.; ZINK, J. I.; TAMANOI, F. *Small* **2007**, *3* (8), 1341-1346.
- (41) SAHOO, S.; BORDOLOI, A.; HALLIGUDI, S. *Catal. Surv. Asia* **2011**, *15*, 200-214.
- (42) ENGSTRÖM, K.; JOHNSTON, E. V.; VERHO, O.; GUSTAFSON, K. P. J.; SHAKERI, M.; TAI, C.-W.; BÄCKVALL, J.-E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (52), 14006-14010.
- (43) SACHSE, A.; AMELOOT, R.; COQ, B.; FAJULA, F.; COASNE, B.; VOS, D. D.; GALARNEAU, A. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (39), 4749-4751.

# EFFET AHARONOV-BOHM DANS SA BAIGNOIRE

C. DEMAREZ, G. BUTSERAEN

Cet article présente les résultats obtenus au cours du projet TP nommé "Effet Aharonov-Bohm dans sa baignoire". Nous avons dans un premier temps pris soin de rappeler les fondements théoriques importants nécessaires à la compréhension du sujet. L'analogie entre l'effet Aharonov-Bohm et l'hydrodynamique a ensuite pu être testée expérimentalement à travers l'observation de dislocations de fronts d'ondes traduisant l'apparition de la phase de Berry. Enfin, pour mettre en évidence l'apparition de cette phase de manière plus intuitive, nous avons réalisé un dispositif type fentes d'Young et observé l'impact de la phase de Berry sur la figure d'interférence.

## 1. INTRODUCTION

Ce rapport présente les résultats obtenus au cours du projet TP nommé « Effet Aharonov-Bohm dans sa baignoire ». Nous avons dans un premier temps pris soin de rappeler les fondements théoriques importants nécessaires à la compréhension du sujet. L'analogie entre l'effet Aharonov-Bohm et l'hydrodynamique a ensuite pu être testée expérimentalement à travers l'observation de dislocations de fronts d'onde traduisant l'apparition de la phase de Berry. Enfin, pour mettre en évidence l'apparition de cette phase de manière plus intuitive, nous avons réalisé un dispositif type fentes d'Young et observé l'impact de la phase de Berry sur la figure d'interférence.

## 2. SIMULER LA MÉCANIQUE QUANTIQUE AVEC L'HYDRODYNAMIQUE

Afin de faire l'analogie entre les deux phénomènes, l'effet Aharonov-Bohm et la propagation d'ondes planes à la surface d'un liquide sont étu-

diés dans cette partie.

### 2.1. Effet Aharonov-Bohm

Cette partie a été construite en s'appuyant sur le rapport d'une conférence du département de physique de l'Université de Ljubljana.<sup>1,2</sup>

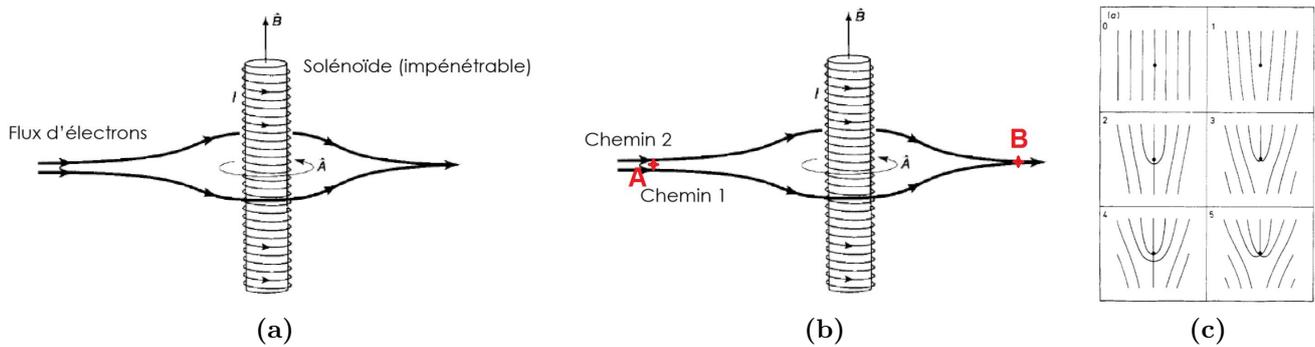
L'effet Aharonov Bohm est un effet purement quantique qui se produit lorsqu'on envoie des électrons de charge  $q$  délocalisés sur un solénoïde impénétrable parcouru par un courant (Figure 1a). Le champ magnétique  $\mathbf{B}$  est nul à l'extérieur, mais pas le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$ . Les électrons se comportent comme des ondes planes et n'interagissent jamais avec le champ magnétique  $\mathbf{B}$  créé dans le solénoïde. Pourtant, sa présence entraîne une modification de phase de la fonction d'onde des électrons.

Pour comprendre cet effet, il faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

avec :

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + q\phi(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$



**Fig. 1** (a) Des électrons délocalisés arrivent sous forme d’ondes planes sur un solénoïde impénétrable contenant un champ magnétique. A aucun moment les électrons n’interagissent avec celui-ci. (b) Calcul du déphasage lorsque les électrons empruntent deux chemins différents. L’un passe devant le solénoïde alors que l’autre passe derrière. On démontre que le déphasage est proportionnel au flux du champ magnétique à travers la surface délimitée par les deux chemins. (c) Dislocation de fronts d’ondes en fonction du paramètre  $\alpha$  allant de 0 à 5.<sup>2</sup> Les électrons arrivent de la gauche et le solénoïde est représenté par le point au milieu de chaque image (vue du dessus). Le nombre de fronts d’ondes supplémentaires au dessus du solénoïde est égal à l’entier le plus proche de  $\alpha$ .

où  $\mathbf{p}$  est l’impulsion,  $\mathbf{A}$  le potentiel vecteur et  $\phi$  le potentiel scalaire. Comme le champ électrique est nul et que l’on étudie les solutions stationnaires, on a  $\phi = 0$ . De plus, le champ magnétique étant nul en dehors du solénoïde, il est possible d’écrire  $\mathbf{A}$  sous la forme d’un gradient :

$$\mathbf{A} = \nabla\Lambda. \quad (3)$$

La résolution de l’équation de Schrödinger donne alors le résultat suivant :

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\frac{q}{\hbar}\Lambda}\Psi_0, \quad (4)$$

où  $\Psi_0$  est la solution de l’équation de Schrödinger avec  $\mathbf{A} = \mathbf{0}$ . La fonction d’onde des électrons est simplement modifiée par un facteur de phase égal à  $\frac{q}{\hbar}\Lambda$ , avec :

$$\Lambda = \int_0^r \mathbf{A}(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}'. \quad (5)$$

Cet effet de phase est visible lorsqu’on s’intéresse au déphasage entre deux chemins suivis par les électrons. Par exemple, lorsqu’on calcule le déphasage  $\Delta\phi$  entre un chemin passant devant le solénoïde et un chemin passant derrière (Figure 1b), on trouve :

$$\Delta\phi = \frac{q}{\hbar}\Phi, \quad (6)$$

où  $\Phi$  est le flux du champ magnétique à travers la surface délimitée par la boucle. La différence de phase est donc directement proportionnelle à

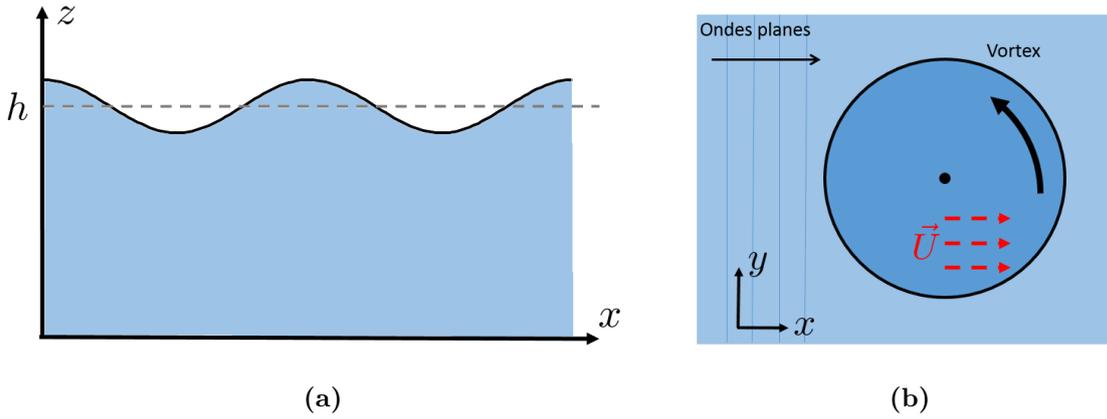
ce flux. On vient de démontrer que bien que les électrons n’interagissent jamais avec le champ  $\mathbf{B}$ , il y a déphasage seulement si le champ est non nul dans le solénoïde.

Le calcul numérique de l’effet de ce déphasage sur les fronts d’onde a été réalisé dans l’article de Berry.<sup>2</sup> On peut voir apparaître des dislocations de fronts d’ondes qui dépendent du paramètre  $\alpha = \Delta\phi/2\pi$  (Figure 1c). Cela signifie qu’il y a plus de fronts d’ondes d’un côté du solénoïde que de l’autre. Le nombre de fronts d’ondes supplémentaires est égal à l’entier naturel le plus proche du paramètre  $\alpha$ . Nous allons montrer que ce type de phénomène n’est pas spécifique à la mécanique quantique.

## 2.2. Vortex plongé dans un fluide où se propagent des ondes de surface

L’étude de l’effet Aharonov-Bohm fait intervenir des ondes planes représentant les électrons. L’analogie naturelle à ce phénomène en hydrodynamique est la propagation des ondes de surface (situation décrite sur la Figure 2a). Cette partie a été construite en s’appuyant sur [3]. Pour décrire ces ondes, il faut partir de l’équation de Navier-Stokes décrivant un fluide soumis à la force volumique de pesanteur :

$$\rho\left(\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\mathbf{v}\right) = -\nabla P + \eta\Delta\mathbf{v} + \rho\mathbf{g}. \quad (7)$$



**Fig. 2** (a) Propagation d'ondes planes à la surface d'un fluide. (b) Vortex plongé dans les ondes planes, vue de dessus.

En supposant l'écoulement potentiel (avec  $\mathbf{v} = \nabla\Phi$  où  $\Phi$  est le potentiel des vitesses), irrotationnel, et en négligeant les termes visqueux et non linéaires (approximation des petites amplitudes), l'Equation 7 devient :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} + \frac{P}{\rho} + gz = \text{cste} \quad (8)$$

En utilisant les conditions aux limites d'un fluide parfait, et la discontinuité de la pression à la surface imposée par la tension superficielle, si on cherche une solution sous la forme d'une onde plane, on obtient la relation de dispersion :

$$\omega^2 = kg(1 + k^2 l_c^2) \tanh(kh), \quad (9)$$

où  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  est la longueur capillaire associée au fluide étudié. La propagation des ondes se faisant le long de l'axe  $\mathbf{x}$ , des effets tridimensionnels apparaissent, car la hauteur d'eau  $h$  intervient dans la relation de dispersion. Cette relation de dispersion est celle des ondes de surface car les modes de vibration du potentiel des vitesses sont liés linéairement aux modes de déformation de la surface libre.

Il est possible de simplifier la relation (Equation 9) dans les cas limites :

Si  $kh \gg 1$  : régime d'eaux profondes, pour lequel si la longueur d'onde est grande devant la longueur capillaire ( $kl_c \ll 1$ ) les ondes sont appelées ondes de gravité et  $\omega = \sqrt{kg}$ . Le moteur des ondes est alors seulement la gravité. Si à l'inverse la longueur d'onde est petite devant la longueur capillaire ( $kl_c \gg 1$ ) on les appelle *ondes capillaires* avec  $\omega = k^{\frac{3}{2}} \sqrt{\gamma \rho^{-1}}$  et seule la capillarité du

fluide est moteur du mouvement.

Si  $kh \ll 1$  : régime d'eaux peu profondes où, dans le cas des grandes longueurs d'onde,  $\omega = k\sqrt{gh}$ . Nous verrons dans la suite de ce rapport que dans le cadre de ce projet, aucune de ces approximations ne peut être effectuée, et la relation de dispersion complète (Equation 9) sera utilisée.

### 2.2.1. Déphasage des ondes de surface par un vortex

Lorsqu'une onde plane (comme celles étudiées ci-dessus) se déplace dans un milieu mouvant à la vitesse  $\mathbf{U}$ , elle peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \Phi(x, z, t) &= \Phi_0 e^{i(k(x-Ut) - \omega t)} \Psi(z) \\ &= \Phi_0 e^{i(kx - (\omega + kU)t)} \Psi(z). \end{aligned} \quad (10)$$

On a ainsi

$$\omega(k, r) \rightarrow \omega\left(\left|k + \frac{Uk}{v_g}\right|, r\right), \quad (11)$$

où  $v_g$  est la vitesse de groupe des ondes planes, que l'on connaît à partir de la relation de dispersion (Equation 9). Cette relation est vraie tant que  $U \ll v_g$ .

Pour faire l'analogie avec l'effet Aharonov-Bohm, nous avons imaginé avec l'aide d'articles<sup>2,4</sup> plonger un vortex dans la cuve où se propagent les ondes planes (Figure 2b). Celui-ci pourra alors être identifié au solénoïde impénétrable de l'effet Aharonov-Bohm. Si les particules fluides sont mises en mouvement par un vortex imposant une vitesse tangentielle  $U$ , le déphasage sur les ondes planes de surface peut être calculé de la même manière que pour l'effet Aharonov-Bohm. En faisant

le calcul du déphasage sur deux chemins entourant le vortex, on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= k \oint \mathbf{U}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \\ &= 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda v_g}.\end{aligned}\quad (12)$$

### 2.2.2. Analogie

Force est de constater que ce déphasage est similaire à celui produit dans le cas de l'effet Aharonov-Bohm sur les électrons délocalisés (sous forme d'ondes planes). Il est alors possible d'établir une analogie entre l'effet Aharonov-Bohm et les ondes de surface se propageant sur un vortex. Dans le cas de l'effet Aharonov-Bohm, le déphasage entre deux chemins contournant le solénoïde est donné par l'Equation 6. On a alors l'analogie :

$$\frac{q}{h}\Phi \leftrightarrow \frac{\Gamma}{\lambda v_g}.\quad (13)$$

Il sera donc possible, tout comme dans l'effet Aharonov-Bohm, de caractériser les dislocations de fronts d'ondes (localisées autour du vortex) dans le fluide en fonction du paramètre  $\alpha = \frac{\Gamma}{\lambda v_g}$ .

## 3. MESURES ET TRAITEMENTS PRÉLIMINAIRES

Après avoir développé la théorie de notre problème, nous présentons dans cette partie les différentes mesures préliminaires effectuées. Ces mesures ont eu pour but de préparer le terrain avant de passer à l'observation de l'effet AB hydrodynamique à proprement parlé.

Le matériel utilisé, le dispositif expérimental, ainsi que les méthodes de prises d'images (spécifique à chaque phénomène étudié) sont détaillés en appendice.

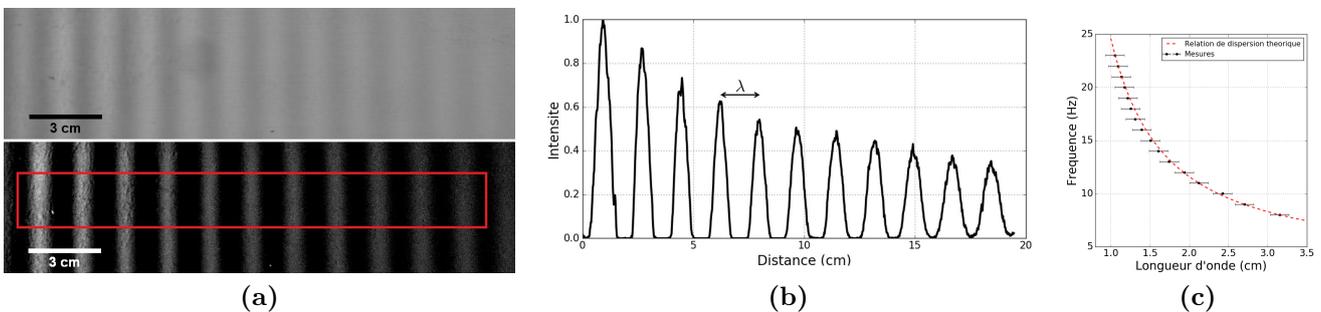
### 3.1. Mesure de la relation de dispersion des ondes de surface

Afin de tester le dispositif expérimental une première fois, et vérifier l'accord de nos observations avec la théorie, la relation de dispersion a été mesurée.

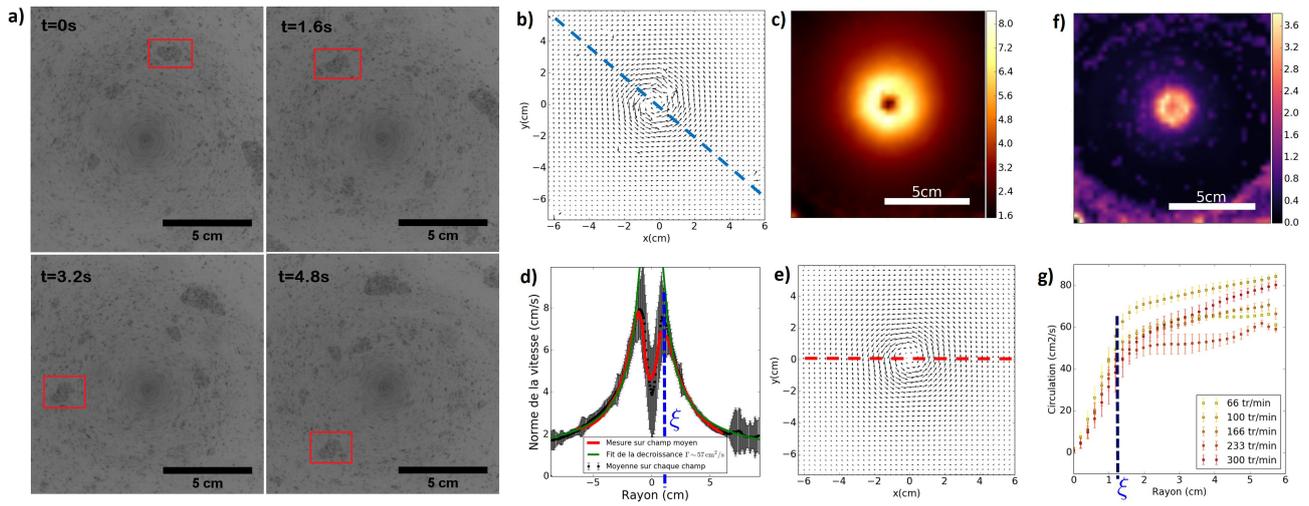
Les fréquences entre 8 et 22 Hz sont balayées, pour 4 hauteurs d'eau différentes ( $h = 4,9$  cm, 7,5 cm, 9,8 cm et 12,5 cm). Il s'avère que dans cette gamme de fréquence et de hauteur,  $\tanh(kh) = 1$ . Ainsi on peut négliger l'influence de la hauteur sur la relation de dispersion (Equation 9). Pour chaque valeur de fréquence imposée, la moyenne des longueurs d'onde pour les différentes hauteurs est calculée. La relation de dispersion est tracée sur la Figure 3c. Les mesures étant cohérentes avec la théorie, nous utiliserons la relation de dispersion théorique pour déterminer la vitesse de groupe et la longueur d'onde en fonction de la fréquence.

### 3.2. Etude du vortex

Un des éléments principaux de notre montage expérimental est le vortex au centre de la cuve. Afin d'avoir une idée de son comportement, la caractérisation de celui-ci a été menée. Pour expliquer notre démarche d'analyse du vortex, nous présentons ici l'étude d'un vortex créé par un agi-



**Fig. 3** (a) Mesure de la longueur d'onde,  $h = 9.8$  cm et  $\nu = 13$  Hz. En haut : Photo du fond de la cuve où l'ombre des fronts d'ondes est visible. En bas : Photo après soustraction de la photo sans ondes et augmentation du contraste. (b) Profil d'intensité mesuré dans la zone rouge (figure (a) en bas), la longueur d'onde est mesurée à partir de la distance entre les pics. (c) Relation de dispersion mesurée et théorique. Chaque point est la moyenne sur les différentes hauteurs, et l'incertitude est définie comme le plus grand écart type de la série de données.



**Fig. 4** Traitement PIV du vortex pour une vitesse d'agitateur magnétique de 100 tr/min. **a)** Séquence d'images issue de la captation vidéo du vortex. En rouge est encadré un « bloc » de poivre qui semble bouger en translation circulaire. **b)** Champ de vitesse instantanée obtenu en PIV à partir de deux images successives. En bleu est indiquée la ligne le long de laquelle la norme de la vitesse est mesurée. **c)** Champ de vitesse moyenné sur tous les instants. En rouge est indiquée la ligne le long de laquelle est mesurée la norme de la vitesse. **d)** Carte de la norme de la vitesse moyenne. **e)** Carte de l'écart type de la norme de la vitesse. La zone rouge au centre est due aux petits déplacements du vortex et à « l'aspiration » du poivre par le vortex. **f)** Tracé de la norme de la vitesse en fonction du rayon. En noir ont été moyennées les mesures pour chaque instant (ligne bleue de b) ), et l'incertitude est l'écart type de la série de vitesse à une valeur de rayon donnée. En rouge la mesure est effectuée sur le champ moyen (ligne rouge de c) ). Le rayon typique du cœur du vortex  $\xi$  est indiqué en bleu. **g)** Circulation du vortex en fonction du rayon pour différents réglages de l'agitateur magnétique, correspond au modèle théorique : la circulation augmente linéairement puis est constante. L'incertitude est définie comme l'écart type pour chaque point (qui est une moyenne temporelle).

tateur magnétique réglé à 100 tr/min.

Sur les images obtenues (Figure 4a), voir méthode d'observation en appendice), on peut voir la surface de l'eau colorée, où les grains de poivre sont mis en rotation autour du centre du vortex. On peut également voir que, localement, les particules fluides semblent se déplacer en translation circulaire (encadré rouge). Cette observation bien que non systématique a permis de confirmer en partie l'approximation d'écoulement potentiel (donc irrotationnel).

Le traitement PIV extrait de chaque image un champ instantané (Figure 4b) possédant un certain nombre de discontinuités. Cela est dû à l'inhomogénéité de la répartition de particules en surface, et à la disparition sous la surface de celles plus proches du centre. Afin d'avoir un aperçu global du champ de vitesse du vortex, le champ est moyenné pour chaque instant. Le champ de vitesse moyen est présenté sur la Figure 4c. Le moyennage a permis de gommer les discontinuités du champ, et celui-ci semble conforme aux at-

tentes. Afin d'avoir un aperçu de la variation de la norme, les cartes de la moyenne (Figure 4d) et de l'écart type (Figure 4e) de la norme de la vitesse sont tracées. On peut voir que la valeur de la vitesse augmente avec le rayon, puis diminue à l'infini. La répartition de l'écart type renseigne sur le déplacement du vortex. En effet on voit un cercle réparti autour du centre du vortex « moyen » qui résulte du déplacement du vortex au cours du temps, mais également de l'aspiration et du regroupement des particules lorsqu'elles se trouvent proches du centre.

Afin de caractériser plus finement ce vortex, et de le comparer aux modèles théorique, nous avons voulu tracer la vitesse tangentielle  $v_\theta$  en fonction du rayon. La vitesse étant uniquement selon  $\mathbf{e}_\theta$ , cela revient à tracer la norme de la vitesse en fonction du rayon. Pour cela deux techniques ont été utilisées. La première a consisté à mesurer la norme de la vitesse le long d'une ligne passant par le centre du vortex à chaque instant. Ensuite, pour chaque valeur de rayon, la vitesse est moyen-

née (sur le temps) et l'incertitude sur la mesure est l'écart type. Cette mesure est présentée en noire sur la Figure 4f. La deuxième mesure (en rouge sur la même figure) a consisté à mesurer cette vitesse directement sur le champ moyen. Les deux tracés coïncident.

Le modèle d'un vortex décrit par un cylindre de vortacité (de rayon  $\xi$  marquant la limite du cœur du tourbillon) prédit une évolution linéaire de la vitesse radiale  $v_\theta = \Omega r$ , pour  $r < \xi$  ( $\Omega$  est la vitesse de rotation et est constante). Ensuite la vitesse doit décroître comme,  $v_\theta = \frac{\Gamma}{2\pi r}$ . L'évolution de la vitesse mesurée grâce à la PIV semble correspondre, avec  $\xi \approx 1$  cm. En faisant un fit de la décroissance on obtient une circulation de  $\Gamma \sim 57$  cm<sup>2</sup>/s.

Enfin à partir de PIVlab, et d'un programme de traitement, la circulation du vortex est calculée en fonction du rayon (comme pour la vitesse, pour une valeur de rayon, la valeur est obtenue en moyennant sur le temps, et l'incertitude est l'écart type). La figure représentant le résultat de ce calcul pour tous les vortex étudiés est présentée sur la Figure 4g. La théorie prédit une augmentation linéaire de la circulation jusqu'au rayon  $\xi$ , puis une circulation constante. Sur le tracé, les résultats semblent correspondre avec un tel comportement, avec  $\xi$  proche de celui mesuré sur la Figure 4f. Dans le cas étudié plus haut (100 tr/min), la circulation en  $r = \xi$  est d'environ 65 cm<sup>2</sup>/s. Cela est en accord avec la valeur obtenue en faisant le fit de la décroissance.

Le traitement ci dessus correspond à l'analyse du premier vortex qui a été mis en place dans la cuve. Nous avons ensuite fait varier la vitesse. Cependant, on peut voir sur la Figure 4g que les différentes valeurs de circulation n'augmentent pas avec la vitesse de rotation de l'agitateur magnétique. Après différents tests a posteriori il est apparu que l'agitateur que nous avons utilisé chauffait au bout d'un certain temps d'utilisation, et saturait à une vitesse de rotation. Les autres mesures correspondent donc à une vitesse *réelle* du barreau magnétique d'environ 100 tr/min.

Pour la suite, nous avons utilisé un agitateur magnétique plus performant. Par sécurité, nous avons également décidé de mesurer la circulation de chaque vortex que nous avons mis en place, et l'avons défini comme la valeur moyenne de la circulation pour  $r > \xi$ . Ces mesures ayant pour

seul but la mesure de  $\Gamma$ , la PIV sera effectuée directement sur l'eau translucide (car la vitesse proche du centre ne sera plus observée, et la vue de l'agitateur au fond ne posera pas de problème).

Les différents éléments de notre montage expérimental caractérisés, nous développerons dans la suite l'analogie hydrodynamique à l'effet Aharonov-Bohm, où le déphasage des ondes (présenté dans l'Equation 12) sera déterminé grâce à la relation de dispersion théorique et à des mesures PIV.

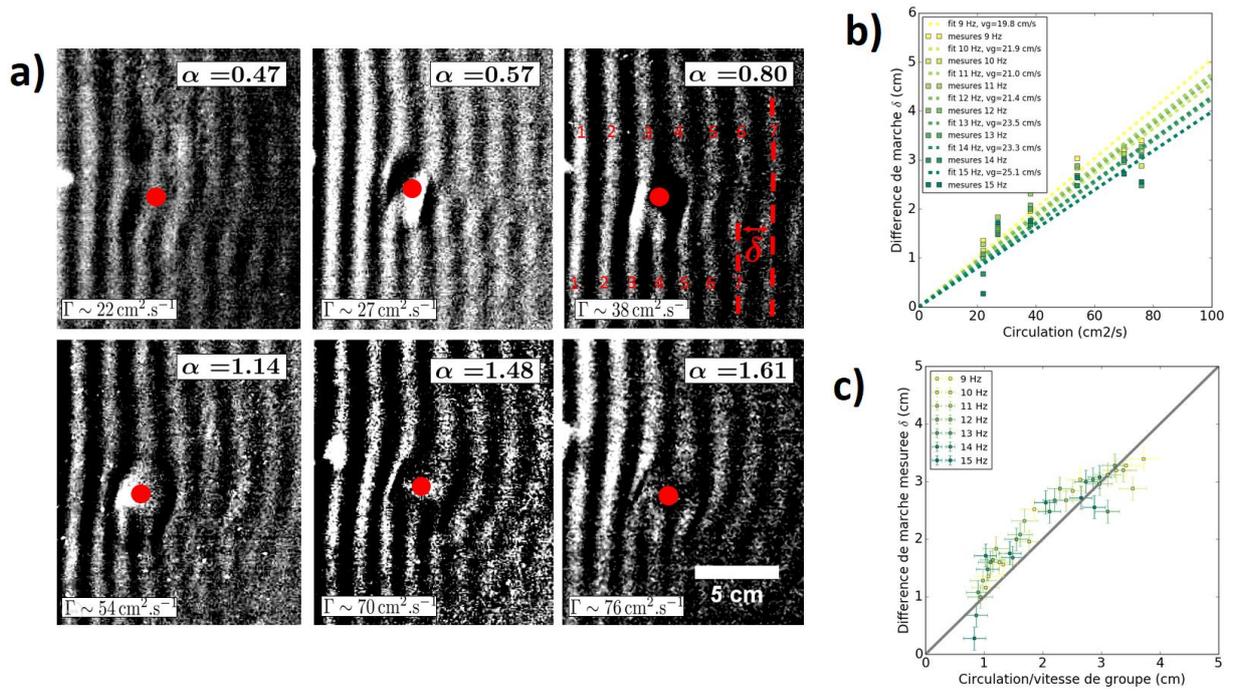
#### 4. OBSERVATION DE L'EFFET AHARONOV-BOHM HYDRODYNAMIQUE

Afin de mettre en évidence l'analogie à l'effet Aharonov-Bohm, nous avons dans un premier temps effectué la même expérience que dans l'article [2]. Nous avons donc fait se propager des ondes planes de surface à la fréquence  $\nu$ , sur un vortex de circulation  $\Gamma$ .

On fait varier la vitesse de rotation de l'agitateur magnétique entre 60 et 360 tr/min, et pour chaque vitesse la circulation du vortex est mesurée. Pour chaque valeur de circulation, une gamme de fréquence de 9 à 20 Hz des ondes de surface est balayée. Au dessus de 15 Hz, les acquisitions étant difficilement exploitables, elles ne seront pas présentées ici.

Sur la Figure 5a, les résultats pour  $\nu = 11$  Hz sont présentés. On peut voir le nombre de fronts d'ondes en dessous du vortex augmenter à mesure que la circulation du vortex augmente. Pour chaque image le paramètre  $\alpha$  est calculé à partir de la relation de dispersion théorique. On peut voir que le résultat est en accord avec les prédictions théorique de [2] (Figure 1c) concernant l'effet Aharonov-Bohm. Nous avons donc bien observé une analogie hydrodynamique.

Loin du vortex, la longueur d'onde est la même partout. On peut donc définir le déphasage comme  $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\delta$ , où  $\delta$  est la différence de marche mesurée entre deux fronts d'ondes (un au dessus, et un autre en dessous du vortex). Par exemple sur la Figure 5a, on compte sept (à partir de la gauche) fronts d'ondes en haut, et sept en bas, puis on mesure  $\delta$  entre les deux fronts d'ondes correspondants. Ainsi, en connaissant l'Equation 12,



**Fig. 5** a) Mise en évidence du déphasage des fronts d'ondes, analogie à l'effet Aharonov-Bohm. Série d'observations pour  $\nu = 11$  Hz,  $\lambda = 2.2$  cm,  $v_g = 22.5$  cm.s<sup>-1</sup>. Chaque image correspond à une circulation de vortex différente, le centre de celui-ci étant indiqué au point rouge (rotation du vortex dans le sens anti-horaire). La dislocation du front d'onde est visible autour du vortex. La théorie prédit que pour  $\alpha$  demi entier, un front d'onde supplémentaire doit apparaître. On voit ici que pour  $\alpha \sim 0.5$  un front d'onde supplémentaire est effectivement apparu. b) Différence de marche en fonction de la circulation du vortex. La différence de marche est mesurée loin du vortex où les longueurs d'ondes sont égales, entre l'onde plane en dessous du vortex et l'onde au dessus du vortex. La théorie prédit une évolution linéaire, de coefficient directeur  $\frac{1}{v_g}$  pour une fréquence fixée. Les fits linéaires réalisés pour les différentes valeurs de fréquences sont proches des valeurs théoriques. c) Différence de marche mesurée  $\delta$  en fonction de  $\frac{\Gamma}{v_g}$  (incertitudes : erreurs sur la mesure du déphasage et de la circulation). Les valeurs sont proches de la droite de pente 1, et sont donc conformes aux attentes.

on peut écrire :

$$\delta = \frac{1}{v_g} \Gamma. \quad (14)$$

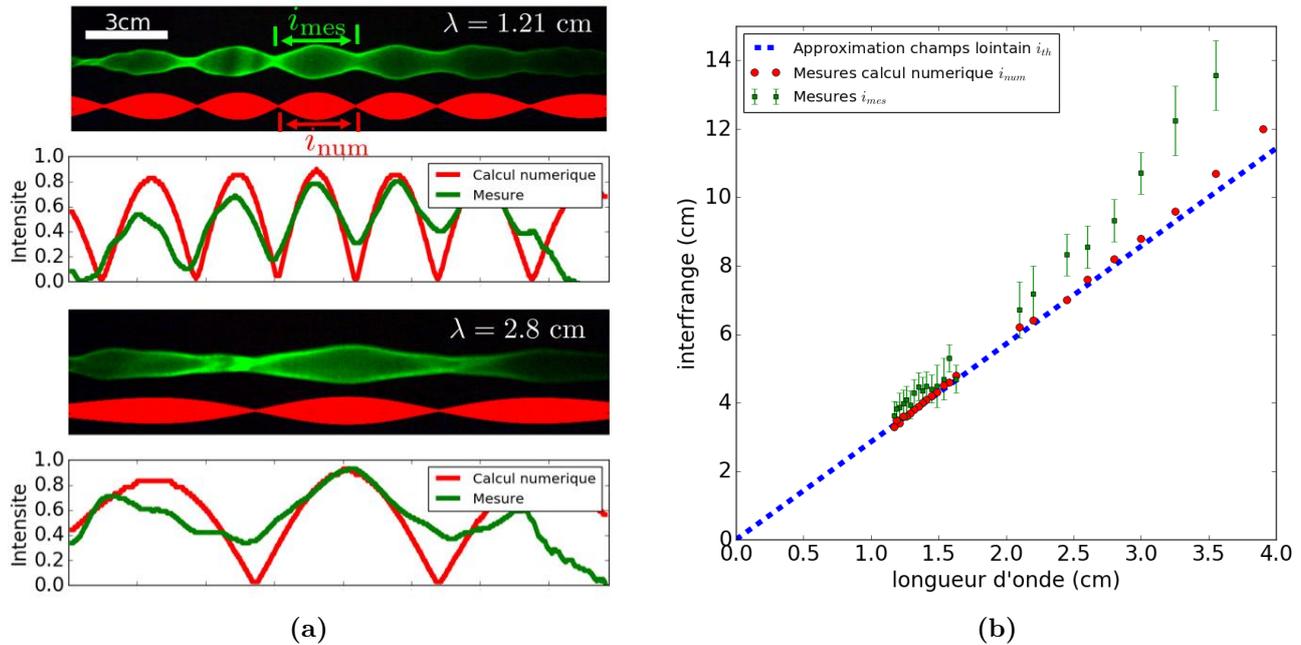
A  $\lambda$  fixé (soit à  $\nu$  fixé), il est possible de vérifier la cohérence de nos mesures en traçant la différence de marche en fonction de la circulation. En effet, si on effectue un ajustement linéaire de ces données, le coefficient directeur de la droite doit donner la vitesse de groupe  $v_g$  des ondes. Ce tracé est présenté sur la Figure 5b. On peut voir que le résultat est plutôt consistant avec la théorie puisque pour 11 Hz par exemple on trouve une vitesse de groupe  $v_g^{mes} = 21 \pm 2$  cm/s alors que la vitesse de groupe théorique est  $v_g = 22,5$  cm/s. En théorie, la vitesse de groupe augmente avec la fréquence. Bien que l'incertitude soit assez importante,  $\Delta v_g^{mes} = 2$  cm/s on constate bien sur ce graphe, que la pente des droites (en  $\frac{1}{v_g}$ ) diminue

avec la fréquence.

## 5. DÉCALAGE DES FENTES D'YOUNG

Dans les différents articles étudiés, la démonstration de l'analogie hydrodynamique à l'effet AB se faisait en imitant les dislocations des ondes planes électroniques comme celles présentées sur la Figure 1c. Une autre approche consiste à observer le décalage de la figure d'interférence de fentes d'Young. Celle-ci se révèle plus pédagogique puisqu'elle ne fait pas intervenir les notions de fonction d'onde et de dislocations, mais simplement des notions élémentaires d'optique.

Théoriquement, la présence d'un solénoïde derrière des fentes d'Young doit déphaser la figures d'interférence d'un facteur  $\Delta\phi^{th}$  (calculé dans l'Equation 12). Afin de simuler la présence d'un



**Fig. 6** (a) Figure d'interférence obtenue pour différentes longueurs d'onde (d'excitation). En vert l'observation de la réflexion de la nappe laser, et en rouge le calcul numérique de la figure d'interférence pour  $d = 20$  cm et  $a = 7$  cm. L'interfrange est mesurée sur le lobe central. Pour chaque longueur d'onde, l'intensité (intégrale du signal) est tracée pour les mesures et le calcul numérique (b) Tracé des mesures d'interfranges (incertitudes : erreur sur la mesure), du modèle théorique (approximation champs lointains) ainsi que du calcul numérique.

solénoïde derrière des fentes d'Young, nous avons réalisé le montage expérimental présenté en appendice. La figure d'interférence a été mesurée grâce à la réflexion à la surface d'une nappe laser.

### 5.1. Fentes d'Young hydrodynamiques

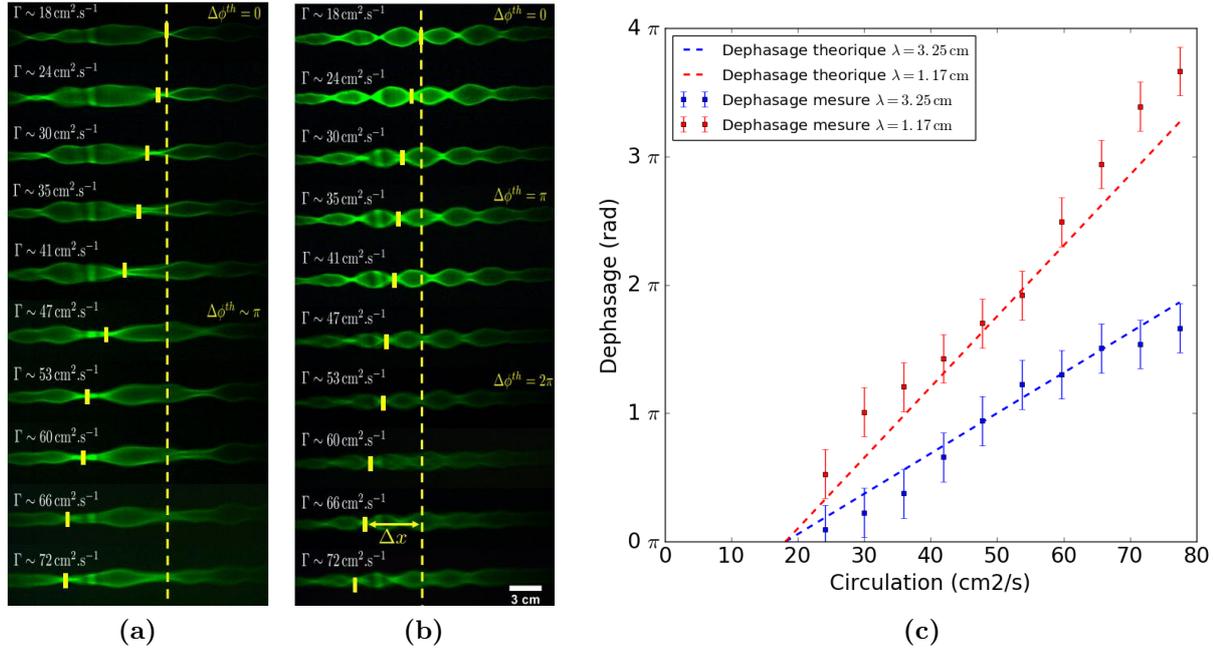
Dans un premier temps, il a fallu vérifier que les propriétés ondulatoires des ondes de surface pouvaient bien fournir une analogie aux ondes électromagnétiques et quantiques qui sont étudiées dans le cas des fentes d'Young. Pour cela, nous avons mesuré l'interfrange de la figure d'interférence des fentes d'Young hydrodynamiques pour une gamme de fréquence de 7 à 22 Hz.

Sur la Figure 6a, nous présentons les résultats typiques que nous avons obtenu pour chaque longueur d'onde. En vert, l'observation de la réflexion de la nappe laser et en rouge le résultat d'un calcul numérique de la figure d'interférence. Les deux étant proches, nous avons ensuite sommé sur la verticale chaque signal afin d'obtenir l'intensité du signal, par analogie à l'intensité optique. A partir de ces résultats il a été possible de mesurer l'interfrange  $i_{mes}$  et  $i_{num}$  comme étant

la distance entre les nœuds. Cette valeur de l'interfrange définit aussi la longueur d'onde de la figure d'interférence (par analogie aux taches en optique définies par un sinus cardinal).

Sur la Figure 6b, le tracé des valeurs d'interfranges mesurées ainsi que des valeurs d'interfranges dans l'approximation champs lointains  $i_{th} = \lambda \frac{d}{a}$  où  $d$  est la distance entre les sources et l'écran (lieu de réflexion de la nappe laser), et  $a$  la distance entre les sources. Pour les petites longueurs d'ondes les trois résultats coïncident. Ensuite, le calcul numérique s'éloigne un petit peu, car l'approximation  $\lambda \ll d$  n'est plus valable. Nos mesures ne coïncident pas aux grandes longueurs d'onde car un phénomène de résonance de la barre du vibreur perturbe les ondes. Le signal mesuré ne présentant pas des nœuds nets de part les légères vibrations de la table où était posée la cuve, nous avons définie l'incertitude sur la mesure de l'interfrange comme la largeur des nœuds).

Cette analyse nous a donc permis de conclure que les ondes à la surface de notre cuve fournissent une analogie plausible avec les ondes étudiées en



**Fig. 7** (a) et (b) Observation du décalage de la figure d'interférence des fentes d'Young dû à la présence d'un vortex de circulation  $\Gamma$  derrière les fentes pour (a)  $\lambda=3.25 \text{ cm}$  (b)  $\lambda=1.17 \text{ cm}$ . (c) Déphasage de la figure d'interférence en fonction de la circulation comparé au déphasage théorique prédit par l'analogie à l'effet AB. Les incertitudes sont les erreurs sur la mesure de l'interfrange et de  $\Delta x$ .

mécanique quantique et en électromagnétisme.

## 5.2. Ajout du vortex : effet Aharonov-Bohm-Young

Nous avons vu ci-dessus que l'interfrange de la figure d'interférence des fentes d'Young semblait correspondre à ce qu'on observe en optique. Afin de décaler la figure d'interférence, un vortex a été ajouté derrière le vibreur. Pour éviter les différentes perturbations dues à la mise en rotation de l'agitateur, nous avons stabilisé un vortex avec une vitesse angulaire importante, puis la vitesse de l'agitateur a été diminuée graduellement.

Les observations sont présentées sur les Figures 7a et 7b, pour deux longueurs d'ondes d'excitation différentes, avec de haut en bas la circulation du vortex qui augmente. On peut voir que la figure se décale vers la gauche à mesure que la circulation augmente. Quantitativement, nous avons mesuré le décalage du nœud central par rapport à son emplacement pour  $\Gamma = 18 \text{ cm}^2/\text{s}$ , que nous avons appelé  $\Delta x$ , pour chaque valeur de circulation. Le déphasage de la figure d'interférence est alors

$$\Delta\phi^{\text{Young}} = \frac{2\pi}{i_{\text{mes}}} \Delta x, \quad (15)$$

où  $i_{\text{mes}}$  est l'interfrange, qui correspond à la longueur d'onde de la figure d'interférence.

Ce déphasage a été comparé au déphasage  $\Delta\phi^{th} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\Gamma}{v_g}$  (Equation 12), prédit par l'effet Aharonov-Bohm. Le tracé de ces valeurs est présenté sur la Figure 7c. Les mesures correspondent à la prédiction, et on observe bien que pour  $\Delta\phi^{th} = 2\pi$  les lobes se trouvent décalés d'une interfrange (Figure 7b).

## 6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons démontré que l'analogie entre l'effet Aharonov-Bohm et l'hydrodynamique est réalisable expérimentalement. Nous avons en effet mis en évidence l'apparition de dislocations de fronts d'ondes sur les ondes de surface du fluide. Le nombre de fronts d'ondes supplémentaires obéit bien au paramètre  $\alpha$  comme prédit par la théorie. Nous avons également mis en place une expérience intuitive pour mettre en évidence l'apparition de la phase de Berry, un montage type fente d'Young. En effet, la présence de cette phase entraîne simplement un décalage de la figure d'interférence, ce qui a pu être mesuré et confronté avec succès à la prédiction théorique. Des amé-

liorations concernant l'imagerie et la création du vortex restent cependant envisageables. Il est clair que nos images de dislocation de fronts d'ondes pourraient être plus nettes, ce qui nous a empêché d'effectuer des mesures pour des fréquences d'ondes de surface élevées. Concernant le vortex, un agitateur plus performant faisant tourner le barreau aimanté sans à-coups permettrait de diminuer la hauteur d'eau dans la cuve (car moins de perturbations de surface) et ainsi rendre le vortex plus stable. Cette stabilité permettrait de réduire les incertitudes et d'observer l'apparition de dislocations pour un paramètre  $\alpha$  précisément égal à un demi-entier.

## 7. MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE

### 7.1. Dispositif expérimental

Le but de l'expérience a été d'observer une analogie à l'effet Aharonov-Bohm. Pour cela le cahier des charges était le suivant :

- Disposer d'une cuve remplie de fluide dans laquelle des ondes (de longueur d'onde et de vitesse de groupe connues) se propagent, et où les effets de bords sont négligeables.
- Créer un vortex dans le fluide, duquel la circulation devra être connue (mesurée).

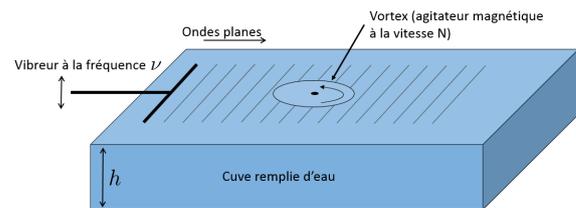
Pour répondre à cela, une cuve en verre a été choisie de dimensions  $50 \times 30 \times 15$  cm (Figure 8). Ces dimensions permettront de faire varier la hauteur d'eau de manière importante, tout en disposant d'une fenêtre d'observation assez grande où les bords n'auront pas d'impact. Afin de créer les ondes, un vibreur alimenté par un générateur basses fréquences est utilisé. (En filmant le vibreur, il a été vérifié que la fréquence au bout du vibreur était bien la même que celle affichée sur le GBF.) Enfin, un agitateur magnétique est utilisé pour créer le tourbillon. Le choix d'un tourbillon de vidange<sup>2,4</sup> ayant été exclu pour des questions de simplicité.

Nous avons utilisé de l'eau (longueur capillaire  $l_c = 2,7$  mm) par souci de simplicité également, et divers éléments y seront ajoutés afin de modifier ses propriétés optiques.

De part le choix de l'agitateur magnétique, une hauteur d'eau  $h \sim 10$  cm a été choisie pour éviter des effets dus aux mouvements du bâtonnet magnétique en surface (ondelettes, bulles...).

Afin de pouvoir observer les fronts d'onde, la longueur d'onde respectera  $1 \text{ cm} < \lambda < 10 \text{ cm}$ . Cela équivaut à  $4 \text{ Hz} < \nu < 27 \text{ Hz}$ , et à partir de la dérivée de la relation de dispersion :  $18 \text{ cm/s} < v_g < 34 \text{ cm/s}$ . On veillera donc à observer les fronts d'ondes aux endroits où la vitesse tangentielle du vortex  $U = v_\theta$  sera petite devant ces valeurs, cela pour respecter l'approximation qui permet d'écrire l'Equation 11.

Pour les mesures, une caméra (utilisée entre 16 et 50 fps) et un objectif ont été utilisés.

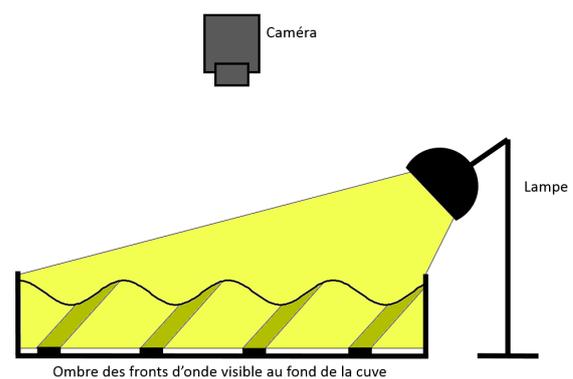


**Fig. 8** Dispositif expérimental : Une cuve est remplie d'eau (hauteur  $h$ ), un vibreur fait se propager des ondes à la surface du fluide (fréquence  $\nu$ ) et un agitateur magnétique tournant à la vitesse  $N$  crée un vortex de circulation  $\Gamma$ .

### 7.2. Méthodes d'observation

#### 7.2.1. Observation de l'ombre de la surface

Cette méthode a été utilisée pour les mesures des Sections 3.1 et 4. Le dispositif de mesure est présenté sur la Figure 9.



**Fig. 9** Schéma explicatif de la prise d'images. L'ombre des déformations de la surface est projetée sur le fond de la cuve. L'observation est faite avec une caméra située à la verticale de la cuve.

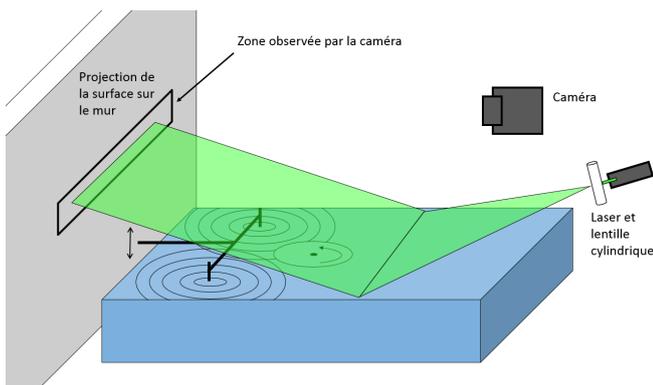
**Relation de dispersion** Pour chaque valeur de fréquence, une photo du fond de la cuve est prise, puis traitée comme présenté sur la Figure 3a. A

partir de la photo à laquelle on a soustrait le fond lumineux, le profil d'intensité est tracé (Figure 3b). Enfin la mesure de la distance entre plusieurs pics divisée par le nombre de pics donne la longueur d'onde pour une fréquence et une hauteur d'eau donnée.

**Observation des dislocations du front d'onde** Pour cette observation, un traitement particulier des images a été effectué. Pour chaque valeur de circulation  $\Gamma$  et de fréquence  $\nu$ , un film d'une dizaine de seconde enregistré à  $\frac{\nu}{2}$  fps a été réalisé. Cette valeur a été choisie afin de stroboscooper le film, puis de sommer toutes les images. Le fond lumineux est ensuite soustrait, puis le contraste est augmenté.

### 7.2.2. Réflexion d'une nappe laser

Cette technique a été utilisée pour les mesures des Section 5.1 et 5.2. L'installation est présentée sur la Figure 10.



**Fig. 10** Schéma explicatif de la prise d'image. Observation de la figure d'interférence type « fentes d'Young » par réflexion d'une nappe laser sur la surface. La figure est observée sur le mur.

Lorsqu'on observe la figure d'interférence des fentes d'Young en optique, on place un écran perpendiculairement au faisceau laser. Pour observer le même type de phénomène avec les ondes de surfaces, il a fallu trouver un dispositif permettant d'observer l'amplitude des ondes sans les perturber. Pour cela, nous avons envoyé une nappe laser à une distance fixée des « fentes » qui, se réfléchissant sur la surface, projette la figure d'interférence sur le mur (perpendiculaire à la surface de l'eau).

Les images obtenues en filmant le mur sont ensuite sommées, puis le fond bruité est soustrait, et le contraste est augmenté.

### 7.2.3. Caractérisation du vortex en PIV

Pour caractériser le vortex, nous avons utilisé le principe de *Particle Image Velocimetry*. À l'eau a été ajoutée une petite portion de lait en poudre (type « Régilait ») afin de la rendre opaque sans en altérer les propriétés. Cette opacité aura l'avantage de cacher le barreau magnétique au centre du vortex, afin de pouvoir mesurer les vitesses à cet endroit. Des grains de poivre moulus ont également été placés sur la surface afin de suivre le mouvement du fluide. Le module PIVlab<sup>5</sup> de Matlab a été utilisé pour traiter les images.

Une caméra est placée au-dessus de la cuve, et le vortex est filmé à une fréquence de 30 fps. Une série d'images comme présentée sur la Figure 4a est obtenue. À partir de cette série d'images, le champ de vitesse de la surface est calculé grâce au module PIVlab.<sup>5</sup> Pour chaque paire d'images, un champ instantané est calculé (Figure 4b), à partir duquel les traitements présentés dans la Section 2.2 ont été réalisés.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier particulièrement Denis Bartolo pour ses nombreuses idées, discussions et commentaires sur notre travail ainsi que pour sa relecture. Nous tenons également à remercier Sébastien Manneville (relecteur) et les membres du jury pour leurs commentaires et leur intérêt pour notre travail. Nous avons pu mener à bien ce projet grâce au matériel fourni par l'ENS de Lyon mais aussi grâce à l'aide précieuse des techniciens que nous remercions chaleureusement.

## RÉFÉRENCES

- (1) KREGAR, A. , *Aharonov-Bohm effect*, Univerza v Ljubljana, 2011.
- (2) BERRY, M. ; CHAMBERS, R. ; LARGE, M. ; UPSTILL, C. ; WALMSLEY, J. *Eur. J. Phys* **1980**, *1* , 154-162.
- (3) GUYON, E. ; HULIN, J.-P. ; PETIT, L. , *Hydrodynamique Physique* ; EDP Science : 2012.
- (4) COBELLI, P. ; MAUREL, A. ; PAGNEUX, V. ; PETITJEANS, P. *Exp Fluids* **2009**, *46* , 1037-1047.

- (5) THIELICKE, W. ; STAMHUIS, E. J. , *PIVlab - Time-Resolved Digital Particle Image Velocimetry Tool for MATLAB*, 2014.

# AN INTRODUCTION TO DEFORMATION QUANTIZATION

M. HIBAT ALLAH

Deformation quantization (quantum mechanics in phase space) is an interesting formulation of quantum mechanics as it provides a natural way to recover classical mechanics in the limit  $\hbar \rightarrow 0$ , while such a limit is not rigorous in the scope of the correspondence principle. In addition, one can show that the predictions of deformation quantization and of the standard formulation of quantum mechanics are the same as we shall see in this article. Interestingly enough, this formulation also provides a very natural framework to encode the possible non-commutative behavior of space at the Planck scale where gravity and the laws of quantum mechanics are both expected to be applicable.

## 1. INTRODUCTION

Since the discovery of the laws of quantum mechanics, several formulations and interpretations have been put forward. The standard one, called the canonical formulation, which was developed by Heisenberg, Schrödinger and Dirac, is based on operators that act on a Hilbert space. It postulates that classical observables such as position  $q$  and momentum  $p$  can be promoted to operators ( $\hat{Q}$  and  $\hat{P}$ ) acting on a Hilbert space while making a correspondence between the classical Poisson bracket  $\{.,.\}$  and the commutator of operators  $[.,.]$  in such a way that the Poisson bracket can be restored in the classical limit  $\hbar \rightarrow 0$ , *i.e.*

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}] \hat{=} \{A, B\}, \quad (1)$$

where  $\hat{A}$  and  $\hat{B}$  are quantum observables (operators) and  $A$  and  $B$  are their classical counterparts.

Another formulation is the path-integral approach, which was motivated by Dirac and elaborated by Feynman. This approach assumes that

the probability amplitude  $\langle f|i\rangle$  for a particle to make a transition from some initial state  $|i\rangle$  to some final state  $|f\rangle$  can be obtained by summing over all possible classical configurations that interpolate between  $|i\rangle$  and  $|f\rangle$ . This can be, roughly speaking, expressed in the following form:

$$\langle f|i\rangle \propto \sum_{\text{all paths}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\right), \quad (2)$$

where  $S = \int L dt$  is the classical action associated to the Lagrangian  $L$  of the particle. The equivalence between this formulation and the canonical formulation has been intensively studied.<sup>1</sup>

A third formulation, the bronze medal,<sup>2</sup> is given by the phase space formulation or deformation quantization whose pioneers are Wigner, Weyl, Groenewold and Moyal. The main advantage of this formulation, as we shall see in the following section, is the fact that it provides a natural framework for the transition from the classical Hamiltonian formalism which relies on phase space coordinates  $(q, p)$  to quantum mechanics in phase space. We will also see how this formulation

gives a natural framework for the transition from Poisson brackets to commutators (Equation 1), which is only postulated and somewhat obscure in the correspondence principle within the first formulation.

We then show how classical mechanics can be smoothly generalized to a formulation of quantum mechanics in phase space (Section 2). Some similarities with the canonical formulation of quantum mechanics are mentioned and we shall see some examples where this new formulation gives exactly the same results as the canonical formulation. Finally, we argue that space can be non-commutative at the Planck scale and we show how deformation quantization applied to space can be used to modify the Schrödinger equation in the case of a non-commutative space (Section 3).

## 2. QUANTUM MECHANICS AS A DEFORMATION THEORY

The main difference between quantum mechanics and classical mechanics is the Heisenberg uncertainty relation, which is a natural consequence of the non-commutativity of position and momentum operators, *i.e.*  $[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar\mathbb{1}$ . This observation suggests that the commutative product of classical observables has to be replaced with a non-commutative product in order to account for the non-commutativity between quantum observables.

### 2.1. Short review of classical mechanics

It is useful given the above context to review the Hamiltonian formalism in classical mechanics, since deformation quantization is a natural generalization of classical mechanics.

In classical mechanics, functions depend on phase space coordinates which are usually denoted by  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  in the literature. If we take two functions  $f$  and  $g$ , they can be multiplied using the ordinary commutative product “ $\cdot$ ”, *i.e.*

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \cdot g(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = g(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) .$$

However, in the classical Hamiltonian formulation, there is another way to combine two functions using the so-called canonical Poisson bracket  $\{.,.\}$  defined as follows:

$$\{f, g\} \equiv \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) . \quad (3)$$

From this definition, one deduces the canonical commutation relation  $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$  which is further promoted in the quantum case to  $[\hat{Q}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}\mathbb{1}$  using the correspondence principle of the canonical formulation. It is also clear that the Poisson bracket (Equation 3) of two functions is non-commutative (anti-symmetric under the exchange of  $f$  and  $g$ ). This property will be essential to construct another non-commutative operation between classical observables in the phase space, as we will see in the next subsection.

In order to simplify the expression of the Poisson bracket (Equation 3), we shall use this notation:

$$f \overleftarrow{\partial}_{q_i} g = \frac{\partial f}{\partial q_i} g, \quad f \overrightarrow{\partial}_{p_i} g = f \frac{\partial g}{\partial p_i}, \quad \partial_q \partial_p = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} . \quad (4)$$

Hence, this expression can be rewritten in a simple manner which will be useful later:

$$\{f, g\} = f(\overleftarrow{\partial}_q \overrightarrow{\partial}_p - \overleftarrow{\partial}_p \overrightarrow{\partial}_q)g . \quad (5)$$

Another useful way to express the canonical Poisson bracket is by using the Poisson tensor  $(\Theta^{IJ}) = \begin{pmatrix} 0 & I_N \\ -I_N & 0 \end{pmatrix}$ . One can then write the Poisson bracket as follows:

$$\{f, g\}(\mathbf{x}) = f(\Theta^{IJ} \overleftarrow{\partial}_I \overrightarrow{\partial}_J)g , \quad (6)$$

where  $\partial_I f \equiv \partial f / \partial x_I$  and  $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_{2N}) \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ . Here and in the following, the Einstein summation convention over repeated indices is assumed, with the summation indices  $i, j$  lying within the range  $[[1, N]]$  and the indices  $I, J$  taking values within the interval  $[[1, 2N]]$ .

If we assume that the dynamics of a classical physical system is described by a Hamiltonian function  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , the equations of motion in terms of the phase space coordinates are given by the Hamilton equations:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \{q_i, H\} , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = \{p_i, H\} . \quad (7)$$

Using the chain rule, we can show that the time evolution equation, for any classical observable  $f(\mathbf{x})$  on the phase space, is given by

$$\dot{f} = \{f, H\}. \quad (8)$$

## 2.2. Deformation of the usual product

In the framework of deformation quantization, there is no sudden break when the transition from classical mechanics to quantum mechanics is made. The upshot is that an observable in deformation quantization is described by the same function on phase space as its classical counterpart, *e.g.* the Hamiltonian function  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , where we encode its quantum behavior using a non-commutative product which will be defined in this section.

Let us consider two smooth functions  $f$  and  $g$  on phase space which will be later identified to quantum observables. One can define a non-commutative operation “ $*$ ” called the star product, which involves the Poisson bracket of the two functions as follows:

$$f * g = f \cdot g + \frac{i\hbar}{2} \{f, g\} + \mathcal{O}(\hbar^2), \quad (9)$$

where the parameter  $\hbar$  is identified with the Planck constant. The term  $\mathcal{O}(\hbar^2)$  is needed to insure the associativity of this operation. From this definition, one can see that the star product is non-commutative and that the non-commutativity is a result of a smooth deformation of the usual product with a small non-commutative term at the order of  $\hbar$ . Hence, this definition justifies the name of “deformation” quantization. Using the previous result (Equation 9), we can define a  $*$ -commutator of two phase space observables  $f$  and  $g$  in the following way:

$$[f, g]_* \equiv f * g - g * f = i\hbar \{f, g\} + \mathcal{O}(\hbar^2), \quad (10)$$

where the last equality follows from the definition of the star product (9).

At this point, one can clearly see the relation between the Poisson bracket (Equation 3) and the quantum commutator which is defined here as a  $*$ -commutator (Equation 10). Interestingly enough, the classical limit (Equation 1) can be verified by using the definition of the  $*$ -commutator, *i.e.*

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{i\hbar} [f, g]_* = \{f, g\}. \quad (11)$$

In other words, we can naturally recover classical mechanics in the limit  $\hbar \rightarrow 0$ . Moreover, the quantum observables can be identified with their classical counterpart functions on phase space, the only difference here is that the usual commutative product of these functions is replaced by a non-commutative star product.

Note that within the first formulation of quantum mechanics, the classical limit has to be enforced by the correspondence principle. However, in the scope of deformation quantization, there is no such break as the transition is done in a natural way (Equation 11).

The expression of the star product to all orders of  $\hbar$  is given by the Groenewold-Moyal product “ $*_M$ ”<sup>3-6</sup> by exponentiating the first term of the star product (Equation 9) as follows:

$$\begin{aligned} f *_M g &= f \exp\left(\frac{i\hbar}{2} (\overleftarrow{\partial}_q \overrightarrow{\partial}_p - \overleftarrow{\partial}_p \overrightarrow{\partial}_q)\right) g \\ &= f \exp\left(\frac{i\hbar}{2} \Theta^{IJ} \overleftarrow{\partial}_I \overrightarrow{\partial}_J\right) g. \end{aligned} \quad (12)$$

An important consequence of this definition is the emergence of non-locality which is a feature of quantum mechanics. One can see that its presence is implicit since the previous equation involves not only the values of the functions, but also their derivatives to arbitrary high orders.

The careful reader may wonder whether we are allowed to use the phase space coordinates as a label for observables, since the Heisenberg uncertainty relation must be verified. In fact, this is permitted within the present formulation as the uncertainty relation is encoded in the star product.<sup>7</sup>

In addition, one can deduce a simple expression, called the shift formula, of the Groenewold-Moyal star product (12) which will be very useful for the resolution of the Hamiltonian eigenvalue problems:

$$(f *_M g)(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x} - \frac{\tilde{\mathbf{p}}}{2}) g, \quad (13)$$

where  $\tilde{p}^I \equiv \Theta^{IJ} (-i\hbar \partial_J)$ . As the Taylor expansion implies  $f(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = \exp(\mathbf{a} \partial_{\mathbf{x}}) f(\mathbf{x})$ , we can take  $\mathbf{a} = \tilde{\mathbf{p}}/2$  and use the last expression of the Taylor

expansion. This allows to rewrite the shift formula from Equation 13 in a more concrete manner:

$$(f *_M g)(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = f\left(\mathbf{q} + \frac{i\hbar}{2}\partial_{\mathbf{p}}, \mathbf{p} - \frac{i\hbar}{2}\partial_{\mathbf{q}}\right)g(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (14)$$

### 2.3. Principles of deformation quantization

#### 2.3.1. The phase space wave function

In the canonical formulation of quantum mechanics, a state is described by a vector  $|\Psi\rangle$  in a Hilbert space. The analog of such states in the phase space formulation are functions defined on the phase space which can be associated to a quantum state  $|\psi\rangle$  using the Wigner functions<sup>8</sup> (Equation 15).

$$\begin{aligned} \rho_{\psi}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int_{\mathbb{R}^N} d\mathbf{y} \bar{\psi}\left(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{y}\right)\psi\left(\mathbf{q} + \frac{1}{2}\mathbf{y}\right)e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{y}\cdot\mathbf{p}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^N} \int_{\mathbb{R}^N} d\mathbf{y} \bar{\psi}\left(\mathbf{q} - \frac{\hbar}{2}\mathbf{y}\right)\psi\left(\mathbf{q} + \frac{\hbar}{2}\mathbf{y}\right)e^{i\mathbf{y}\cdot\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (15)$$

One can easily verify that the Wigner function is normalized, *i.e.*  $\int_{\mathbb{R}^{2N}} d\mathbf{q}d\mathbf{p} \rho_{\psi}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = 1$ , and real-valued. For the sake of clarity, we will now describe the analogies between the canonical formulation and the phase space formulation to show the important relations and quantities of the phase space formulation.

#### 2.3.2. Analogies

In the phase space formulation, an eigenstate, denoted by  $\Pi_n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  corresponds to an eigenstate  $|\psi_n\rangle$  of the canonical formulation, *i.e.* the phase space eigenstate  $\Pi_n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , referred to as a  $*$ -eigenfunction, is defined as a Wigner function associated to the eigenstate  $|\psi_n\rangle$ . This implies that  $\Pi_n$  is normalized and real-valued. Note that here,  $n$  is only a label to enumerate the  $*$ -eigenfunctions  $\Pi_n$ .

The two formulations have a lot of similarities (Table 1). In addition, one can derive an analogue for the Ehrenfest evolution (Equation 8) of classical observables in the following way:

$$\frac{d\langle k \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [k, H]_* \rangle, \quad (16)$$

where “ $[\cdot, \cdot]_*$ ” is the star commutator (Equation 10). The expectation value of a classical observable  $k(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  for a system described by a phase space state  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  is given by<sup>9</sup>

$$\langle k \rangle = \int_{\mathbb{R}^{2N}} d\mathbf{q}d\mathbf{p} k(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (17)$$

Finally, it should be noted that the main difference between the two formulations is the fact that the  $*$ -eigenfunctions  $\Pi_n$  are also  $*$ -projectors (Table 1), which is clearly not the case in the canonical formulation.

### 2.4. Examples

We now have the necessary tools for tackling some concrete examples, which have been already solved in the canonical formulation. In this section, we will try to illustrate this point by solving two basic problems in quantum mechanics: a free particle and a harmonic oscillator in a one-dimensional space.<sup>9</sup>

#### 2.4.1. Free particle

A free particle can be defined as a particle moving in a constant potential where the latter can be shifted to zero. In this case, the classical Hamiltonian of such a particle reduces to the kinetic term as follows:

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m}. \quad (18)$$

According to the canonical formulation, the energy eigenvalues of the Hamiltonian operator  $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$  are given by  $E = p^2/2m$ . The latter corresponds to a non-localized particle with a definite momentum  $p$ . In order to recover this result in the phase space formulation, we shall solve the  $*$ -eigenvalue problem  $(H *_M \Pi)(q, p) = E \Pi(q, p)$  analogously to the eigenvalue problem in the canonical formulation.

Using the shift formula (Equation 14), the  $*$ -eigenvalue problem can be reduced to the following equation:

$$\frac{1}{2m} \left( p - i\frac{\hbar}{2}\partial_q \right)^2 \Pi = E\Pi, \quad (19)$$

hence:

$$\frac{1}{2m} \left( p^2 - i\hbar p\partial_q - \frac{\hbar^2}{4}\partial_q^2 \right) \Pi = E\Pi. \quad (20)$$

Canonical QM		Phase space QM	
State	$ \psi\rangle$	Wigner function	$\rho_\psi$
Eigenstate	$ \psi_n\rangle$	*-Eigenfunction	$\Pi_n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$
Eigenvalue equation	$\hat{H}  \psi_n\rangle = E_n  \psi_n\rangle$	*-Eigenvalue equation	$(H * \Pi_n)(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E_n \Pi_n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$
Projector	$\hat{P}_n =  \psi_n\rangle \langle \psi_n $	*-Projector	$\Pi_n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$
Orthonormality	$\hat{P}_n \hat{P}_{n'} = \delta_{n,n'} \hat{P}_n$	*-Orthonormality	$(\Pi_n * \Pi_{n'}) (\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta_{n,n'} \Pi_n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$
Completeness	$\sum_n \hat{P}_n = \mathbb{1}$	*-Completeness	$\sum_n \Pi_n = 1$
Spectral decomposition	$\hat{H} = \sum_n E_n  \psi_n\rangle \langle \psi_n $	*-Spectral decomposition	$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_n E_n \Pi_n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$

**Tab. 1** Summary of the analogies between the canonical formulation and the phase space formulation.  $n$  is regarded as a label for the eigenstates (\*-eigenfunctions), it can be either discrete or continuous.

Since  $\Pi$  is a real-valued function, as suggested by the definition, the imaginary part of the reaction verifies:

$$\partial_q \Pi = 0, \quad (21)$$

and the real part verifies:

$$\left( \frac{p^2}{2m} - E \right) \Pi = 0. \quad (22)$$

Therefore, the energy eigenvalues are given by  $E = p^2/2m$ , which is exactly the result found in the case of the canonical formulation. In fact, the imaginary part result can already be anticipated (Equation 15) since the wave function  $\psi(q)$  of a free particle is delocalised in space.

Now, in order to study a system with discrete energy eigenvalues, we shall consider a non-zero potential energy which will be the case of the next example.

#### 2.4.2. The harmonic oscillator

The Hamiltonian of a one dimensional harmonic oscillator with a frequency  $\omega$  can be written

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2. \quad (23)$$

For convenience, we shall express this Hamiltonian in terms of holomorphic variables as follows:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( q + i \frac{p}{m\omega} \right), \quad \bar{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( q - i \frac{p}{m\omega} \right), \quad (24)$$

in terms of which our Hamiltonian becomes

$$H = \hbar\omega \bar{a}a. \quad (25)$$

The choice of  $a$  and  $\bar{a}$  as our phase space variables instead of  $q$  and  $p$  requires a change of variables in the Groenewold-Moyal star product (Equation 12). The latter can be done using the chain rule to go from  $(q, p)$  to  $(a, \bar{a})$ . By doing so, we find that the star product of functions of the phase space  $(a, \bar{a})$  becomes

$$f *_M g = f \exp\left(\frac{1}{2}(\overleftarrow{\partial}_a \overrightarrow{\partial}_{\bar{a}} - \overleftarrow{\partial}_{\bar{a}} \overrightarrow{\partial}_a)\right)g, \quad (26)$$

where  $f$  and  $g$  are considered as functions of the phase space  $(a, \bar{a})$ .

Before solving the \*-eigenvalue problem, we would like to make an interesting remark: if we calculate the star product of  $a$ , we find that

$$\bar{a} *_M a = a\bar{a} - \frac{1}{2}, \quad (27)$$

Hence, the Hamiltonian can be expressed in the following form:

$$H = \hbar\omega \left( \bar{a} *_M a + \frac{1}{2} \right). \quad (28)$$

Interestingly enough, this expression has the same form as in the canonical formulation where the Hamiltonian operator of the harmonic oscillator is expressed as

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (29)$$

This analogy underlines the fact that the non-commutativity of operators in the canonical formulation, which results in the vacuum energy

$\hbar\omega/2$ , is encoded in the non-commutative star product.

Now, let us try to find the energy spectrum of the harmonic oscillator. We shall proceed similarly as we did in the case of a free particle. Let  $\Pi$  be a  $*$ -eigenfunction with an energy  $E$ , *i.e.*

$$(H *_M \Pi)(a, \bar{a}) = E\Pi(a, \bar{a}). \quad (30)$$

The crucial point that must not be forgotten here is that the shift formula in terms of  $p$  and  $q$  has to be rewritten in terms of the variables  $(a, \bar{a})$  using the star product (Equation 26). This transformation can be shown to result in

$$(f *_M g)(a, \bar{a}) = f\left(a + \frac{1}{2}\partial_{\bar{a}}, \bar{a} - \frac{1}{2}\partial_a\right)g(a, \bar{a}). \quad (31)$$

As a consequence, the energy  $*$ -eigenvalue problem can be expressed, using the last shift formula, as follows:

$$\hbar\omega\left(a\bar{a} - \frac{1}{4}\partial_a\partial_{\bar{a}}\right)\Pi + \hbar\omega\left(\bar{a}\partial_{\bar{a}} - a\partial_a\right)\Pi = E\Pi. \quad (32)$$

It is clear that the second term on the left hand side is purely imaginary since  $\Pi$  is real-valued. Hence, it should vanish. From this constraint, it follows that  $\bar{a}\partial_{\bar{a}}\Pi = a\partial_a\Pi$ . This means that  $\Pi$  is only a function of the product  $a\bar{a}$ , *i.e.*  $\Pi(a, \bar{a}) = \rho(a\bar{a})$ . This can be shown by Taylor expanding  $\Pi(a, \bar{a})$  in  $a$  and  $\bar{a}$  and using the constraint  $\bar{a}\partial_{\bar{a}}\Pi = a\partial_a\Pi$ . For convenience, we define  $u \equiv a\bar{a}$ . Then, using the chain rule, the real part solution becomes

$$\left(u - \frac{1}{4}\partial_u - \frac{1}{4}u\partial_u^2 - \frac{E}{\hbar\omega}\right)\rho(u) = 0. \quad (33)$$

In the limit of large  $u$ , we expect that  $\rho$  decreases exponentially with some finite rate  $\lambda$ . This is suggested by the definition of the Wigner function since the states  $\psi(q)$  in the position space representation are expected to decrease exponentially. Hence,  $\partial_u\rho/(u\partial_u^2)\rho \sim \lambda/u \ll 1$ . If we substitute  $\rho \sim \exp(-u/\lambda)$  in the limit of large  $u$ , we find that  $\lambda = 1/2$ . Now setting  $\rho(u) = \exp(-2u)P(u)$  gives

$$\left[\frac{1}{4}u\partial_u^2 + \left(\frac{1}{4} - u\right)\partial_u + \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\right]P(u) = 0. \quad (34)$$

This differential equation can be solved by using a power series expansion  $P(u) = \sum_{j=0}^{\infty} p_j u^j$  which leads to the following recursion relation:

$$\frac{1}{4}(j+1)^2 p_{j+1} = \left(j - \frac{E}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) p_j. \quad (35)$$

In order to ensure that  $\rho(u)$  decreases exponentially at infinity,  $P(u)$  must be a polynomial. This means that there exists  $n$  such that  $p_{n+1} = 0$ . This leads to the energy spectrum:

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (36)$$

The resulting polynomials  $P(u)$  are Hermite polynomials. Thus, as expected, we have recovered the well-known result of the canonical formulation. If we denote the  $*$ -eigenfunction corresponding to this energy by  $\Pi_n$ , one can verify that the ground state  $\Pi_0$  satisfies the property

$$a *_M \Pi_0 = \Pi_0 *_M \bar{a} = 0. \quad (37)$$

We can also check that  $a$  and  $\bar{a}$  satisfy the properties

$$[a, \bar{a}]_* = 1, \quad [H, \bar{a}]_* = +\hbar\omega\bar{a}, \quad [H, a]_* = -\hbar\omega a. \quad (38)$$

Hence,  $a$  and  $\bar{a}$  can be called ladder functions as they play the same role as the ladder operators  $\hat{a}$  and  $\hat{a}^\dagger$  in the canonical formulation.

## 2.5. Further applications

Phase space quantization has several interesting applications in physics. One example is quantum optics where the Wigner function is essential to characterize interference phenomena, as famously done in the work of Nobel Laureat Serge Haroche.<sup>10</sup> It is also a natural language for quantum decoherence and quantum chaos.<sup>11</sup>

## 3. NON-COMMUTATIVE SPACE IN QUANTUM MECHANICS

### 3.1. Motivation

The idea of non-commutativity of space coordinates was first proposed by Heisenberg<sup>7</sup> and motivated by quantum field theory, where this idea can serve as a tool for removing the short-distance

divergences.<sup>12,13</sup> The non-commutative behavior of the coordinates can be described by

$$[\hat{X}^i, \hat{X}^j] = \theta^{ij}, \quad (39)$$

where  $(\theta^{ij})$  is an antisymmetric tensor, whose components are of the order of the Planck scale squared.<sup>13</sup>

Analogously to the Heisenberg uncertainty relation, which is due to the non-commutativity of position and momentum, we can similarly assume that there is an uncertainty relation for the spatial coordinates. This means that space is only defined by cells of the order of the Planck scale:

$$\lambda_p = \sqrt{G\hbar/c^3} \approx 1.6 \times 10^{-33} \text{ cm.}$$

The idea behind the existence of a minimal scale (Planck scale) can be put forward as follows: if we consider the Compton wavelength  $\lambda_c = \hbar/Mc$  representing the minimum size of the region in which a mass  $M$  can be localized, then the Planck mass  $M_p$  is defined such that  $\lambda_c$  is at the order of the corresponding Schwarzschild radius  $r_s = 2GM/c^2$ , *i.e.*

$$\lambda_c \sim r_s,$$

which implies that  $M_p \sim \sqrt{\hbar c/G}$ . The Planck scale is then defined as

$$\lambda_p = \frac{\hbar}{M_p c} \sim \sqrt{\frac{G\hbar}{c^3}} \sim r_s = \frac{2GM_p}{c^2}. \quad (40)$$

As a result, if we attempt to probe a distance at the order of the Planck scale, we would need to provide an energy equal to the Planck mass inside this scale, which would trigger the formation of a micro black hole since the Planck scale corresponds to the Schwarzschild radius of the Planck mass  $M_p$  (Equation 40). In addition, no further localization would be possible under the Planck scale as the Heisenberg uncertainty principle imposes a minimal delocalization length, *i.e.* the Compton wavelength of the Planck mass  $M_p$ . Thus, these two effects (both classical and quantum) would prevent us from probing smaller distances with respect to the Planck scale.<sup>14</sup> This interesting observation puts forward the idea that space has a minimal scale, which suggests it can be non-commutative.

### 3.2. Illustration of a non-commutative space

A very nice way to motivate space non-commutativity in quantum mechanics is by considering strong constant magnetic field described by a vector potential  $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$ .<sup>15</sup> The latter field is applied to a charged particle confined to the  $xy$  plane. The Lagrangian of such particle reads

$$L = \frac{1}{2m}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \frac{e}{c}(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y) - V(x, y). \quad (41)$$

Here, we choose to work in the Landau gauge, *i.e.*  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$ , which implies that  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . If we work in the limit of a strong magnetic field, then the kinetic term of the Lagrangian becomes negligible. The Lagrangian reduces to

$$L_\infty = \frac{e}{c}Bxy - V(x, y). \quad (42)$$

One can see that  $eBx/c$  can be identified with the conjugate momentum of  $y$ . Thus, upon quantization, the canonical Hilbert space operators  $\hat{x}$  and  $\hat{y}$  obey the commutation relation

$$[\hat{y}, \frac{eB}{c}\hat{x}] = i\hbar\mathbb{1}, \quad (43)$$

$$[\hat{x}, \hat{y}] = -i\frac{\hbar c}{eB}\mathbb{1}. \quad (44)$$

Hence, the two dimensional space is quantized.<sup>15</sup> This implies that it is defined by elementary space cells whose surfaces are at the order of  $\hbar c/(eB)$ . The latter can be interpreted as a quantization of the magnetic flux within every single elementary cell, *i.e.*

$$\Phi = B ||[\hat{x}, \hat{y}]|| \sim \frac{\hbar c}{e} \sim \Phi_0, \quad (45)$$

where  $||[\hat{x}, \hat{y}]||$  denotes the typical surface of an elementary cell and  $\Phi_0 = hc/2e$  is the quantum magnetic flux.

In the next example, we will see how we can implement the non-commutativity of space in the Schrödinger equation and how non-commutativity of space can suggest the presence of a strong magnetic field.

### 3.3. Modification of the Schrödinger equation

In the approach of deformation quantization, the quantum states are replaced by phase space functions while substituting the usual product with a non-commutative star product.

In the present instance, we consider quantum states as functions in the position representation of the canonical approach, and we implement space non-commutativity, by replacing the usual product by a non-commutative star product of functions that depend on space coordinates  $(x_1, \dots, x_N)$ . *i.e.* for two smooth functions  $f$  and  $g$  labeled by space coordinates, the star product on space is defined by

$$(f * g)(\mathbf{x}) = f \exp\left(\frac{i}{2} \theta^{ij} \overleftarrow{\partial}_i \overrightarrow{\partial}_j\right) g(\mathbf{x}), \quad (46)$$

which is similar to the star product (Equation 12), the only difference being that  $\mathbf{x}$  is a spatial coordinate and  $(\theta^{ij})$  is a constant antisymmetric  $N \times N$  tensor. Thus, the only modification to the Schrödinger equation

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}}) \right) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (47)$$

is to replace  $V(\hat{\mathbf{x}})\psi(\mathbf{x}, t)$  by

$$V(\hat{\mathbf{x}}) * \psi(\mathbf{x}, t) = V\left(\hat{\mathbf{x}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2}\right) \psi(\mathbf{x}, t), \quad (48)$$

where  $\hat{p}_i = \theta^{ij} \hat{p}_j$  and  $\hat{p}_j = -i\hbar \partial_j$  is the momentum operator in the position representation.<sup>16</sup>

Now consider a one dimensional harmonic oscillator in a two dimensional non-commutative space such that  $[\hat{x}, \hat{y}] = \theta \mathbb{1}$ .<sup>17</sup> The Hamiltonian of the one dimensional harmonic oscillator  $H = \hat{p}_x^2/2m + k\hat{x}^2/2$  becomes

$$\hat{H}_* = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k}{2} \left( \hat{x} - \theta \frac{\hat{p}_y}{2} \right)^2 = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2m^*} (\hat{p}_y - \hat{x}eB^*)^2, \quad (49)$$

where  $m^* = 4/(k\theta^2)$  and  $eB^* = 2/\theta$ . Remarkably, the latter Hamiltonian is similar to the Hamiltonian of a particle in two dimensions moving under the influence of a perpendicular magnetic field  $B^*$ . This means that the dynamics

of this harmonic oscillator in a non-commutative two dimensional space is analogous to the motion of a charged particle under the influence of a very strong magnetic field.<sup>17</sup> We have  $eB^* = 2/\theta$  and the value of  $\theta$  is expected to very small; typically at the order of the Planck scale, this suggests that  $B^*$  is a very strong magnetic field. It turns out that this interesting idea has a deep connection with non-commutativity in string theory and the effect of strong magnetic fields.<sup>18,19</sup>

### 3.4. Further applications

This exotic approach has many applications in the realm of condensed matter physics as it successfully explained the fractional quantum Hall effect.<sup>20</sup> In addition, this idea is a subject of intense research in quantum gravity and also in string theory where, roughly speaking, the characteristic length of the vibrating strings is of the order of the Planck scale where we expect that space is non-commutative.<sup>13,19</sup>

## 4. CONCLUSION

In this note, we have presented a short introduction to the phase space quantization formalism as a deformation of the classical theory and have seen how it is related to the canonical formulation of quantum mechanics.<sup>2</sup> We have also applied the star product deformation in order to account for space non-commutativity in the Schrödinger equation, where the effect of space non-commutativity has a close relation with the effect of a strong magnetic field.

Nowadays, non-commutative gravity is a candidate theory of quantum gravity whose goal is to unify the Einstein's field equations with the laws of quantum mechanics. This approach of quantum gravity is based on the tools of non-commutative geometry which are used to describe the Planck scale.<sup>21</sup>

## ACKNOWLEDGEMENTS

I am very grateful to François Gieres for his generous help on this fascinating topic; the present work would not be completed without his precious experience on the subject. I would also like to thank Stefan Hohenegger for his suggestions and for his comments on the manuscript.

This work is a by-product of my Master 1 internship and I wish to thank the direction of the IPNL (University of Lyon 1) for the financial support granted for my internship.

## REFERENCES

- (1) Perepelitsa, D. V. Path integrals in quantum mechanics, <http://web.mit.edu/dvp/www/Work/8.06/dvp-8.06-paper.pdf>.
- (2) Curtright, T. L.; Zachos, C. K. *Asia Pac. Phys. Newslett.* **2012**, *1* , 37–46.
- (3) Groenewold, H. *Physica* **1946**, *12* (7) , 405–460.
- (4) Moyal, J. E. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1949; Vol. 45, pp 99–124.
- (5) Bayen, F.; Flato, M.; Fronsdal, C.; Lichnerowicz, A.; Sternheimer, D. *Ann. Phys.* **1978**, *111* (1) , 61–110.
- (6) Bayen, F.; Flato, M.; Fronsdal, C.; Lichnerowicz, A.; Sternheimer, D. *Ann. Phys.* **1978**, *111* (1) , 111–151.
- (7) Curtright, T.; Zachos, C. K. *Mod. Phys. Lett.* **2001**, *A16* , 2381–2385.
- (8) Wigner, E. *Phys. Rev.* **1932**, *40* , 749–759.
- (9) Curtright, T. L.; Fairlie, D. B.; Zachos, C. K. , *A concise treatise on quantum mechanics in phase space*; World Scientific Publishing Company: 2013.
- (10) Haroche, S. *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85* (3) , 1083.
- (11) Zurek, W. H.; Paz, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72* , 2508–2511.
- (12) Snyder, H. S. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (1) , 38.
- (13) Szabo, R. J. *Phys. Rept.* **2003**, *378* , 207–299.
- (14) Hawking, S. *MNRAS* **1971**, *152* , 75.
- (15) Delduc, F.; Duret, Q.; Gieres, F.; Lefrancois, M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *103* , 012020.
- (16) Gamboa, J.; Loewe, M.; Rojas, J. C. *Phys. Rev.* **2001**, *D64* , 067901.
- (17) Mezincescu, L. **2000** .
- (18) Abouelsaood, A.; Callan Jr., C. G.; Nappi, C. R.; Yost, S. A. *Nucl. Phys.* **1987**, *B280* , 599–624.
- (19) Seiberg, N.; Witten, E. *J. High Energy Phys.* **1999**, *09* , 032.
- (20) Dayi, O. F.; Jellal, A. *J. Math. Phys.* **2002**, *43* , [Erratum: *J. Math. Phys.* **2004**, *45*, 827], 4592.
- (21) Chamseddine, A. H.; Connes, A. *Fortsch. Phys.* **2010**, *58* , 553–600.

# ELECTRODYNAMICS OF PULSARS

B. CRINQUAND

This article aims at describing the physics of pulsars. After figuring the nature of pulsars through observational data, emphasis is laid on the importance of pulsar magnetospheres in this problem. The question of pulsar energy loss is then tackled, by means of a few approximations.

## 1. INTRODUCTION

Neutron stars are fascinating objects, possessing both huge electromagnetic and gravitational fields. Interest in their study has been revived by the discovery of pulsars, a sub-class of neutron stars emitting pulses at a very stable rate. Pulsars have made many progresses in observational high-energy physics and astrophysics possible. However, although the very nature of a pulsar is fairly simple, the basic properties of pulsar emission are still not fully understood. The purpose of this article is to review the properties of pulsar magnetospheres, starting from the basics. The nature of pulsars is introduced in Section 2, as well as a quick description of the emission problem. The physics at play in pulsar magnetospheres is outlined in Section 3, whereas qualitative and quantitative solutions of this problem are analyzed in Section 4.

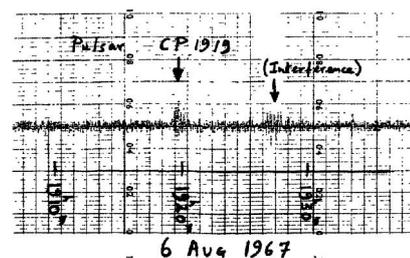
## 2. ABOUT PULSARS

In this section, the properties of pulsars are deduced from observations.

### 2.1. The discovery of pulsars

Anthony Hewish, an astronomer at the university of Cambridge, launched during the 60's a radio observational study of the interstellar medium, his prime objective being the discovery

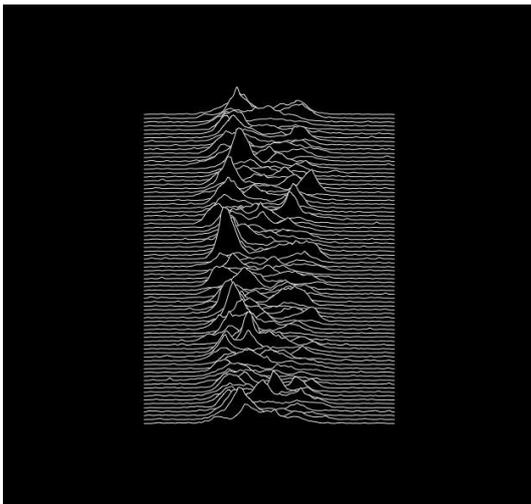
of quasars. 2048 radio dipole antennae were set over four and a half acres of English countryside. His PhD student Jocelyn Bell observed in 1967 important fluctuations, "scruff", in the signal detected by the radio telescope (Figure 1). Careful measurements showed that the source passed over her fixed array of antennae every sidereal day, indicating that the source was among the stars rather than in the Solar System. Using a faster recorder she realized that the scruff consisted of a series of regularly spaced radio pulses 1,337 s apart.<sup>1</sup> At that time, such a precise celestial clock was unheard of. These radio sources were named "pulsars". Hewish was awarded a Nobel Prize in 1974 for this discovery but Bell did not, although she was the first to notice the signal. This controversial omission has later been referred to as the "No-Bell" prize. Nowadays more than 2000 pulsars are known.



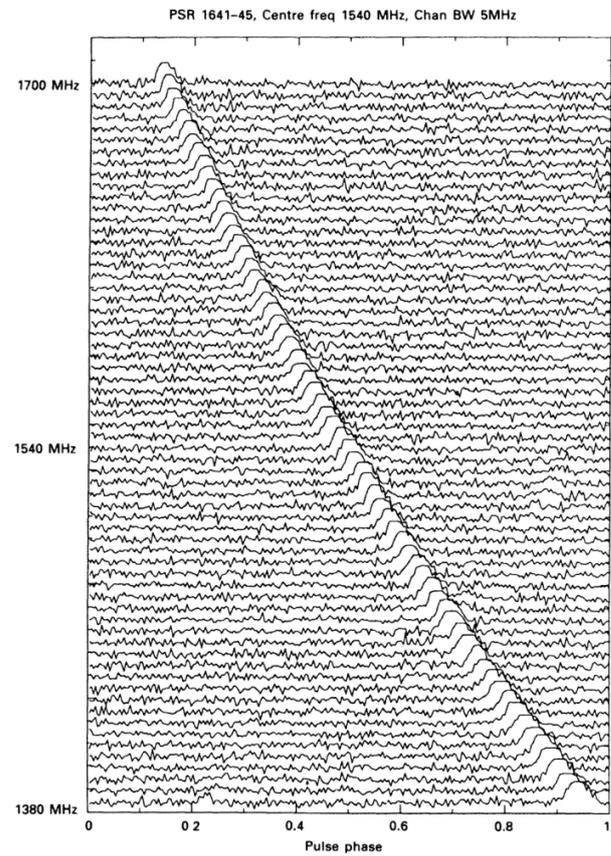
**Fig. 1** Observation notes from Jocelyn Bell, showing the scruff caused by pulsar PSR B1919+21. "CP" stands for Cambridge Pulsar. Figure taken from [1].

Pulses are generally brief and received over a small fraction of the pulsar period. As can be seen on Figure 2, one pulse consists of a number of brief subpulses. Although their shape varies substantially from one to another, the integrated pulse profile proves very stable. The discovery of pulsars has been a major upheaval in astrophysics. Aside from raising theoretical problems, radio pulsars are used for astrophysical measurements, due to the possibility to control both the frequency and the phase of the signal. We can mention, among others:

- the measure of electron density in the interstellar medium (Figure 3);
- the determination of the galactic magnetic field from the polarization plane rotation at different frequencies thanks to the Faraday effect;<sup>2</sup>
- on a more theoretical point of view, the study of quantum processes in strong magnetic fields;
- the detection of gravitational waves through extremely precise timing measurements. The European Pulsar Timing Array is dedicated to this task (some additional information is available at <http://www.epta.eu.org/>).



**Fig. 2** Artwork of the album *Unknown Pleasures*, released in 1979 by the English band Joy Division, based on an image of radio waves from the first pulsar discovered PSR B1919+21. The name of the pulsar contains its right ascension and declination, whereas "PSR" stands for Pulsating Source of Radio.



**Fig. 3** Pulse phase for different frequencies in the radio domain for pulsar PSR 1641-45. Waves propagating at lower frequencies are subjected to greater dispersion, increasing the phase delay. Besides, more distant pulsars exhibit a greater pulse dispersion, which can be used to measure distances to pulsars. Figure taken from [1].

## 2.2. The nature of pulsars

All known pulsars share a common set of characteristics, which give important clues as to the nature of these objects. Most pulsars have periods  $P$  ranging from 0.25 s to 2 s. The fastest pulsars have periods around the millisecond. They are thought to be "recycled" pulsars, that were spun up through accretion of matter from a companion in a binary system. Their periods are extremely well defined on the scale of a year, and the precision of these measurements challenges the accuracy of atomic clocks. This stability makes them extremely sensitive to their environments: objects orbiting around pulsars can be detected thanks to the Doppler shift in their pulses. The first confirmed exoplanets were discovered using this method. More importantly, the periods of all pulsars *increase* gradually as pulsars slow down. The rate of increase is typically  $\dot{P} \approx 10^{-15}$  s/s. This

yields an order of magnitude for the lifetime of pulsars  $\tau \sim P/\dot{P}$  of several million years. Several hypotheses were made to account for these observations, assuming the pulsar period is related to some physical periodic phenomenon.

- **A binary system** If the orbital periods of a binary star system is involved, then those stars must be extremely compact. Indeed, the orbital period of such a system is bounded by<sup>3</sup>

$$P > \sqrt{\frac{3\pi}{\rho G}}, \quad (1)$$

where  $\rho$  is the density of the stars and  $G$  the gravitational constant. This corresponds to the minimal achievable period, both stars being as close as possible given their radius. For instance, a typical white dwarf has  $\rho \approx 10^9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , so that  $P > 10 \text{ s}$ , far from the observed millisecond pulsars. On the other hand, neutron stars are so small and compact that this could be compatible with the observed periods. However, two neutron stars rapidly orbiting would generate intense gravitational waves<sup>4</sup> and lose their energy. This would lead to a decrease in their period, rather than an increase. The possibility of a binary system is ruled out.

- **Pulsating stars** The oscillation period of a star can be shown to be proportional to  $1/\sqrt{\rho}$ ,<sup>1</sup> just like the adiabatic speed of sound in a fluid. For white dwarfs this yields periods between 100 and 1000 s whereas neutron stars would have a fundamental radial mode oscillating at  $10^{-4} \text{ s}$ . Neither corresponds to the observed periods.
- **Rotating stars** The angular velocity of a star of mass  $M$  and radius  $R$  is limited by the ability of gravity to counterbalance the centrifugal acceleration. This constraint is most severe at the equator. Assuming a spherical star despite its rotation, the maximum angular velocity  $\Omega$  can be found by writing

$$\Omega_{\text{max}}^2 R = \frac{GM}{R^2} \Rightarrow P_{\text{min}} = 2\pi \sqrt{\frac{R^3}{GM}}. \quad (2)$$

This is too long for red giants or white dwarfs, but for a  $1,4 M_{\odot}$  neutron star we

would have  $P \approx 5 \times 10^{-4} \text{ s}$ , which accommodates the complete range of pulsar periods.<sup>3</sup>

All in all, a pulsar can only be a very rapidly rotating neutron star.

### 2.3. An aside on neutron stars

Neutron stars result from the collapse of ordinary massive stars at the later stage of their evolution. Stars with mass inferior to the Chandrasekhar limit  $M_{\text{Ch}} = 1.4 M_{\odot}$  turn quietly into white dwarves with no collapse. Because neutron stars are formed when the degenerate core of an aging supergiant star reaches the Chandrasekhar limit, we take  $M_{\text{Ch}}$  to be the mass of a typical neutron star.<sup>1</sup> Gravity in a neutron star is supported by neutron degeneracy pressure,<sup>5</sup> which requires the radius of the neutron star to be around 10 km. A precise measurement of the radius of a neutron star is still lacking, and would be incredibly useful to determine the equation of state of matter inside the star. The NICER mission<sup>6</sup> aims at determining a pulsar radius by fitting X-ray lightcurves.

This allows us to interpret the small rotation period. Treating each star as a sphere, conservation of angular momentum implies

$$M_i R_i^2 \Omega_i = M_f R_f^2 \Omega_f, \quad (3)$$

the subscript "i" (resp. "f") denoting the initial (resp. final) state of the star,  $M$  being its mass,  $R$  its radius and  $\Omega$  its angular velocity. White dwarves have radii around  $10^3 \text{ km}$ . The question of how fast the progenitor core may be rotating is harder to answer. Since the core is not isolated from its envelope as the star evolves, conservation of angular momentum cannot be used so recklessly. Measurements of rotation periods yield  $P_i \approx 10^3 \text{ s}$ , so the post-collapse neutron star can rotate as fast as  $10^{-3} \text{ s}$ .

Besides, it should be mentioned that the interior of neutron stars, albeit not completely understood as of today, is an excellent conductor. Let us briefly explain why. The density of a neutron star is immense: it is typically  $\rho_{ns} \approx 10^{17} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , of the same order of magnitude than the density of an atomic nucleus,<sup>7</sup> just like if the neutrons were "touching" each other. So we need to consider the lowest energy configuration of a mixture of about  $10^{57}$  nucleons with enough free degenerate electrons to provide zero net charge. Initially,

at low densities, nucleons are found confined in iron nuclei. This is the outcome of a compromise between the repulsive Coulomb force and the attractive nuclear force between nucleons. However, as  $\rho$  increases, electrons become relativistic and start to convert protons in the nuclei into neutrons by an electron capture process:

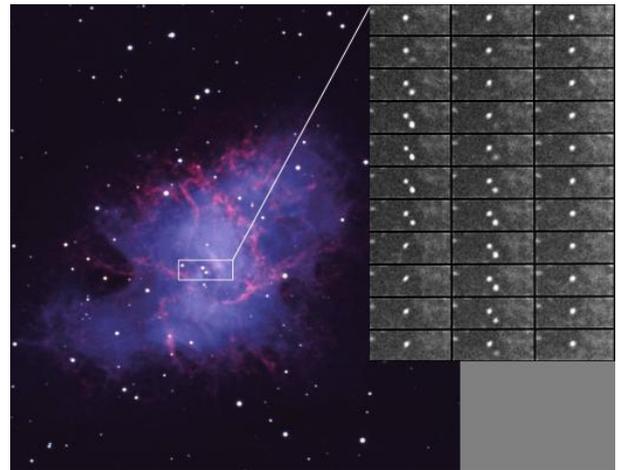


This reaction is allowed if the kinetic energy of the electron makes up for the difference in rest mass energy:  $(m_n - m_p - m_e)c^2 = 0.78 \text{ MeV}$ . This process is called neutronization: the nuclei forming the star get richer and richer in neutrons as  $\rho$  increases. The inverse  $\beta^-$  decay is not allowed since, under the conditions of complete electron degeneracy, there are no vacant states available for an emitted electron to occupy. At even higher densities, as the density reaches that of a nucleus, neutrons are no longer confined into nuclei and free neutrons appear, forming a superfluid. Similarly, the remaining free protons pair up and form a superconducting fluid. The ratio neutrons/protons, electrons reaches a limiting value of 8/1 determined by the competition between electron capture and  $\beta$  decay. So the interior of a neutron star is close to a perfect conductor.

## 2.4. Connection with nebulae

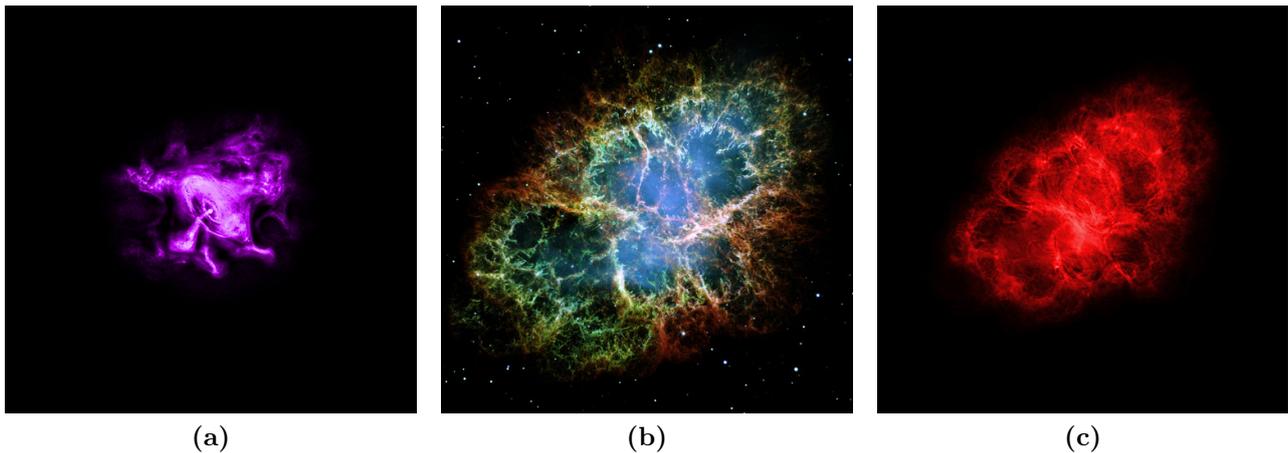
The interpretation of pulsars as rotating neutron stars was strengthened by the discovery of a very fast pulsar with  $P = 0.0333 \text{ s}$  and  $\dot{P} = 4.21 \times 10^{-13}$  within the Crab nebula, a supernova remnant. The Crab nebula is a remnant of the 1054 supernova, recorded by Chinese astronomers. The nebula was the first astronomical object identified with a historical supernova explosion. A nebula is an interstellar cloud of dust, hydrogen, helium and other ionized gases. Some nebulae form as the result of supernova explosions. The material thrown away is ionized by the energy of the compact object its core produces. This is the case for the Crab nebula. Some form from the gas that is already in the interstellar medium, like giant molecular clouds. Some others result from the expanding, glowing shell of ionized gas ejected from red giants at the final stage of their lives, like the Cat's nebula. Note that the Crab pulsar not only produces radio bursts, but pulses in a whole electromagnetic spectrum rang-

ing from radio to gamma rays, including flashes in visible light, as can be seen in Figure 4.



**Fig. 4** A sequence of images showing flashes at visible wavelengths from the Crab pulsar. The frequency of the optical pulse is around 30 Hz, in accordance with the pulsar period (Courtesy of NASA).

Observations of the Crab nebula<sup>8</sup> clearly reveal its connection with the pulsar inside it (Figure 5). If the present rate of expansion is extrapolated backward in time, the initial supernova should have occurred about 90 years after the explosion was observed in the sky. This means that the expansion of the nebula must have been accelerating. Besides, it was suggested in 1953 that the light emitted by the nebula might be synchrotron radiation produced when electrons spiral along magnetic field lines. This was confirmed by the polarization of such light. The identification of the white glow with synchrotron radiation means that some weak magnetic field must permeate the nebula. This is puzzling, since the expansion of the nebula should have weakened the magnetic field. This assertion will be justified in Appendix 7.2. It is a consequence of the conservation of magnetic flux. Furthermore, the electrons should have radiated away all of their energy after only 100 years. This implies that the production of synchrotron radiation nowadays requires continuous injection of energetic electrons and supplying of magnetic field. The total power needed for these processes can be estimated to be about  $5 \times 10^{31} \text{ W}$ .<sup>9</sup> It turns out the energy source is the pulsar at the heart of the Crab nebula, which stores an immense amount of kinetic energy that is supplied as the star slows down. The mechanism causing this slowdown is the topic of Sec-



**Fig. 5** (a) X-ray image of the Crab nebula, observed by the Chandra-X-ray Observatory. The pulsar is clearly visible in the middle; there seems to be two antipodal X-ray jets (Courtesy of NASA). (b) Image of the Crab nebula in visible light, observed by Hubble Space Telescope. Hydrogen shines in orange, neutral oxygen in blue and singly ionized sulfur in green. The white glow in the middle comes from synchrotron radiation (Courtesy of NASA and ESA). (c) Radio image of the Crab nebula observed by the Very Large Array (VLA) (Courtesy of NRAO).

tion 3. In order to check the validity of this assumption let us calculate the rate of energy loss. The kinetic energy of the pulsar is given by

$$E_c = \frac{1}{2}I\Omega^2 = \frac{2\pi^2 I}{P^2}, \quad (5)$$

where  $I = 2MR^2/5$  is the moment of inertia of a sphere,<sup>10</sup> so that the rate of energy loss is

$$\frac{dE_c}{dt} = -\frac{4\pi^2 I \dot{P}}{P^3}. \quad (6)$$

Assuming the pulsar to be spherical, with  $M = 1.4 M_\odot$  and  $R = 10$  km, we get  $dE_c/dt \approx 5.0 \times 10^{31}$  W. Remarkably, this is exactly the energy required to power the nebula. However, it is important to realize that the radio luminosity of a pulsar only accounts for a very small fraction of its total energy loss.

## 2.5. Emission mechanism

We still lack a key ingredient, highlighted in the previous subsection: how does the neutron star at the core of the Crab nebula feed the the nebula? Another property of neutron stars that we have not mentioned so far is their huge magnetic field. This is a consequence of the freezing of magnetic field lines in an extremely conducting fluid, which will be proved in Appendix 7.2. The magnetic flux through the surface of a collapsing white dwarf will be conserved. To provide

an order of magnitude, ignoring the precise configuration of the magnetic field  $B$ , conservation of magnetic flux yields

$$4\pi R_i^2 B_i = 4\pi R_f^2 B_f. \quad (7)$$

A typical white dwarf magnetic field is about  $10^2$  T, so that the typical magnetic field of a neutron star is  $B_{ns} \approx 10^8$  T. For comparison, the highest magnetic field that could be created in laboratory was about 100 T or so. The magnetic field configuration is readily modeled as a magnetic dipole. In the end, a pulsar is but a magnetic dipole rotating very quickly around its rotation axis. Importantly, the rotation axis and the magnetic dipole are usually not aligned. This important feature is responsible for the pulsed emission, as seen from Earth. Knowing that an oscillating magnetic moment radiates, it seems plausible that magnetodipole radiation is responsible for the energy loss of the pulsar. This hypothesis will be examined in Section 3.1.

If the general pattern of pulsar activity seems to have been established, some fundamental problems persist.<sup>11</sup> The point is that the initial hypothesis for the magnetic dipole energy loss mechanism is unrealistic. For instance, low frequency waves with frequency  $\nu = 1/P$  cannot propagate into the interstellar medium, that has a typical plasma frequency of several kHz.<sup>2</sup> Another serious theoretical problem is that a bright, low

frequency source from a tiny object exceeds the black body emissivity at any plausible temperature, and has the wrong dependence on frequency (at radio wavelength, the spectral intensity falls with frequency instead of rising). The rotational braking of the star, the associated particle acceleration and transport of energy from the surface up to the nebula therefore all require a detailed knowledge of the pulsar magnetosphere. This will be the topic of Section 3.

### 3. THE PHYSICS OF PULSAR MAGNETOSPHERES

In this section the topic of pulsar magnetospheres is tackled. We intend to determine the electric and magnetic fields around pulsars and give hints as to why, and to what extent, plasma is involved.

#### 3.1. Vacuum solution

We first discuss a pulsar surrounded with vacuum, even though it is quite unrealistic, as we will soon find out. The initial argument was that strong gravity kept particles in the pulsar atmosphere in the vicinity of the star. This model neglects the lifting of particles by strong induced electric fields. Let us consider a pulsar characterized by its magnetic moment  $\mathcal{M}$  and its rotation vector  $\Omega$ . Let us first consider the case of the "aligned rotator", with parallel  $\mathcal{M}$  and  $\Omega$ . Such a pulsar would not pulsate, and would not even lose energy if we stick to the magnetodipole radiation picture. This study is instructive nonetheless. As mentioned in Section 2.3, neutron stars are excellent conductors. Thus the electric field measured in the rotating frame inside the star must vanish, so that the internal electric field satisfies:

$$\mathbf{E}_{\text{int}} + \mathbf{U} \times \mathbf{B} = \mathbf{0}, \quad (8)$$

where  $\mathbf{U} = \Omega \times \mathbf{r}$ . Since  $\mathcal{M}$  is parallel to  $\Omega$ , the problem is stationary. From this condition we deduce that  $\mathbf{E}_{\text{int}} \cdot \mathbf{B} = 0$ : magnetic field lines are equipotentials for the electric field. Physically the star, embedded in a magnetic field, is polarized by its rotation.<sup>11</sup> Charges are separated by the Lorentz force and redistribute themselves inside the star to create an electric field balancing this force, such that charges drift with velocity:

$$\mathbf{U} = \frac{\mathbf{E}_{\text{int}} \times \mathbf{B}}{B^2} = \Omega \times \mathbf{r}. \quad (9)$$

This will provide us with a boundary condition for the electric field exterior to the star. The magnetic field created by the point magnetic dipole located at the center of the pulsar is:<sup>12</sup>

$$\mathbf{B}(r, \theta, \varphi) = B_0 \left( \frac{R_0}{r} \right)^3 (2 \cos \theta \mathbf{e}_r + \sin \theta \mathbf{e}_\theta), \quad (10)$$

where  $B_0 = \mathcal{M}/4\pi\mu_0 R_0^3$ . The polar  $\theta$  component of  $\mathbf{E}_{\text{int}}$  is  $E_{\theta, \text{int}} = -U_\varphi B_r$ , which yields the potential drop with latitude at the pulsar surface:

$$V(R_0, \theta) = V(R_0, 0) - \int_0^\theta E_{\theta, \text{int}} R_0 d\theta' \quad (11)$$

$$= V_0 + \Omega R_0^2 B_0 \sin^2 \theta. \quad (12)$$

Then Laplace equation must be resolved in the vacuum with this boundary condition, that can be rewritten in terms of Legendre polynomials  $\mathcal{P}_n$ :

$$\mathcal{P}_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (13)$$

$$\Rightarrow V(R_0, \theta) = V_0 + \frac{2}{3} \Omega R_0^2 B_0 - \frac{2\Omega R_0^2 B_0}{3} \mathcal{P}_2(\cos \theta). \quad (14)$$

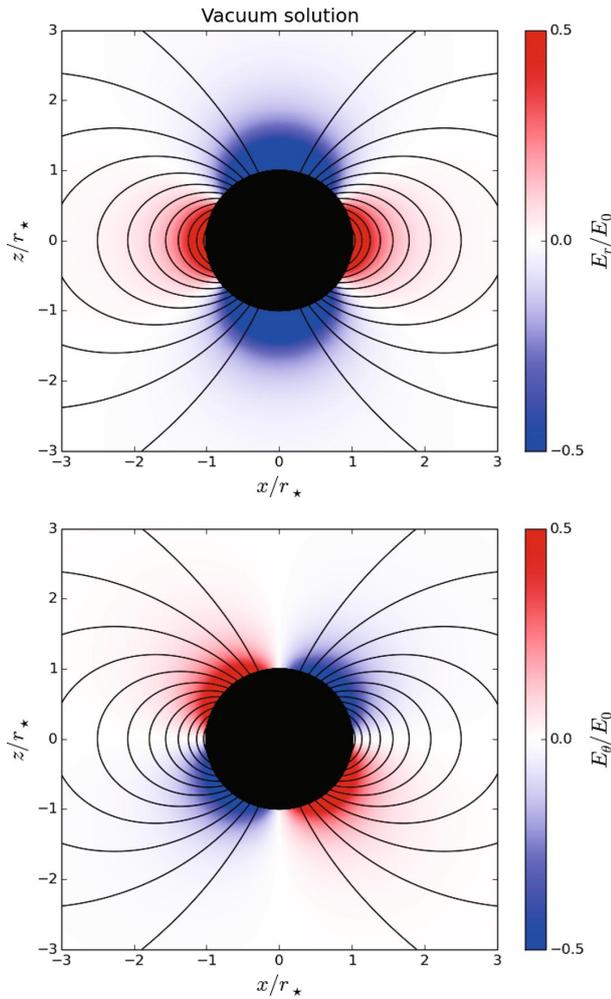
Hence, the solution for  $r \geq R_0$  is written,<sup>13</sup> with the boundary condition  $V(r, \theta) \rightarrow 0$  for  $r \rightarrow +\infty$ :

$$V(r, \theta) = \left( V_0 + \frac{2}{3} \Omega R_0^2 B_0 \right) \frac{R_0}{r} + \Omega R_0^2 B_0 \left( \frac{R_0}{r} \right)^3 \left( \sin^2 \theta - \frac{2}{3} \right). \quad (15)$$

The potential  $V$  contains a monopole contribution associated to the net charge of the star. We will assume the neutron star is formed with zero charge, so that  $V_0 = -2\Omega R_0^2 B_0/3$ . The rotation of the star induces a quadrupolar electric field  $\mathbf{E}_{\text{ext}} = -\nabla V$ :

$$\mathbf{E}_{\text{ext}} = \Omega R_0 B_0 \left( \frac{R_0}{r} \right)^4 \left( (1 - 3 \cos^2 \theta) \mathbf{e}_r - \sin 2\theta \mathbf{e}_\theta \right). \quad (16)$$

The radial and orthoradial components of  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  are shown in Figure 6. Even though the potential is continuous at the stellar surface by construction, its derivative is not. From the radial component of the radial internal electric field



**Fig. 6** Radial (up) and polar (down) normalized components of the vacuum electric field  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  of an aligned rotator. The rotation axis is along the  $z$ -axis;  $r_* = R_0$  with the notations of this article. Figure taken from [14].

$E_{r,\text{int}} = \Omega B_0 R_0 \sin^2 \theta$ , we get the surface charge density of the star:<sup>14</sup>

$$\sigma = \varepsilon_0 (E_{r,\text{ext}} - E_{r,\text{int}}) = -2\varepsilon_0 \Omega B_0 R_0 \cos^2 \theta. \quad (17)$$

This amounts to a total surface charge  $Q_{\text{surf}} = -8\pi\varepsilon_0 \Omega B_0 R_0^3 / 3$ . This charge is exactly compensated by the interior charge that can be computed from Gauss theorem applied to a sphere just inside  $R_0$ :

$$Q_{\text{int}} = \varepsilon_0 \int E_{r,\text{int}} 2\pi R_0^2 d\theta = -Q_{\text{surf}}. \quad (18)$$

The net charge of the star thus remains zero. The existence of this surface charge will soon become crucial.

As was mentioned earlier, the aligned rotator does not lose energy and does not spin down. Consider what happens to an inclined rotator:

$$\mathcal{M}(t) = \mathcal{M}(\cos \chi \mathbf{e}_z + \sin \chi (\cos \Omega t \mathbf{e}_x + \sin \Omega t \mathbf{e}_y)), \quad (19)$$

where  $\chi$  is the tilt angle between  $\boldsymbol{\Omega}$  and  $\mathcal{M}(t)$ . The power  $\mathcal{P}$  radiated away by such a time-dependent magnetic moment can be readily derived:<sup>2,13</sup>

$$\mathcal{P} = \frac{\mu_0}{6\pi c^3} \left| \ddot{\mathcal{M}} \right|^2. \quad (20)$$

This formula can be applied to the special case of Equation 19. A factor of 2 comes out of the presence of two oscillating components, and a factor 1/2 comes from the time averaging. In the end, the power radiated by an inclined pulsar is

$$\mathcal{P} = \frac{8\pi B_0^2 \Omega^4 R_0^6 \sin^2 \chi}{3\mu_0 c^3}. \quad (21)$$

This formula is valid in the vacuum approximation. This energy is drained from the rotational energy of the pulsar:  $\mathcal{P} = -I\dot{\Omega}$ . A useful information about the brake efficiency is given by the dimensionless braking index<sup>15</sup>

$$n = \frac{\ddot{\Omega}}{\dot{\Omega}^2}, \quad (22)$$

corresponding approximately to the exponent of  $\Omega$  in its slowdown dependence:  $\dot{\Omega} \propto -\Omega^n$ . Assuming that the magnetic field produced by the star does not decay as the pulsar slows down (or on a much longer scale), a straightforward calculation from Equation 21 gives

$$n = 3 + 2 \frac{\Omega}{\dot{\Omega}} \dot{\chi} \cot \chi. \quad (23)$$

A more complete derivation would allow us to calculate the electromagnetic torques exerted by the electromagnetic field on the rotating dipole. It turns out there are components both parallel and orthogonal to the rotation axis,<sup>16</sup> that also tends to reduce the magnetic obliquity. From the components of the Maxwell stress tensor and the components of the magnetic field in the inclined case one can prove that  $\Omega \cos \chi$  is a constant of the motion. In the end, the braking index is given by

$$n = 3 + 2 \cot^2 \chi > 3. \quad (24)$$

This can be compared to observational data. For most radio pulsars, the second derivative of  $\Omega$  is hard to extract from the noise, but  $n$  could be

measured for the fastest pulsars. As can be seen in Table 1, the braking index is always less than 3. Thus we can conclude that the simple magnetodipole mechanism cannot be solely responsible for the pulsar slowdown,<sup>17</sup> as had already pointed out at the end of Section 2.

Pulsar	$P$	$n$
B0531 + 21	0.033	$2.51 \pm 0.01$
B0540 - 693	0.050	$2.14 \pm 0.01$
J1119 - 6127	0.408	$2.91 \pm 0.05$
B1509 - 58	0.150	$2.84 \pm 0.01$
J1846 - 0258	0.324	$2.65 \pm 0.01$

**Tab. 1** Braking index for fast radio pulsars. Table taken from [17]

### 3.2. Electrosphere: the presence of plasma

Let us consider the aligned rotator again. Particles are strongly magnetized near the neutron star, with magnetic fields up to  $10^8$  T, so that their velocities perpendicular to magnetic field lines are limited to the drift velocity  $\mathbf{U} = \mathbf{E} \times \mathbf{B} / B^2$ . On the other hand, charged particles can freely slide along magnetic field lines if there is an unscreened parallel electric field  $E_{\parallel} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} / B$ . This is indeed the case in the vacuum solution, out of the star. As we saw earlier, the charge density is nonzero on the stellar surface. The strong magnetic field combined with the rotation of the star generated a potential drop at the surface hardly sustainable for the charges in the crust, so at the surface appears an electric field of the order  $E \sim \Omega B_0 R_0 \sim 10^{13} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ . This huge field extracts charges from the surface despite the presence of a potential barrier due to molecular attraction and despite gravity:

$$\frac{f_{\text{elec}}}{f_{\text{grav}}} = \frac{eER_0^2}{GMm_p} \approx 10^9, \quad (25)$$

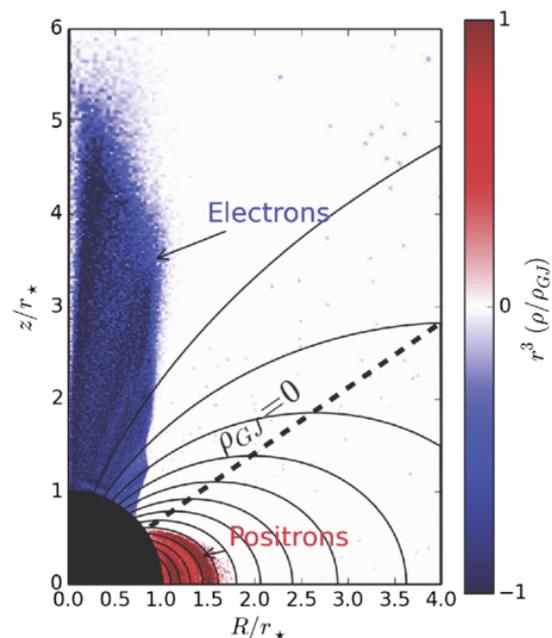
even for protons. This is the primary plasma generation. This is true for electrons, but uncertain for ions. However, neutron stars have temperature high enough to generate sufficient ion emission.<sup>18</sup> There exists an axisymmetric electrostatic solution for the lifted charge.<sup>14</sup> The electrons lifted in the polar region form a dome above the star, whereas the ions lifted in the equatorial

region form a torus around the star (Figure 7). This equilibrium solution implies no poloidal current and no toroidal magnetic field. We will soon see that these conditions imply that the pulsar does not radiate. The electrosphere formed by lifted from the surface cannot explain the spin-down; however this model is useful to describe old, inactive pulsars. If the magnetosphere is saturated then the charge density can be computed from Equation 8 to give

$$\begin{aligned} \rho_{GJ} &= \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} \approx -2\varepsilon_0 \Omega \cdot \mathbf{B} \\ &= B_0 \Omega \left( \frac{R_0}{r} \right)^3 (3 \cos^2 \theta - 1). \end{aligned} \quad (26)$$

$$(27)$$

Physically,  $\rho_{GJ}$  is the charge density required to completely screen the longitudinal electric field. This charge density has the same sign in the vicinity of both magnetic poles (and in fact, the radial vacuum electric field already had the same polarity at both poles). We also note that the lifted charge does not fill the entire magnetosphere: there is a gap between the dome and the torus (Figure 7).



**Fig. 7** Electrosphere obtained from a 2D axisymmetric simulation<sup>14</sup> in  $(R, z)$  cylindrical coordinates, with  $R_{LC} = 6R_0$ . Negative charges, in blue, form a dome above the star, whereas positive charges form a torus. The line  $\rho_{GJ} = 0$  indicates the gap in the magnetosphere.

Due to the sufficient presence of plasma in the pulsar magnetosphere, its conductivity is high enough so  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{B} = 0$  is fulfilled: all charged particles adapt their motion to maintain a vanishing acceleration along field lines. Ideal magnetohydrodynamics (MHD) therefore give a suitable description of the magnetospheric plasma (see Appendix 7.2 for more details). In this regime, ideal Ohm's law from Equation 59 reads

$$\mathbf{E} + \mathbf{U} \times \mathbf{B} = \mathbf{0}. \quad (28)$$

It is assumed that just like the stellar interior, the plasma surrounding the star is corotating with it, at least close to the light cylinder. The light cylinder is an imaginary cylindrical surface whose axis is parallel to the rotation axis of the star and whose radius is  $R_{LC} = c/\Omega$ . For usual pulsars  $R_{LC} \sim 10^8$  m. Corotation is impossible beyond the light cylinder without the drift speed of the plasma exceeding the speed of light  $c$ . It is ensured by the  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  drift, which does not induce any currents. This drift does not forbid motion along magnetic field lines, so that the drift speed can be written

$$\mathbf{U} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r} - \frac{\mathbf{B} \cdot (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})}{B^2} \mathbf{B}. \quad (29)$$

In order to avoid exceeding  $c$ , field lines must bend, and induce a toroidal component  $B_\varphi \neq 0$ .<sup>15</sup> So longitudinal currents, which have not been determined so far, are responsible for the toroidal component of  $\mathbf{B}$ .

### 3.3. Plasma-filled magnetosphere and the force-free approximation

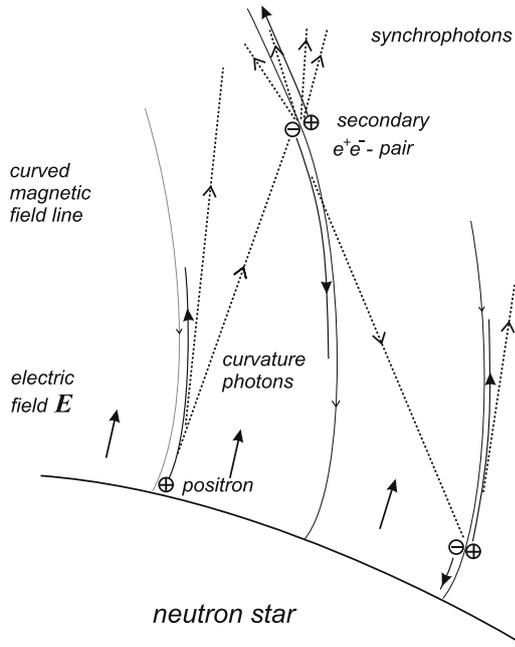
Our model is still dramatically incomplete. First, ideal MHD deals with quasi-neutral plasmas, although we saw that electric screening required charge separation. We cannot be certain the extraction mechanism is sufficient to fill the magnetosphere with plasma. Second, we saw that such a pulsar cannot spin down, which leaves us with our main problem. Besides, observations of pulsar nebulae indicate that the pulsar wind is heavily loaded with electron/positron ( $e^\pm$ ) plasma, which must be created somewhere in the magnetosphere. Creation of  $e^\pm$  pairs is also expected theoretically, due to strong electric fields that must develop in the gap (plasma-starved region). Actually, we labeled the extraction of charges from the stellar crust "primary

plasma generation" in contrast with the "secondary plasma generation". Since the dipole field lines are curved, the relativistic motion of charged particles along these lines gives rise to curvature radiation, and the emission of  $\gamma$  photons.<sup>13</sup> These emitted photons, propagating in straight lines, cross magnetic field lines.<sup>17</sup> A photon in the vacuum cannot create an  $e^\pm$  pair because of the conservation of 4-momentum. However, in the presence of an orthogonal magnetic field the conservation law includes the magnetic field so that 4-momentum conservation can be fulfilled (Figure 8). This stems from the fact that the energy levels of an electron inside a strong magnetic field are quantized (the so-called Landau levels) in increments of  $\hbar\omega_c$ , where  $\omega_c$  is the cyclotron frequency. The probability per unit length of conversion of a photon with energy  $\epsilon \gg 2m_e c^2$  propagating at an angle  $\theta$  with respect to the magnetic field  $\mathbf{B}$  is:<sup>19</sup>

$$p = \frac{3\sqrt{3}}{16\sqrt{2}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \frac{eB \sin\theta}{m_e c} \exp\left(-\frac{8}{3} \frac{B_h}{B \sin\theta} \frac{m_e c^2}{\epsilon}\right), \quad (30)$$

where  $B_h = m_e^2 c^2 / e\hbar$  is the critical field, for which the rest mass of the electron is equal to the energy increment  $\hbar\omega_c$ . The ratio  $B/B_h$  gauges the importance of quantum effects in magnetic fields. This critical field has a value of  $B_h = 4.4 \times 10^9$  T, which means that the characteristic magnetic fields of neutron stars are not much smaller than  $B_h$ . Therefore the neutron star is nontransparent to photons, even with an energy close to the particle creation threshold. This process ignites a cascade of gamma rays and  $e^\pm$  pairs until the magnetosphere is saturated.

Now we can be certain the magnetosphere is copiously filled with plasma, so that the particle density is much larger than the minimum required by the corotation. Charge neutrality is insured, the plasma can still be considered as quasi-neutral. Although the existence of gaps is required to fill the magnetosphere with pair plasma, it makes sense to study as a first approximation a situation in which  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{B} \approx 0$ . The occurrence of the longitudinal field in some magnetosphere region immediately leads to an abrupt plasma acceleration and the secondary plasma generation, which screens this field. We can study a quasi-stationary situation without explicit time dependence. Besides, the plasma is so magnetized that



**Fig. 8** Particle generation in the vicinity of the neutron star. Primary particles are accelerated by the parallel electric field along curved magnetic field lines and radiate hard  $\gamma$  photons. These curvature photons (in dotted lines) reach the particle generation threshold as field lines are more and more transverse with respect to the photon trajectory. Electron/positron pairs are created, accelerated, igniting the electromagnetic cascade. Figure taken from [17].

the electromagnetic field dominates the dynamics of the plasma with respect to its pressure and inertia (and of course, gravity). Therefore the acceleration of the plasma vanishes which leads to the force-free approximation:<sup>14,15</sup>

$$\rho_e \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B} = \mathbf{0}. \quad (31)$$

This requires that magnetic energy  $B^2/2\mu_0$  dominates any other kind of energy. Moreover no dissipation is associated with this regime and the ideal MHD law can still be applied. The description of the dynamics is completed by Maxwell's equations, connecting the charge density and current density to the fields. The force-free picture does not provide any information about the plasma creation and dynamics however.

#### 4. SOLUTIONS IN THE FORCE-FREE APPROXIMATION

In this section, both an analytical and a numerical solution are outlined in the frame of force-free

electrodynamics, after deriving the "pulsar equation". The limits of this approach are also underlined.

##### 4.1. Pulsar equation

It is possible to derive a partial differential equation for the electromagnetic field within the force-free model. Since we are interested in axisymmetric configurations, the condition  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  is actually  $\nabla \cdot \mathbf{B}_P = 0$ , where  $\mathbf{B}_P = (B_r, B_\theta)$  is the poloidal field. Thus there is only one degree of freedom in the poloidal field. We write the total magnetic field as

$$\mathbf{B} = \frac{\nabla \Psi \times \mathbf{e}_\varphi}{R} + \frac{I}{R} \mathbf{e}_\varphi, \quad (32)$$

where  $R = r \sin \theta$  is the radial cylindrical coordinate,  $\Psi(R, z)$  is the flux function and  $I(R, z)$  the current function.<sup>17</sup> This definition is very convenient because:

- ▶  $2\pi d\Psi = \mathbf{B}_P \cdot d\mathbf{S}$ , so that  $2\pi\Psi$  is the magnetic flux through the circle of radius  $R$  around the rotation axis at height  $z$ ;
- ▶  $\mathbf{B}_P \cdot \nabla \Psi = 0$ , so that lines  $\Psi(R, z) = \text{cst}$  lie on magnetic surfaces;
- ▶  $2\pi I/\mu_0$  is the current flowing through the same circle.

Let us derive an equation for  $\Psi$  and  $I$ , assuming corotation.<sup>20</sup> The divergence of Equation 28 gives

$$\rho = -\varepsilon_0 \nabla \cdot (R\Omega \mathbf{e}_\varphi \times \mathbf{B}). \quad (33)$$

Subtracting Equation 28 by  $\rho$  and subtracting Equation 31 yields

$$\mathbf{j} \times \mathbf{B} = \rho R\Omega \mathbf{e}_\varphi \times \mathbf{B}. \quad (34)$$

Besides, Maxwell-Faraday equation can be rewritten in the form

$$\mu_0 \mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{B} + \frac{1}{c^2} R\Omega \mathbf{e}_\varphi \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \quad (35)$$

Then we can substitute  $\rho$  and  $\mathbf{j}$  in Equation 34 using Equations 33 and 35, so that

$$\left[ \nabla \times \mathbf{B} + \frac{1}{c^2} R\Omega \mathbf{e}_\varphi \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \left( \frac{R\Omega}{c^2} \nabla \cdot (R\Omega \mathbf{e}_\varphi \times \mathbf{B}) \mathbf{e}_\varphi \right) \right] \times \mathbf{B} = \mathbf{0}. \quad (36)$$

Since we consider a vector field stationary in the rotating frame one can substitute  $\partial/\partial t$  with  $-\Omega\partial/\partial\varphi$ . Calculating the term between brackets in the previous equation yields

$$\begin{aligned} & \left( \frac{1}{R} \left( 1 - \frac{R^2\Omega^2}{c^2} \right) \frac{\partial B_z}{\partial\varphi} - \frac{\partial B_\varphi}{\partial z} \right) \mathbf{e}_R \\ + & \left( \left( 1 - \frac{R^2\Omega^2}{c^2} \right) \left( \frac{\partial B_R}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial R} \right) + \frac{2R\Omega^2}{c^2} B_z \right) \mathbf{e}_\varphi \\ + & \left( \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{\partial B_\varphi}{\partial R} R \right) - \frac{1}{R} \left( 1 - \frac{R^2\Omega^2}{c^2} \right) \frac{\partial B_R}{\partial\varphi} \right) \mathbf{e}_z, \end{aligned} \quad (37)$$

so that Equation 36 can be simplified as

$$(\nabla \times \mathbf{B}^*) \times \mathbf{B} = \mathbf{0}, \quad (38)$$

where  $\mathbf{B}^*$  is given in *cylindrical* coordinates by

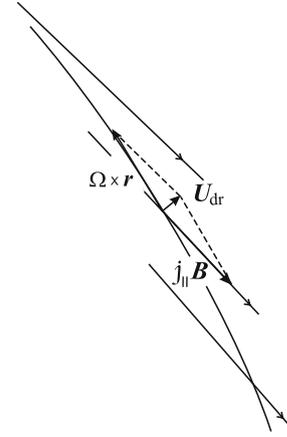
$$\mathbf{B}^* = \left( \left( 1 - \frac{R^2\Omega^2}{c^2} \right) B_R, B_\varphi, \left( 1 - \frac{R^2\Omega^2}{c^2} \right) B_z \right). \quad (39)$$

Then all that is left to do is to plug this equation in Equation 32. It is left to the reader to check that this yields indeed the pulsar equation:

$$\begin{aligned} \left( 1 - \frac{R^2}{R_{LC}^2} \right) \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \left( 1 + \frac{R^2}{R_{LC}^2} \right) \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} \\ = - I(\Psi) \frac{\partial I}{\partial \Psi}. \end{aligned} \quad (40)$$

It can be shown that if  $I = 0$ , that is, in the absence of longitudinal currents, the field lines are perpendicular to the light cylinder. Consequently, the Poynting vector has no component normal to the light cylinder, and the electromagnetic flux vanishes. If  $j_{\parallel} = 0$ , then the pulsar does not radiate at all, and we are left with our problem! The energy loss of the pulsar cannot come from currents circulating inside the magnetosphere without crossing the light cylinder. Moreover, the solutions inside and outside the light cylinder are disconnected, the equation being singular at  $R = R_{LC}$ . A qualitative argument can be underlined as to why parallel currents are necessary to cross the light cylinder.<sup>17</sup> As we already mentioned, magnetic field lines have to bend close to and beyond the light cylinder, to keep the drift velocity from exceeding the speed of light (Equation 29). This will be visible in Section 4.2 when we examine an exact solution of the pulsar equation. Then there is a compensation between the

corotation velocity  $\Omega \times \mathbf{r}$  and the toroidal slide along the magnetic field  $j_{\parallel} \mathbf{B}_\varphi / B_\varphi$ , so that the drift velocity is directed radially from the star (Figure 9). Thus power can be emitted through the light cylinder.



**Fig. 9** The drift motion of a charged particle in the presence of a strong toroidal field  $B_\varphi \gg B_P$  is nearly radial. Figure taken from [17].

## 4.2. The split monopole solution

Let us study the features of a particular solution: the split monopole. In the upper hemisphere this solution is given by the flux function  $\Psi = \Psi_0(1 - \cos\theta)$ , equal to the flux of  $\mathbf{B}$  through a circle of radius  $R$  at height  $z$ , with  $\cos\theta = z/\sqrt{R^2 + z^2}$ . The associated current function is

$$I(\Psi) = \frac{\Omega}{c} \left( 2\Psi - \frac{\Psi^2}{\Psi_0} \right). \quad (41)$$

It is worth giving a consistency check. With this choice for  $\Psi$  the current function reads

$$I = \frac{\Omega}{c} \Psi_0 \sin^2 \theta; \quad \frac{\partial I}{\partial \Psi} = 2 \frac{\Omega}{c} \cos \theta. \quad (42)$$

The terms involving  $\Psi$  in the pulsar Equation 40 are given by

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = - \frac{z}{(R^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R}. \quad (43)$$

Inserting this into the the pulsar equation gives the expected result, with  $\sin\theta = R/\sqrt{R^2 + z^2}$ . There only remains to compute the electric and magnetic fields. Using the decomposition of the magnetic field 32 one can write in cylindrical coordinates  $(r, \varphi, z)$ :

$$\mathbf{B} = \left( -\frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \frac{I}{R}, \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right), \quad (44)$$

which, in spherical coordinates, yields

$$\begin{cases} B_r = B_0 \frac{R_0^2}{r^2} \\ B_\theta = 0 \\ B_\varphi = -B_0 \frac{R_0}{R_{LC}} \frac{R_0}{r} \sin \theta. \end{cases} \quad (45)$$

This solution is quite simple; the poloidal component is unchanged from an unrotating monopole.<sup>14</sup> The electric field is given by the ideal Ohm's law and reads  $\mathbf{E} = cB_\varphi \mathbf{e}_\theta$ , noticing that  $B_\varphi = -(U_\varphi/c)B_r$ . Interestingly, the toroidal field dominates over the radial field for  $r \gg R_{LC}$ , in accordance with our previous analysis (Figure 10). Magnetic field lines are spirals that wind up around the pulsar. The solution in the lower hemisphere is obtained via the transformation  $\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{E} \rightarrow -\mathbf{E}$ , to satisfy  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ . The reversal of the magnetic field across the equator implies the presence of an equatorial current sheet (Figure 11), which is not accounted by the simple calculation:

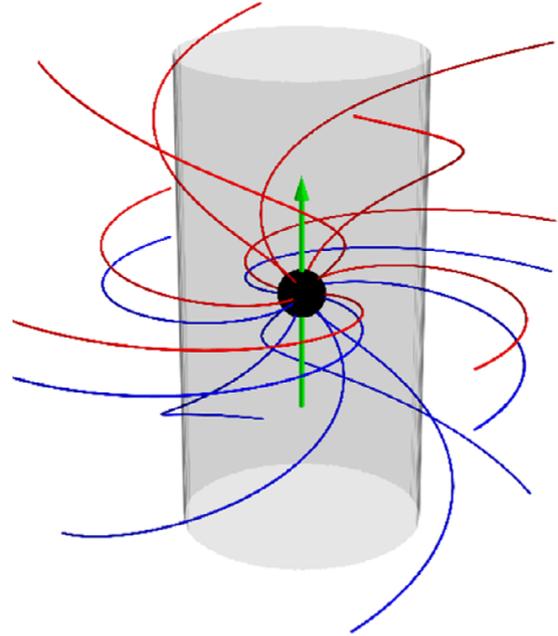
$$\mathbf{j} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} = -\frac{2B_0}{R_{LC}} \frac{R_0^2}{r^2} \cos \theta \mathbf{e}_r. \quad (46)$$

Plasma is extracted from the star and flows radially outward. The equatorial current sheet ensures that the net current through the stellar surface vanishes, so the stellar charge remains constant. This feature of the solution is very important and will endure in the case of more complex magnetic configurations.

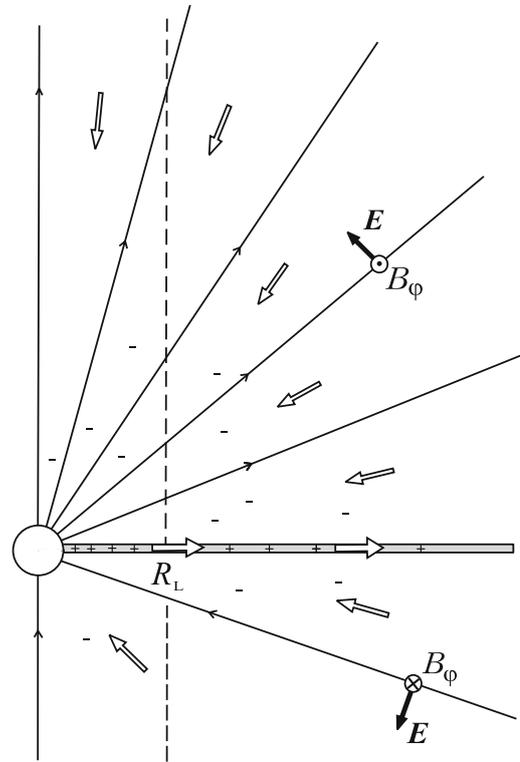
What about energy losses? Since this solution displays longitudinal currents and a magnetic toroidal component, the flux of the Poynting vector through the light cylinder is not vanishing. The radial Poynting vector is  $\Pi_r = cB_\varphi^2/\mu_0$ , so that the total emitted power is

$$\mathcal{P} = \iint \mathbf{\Pi} \cdot d\mathbf{S} = \frac{8\pi B_0^2 R_0^4 \Omega^2}{3\mu_0 c}. \quad (47)$$

One can prove that this result does not depend on the obliquity  $\chi$  between  $\Omega$  and the antisymmetry plane of  $\mathbf{B}$ .<sup>21</sup> Eventually we have an aligned rotator that does spin down. Let us highlight an important point: although the plasma energy density is much smaller than the magnetic energy density, its presence is crucially important. The structure of the the fields in the far zone is strongly influenced by the currents the plasma



**Fig. 10** Magnetic field lines in the analytical monopole solution. The green arrow is the rotation axis. Red lines represent outgoing field lines whereas blue lines are ingoing field lines. The winding up of the field lines around the light cylinder due to the pulsar rotation is visible. Figure taken from [14].



**Fig. 11** Features of the split monopole solution. Magnetic field lines are solid black lines, whereas current density is pictured by contour arrows. The current sheet is positively charged. Figure taken from [17].

carries. As the magnetic field is frozen in the plasma, which cannot rotate with superluminal velocity, field lines beyond the light cylinder are wrapped backwards with respect to the rotation star, as indicated by the solution for  $B_\varphi$ . As a result, even an aligned rotator loses energy by driving a plasma wind, provided its magnetosphere is first filled with plasma.

The split magnetic monopole, however unrealistic, is a useful model because far from the cylinder any magnetic configuration will tend to resemble the monopole solution, with a poloidal field that is nearly radial and a dominant toroidal component.

### 4.3. Magnetospheric structure

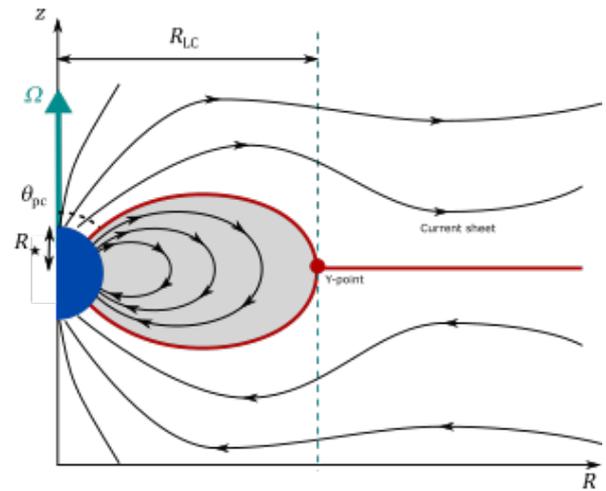
Let us now study the more interesting case of a magnetic dipole. At the stellar surface, the flux function has the following boundary condition:

$$\Psi(R_0, \theta) = \frac{\mu_0 \mathcal{M} \sin^2 \theta}{4\pi R_0}. \quad (48)$$

No analytical solution is known for the rotating dipole: the pulsar equation for  $\Psi$  with the previous boundary condition could not be solved analytically, but was extensively studied numerically.<sup>14</sup> We are going to outline the solution, although some of its features may seem natural after our discussion.

The magnetosphere, presented in Figure 12, is split into two regions. There is a closed zone in which magnetic field lines are closed and look like the dipole field lines. In this zone, the plasma is corotating with the star, with a charge density  $\rho_e$  given by Equation 26. Positively charged regions are separated from negatively charged regions by a conical surface with an opening angle defined by the condition  $\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{B} = 0$ . In this zone there are no poloidal (longitudinal) currents, and the toroidal field is zero. Since corotation cannot occur beyond  $R_{LC}$ , these field lines are necessarily confined in the light cylinder. For a dipole configuration, vacuum field lines are described by the polar equation<sup>12</sup>  $r = \lambda \sin^2 \theta$  for some constant  $\lambda$ . Thus the last closed field line crosses the stellar surface at the polar angle  $\theta_{pc}$  given by

$$\sin^2 \theta_{pc} \approx \frac{R_0}{R_{LC}}. \quad (49)$$



**Fig. 12** Magnetosphere of a magnetic dipole neutron star in the force-free approximation. The  $z$  axis is both the rotation and magnetic axis. The blue half-disk stands for the neutron star. The grey shaded part corresponds to the closed zone, corotating with the star. The current sheet and the separatrix are represented in red. It splits at the light cylinder into a separatrix enclosing the closed zone and joining the star at the polar cap angle  $\theta_{pc}$ . Field lines above the separatrix are open outgoing field lines, and open ingoing field lines if they are below. Figure inspired by [14].

Note that this is an approximation. Since a convective current flows inside the closed zone, this increases the effective dipole moment, thus slightly radially inflating the field lines. The field lines emerging from the stellar surface with a polar angle  $\theta < \theta_{pc}$  are *open* field lines. This part of the stellar surface is called the "polar cap". The magnetosphere displays an open zone of open magnetic field lines, with non vanishing longitudinal currents and toroidal field. This zone carries away rotational energy from the pulsar. These field lines would be closed if there were no rotation. This effect can be thought of as resulting from the effective inertia of the magnetic field  $B^2/2\mu_0$ , much greater than the plasma inertia. This stems from the MHD picture: magnetic field is carried away as it is frozen in the plasma. Open magnetic field lines let particles infinitely escape from the pulsar, carrying an electric current Poynting flux and releasing power. The star then loses charges from the polar caps through the formation of a pulsar wind. This also implies that the poloidal magnetic field is ultimately ra-

dial, which justifies why the split monopole solution can be relevant in the far-zone. At the light cylinder, just like in the monopole case, the poloidal and toroidal fields are comparable. In the wind zone, described by ideal MHD, conservation of the magnetic flux in a diverging flow implies that the poloidal field will decrease faster than the toroidal field:<sup>22</sup>  $B_R \sim 1/R^2$  and  $B_\varphi \sim 1/R$ . The last ordering comes from the fact that the number of field lines in the sectional area is constant.

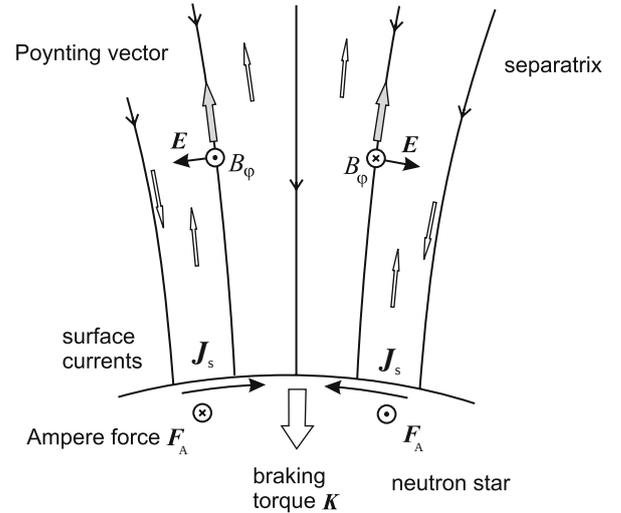
The closed and open zones are separated by a Y-shaped current sheet,<sup>14</sup> that supports the jump in the toroidal magnetic field inside the light cylinder, and the jump  $\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}$  across the equatorial sheet beyond  $R_{LC}$ . To maintain a steady state, plasma must be continuously generated on the open field lines, and the current sheet ensures the net stellar charge remains zero and closes the circuit. Indeed, the total current outflowing from the pulsar surface is to be zero, whereas charges of the same sign are to outflow from both magnetic poles.<sup>17</sup>

This finally makes it possible to physically describe the spin-down of the pulsar.<sup>15,17</sup> Recall that if the pair creation process is sufficiently effective, magnetic dipole radiation will not carry energy away from the pulsar, because the plasma that fills the magnetosphere fully screens any low frequency radiation. The braking mechanism is of another kind (Figure 13). Resulting from the presence of the current sheet, surface currents  $\mathbf{j}_s$  flow over the stellar surface and experience the Laplace force, which induces a braking torque

$$\mathbf{K} = \iint (\mathbf{r} \times (\mathbf{j}_s \times \mathbf{B})) dS. \quad (50)$$

The spindown fully results from this torque. This energy  $\mathcal{P} = -\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{K}$  is drawn from the rotational energy and carried away by the electromagnetic flux. Contrary to magnetodipole emission, this loss is realized at zero frequency. This mechanism occurs even for an axisymmetric rotator. For obliquities  $\chi$  not too close to  $90^\circ$ , the torque is antiparallel to the star magnetic moment. Because the toroidal component of the magnetic field is discontinuous at the stellar surface, the surface currents are given (in spherical coordinates) by

$$\mathbf{j}_s = \frac{I}{\mu_0 R_0 \sin \theta} \mathbf{e}_\theta. \quad (51)$$



**Fig. 13** Orthoradial surface currents  $\mathbf{j}_s$  flow at the stellar surface. They experience Ampère’s force from the toroidal magnetic field, which in turn induces a braking torque  $\mathbf{K}$  on the star.

This highlights that longitudinal currents are necessary to explain the spin-down of pulsars. Let us estimate the energy loss by the Poynting vector flux through the light cylinder. At the light cylinder, similarly to the monopole magnetosphere, we have  $B_\varphi \sim B_P$  and  $E_\theta \sim B_P$ . The net radial Poynting flux can be estimated as

$$\mathcal{P} \sim \frac{1}{\mu_0} 4\pi R_{LC}^2 E_\theta B_\varphi \sim \frac{4\pi B_0^2 R_0^6 \Omega^4}{\mu_0 c^3}. \quad (52)$$

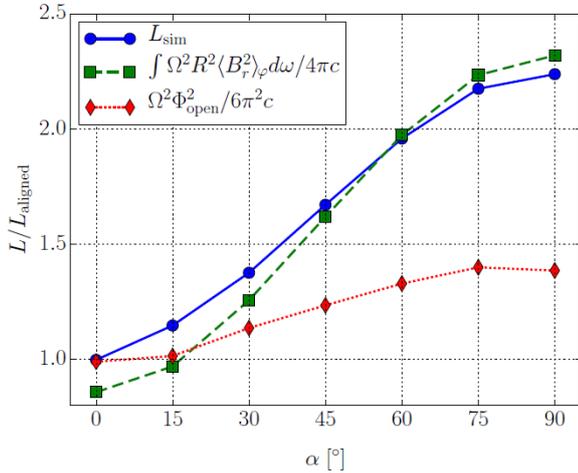
This is of the same order of magnitude than the magnetodipole loss from Equation 21, but through a completely different mechanism. Numerical simulations<sup>23</sup> for the inclined rotator showed that the emitted power could be well approximated by the following formula (Figure 14):

$$\mathcal{P} = \frac{4\pi B_0^2 \Omega^4 R_0^6}{\mu_0 c^3} (1 + \sin^2 \chi). \quad (53)$$

Contrary to the inclined monopole case, the dipole spindown power depends on  $\chi$ . As mentioned earlier, this dependence on  $\chi$  does not originate from higher dipole radiation. This problem is investigated in [24]. It originates from the increasing concentration of the open magnetic flux towards the equator in the dipole configuration. Indeed, the Poynting flux reads

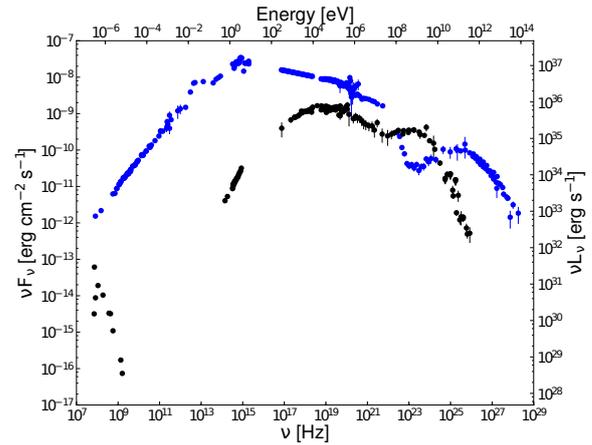
$$\Pi_r \sim (\mathbf{E} \times \mathbf{B})_r \sim E_\theta B_\varphi \sim B_r^2 r^2 \sin^2 \theta.$$

The Poynting flux is concentrated at the equatorial belt. In the monopole solution  $r^2 B_r$  is a constant everywhere, so the power loss does not depend on  $\chi$ . For a dipole field however,  $B_r$  is greater near the equator than at the poles, which justifies the result (Figure 14).



**Fig. 14** The blue solid line shows the dependence in the obliquity  $\alpha = \chi$  of the spin-down power  $L$  (normalized with the aligned rotator luminosity) resulting from a series of simulations. The green dashed line shows the impact of the non-uniformity of magnetic flux, which is likely to explain the dependence of the spin-down power with  $\chi$  as it quite matches the simulations. Figure taken from [24].

One caveat in that approach remains: the force-free approach is unable to explain particle acceleration, nor quantify the amount of energy transferred to these particles. High-energy radiation is due to the production of ultra-relativistic particles. As an illustration, Figure 15 shows the spectral energy distribution of the Crab pulsar (in black) and the Crab nebula. Pulsar radiation is clearly non-thermal and shows two bumps, which are likely due to the cooling of ultra-relativistic particles through synchrotron radiation and inverse Compton scattering. Particle-in-cell (PIC) simulations can be performed to track particles.<sup>14</sup> It was demonstrated that a prominent site for particle acceleration is the current sheet.<sup>25</sup> Indeed, the force-free and ideal MHD approximations break down in this zone. The mechanism responsible for particle acceleration in the current sheet is magnetic reconnection for reviews of experiments and simulations.<sup>26–28</sup>



**Fig. 15** Spectral energy distribution of the Crab nebula (in blue) and the Crab pulsar (in black). The luminosity shown on the right axis was calculated assuming a distance of 2 kpc. Figure taken from [8].

## 5. CONCLUSION

A fascinating aspect in astrophysics is how we are able to deduce some much understanding from so little information. Although pulsars, and in particular the Crab nebula, have provided a wealth of data, it mainly consists in the electromagnetic spectrum of its radiation (granted, in a very wide range of wavelengths). Yet the nature of pulsars and the structure of its magnetosphere could be elucidated. Because it involves various interplaying phenomena (particle acceleration, pair creation magnetic reconnection, *etc.*), the overall behaviour is still hard to figure out. Force-free electrodynamics and MHD were able to give a great deal of information as to the spin-down power, and the magnetosphere structure. Now numerical simulations unveil many aspects of pulsar physics. A major challenge rests in the widely different scales, from plasma microphysics (Debye shielding) to the large length scales at play (the pulsar itself and the wind zone). PIC simulations are promising in solving the problem from first principles and have lately been able to predict physical observables.

## 6. ACKNOWLEDGMENTS

I would like to thank Benoît Cerutti for his useful comments on this article. Aside from that, it has been a pleasure to work under his supervision during my internship. This article was written in

the wake of a bibliographic project supervised by Rolf Walder in the last year of my Master's degree at the ENS de Lyon.

## 7. APPENDIX

### 7.1. The electromagnetic drift

A key ingredient of plasma behaviour in magnetic fields is the  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  drift. Let us consider the movement of a charged particle embedded in constant and uniform  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$  and  $\mathbf{E}$  fields. The parallel component of the electric field will simply accelerate the particle in the  $\mathbf{B}$  direction, so we will assume  $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$  and  $\mathbf{B}$  are perpendicular. The perpendicular equations of motion for a particle with charge  $q$  and mass  $m$  in the inertial laboratory frame are

$$\frac{dv_x}{dt} = \omega_c v_y + \frac{q}{m} E_x \quad (54)$$

$$\frac{dv_y}{dt} = -\omega_c v_x, \quad (55)$$

where  $\omega_c = qB/m$  is the cyclotron frequency. Eliminating  $v_x$  yields

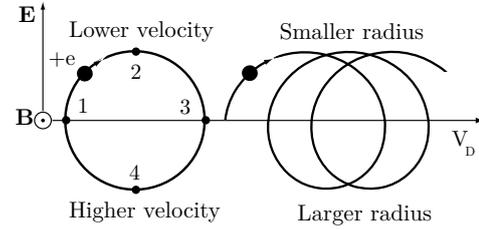
$$\frac{d^2 v_y}{dt^2} + \omega_c^2 \left( v_y + \frac{E}{B} \right) = 0. \quad (56)$$

The solution for this equation corresponds to the usual gyro motion around the magnetic field superimposed to a constant drift both perpendicular to  $\mathbf{E}$  and  $\mathbf{B}$ :

$$\mathbf{v}_\perp(t) = \mathbf{v}_{\text{gyro}}(t) + \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2}. \quad (57)$$

This drift velocity  $\mathbf{V}_D$  is independent of mass and charge: electrons and ions or positrons drift with the same velocity.<sup>29</sup> We can address the physical origin of this counterintuitive result. Recall that the gyro radius  $r_L$  increases with the perpendicular velocity:  $r_L = v_\perp/\omega_c$ . Consider for instance the motion of a positive charge. As the particle moves in the direction of the electric field it accelerates, thus inflating its gyro orbit. At some point on its orbit, provided the electric field is not too strong, it will move against the electric field which will decrease its Larmor radius. Consequently, it will return to its original velocity but will have drifted in the perpendicular direction because its Larmor radius has evolved. Since both electric and magnetic parts of the Lorentz force switch

signs when we consider a negative charge, the drift will be in the same direction. Therefore the drift does not induce any current, and describes a bulk motion of the plasma (Figure 16).



**Fig. 16** Effect of an orthogonal electric field on a positive charge. Starting from 1, the charge accelerates until it reaches 2, then turns back if  $B > E/c$ . It decelerates from 2 to 4. Its gyro-radius is larger at 2 and smaller at 4. Figure taken from [29].

Note that the drift velocity cannot exceed the speed of light, which implies  $E < cB$ . If this condition is not fulfilled then there is no drift: the electric field is too strong and linearly accelerates the particle. This assertion can be thoroughly demonstrated in the frame of relativistic electrodynamics.<sup>30</sup> The quantity  $E^2 - c^2 B^2$  can be shown to be Lorentz invariant, so that if there exists an inertial frame in which  $E < cB$ , it will be so in any inertial frame. Furthermore, there exists an inertial frame in which the electric field vanishes. In classical electrodynamics, this is simply the frame moving with velocity  $\mathbf{V}_D$  with respect to the laboratory frame. Indeed, in the absence of currents, the transformation law for the electric field is

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \mathbf{V}_D \times \mathbf{B}, \quad (58)$$

which vanishes according to the expression of the drift (Equation 57). Consequently, in the frame moving at the drift velocity, the plasma experiences no electric field.

### 7.2. Ideal MHD

In ideal MHD, resistive phenomena occurring in the plasma are neglected. In a nearly perfectly conducting plasma, the electric and magnetic fields are related by the ideal Ohm's law:

$$\mathbf{E} + \mathbf{U} \times \mathbf{B} = \mathbf{0}. \quad (59)$$

This will allow us to derive the main feature of ideal MHD: *the magnetic flux through any loop co-moving with the plasma is constant.*<sup>31</sup> This is

the *frozen flux* property. This can be fairly understood since  $\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \mathbf{U} \times \mathbf{B}$  represents the electric field in the reference frame moving with the plasma, in the limit of non-relativistic change of frames. If the magnetic flux were time-dependent, then Faraday's law would imply the existence of an electric field. In order to thoroughly prove this result, let us consider a surface  $\mathcal{S}(t)$  bounded by a closed contour  $\mathcal{C}(t)$  moving with the plasma. The magnetic flux through  $\mathcal{S}(t)$  is

$$\Phi(t) = \iint_{\mathcal{S}(t)} \mathbf{B}(\mathbf{x}, t) \cdot d\mathbf{S}. \quad (60)$$

Variations of  $\Phi$  can be due to the explicit time dependence of  $\mathbf{B}$  or the plasma motion. In the second case, if  $d\mathbf{x}$  is an infinitesimal element of  $\mathcal{C}$  at time  $t$ , then  $\mathbf{U} \times d\mathbf{x}\delta t$  is the area swept by  $d\mathbf{x}$  during time  $\delta t$ , and the magnetic flux through this area is  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{U} \times d\mathbf{x}\delta t = d\mathbf{x} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{U}\delta t$ . The rate of change of  $\Phi$  is therefore

$$\begin{aligned} d\Phi &= \iint_{\mathcal{S}(t)} \partial \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} + \oint_{\mathcal{C}(t)} d\mathbf{x} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{U} \\ &= - \iint_{\mathcal{S}(t)} \nabla \times \mathbf{E} d\mathbf{S} + \iint_{\mathcal{S}(t)} \nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{U}) d\mathbf{S} \\ &= -x \iint_{\mathcal{S}(t)} \nabla \times (\mathbf{E} + \mathbf{U} \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{S} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (61)$$

in the ideal MHD limit. Note that since magnetic field lines can be regarded as infinitely thin flux tubes, magnetic field lines can be said to be frozen in the plasma, and move with it. Thus magnetic field lines embedded in an ideal MHD plasma can never break or reconnect. This property allows us to justify Equation 7, when we invoked magnetic flux conservation to justify several orders of magnitude as to typical star magnetic fields. The hot plasma constituting stars is conducting enough so ideal MHD can be used in a fairly good approximation. Ideal MHD and Equation 59 will be used extensively in the following.

## REFERENCES

- (1) Carroll, B. W.; Ostlie, D. A. , *An Introduction to Modern Astrophysics*, 2nd ed.; Pearson: 2007.
- (2) Garing, C., *Ondes électromagnétiques dans les milieux conducteurs*; Ellipses: 1999.
- (3) Padmanabhan, T. , *Theoretical Astrophysics, Volume II: Stars and Stellar Systems*; Cambridge University Press: 2001.
- (4) Carroll, S. M. , *Spacetime and Geometry: An Introduction to General Relativity*; Pearson: 2003.
- (5) Diu, B.; Guthmann, C.; Lederer, D.; Roulet, B., *Physique Statistique*; Hermann: 1996.
- (6) Gendreau, K. C.; Arzoumanian, Z.; Okajima, T. In *Space Telescopes and Instrumentation 2012: Ultraviolet to Gamma Ray*, 2012; Vol. 8443.
- (7) Basdevant, J.-L.; Spiro, M. , *Énergie nucléaire*; École Polytechnique: 2001.
- (8) Bühler, R.; Blandford, R. *Rep. Prog. Phys.* **2014**, *77* .
- (9) Pacini, F. *Nature* **1967**, *216* .
- (10) Goldstein, H.; Poole Jr., C.; Safko, J. , *Classical mechanics*, 3rd ed.; Pearson: 2012.
- (11) Michel, F. C.; Li, H. *Phys. Repts.* **1999**, *318* .
- (12) Garing, C., *Magnétisme, Statique, induction et milieux*; Ellipses: 1999.
- (13) Jackson, J. D. , *Classical Electrodynamics*, 3rd ed.; Wiley: 1998.
- (14) Cerutti, B.; Beloborodov, A. M. *Space Sci. Rev.* **2016** .
- (15) Pétri, J. *J. Plasma Phys.* **2016** .
- (16) Michel, F. C.; Goldwire Jr, H. C. *Astrophysical Letters* **1970**, *5* .
- (17) Beskin, V. , *MHD Flows in Compact Astrophysical Objects: Accretion, Winds and Jets*; Springer: 2010.
- (18) Medin, Z.; Lai, D. *MNRAS* **2007**, *382* .
- (19) Daugherty, J. K.; Harding, A. K. *Astrophys. J.* **1983**, *273* .
- (20) Endean, V. G. *Astrophys. J.* **1974**, *187* .
- (21) Bogovalov, S. V. *Astron. Astrophys.* **1999**, *349* .

- (22) Kirk., J. G.; Lyubarsky, Y.; Pétri, J. , *The Theory of Pulsar Winds and Nebulae*; Becker, W., Ed.; Springer: 2009; Chapter 16, pp 421–450.
- (23) Spitkovsky, A. *Astrophys. J.* **2006**, *648* .
- (24) Tchekhovskoy, A.; Philippov, A.; Spitkovsky, A. *MNRAS* **2015**, *12* .
- (25) Cerutti, B. *et al.* *MNRAS* **2014**, *16* .
- (26) Zweibel, E. G.; Yamada, M. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2009**, *47* (1) , 291–332.
- (27) Kagan, D. *et al.* *Space Sci. Rev.* **2015**, *191* .
- (28) Cerutti, B. *et al.* *Astrophys. J.* **2013**, *770* .
- (29) Freidberg, J. P. , *Plasma Physics and Fusion Energy*; Cambridge University Press: 2007.
- (30) Gourgoulhon, E. , *Relativité restreinte : Des Particules à l'Astrophysique*; CNRS Éditions: 2010.
- (31) Bellan, P. M. , *Fundamentals of Plasma Physics*; Cambridge University Press: 2008.

					He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Er	Tm	Yb			
Fm	Md	No			

JOURNAL MIS EN PAGE ET PUBLIÉ PAR  
P. DEDIEU (M2 CHIMIE),  
M. LECONTE (M2 CHIMIE)  
ET L. MARSH (M2 CHIMIE).