
JOURNAL DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES ÉTUDIANTS

NUMÉRO 5 - 26 JAN 2022

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



ÉTUDE THÉORIQUE DES COFACTEURS RÉDOX DES CYTOCHROMES *bd*

CÔME CATTIN

Les cytochromes *bd* sont des protéines impliquées dans le mécanisme de respiration cellulaire de nombreuses bactéries en environnement pauvre en dioxygène. Leur fonctionnement repose sur des transferts électroniques impliquant trois hèmes. L'étude des cofacteurs rédox des hèmes permet de mieux appréhender leurs propriétés et ainsi la fonction des cytochromes *bd*. Une approche à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée au cours de ce stage de L3 au sein de l'équipe ThéoSim du laboratoire de l'ICP de l'Université Paris-Saclay. Dans une première partie, nous nous sommes attachés à déterminer les paramètres de calcul nécessaire à la méthode de la DFT (fonctionnelles, base, base auxiliaire...). Puis l'analyse de la stabilité des états de spin de chaque hème nous a conduit à l'optimisation de leur géométrie dans leur état fondamental. Enfin les propriétés rédox des hèmes en phase gazeuse ont été calculées puis examinées au regard des données expérimentales existantes.

1. INTRODUCTION

Les cytochromes *bd* sont des métallo-enzymes que l'on trouve chez de nombreuses bactéries. Elles leur permettent de s'adapter à des environnements à faible teneur en dioxygène. Le cycle catalytique de ces enzymes fait intervenir des transferts d'électrons entre trois cofacteurs de type hème (Figure 1). Un cofacteur est un composé non protéique mais nécessaire au fonctionnement d'une protéine. Les cofacteurs de type hème sont des molécules composées d'une porphyrine avec en son centre un atome de fer. Ces hèmes présentent des particularités structurales propres, comme la fonctionnalisation chimique de la porphyrine ou la nature de leurs ligands axiaux du fer, qui leur confère des propriétés rédox spécifiques.¹

Au cours de ce stage nous avons cherché à calculer les potentiels rédox « intrinsèques » de ces hèmes, c'est-à-dire en l'absence de la matrice protéique *i.e.* l'environnement protéique autour des hèmes. Notre étude s'est portée sur les cytochromes *bd* des bactéries *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Geobacillus thermodenitrificans* (*G. Th.*). Les positions des hèmes *b*₅₉₅ et *d* sont inversées entre ces deux bactéries (Figure 2).² La réduction du dioxygène en eau se fait pourtant toujours sur l'hème en bout de chaîne, c'est-à-dire l'hème *d* dans le cas de *E. coli* et *b*₅₉₅ dans le cas de *G. Th.* Dans chaque transfert, l'électron part de l'hème *b*₅₅₈. Le transfert d'électron se fait donc dans le sens des potentiels croissants pour *E. coli* ($E_{b_{558}}^0 < E_d^0$ avec E_X^0 le potentiel rédox standard de l'hème *X*), ce qui n'est pas le cas pour *G. Th.* ($E_{b_{558}}^0 > E_{b_{595}}^0$).

Cette inversion semble conférer aux hèmes des pro-

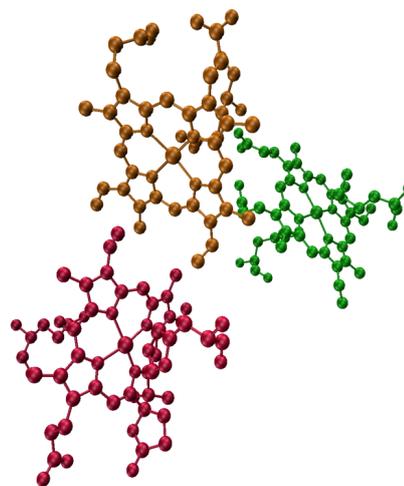


Fig. 1 Agencement spatial des 3 hèmes étudiés, sans les ligands axiaux du fer, de la cytochrome *bd* de *E. coli*. L'hème *b*₅₅₈ est représenté en vert, l'hème *b*₅₉₅ en marron et l'hème *d* en rouge.

priétés rédox spécifiques expliquant potentiellement un fonctionnement différent de l'enzyme dans les deux bactéries.^{3,4}

D'où provient cette différence de propriétés chimiques? Provient-elle de l'environnement proche du fer des porphyrines *i.e.* des ligands axiaux du fer? A-t-elle pour origine l'environnement protéique des hèmes? Ou peut-on l'expliquer par l'interaction entre les hèmes?

Nous nous sommes attachés durant ce stage à explorer l'hypothèse de l'environnement proche du fer. Afin d'étu-



Fig. 2 Arrangement spatial des hèmes dans les cytochromes *bd* des bactéries *E. coli* et *G. Th.*. Les potentiels rédox standards sont indiqués sous chaque hème. Les cytochromes *bd* des deux bactéries sont très similaires mais leur fonctionnement diverge, l'agencement spatial des hèmes pourrait expliquer cette différence.

dier cette hypothèse, des calculs de chimie quantique reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés. Cela nous permet d'obtenir les géométries de basse énergie de ces complexes, les modes de vibration et des propriétés électroniques telles que l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation. Ces travaux permettront de mieux comprendre les étapes rédox du cycle catalytique des cytochromes *bd*.

2. MÉTHODOLOGIE

2.1. Théorie

2.1.1. Position du problème

Afin de répondre à notre problématique, nous allons modéliser la structure électronique de notre système à l'aide de la mécanique quantique.

Une première approche pour décrire l'état d'un système en chimie quantique est de résoudre explicitement l'équation de Schrödinger (Équation 1).

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1)$$

où $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ est la fonction d'onde du système avec \mathbf{r} les coordonnées des électrons et \mathbf{R} les coordonnées du noyau. E est l'énergie propre et \hat{H} l'hamiltonien du système.

Tous les électrons et noyaux interagissant les uns avec les autres, la résolution de ce système d'équations est complexe et coûteuse en temps de calcul.⁵ Il est donc nécessaire d'introduire un certain nombre d'approximations. Parmi celles-ci, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, d'un facteur supérieur à 2×10^3 , on considère leur mouvement beaucoup plus lent que celui des électrons. L'équation 1 est alors découplée entre une partie électronique et nucléaire ; elle devient pour la partie électronique :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}), \quad (2)$$

où $\Psi_e(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde des électrons et $E(\mathbf{R})$, l'énergie électronique pour la géométrie \mathbf{R} . \hat{H}_e est l'hamiltonien électronique qui s'écrit⁶ :

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - j_0 \sum_i \sum_l \frac{Z_l}{r_{il}} + \frac{1}{2} j_0 \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite, m_e la masse d'un électron, N_e et N_n respectivement le nombre d'électrons et de noyaux, Z_l est la charge du noyau l et r_{ij} la distance entre les électrons i et j . On définit $j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ où e est la charge élémentaire et ϵ_0 est la constante diélectrique.

Plusieurs méthodes de résolution de ces équations ont été développées. Par exemple, la méthode Hartree-Fock propose de résoudre l'équation 2 pour chaque électron en considérant l'interaction électron-électron de façon moyenne. Ainsi chaque électron baigne dans un champ électrique créé par les noyaux et la moyenne des autres électrons. Cette approximation est rapidement mise en défaut car la méthode Hartree-Fock oublie toute corrélation entre les positions des électrons. Pour répondre à ce problème, des méthodes dites « post-Hartree-Fock » ont été développées. Cependant ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul. Une méthode alternative possible est la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT en anglais).

2.1.2. Density Functional Theory, DFT

La DFT est une méthode de calcul de chimie quantique développée dans les années 1960. C'est aujourd'hui l'une des méthodes de calcul en chimie théorique les plus populaires.

Afin de décrire le système nous utilisons la notion clé de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette grandeur décrit le nombre d'électrons par unité de volume à la coordonnée \mathbf{r} . On a donc : $\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e$, où Ω est l'ensemble de l'espace.

L'utilisation de cette grandeur permet de simplifier les calculs sur les propriétés électroniques.

La DFT repose sur le théorème d'existence de Hohenberg-Kohn⁷ démontré en 1964. Ce théorème stipule que l'énergie et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées uniquement par la densité électronique et peuvent être exprimées sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique. On peut ainsi écrire pour la fonctionnelle donnant l'énergie :

$$E[\rho] = \overbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}^{F[\rho]} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4)$$

avec T le terme d'énergie cinétique des électrons, V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron et v le terme d'interaction entre les électrons et les noyaux.

Le second théorème de Hohenberg-Kohn, ou théorème variationnel est aussi à l'origine de la méthode de la DFT.⁸ Il démontre que, pour une densité électronique $\rho'(\mathbf{r})$ quelconque, l'énergie obtenue ($E[\rho']$) est nécessairement supérieure à l'énergie de l'état de plus basse énergie ($E[\rho]$), l'état observé expérimentalement. Ainsi, en minimisant l'énergie par rapport à ρ' on obtient l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

Seul $\rho(\mathbf{r})$, qui n'est qu'une fonction à 3 dimensions, est alors à déterminer. Le problème à N corps initialement posé avec la fonction d'onde Ψ est donc réduit à un problème à 3 dimensions avec la densité électronique.⁹

Cependant le terme F regroupant les termes « cinétique » et « interaction électron-électron » est en pratique difficile à calculer. Aussi, ce terme ne dépend pas du système. En effet, les électrons étant des fermions, ils res-

pectent le principe d'exclusion de Pauli. Cette propriété impactant leur énergie cinétique, il est essentiel de la prendre en compte. La méthode de Kohn-Sham¹⁰ permet de considérer cet effet en introduisant une énergie cinétique auxiliaire J décomposée sur une base d'orbitales $\{\phi_i\}$ (Équation 5), dites orbitales de Kohn-Sham.

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (5)$$

On a la relation entre la densité électronique et les orbitales $\{\phi_i\}$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (6)$$

Cette énergie cinétique auxiliaire est en fait l'énergie cinétique d'un système fictif idéal d'électrons que l'on sait calculer.

On peut à présent définir l'énergie dite d'échange-corrélation E_{xc} qui permet de prendre en compte les effets quantiques de l'interaction entre deux électrons :

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - U[\rho] - J[\rho], \quad (7)$$

avec U le terme de répulsion électrostatique entre deux densités de charge. Ainsi l'énergie totale électronique s'écrit :

$$E[\rho] = U[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (8)$$

On notera que le système fictif ne possède pas de corrélation. La seule fonctionnelle alors inconnue est E_{xc} . L'expression exacte de cette fonctionnelle étant inconnue, il est alors nécessaire de faire des hypothèses sur son expression.

Une première approche consiste à ne considérer que la densité électronique dans la fonctionnelle d'échange corrélation. On parle de fonctionnelle de type LDA (*Local Density Approximation*). Ces fonctionnelles sont souvent suffisantes pour une étude de grands systèmes périodiques. Elles sont, par conséquent, largement utilisées en chimie du solide.

Une approximation plus fine consiste à prendre en compte le gradient de ρ . Ce type de fonctionnelle est dit GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Ces fonctionnelles sont plus adaptées à la chimie moléculaire. Nous en avons utilisé certaines, et en particulier OPTX-PBE.

Des approximations encore plus fines sont possibles avec des fonctionnelles de type méta-GGA qui considèrent aussi les dérivées secondes de ρ .¹¹ Ces fonctionnelles donnent des résultats plus précis mais allongent le temps de calcul. Parmi elles, nous avons utilisé la fonctionnelle M062X.

Enfin, une des limitations bien connues de la DFT est l'erreur d'auto-interaction, *self-interaction* en anglais.¹² Une approche pour corriger cette erreur est d'introduire une partie d'échange exact du système fictif dans la fonctionnelle de l'énergie du système réel. Ces fonctionnelles sont appelées hybrides. Nous avons eu l'occasion d'utiliser parmi elles PBE0 et B3LYP.

2.2. Logiciel et matériel

2.2.1. DeMon2k

Dans le cadre de ce stage nous avons utilisé le logiciel de calcul de chimie quantique DeMon2k v.6.1.7.¹³ DeMon2k signifie *Density of Montréal*, sa première version a été publiée en 1992. Comme de nombreux programmes de chimie quantique, DeMon2k utilise la méthode de la DFT couplée avec la méthode de Kohn-Sham. Dans DeMon2k, les orbitales de Kohn-Sham (ϕ_i dans l'équation 5) sont décrites par une combinaison linéaire d'orbitales de type gaussienne : approche LCGTO (*Linear Combination of Gaussian-Type Orbitals*).^{14,15} De nombreuses fonctionnelles d'échange-corrélation et bases de Kohn-Sham sont implémentées dans DeMon2k. Nous avons réalisé des tests sur différentes bases et fonctionnelles afin de déterminer les paramètres les plus adéquats.

En pratique, DeMon2k s'utilise en préparant un fichier d'entrée (fichier `.inp`) dans lequel tous les paramètres nécessaires au calcul sont sélectionnés. On y indique notamment les opérations à effectuer (optimisation de géométrie, calcul d'énergie simple point, calcul de fréquence des modes normaux de vibration...), les critères de convergence ainsi que la géométrie d'entrée du système considéré, le plus souvent sous forme d'une Z-matrice ou des coordonnées cartésiennes. Une Z-matrice est une représentation de la géométrie du système par ses coordonnées internes. Les atomes du système sont alors décrits par leurs distances les uns par rapport aux autres ainsi que les angles et angles dièdres qu'ils forment.

Il est possible de soumettre ces fichiers à un centre de calcul (voir partie 2.2.2) ou simplement sur une grappe de calcul à l'aide d'un fichier de soumission écrit en Bash. Les calculs les plus coûteux que nous avons effectués sont les optimisations de géométrie. Le plus souvent ils excèdent le temps limite imposé aux centres de calcul. Il est donc nécessaire dans le fichier de soumission de relancer le programme en boucle jusqu'à ce que le calcul ait convergé. On veille à fixer un nombre maximal de pas d'optimisation de géométrie dans le fichier d'entrée afin d'arrêter le calcul avant la fin du temps imparti.

À la fin du calcul, DeMon2k génère des fichiers que nous récupérons. Parmi eux, le fichier de sortie (fichier `.out`) contient l'ensemble des résultats ainsi que le temps nécessaire à chaque étape du calcul. On trouve également le fichier `molden` (fichier `.mol`) permettant une visualisation graphique des résultats à l'aide du logiciel Molden.¹⁶

2.2.2. Occigen et Styx

Les tâches les plus coûteuses des calculs effectués avec DeMon2k ont été réalisés sur le super-calculateur national Occigen du CINES (Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur). Avec une puissance de calcul théorique de $3,5 \times 10^{15}$ flop/s, Occigen a été classé en novembre 2014 au 26^e rang mondial du classement Top500.¹⁷

Sur Occigen, le temps de chaque calcul est limité à 24 heures. Il est donc nécessaire d'effectuer dans le fichier de soumission une boucle permettant de relancer automatiquement les calculs au bout de ces 24 heures.

Comme Occigen est un super-calculateur national, chaque équipe de recherche qui en a fait la demande dis-

pose d'un temps qui lui est alloué en fonction de ses besoins et de ses projets. Les heures de calculs attribués au groupe ont été dépassées lors de ce stage. Certains calculs prévus n'ont donc malheureusement pas pu être effectués. En effet, il faut compter environ une vingtaine de jours pour mener à son terme une optimisation de géométrie pour un hème.

Afin d'utiliser au mieux les ressources mises à notre disposition, il est important d'effectuer avant tout calcul une mise à l'échelle (*scaling*). Ce test consiste à vérifier la bonne parallélisation du problème en effectuant, sur un nombre différent de processeurs, le même calcul. Si le calcul était parfaitement parallélisé, doubler le nombre de processeurs diviserait par deux le temps de calcul. Ce n'est pas ce qui est observé en pratique. D'une part, les processeurs doivent communiquer entre eux à chaque fois que leur tâche s'achève. Cette communication, parfois entre deux lieux éloignés, prend du temps et ralentit le calcul ; un plus grand nombre de processeurs implique ainsi une augmentation de communication entre ces derniers qui peut aller jusqu'à annuler le gain associé à la parallélisation. D'autre part, certaines opérations ne peuvent se distribuer sur un ensemble de processeurs et ainsi tirer parti d'une parallélisation. C'est le cas par exemple des étapes d'écriture et de lecture des fichiers lors du calcul. En effet, DeMon2k génère et utilise lors de ses calculs des fichiers intermédiaires trop lourds pour être stockés en mémoire vive. Il est donc nécessaire de les écrire sur la mémoire morte, processus ne pouvant être parallélisé.

Le test de *scaling* permet d'obtenir le nombre de processeurs idéal à utiliser visant à tirer parti de la parallélisation du code en minimisant les pertes de temps liées à la communication entre processeurs.

Un tel test a été réalisé sur Occigen (Figure 3) pour déterminer le nombre de processeurs à utiliser par la suite.

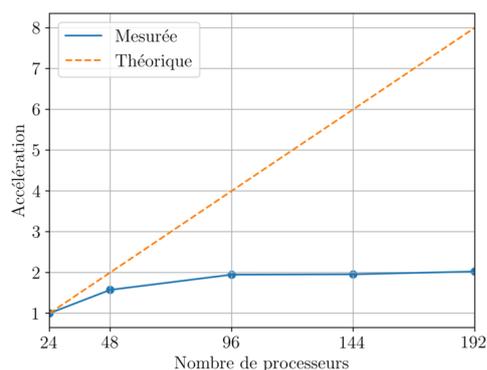


Fig. 3 Courbe du *scaling* réalisé sur Occigen sur 5 pas d'optimisation de géométrie du hème b sans ligand. On définit l'accélération (ou *speed-up* en anglais) comme $S = \frac{t(24)}{t(x)}$, avec $t(x)$ le temps de calcul pour x processeurs. La courbe dite "théorique" correspond aux résultats attendus si le calcul était parfaitement parallélisé. Sur Occigen, le nombre minimal de processeurs est de 24.

On peut remarquer que pour 48 processeurs, la courbe d'accélération obtenue reste proche de la courbe associée à une parallélisation parfaite. Pour 96 processeurs ou plus, on note une perte d'efficacité. Ainsi, nous avons utilisé

par la suite 48 processeurs. Ce résultat est en accord avec l'expérience de systèmes similaires étudiés par l'équipe de recherche.

Nous avons effectué les calculs les moins coûteux sur une grappe (*cluster*) du laboratoire de l'ICP, Styx, en utilisant 8 processeurs. Cela concerne notamment les calculs de simple point et ceux de fréquences des modes normaux de vibration.

2.3. Démarche utilisée

Afin de gagner du temps lors de nos calculs, une méthode de travail a été mise en place au début du stage. Il faut, avant tout calcul de propriétés rédox, optimiser la géométrie du système, c'est-à-dire trouver l'arrangement dans l'espace de l'état fondamental.

L'optimisation de géométrie est une opération coûteuse en chimie quantique. Ainsi, nous avons opté pour une approche par fragments du système (Figure 4). Nous allons partir du fragment le plus petit du système (la porphyrine), l'optimiser, et utiliser la géométrie optimisée pour construire le fragment suivant, plus grand (porphyrine et noyau de fer). Nous appliquerons cette méthode de travail jusqu'à l'obtention du système complet (porphyrine avec noyau de fer et ligands axiaux). Nous espérons ainsi en réutilisant les géométries déjà optimisées gagner du temps de calcul. Cette méthode est discutée dans la partie 3.3.1. Finalement, nous l'avons surtout utilisée pour la détermination des paramètres de calculs qui ont été réalisés sur la porphyrine.

Avant tout calcul sur le système complet, nous devons définir les paramètres que nous allons utiliser pour effectuer notre modélisation. Nous avons effectué des tests sur la base ainsi que sur la fonctionnelle que nous allons utiliser pour décrire notre système.

Nous utilisons des critères de convergence stricts pour l'étude de ce système ($1,0 \times 10^{-9}$ Ha pour la convergence SCF (*Self Consistent Field*) et $1,0 \times 10^{-5}$ Ha pour la convergence de géométrie). En effet, de précédents travaux sur ce type de systèmes ont montré que moins d'erreurs sur la convergence étaient obtenues si ces critères étaient plus restrictifs.¹⁸

Le logiciel DeMon2k propose l'utilisation d'une base auxiliaire pour décrire la densité électronique permettant d'accélérer les calculs : nous testerons son utilisation et son influence sur les calculs. Aussi, est implémenté dans DeMon2k un algorithme d'accélération de convergence de la procédure SCF appelé par l'option DISS. Il est déconseillé dans notre cas de l'utiliser, la convergence SCF étant plus difficile à atteindre si cet algorithme est activé. De plus, nous utiliserons les coordonnées cartésiennes plutôt qu'internes car leur traitement est plus rapide et plus efficace dans DeMon2k.¹⁹

Une fois l'optimisation de géométrie effectuée nous vérifierons que la géométrie atteinte correspond bien à un minimum d'énergie. L'utilisation des modes normaux de vibration de la molécule permet d'obtenir cette information. En effet, en se basant sur le modèle de l'oscillateur harmonique à une dimension,²⁰ l'énergie potentielle du système vaut :

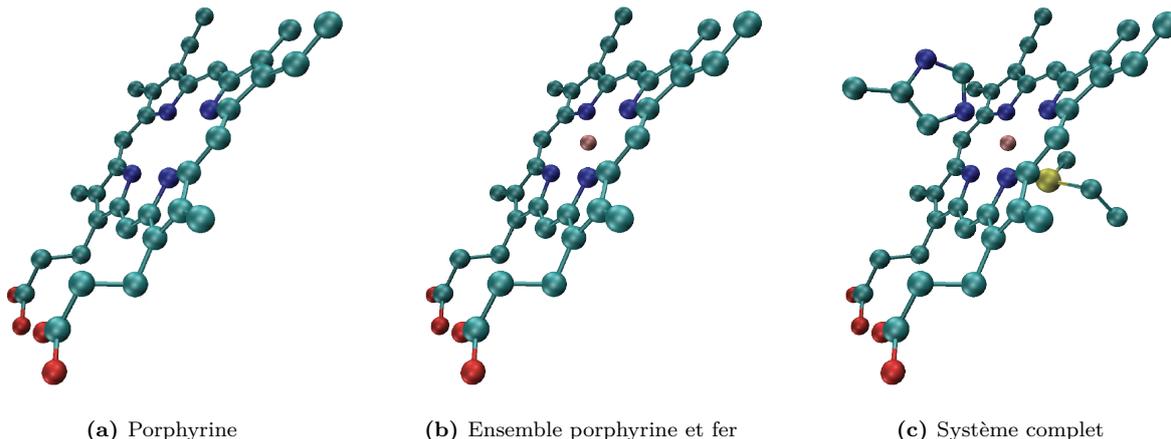


Fig. 4 Étude de l'hème b₅₉₅ par fragments. À partir du fragment de porphyrine optimisé nous construisons le fragment présenté figure 4b. Après optimisation de la géométrie de ce dernier, nous construisons le fragment final (figure 4c).

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x_0} (x - x_0)^2 + \mathcal{O}(x^3) \quad (9)$$

avec m la masse du système, x la dimension considérée, x_0 la géométrie d'équilibre et ω la pulsation propre. Au voisinage de la géométrie d'équilibre ($x = x_0$), on a $\left(\frac{dV}{dx} \right)_{x_0} = 0$. Dans l'approximation de l'oscilateur harmonique parfait :

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 (x - x_0)^2, \quad (10)$$

$$\Rightarrow m \omega^2 \propto \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x_0} \quad (11)$$

Le potentiel est ainsi minimal si :

$$\left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x_0} > 0 \quad (12)$$

$$\Rightarrow \omega \in \mathbb{R}^* \quad (13)$$

Ce raisonnement est généralisable à N dimensions ce qui est le cas ici. Il suffit alors de calculer les modes normaux de vibration de notre molécule. Si aucune fréquence de vibration n'est imaginaire, alors la géométrie obtenue est bien celle d'une structure stable. Si une seule fréquence est imaginaire, la structure est alors celle d'un état de transition.

3. RÉSULTATS - DISCUSSION

Nous présenterons et discuterons dans cette partie les résultats obtenus au cours du stage.

3.1. Étude préliminaire

Après avoir défini les outils nécessaire aux calculs (partie 2.2.2), nous allons ici sélectionner les paramètres utilisés. Cette étape est essentielle à tout projet en chimie quantique car ce choix repose sur un équilibre entre précision de la méthode et temps des calculs. Dans la suite de cette

partie nous étudierons l'effet du choix de la base et de la fonctionnelle sur l'énergie d'ionisation (Équation 14) de la porphyrine du hème b (Figure 4a). On définit l'énergie d'ionisation par :

$$EI_1 = E_{\text{ion}} - E_g, \quad (14)$$

avec E_g l'énergie de la porphyrine dans sa géométrie optimale. Le système a alors une charge -2 , et une multiplicité de spin 1. E_{ion} est l'énergie de cette même géométrie avec un électron arraché. Le système possède à présent une charge -1 , et une multiplicité de spin 2. Le retrait d'un deuxième électron permet de calculer l'énergie de seconde ionisation :

$$EI_2 = E_{\text{ion}_2} - E_{\text{ion}}, \quad (15)$$

avec E_{ion_2} l'état doublement ionisé.

3.1.1. Base

Le premier paramètre à choisir et à fixer pour le reste de l'étude est la base d'orbitales.

Nous avons réalisé une première étude sur les bases DZVP et TZVP avec la fonctionnelle OPTX-PBE. Ces bases sont un ensemble de fonctions gaussiennes. Dans le nom de ces bases, le V signifie *Valence* et le P *Polarization*. Dans DZVP (*Double Zeta*), les orbitales atomiques de valence sont représentées par une combinaison de fonctions gaussiennes avec 2 exposants différents et 3 exposants différents pour la TZVP (*Triple Zeta*).

La base TZVP est donc plus flexible, plus complète et permet de décrire plus finement les orbitales.^{6,11} En contre partie, les calculs effectués sur cette base sont plus coûteux.

On obtient les résultats suivants :

	DZVP	TZVP
EI_1	-0,278	-0,713
EI_2	3,498	2,239

Tab. 1 Énergie de première ionisation et de seconde ionisation en eV de la porphyrine de l'hème b calculé avec les bases DZVP et TZVP avec la fonctionnelle OPTX-PBE.

Le résultat le plus frappant est l'existence d'énergie de première ionisation négative, ce qui indique que le système est instable. On remarque aussi que cette énergie est d'autant plus négative que la base est précise (Table 1). Aussi, les énergie de seconde ionisation positive indique que l'ion monochargé, un anion, est stable.

Les calculs ont été réalisés en phase gazeuse. Aucun atome voisin ne pourrait stabiliser la charge négative. Qui plus est, cette charge négative se trouve être localisée au centre de la molécule, entre les atomes d'azotes, où sont les doublets non liants de ces derniers. La répulsion électronique à cet endroit est donc très forte. Dans cette hypothèse, enlever un électron permet de réduire cette charge non-stabilisée et ainsi de minimiser la répulsion électronique. Cette proposition pourrait expliquer les énergies de première ionisation négatives trouvées.

Afin d'approfondir et d'étayer cette hypothèse, mais également pour clarifier la tendance de la variation de l'énergie d'ionisation, nous nous proposons d'effectuer ces mêmes calculs avec un autre ensemble de bases. Nous calculons ainsi l'énergie d'ionisation sur un ensemble de bases de Pople.²¹

Dans les bases de Pople, la notation utilisée permet d'indiquer l'étendue et la qualité de la base. Ainsi, le nombre de caractères « + » dans le nom de la base indique une augmentation du nombre de fonctions par l'ajout de fonctions diffuses. Ces ajouts permettent de décrire plus précisément les électrons en périphérie de la molécule. Cela est notamment utile dans notre cas pour décrire les électrons célibataires localisés sur les couches externes de la porphyrine. Le nombre de caractères « * » indique l'ajout de fonctions dites « de polarisation ». Cet ajout permet une description plus fine des électrons et une plus grande flexibilité de la base.

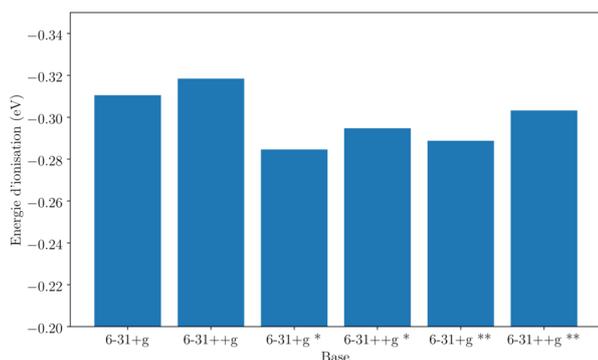


Fig. 5 Énergie d'ionisation en eV de la porphyrine de l'hème b calculée avec différentes bases de Pople avec la fonctionnelle OPTX-PBE.

Quelle que soit la base choisie, l'énergie d'ionisation est négative (Figure 5). Aussi, l'ajout de fonctions diffuses augmente la valeur absolue de l'énergie d'ionisation et l'ajout de fonctions de polarisation la diminue puis l'augmente. Ces résultats semblent confirmer que la molécule s'auto-ionise.

Par la suite, profitant de travaux précédents réalisés par l'équipe de recherche sur des systèmes similaires à notre

sujet, nous utiliserons la base DZVP-GGA.¹⁸ Cette base est équivalente à la base DZVP testée ici, et optimisée pour des calculs avec des fonctionnelles GGA.

3.1.2. Fonctionnelle

Le second paramètre de notre étude est la fonctionnelle d'échange corrélation. La fonctionnelle est appelée par le mot clef `VXCTYPE` dans DeMon2k. Nous allons étudier la sensibilité de l'énergie d'ionisation à la variation de ce paramètre.

Les fonctionnelles utilisées pour cette étude seront OPTX-PBE et PBE0. Cette dernière est une fonctionnelle hybride, donc plus coûteuse en temps de calcul que OPTX-PBE, fonctionnelle de type GGA. La fonctionnelle M062X fut également testée. Cependant, la convergence SCF avec cette dernière étant trop longue, supérieure à 24 heures, elle fut abandonnée.

L'énergie d'ionisation est toujours négative quelle que soit la fonctionnelle utilisée (Figure 6). Cela confirme les résultats de la partie 3.1.1.

L'énergie d'ionisation diminue d'environ 36 % lors du passage de OPTX-PBE à PBE0 (barres bleues dans la figure 6). Nous pouvons donc en conclure que la fonctionnelle est un paramètre ayant un grand impact sur la mesure des propriétés de notre système.

Pour accélérer le calcul, DeMon2k utilise une densité auxiliaire dont la précision est contrôlée par le mot clef `AUXIS`. Par défaut ce paramètre sélectionne GEN-A2 comme base auxiliaire. Nous avons voulu tester l'influence de ce paramètre sur les résultats. Ainsi nous avons sélectionné le paramètre GEN-A2*, plus coûteux en temps de calcul mais plus précis que GEN-A2. Les énergies d'ionisation obtenues sont très similaires avec moins de 2 % d'écart entre les deux fonctionnelles (résultats en verts sur la figure 6). En faisant le choix d'utiliser GEN-A2* en tant que densité auxiliaire, le calcul des propriétés du système devient finalement peu sensible au choix de la fonctionnelle. Il est donc important de sélectionner GEN-A2* plutôt que GEN-A2 comme paramètre.

Enfin, afin de vérifier le comportement de la sensibilité du système au choix de densité auxiliaire, nous avons effectué un calcul n'utilisant pas la densité auxiliaire pour le calcul de l'énergie. Les énergies d'ionisation sont très proches avec un écart de moins de 4 % entre les deux fonctionnelles (barres oranges dans la figure 6). De nouveau, le choix de la fonctionnelle a peu d'impact sur les résultats. Cependant ces résultats sont différents de ceux obtenus avec la densité auxiliaire GEN-A2* et sont plus coûteux à obtenir.

Nous en avons conclu que l'utilisation de la fonctionnelle OPTX-PBE était un choix judicieux. En effet, cette dernière permet de trouver sensiblement les mêmes résultats que PBE0 à moindre coût de calcul, à condition d'utiliser GEN-A2* comme base auxiliaire. OPTX-PBE permet ainsi un équilibre entre précision des résultats et efficacité pour les obtenir.

Cependant, il reste encore un écart assez important avec le calcul le plus précis (entre les barres vertes et oranges de la figure 6) qu'il faudrait explorer dans de futures recherches.

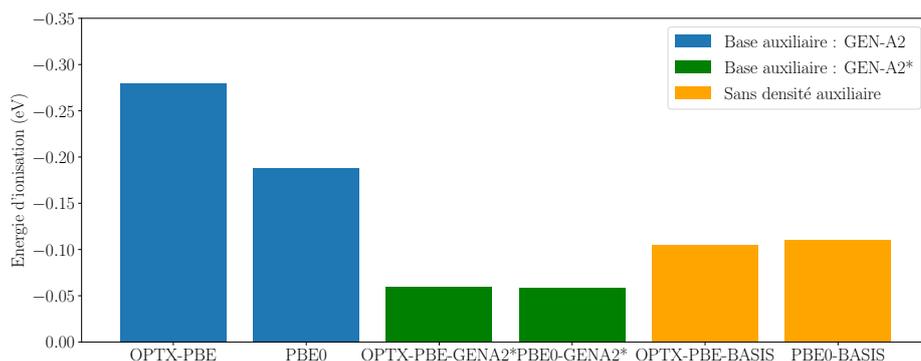


Fig. 6 Énergie d'ionisation en eV pour différentes fonctionnelles et différents paramètres. Les barres en bleu présente les résultats des calculs effectués avec la base auxiliaire par défaut GEN-A2. Les barres en vert avec une base auxiliaire plus complète : GEN-A2*. Enfin les barres en orange présente les résultats obtenus sans utilisation de densité auxiliaire.

3.2. État de spin

Les paramètres globaux étant désormais fixés, nous nous sommes attachés à déterminer les propriétés intrinsèques de notre système. Pour réaliser n'importe quel calcul dans DeMon2k, nous devons renseigner la multiplicité de spin de la molécule, notée M , définie par : $M = 2S + 1$ avec S le spin résultant des électrons du système. Cette multiplicité de spin dépendra directement de l'état de spin de l'atome de fer au centre de l'hème. Nous devons donc déterminer quel état de spin du fer est le plus stable.

3.2.1. Détermination de l'état de spin le plus stable

L'atome de fer dans notre molécule peut se trouver dans deux états rédox différents : l'état ferrique et l'état ferreux, respectivement Fe^{III} et Fe^{II} . Dans chaque état et pour chaque hème en fonction de la coordination du fer, seulement certaines multiplicités de spin sont possibles.²² Nous réalisons pour chaque hème de *E. coli* et pour chaque multiplicité de spin une optimisation de géométrie depuis la structure issue des données expérimentales.³ Par manque de temps de calcul sur Occigen, toutes les géométries n'ont pu être optimisées complètement. Les résultats présentés ici, bien que partiels, montrent une tendance.

	M	hème b ₅₅₈	hème b ₅₉₅	hème d
Fe^{II}	1	0	0,438	0,324*
	3	0,522	0,157	0*
	5	1,001	0	0,272*
Fe^{III}	2	0,032*	0,662	0,677*
	4	0	0	0*
	6	0,402	0,088*	0,627*

Tab. 2 Écart énergétique en eV des hèmes en fonction de leur multiplicité de spin M et état rédox par rapport à la multiplicité la plus stable. Pour chaque hème et chaque état rédox du fer, les énergies des différents états de spin sont données relativement à l'état de plus basse énergie. Les résultats issues de calculs n'ayant pas entièrement convergé sont indiqués par un astérisque.

Les résultats obtenus (Tableau 2) indiquent que le plus souvent, l'état de spin privilégié est l'état intermédiaire,

de multiplicité 3 et 4. Cependant, en considérant les deux états rédox du fer, on peut esquisser une tendance concernant l'état de spin privilégié par les systèmes.

- L'hème b₅₅₈ a pour états les plus stables, les états bas spin ($M = 1$) pour l'état Fe^{II} et l'état spin intermédiaire ($M = 4$) pour l'état Fe^{III} . L'écart d'énergie entre l'état bas spin et spin intermédiaire correspond à $3,0 \text{ kJmol}^{-1}$ ce qui est en dessous de la précision chimique. En effet, on considère que la précision chimique est de l'ordre de 4 kJmol^{-1} . De plus, le système avec une multiplicité de 2 est moins optimisé que celui avec une multiplicité de 4. Son énergie tend donc à décroître encore. **Par conséquent, nous avons considéré par la suite que l'état privilégié était l'état bas spin dans les deux états rédox, en accord avec les données expérimentales.**
- L'hème b₅₉₅ a pour états les plus stables, les états haut spin pour le Fe^{II} ($M = 5$) et l'état spin intermédiaire pour le Fe^{III} ($M = 4$). L'écart d'énergie pour Fe^{III} entre l'état haut spin et spin intermédiaire dans la forme ferrique correspond à $8,5 \text{ kJmol}^{-1}$. Cet écart, bien qu'au-dessus de la précision chimique, est assez faible. Comme dans le cas précédent, cet écart a tendance à diminuer avec le nombre de pas d'optimisation de géométrie car la structure du système avec une multiplicité de 6 est moins optimisée que celui avec une multiplicité de 4. **Nous avons considéré que l'état privilégié était par conséquent l'état haut spin, ici en accord avec les informations expérimentales.**
- L'hème d a pour états les plus stables, les états spin intermédiaires pour le Fe^{II} ($M = 3$) et pour le Fe^{III} ($M = 4$). Bien qu'éloignés énergétiquement de l'état de spin le plus stable, les états hauts spin lui sont plus proches que les états bas spin. De plus, la structure de l'hème d dans tous les états de spin n'a pas encore convergé. Qui plus est, comme il sera décrit dans la partie 3.3.2, dans la structure de l'hème d que nous avons sélectionné pour cette étude, le ligand axial oxygéné a tendance au cours des pas d'optimisations de géométrie à s'éloigner de la sphère de coordination du fer. Ces résultats ne sont que partiels.

Nous avons considéré dans la suite que l'état privilégié était finalement l'état haut spin en accord avec les données expérimentales.

Ces résultats, compte tenu des limites de nos calculs ne sont pas en désaccord avec la littérature²⁻⁴ : l'hème b₅₅₈ est bas spin tandis que les hèmes b₅₉₅ et d sont haut spin.

3.2.2. Évolution de la géométrie en fonction de l'état de spin

Lors de l'optimisation de géométrie sur les différents états de spin, nous avons pu observer que la géométrie des molécules variait en fonction de la multiplicité de spin. Nous avons souhaité quantifier ces variations pour mieux les appréhender.

Dans un premier temps, nous définissons les grandeurs géométriques caractéristiques de la molécule que nous allons suivre au cours des optimisations (Figure. 7). La distance entre le fer et le ligand axial L est définie par FeL. La distance moyenne entre le fer et les atomes d'azote de la porphyrine est notée FeN_{por}. Enfin la position du fer par rapport au plan de la porphyrine sera caractérisée par la moyenne des angles $\widehat{\text{NFeN}'}$, où N et N' sont deux atomes opposés dans la sphère de coordination du fer. Les données suivantes sont obtenues à l'aide du logiciel VMD.²³

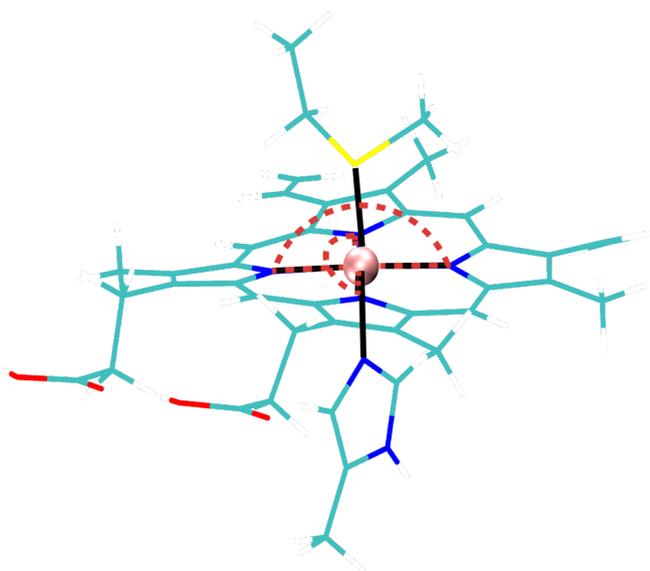


Fig. 7 Critères de géométrie considérés, exemple du hème b₅₅₈. Les longueurs FeL et FeN_{por} considérées sont en traits noirs pleins et les angles $\widehat{\text{NFeN}'}$ en traits rouges pointillés.

Hème b₅₅₈ : La moyenne des déviations quadratiques obtenue sur l'ensemble des structures des 6 états de spin est de 0,264 Å.

Fe^{II}

- La distance FeS (première colonne de résultats tableau 3) est maximisée dans l'état de spin intermédiaire et minimisée dans l'état de bas spin. L'optimisation de géométrie n'étant pas terminée, cette distance continue d'augmenter dans le cas de l'état haut spin.

État rédox	M	FeS	FeN	FeN _{por}	$\widehat{\text{NFeN}'}$
Fe ^{II}	1	2,295	1,999	1,998	178
	3	3,246	2,310	2,003	176
	5	2,689	2,203	2,088	179
Fe ^{III}	2	2,373	2,009	1,993	179
	4	3,121	2,255	1,993	175
	6	2,798	2,240	2,063	177

Tab. 3 Valeurs des différents critères de géométrie pour l'hème b₅₅₈ lors du dernier pas d'optimisation de géométrie effectué. Les longueurs sont données en Å et les angles en degrés.

- Le même comportement est observé pour la longueur FeN (seconde colonne de résultats Tableau 3).
- La moyenne de la distance FeN_{por} (troisième colonne de résultats Tableau 3) est maximisée dans l'état de haut spin et est similaire et stable dans les deux autres états. La variation entre l'état de haut spin et les autres sur l'ensemble des pas d'optimisation est minimale : de l'ordre de 4 %.
- Les angles $\widehat{\text{NFeN}'}$ (dernière colonne Tableau 3) sont maximisés (atome de fer dans le plan de la porphyrine) dans l'état de haut spin et minimisés (atome de fer en dehors du plan de la porphyrine) dans l'état de spin intermédiaire.

Fe^{III}

- Le même comportement pour la distance FeS que pour l'état Fe^{II} est observé (première colonne de résultats Tableau 3). Les longueurs FeS pour l'état de bas spin et de spin intermédiaire sont très similaires ; elles varient de l'ordre de 7 % les unes par rapport aux autres au cours des pas d'optimisation de géométrie.
- Le même comportement est observé pour la longueur FeN (seconde colonne de résultats Tableau 3).
- Le même comportement pour la distance FeN_{por} que pour l'état Fe^{II} est observé (troisième colonne de résultats Tableau 3).
- Les angles $\widehat{\text{NFeN}'}$ (dernière colonne Tableau 3) sont maximisés (atome de fer dans le plan de la porphyrine) dans l'état de bas spin et minimisés (atome de fer en dehors du plan de la porphyrine) dans l'état de spin intermédiaire.

Au vu de la partie 3.2.1, les critères de stabilité sur la géométrie imposées par le spin semblent être une minimisation des distances entre le fer et les ligands axiaux, et entre le fer et les atomes d'azote de la porphyrine. Il est plus difficile de conclure concernant les angles $\widehat{\text{NFeN}'}$ car aucune tendance claire n'est ressortie de nos résultats. Nous pouvons cependant supposer que le critère de stabilité sur l'angle $\widehat{\text{NFeN}'}$ est sa maximisation au vu de nos résultats.

Hème b₅₉₅ : La moyenne des déviations quadratiques obtenue sur l'ensemble des structures des 6 états de spin est de 0,217 Å.

État rédox	M	FeO	FeN _{por}	$\widehat{\text{NFeN'}}$
Fe ^{II}	1	1,930	1,985	169
	3	2,041	2,011	166
	5	1,960	2,124	151
Fe ^{III}	2	1,825	1,997	164
	4	1,945	2,011	163
	6	1,890	2,102	152

Tab. 4 Valeurs des différents critères de géométrie pour l'hème b₅₉₅ lors du dernier pas d'optimisation de géométrie effectué. Les longueurs sont données en Å et les angles en degrés. Cet hème n'a qu'un seul ligand axial.

Fe^{II}

- La distance FeO (première colonne de résultats Tableau 4) est maximisée dans l'état de spin intermédiaire et minimisée dans l'état de bas spin. Les variations de cette longueur d'un état de spin à l'autre sont de l'ordre de 5 % au cours de l'optimisation de géométrie.
- La moyenne de la distance FeN_{por} (seconde colonne de résultats Tableau 4) est maximisée dans l'état de haut spin et minimisée dans l'état de bas spin. Les variations de cette longueur d'un état de spin à l'autre sont de l'ordre de 7 % lors de l'optimisation de géométrie.
- Les angles $\widehat{\text{NFeN'}}$ (dernière colonne Tableau 4) sont maximisés dans l'état de bas spin et minimisés dans l'état de haut spin.

Fe^{III}

- Le même comportement pour la distance FeO que pour l'état Fe^{II} est observé (première colonne de résultats Tableau 4).
- Le même comportement pour la distance FeN_{por} que pour l'état Fe^{II} est observé (seconde colonne de résultats Tableau 4).
- Les angles $\widehat{\text{NFeN'}}$ ont le même comportement que pour l'état Fe^{II} (dernière colonne Tableau 4).

Comme dans le paragraphe précédent, les critères de stabilité sur la géométrie imposés par le spin pour la molécule semblent être, d'une part, une minimisation de la distance entre le fer et le ligand axial, et des angles $\widehat{\text{NFeN'}}$ et, d'autre part, une maximisation des distances entre le fer et les atomes d'azote de la porphyrine.

Hème d : Dans la structure issue des données expérimentales de l'hème d de *E. coli*, le ligand axial oxygéné est en dehors de la sphère de coordination du fer. En effet, une molécule de dioxygène se trouve entre le fer et le ligand. Comme cela sera discuté dans la partie 3.3.2, nous avons fait le choix dans les structures optimisées par DeMon2k de prendre tout de même en compte ce ligand en le rapprochant du fer.

Cependant, le ligand axial oxygéné étant en dehors de la sphère de coordination du fer lors des optimisations de géométrie, il s'éloigne du fer. Les résultats ne sont donc pas comparables aux autres. Les angles $\widehat{\text{NFeN'}}$ sont notamment faussés, le fer n'ayant plus de ligand axial. Nous

ne pouvons plus observer de phénomène de flexion du plan de la porphyrine lié au ligand axial.

Au regard de la littérature⁴ et de nos résultats, bien qu'ils soient partiels, nous avons décidé de considérer l'état de spin le plus stable comme étant l'état haut spin.

Finalement, les structures d'un état de spin à un autre changent peu. Le paramètre géométrique changeant le plus, et devenant donc le plus pertinent à étudier, est la position du fer par rapport au plan de la porphyrine ($\widehat{\text{NFeN'}}$).

3.3. Optimisation de géométrie

Maintenant que l'ensemble des paramètres nécessaires à notre étude a été déterminé, la première étape vers l'obtention des propriétés rédox est l'optimisation de géométrie des molécules dans leurs états de spin les plus stables. Dans cette partie, sont présentées les optimisations de géométrie effectuées sur les molécules ainsi qu'une discussion et une remise en cause de la méthode utilisée pour réaliser ces optimisations de géométrie.

3.3.1. Ajout du ligand

Afin de tester notre méthodologie et dans un souci d'économie de temps de calcul, les résultats suivants ont été obtenus seulement pour l'hème b₅₉₅ haut spin.

En suivant la méthodologie explicitée dans la partie 2.3, nous avons dans un premier temps optimisé la géométrie de la porphyrine, puis celle de la porphyrine avec l'atome de fer central. En parallèle, nous avons reproduit la structure de l'hème b₅₉₅ complet à l'aide du logiciel Avogadro et nous avons optimisé sa géométrie.

En premier lieu, nous comparons les deux géométries obtenues si la déviation quadratique du déplacement d'un pas à l'autre de l'optimisation de géométrie est inférieure à $5,0 \times 10^{-2}$ Å.

Les deux structures, en omettant le ligand, sont très similaires (Figure 8). En effet la déviation quadratique entre les deux structures est de seulement 6×10^{-2} Å. Cette déviation quadratique est dans l'erreur permise lors de l'optimisation de géométrie.

Deux conclusions peuvent être tirées de ce résultat. D'abord, l'ajout du ligand change peu la structure de l'hème. Les optimisations de géométrie ont surtout pour effet une modification de position du ligand par rapport à l'hème.

Ensuite, partir d'un fragment ayant une structure optimisée ne change pas beaucoup la géométrie finale de l'hème et nécessite finalement plus de temps de calcul. En effet, les grands changements de géométrie se font lors des premiers pas d'optimisation et rapidement. Optimiser la géométrie de fragments plus petits nécessite d'accumuler des étapes et allonge donc le temps de calcul global. Dès lors, nous n'avons plus suivi la méthode proposée dans la partie 2.3 et nous avons optimisé les géométries de tous les hèmes sans passer par des fragments intermédiaires.

3.3.2. Géométrie extraite de données expérimentales

La géométrie des cytochromes *bd* de *E. coli* et de *G. Th* ont été déterminées expérimentalement.^{3,4} Il est possible

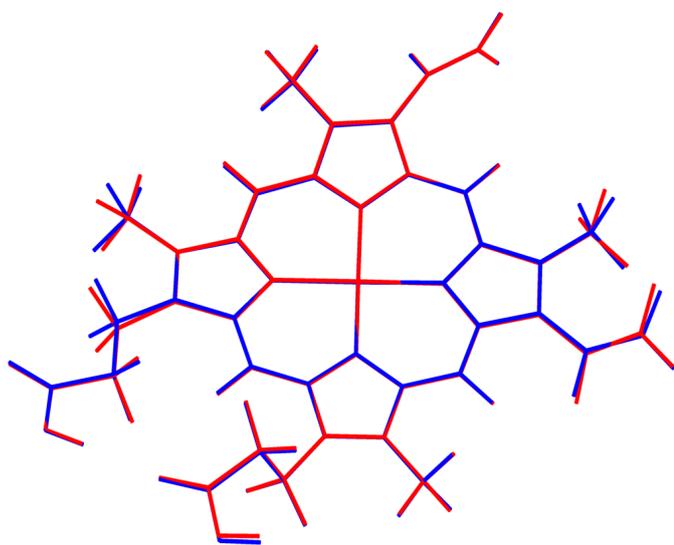


Fig. 8 Superposition des structures optimisées de l'hème b_{595} . La structure rouge a été créée à partir du fragment optimisé de la porphyrine auquel nous avons ajouté l'atome de fer central. Puis l'ensemble a été optimisé. Le ligand axial sur cette structure n'a pas encore été ajouté. La structure bleue a été obtenue sans utiliser de fragments intermédiaires. Il s'agit du hème b_{595} optimisé avec ligand. Le ligand axial n'a pas été représenté pour des raisons de visualisation.

à l'aide du logiciel VMD d'extraire de ces données la géométrie expérimentale des hèmes.

Pour chaque hème de chaque bactérie, nous comparons sa structure construite à l'aide du logiciel Avogadro puis optimisée avec DeMon2k à la structure issue des données expérimentales. Il est important de souligner que les données expérimentales ne permettant pas de faire apparaître les atomes d'hydrogène (méthode de cryo-microscopie électronique), nous les avons ajoutés à l'aide du logiciel Avogadro. De plus nous avons réalisé sur la structure ainsi obtenue 50 pas d'optimisations de géométrie pour que, sans trop la faire varier, cette dernière soit adaptée à la fonctionnelle et à la base choisies.

Hème	$\overline{\text{FeN}}$	$\overline{\text{FeO}}$	$\overline{\text{FeS}}$	$\overline{\text{FeN}}_{\text{por}}$
<i>E. coli</i>	b_{558}	0,02	0,025	0,01
	b_{595}		0,005	0,01
<i>G. Th</i>	d	0,031	4	0,02
	b_{595}	0,039	0,01	0,006
	d		0,005	0,009

Tab. 5 Comparaison de longueurs caractéristiques entre le système optimisé par DeMon2k et la géométrie expérimentale après 50 pas d'optimisation de géométrie. $\overline{\text{FeL}}$ représente la différence entre les longueurs FeL , avec L un ligand axial, d'une géométrie à une autre, moyennée sur les différents états rédox. $\overline{\text{FeN}}_{\text{por}}$ représente la différence entre les moyennes des longueurs FeN_{por} des différentes géométries, moyennée sur les différents états rédox. Toutes les unités sont en Å.

Nous observons que les structures issues des données expérimentales et celles optimisées à l'aide de DeMon2k sont très similaires (Table 5). La quasi-totalité des variations représentent moins de 5 % de la longueur des liaisons.

Le seul résultat divergent que nous avons obtenu est la

longueur $\overline{\text{FeO}}$ dans le cas du hème d de *E. coli*. En effet dans cette molécule, le ligand axial oxygéné est en dehors de la sphère de coordination dans les données expérimentales car une molécule de dioxygène se trouve entre ce dernier et le fer. Cependant, lors de la création de la molécule nous avons fait le choix de prendre en compte ce ligand et donc de le rapprocher de l'hème car nous estimons sa présence nécessaire à une étude rigoureuse de l'impact des ligands sur les propriétés de l'hème, en l'absence de dioxygène.

Les temps de calcul étant nettement inférieurs en partant de la structure expérimentale. En effet, seulement 50 pas d'optimisation de géométrie ont été nécessaires contre environ 1000 pas pour arriver à des résultats similaires. Ainsi, nous recommandons pour de futures études d'utiliser ce « raccourci » d'optimisation. De plus, cette méthodologie permet de minimiser les erreurs lors de la construction de molécule. Elle permet également un gain de temps sur la création initiale de la molécule : extraire la géométrie des hèmes des résultats expérimentaux est donc plus rapide que de les créer à l'aide d'Avogadro.

3.3.3. Optimisation des hèmes

Avec les paramètres de calcul déterminés précédemment et à l'aide de la méthodologie adaptée explicitée plus haut, nous avons optimisé la géométrie des hèmes dans les deux bactéries de notre système : *E. coli* et *G. Th*.

Dans *G. Th*, l'hème central b_{558} ne change ni de place ni de ligand par rapport à *E. coli*. Pour éviter toute redondance il n'est pas nécessaire d'optimiser ce dernier pour les deux bactéries. Il est nécessaire de préciser que par manque de temps de calcul, toutes les optimisations de géométrie n'ont pu être menées à leur terme. En effet, il faut compter environ une vingtaine de jours pour mener à bien une optimisation de géométrie.

Pour *E. coli*, les géométries des hèmes b_{558} (états Fe^{II} et Fe^{III}), b_{595} (état Fe^{III}) et d (état Fe^{III}) ont été totalement optimisées (Table 6). Comme explicité dans la partie 2.3, après avoir vérifié que l'ensemble des fréquences sont positives sur le spectre des modes normaux de vibration de la molécule (Figure 9) nous pouvons en conclure que la géométrie de la molécule est bien optimisée. En effet, sur cette figure représentant l'ensemble du spectre, toutes les fréquences sont positives.

Les hèmes b_{595} (état Fe^{II}) et d (état Fe^{II}) n'ont pas été entièrement optimisés (Tableau 6). Néanmoins, respectivement 600 et 400 pas d'optimisation de géométrie ont été réalisés, environ deux fois plus serait nécessaire pour optimiser complètement la géométrie de ces hèmes.

Pour *G. Th*, les hèmes b_{595} et d ont été optimisés complètement respectivement dans les états Fe^{III} et Fe^{II} . Plus précisément, les états Fe^{II} de l'hème b_{595} et Fe^{III} de l'hème d n'ont pas été totalement optimisés (Table 6).

3.4. Calcul des propriétés rédox des hèmes

Une fois les structures de nos molécules optimisées, nous avons cherché à calculer les propriétés rédox de ces dernières.

On définit l'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (AE) par l'énergie nécessaire aux réactions suivantes

Bactérie	Hème	État rédox	Optimisation	Modes normaux de vibration
<i>E. coli</i>	b ₅₅₈	Fe ^{II}	O	O
		Fe ^{III}	O	O
	b ₅₉₅	Fe ^{II}	NO	NO
		Fe ^{III}	O	O
	d	Fe ^{II}	NO	NO
		Fe ^{III}	O	O
<i>G. Th</i>	b ₅₉₅	Fe ^{II}	NO	NO
		Fe ^{III}	O	O
	d	Fe ^{II}	O	O
		Fe ^{III}	NO	NO

Tab. 6 Résumé des calculs effectués lors du stage. O signifie que le calcul a été mené à son terme. Inversement, NO signifie que le calcul est partiel.

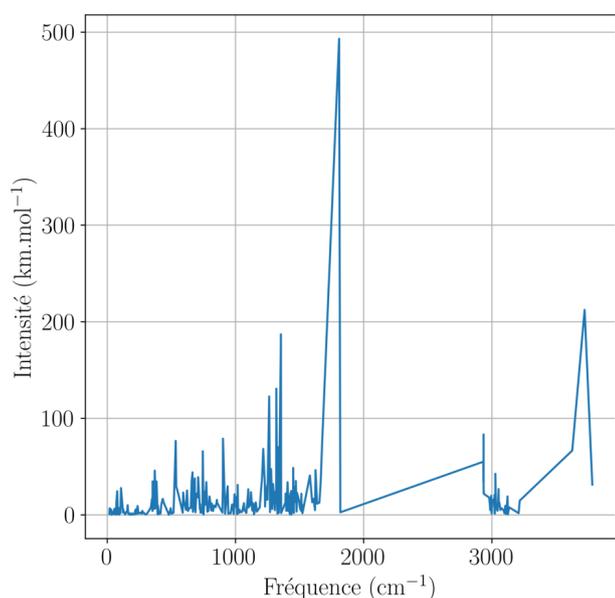
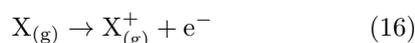


Fig. 9 Spectre des modes normaux de vibration de l'hème b₅₅₈ après optimisation. Aucune fréquence imaginaire n'est observée. La géométrie est donc celle d'un minimum d'énergie.

(respectivement les équations 16 et 17) :



avec $X_{(g)}$ une espèce chimique en phase gazeuse.

En pratique ces grandeurs ont été déterminées ainsi :

$$EI = E_{\text{Fe}^{\text{III}}} - E_{\text{Fe}^{\text{II}}}^o \quad (18)$$

$$AE = E_{\text{Fe}^{\text{II}}} - E_{\text{Fe}^{\text{III}}}^o, \quad (19)$$

où $E_{\text{Fe}^n}^o$ est l'énergie de la géométrie optimisée pour l'état rédox du fer n (II ou III), $E_{\text{Fe}^{n\pm 1}}$ est l'énergie de la géométrie optimisée pour l'état rédox du fer n à qui un électron a été arraché ou ajouté.

La propriété rédox que nous avons étudiée est l'énergie libre de Gibbs de la demi-réaction rédox, dans le sens de

l'oxydation, notée :

$$\Delta_r G^0 = \frac{1}{2} (EI - AE) \quad (20)$$

Nous obtenons les résultats suivants :

	Hème	EI	AE	$\Delta_r G^0$
<i>E. coli</i>	b ₅₅₈	5,203	-5,049	5,126
	b ₅₉₅	2,505	-2,154	2,330
	d	2,350	-2,055	2,203
<i>G. Th</i>	b ₅₉₅	2,136	-1,932	2,034
	d	2,583	-2,271	2,427

Tab. 7 Énergie d'ionisation (EI) et affinité électronique (AE) des différents hèmes en eV. Ces grandeurs sont définies respectivement dans les équations 18 et 19.

Nous n'obtenons pas par calcul les mêmes ordres dans les écarts relatifs que dans les données expérimentales (Figure 10). Pour *G. Th* les hèmes d et b₅₉₅ sont inversés par rapport aux données expérimentales. Pour *E. coli* on obtient l'ordre : hème d, b₅₉₅, b₅₅₈ contre l'ordre hème b₅₉₅, b₅₅₈, d dans les données expérimentales.

Cependant, nous obtenons une inversion des écarts relatifs des propriétés rédox des hèmes b₅₉₅ et d d'une bactérie à l'autre en accord avec les résultats expérimentaux.

L'écart relatif des propriétés rédox de l'hème d représente 12 % de l'écart relatif des propriétés rédox de l'hème b₅₉₅ dans nos résultat pour *G. Th*. Par analogie, dans les résultats expérimentaux, l'écart relatif des propriétés rédox de l'hème b₅₉₅ représente 21 % de l'écart relatif des propriétés rédox de l'hème d.

Ces différences dans nos résultats pourraient s'expliquer par les limites des calculs effectués.

Cependant, ces différences peuvent tout aussi provenir de la nature même des calculs effectués. En effet, nous avons fait le choix lors de ce stage de ne pas considérer les effets des solvants et de l'environnement protéique. Cet environnement autour des hèmes pourrait cependant être responsable de leurs propriétés chimiques.

Aussi, réalisant les calculs en phase gazeuse, nous avons considéré l'hème b₅₅₈ identique dans *E. coli* et *G. Th*. Ses propriétés physico-chimiques sont donc censées être identiques. Or, dans les résultats expérimentaux, on observe que le potentiel rédox est différent d'une bactérie à

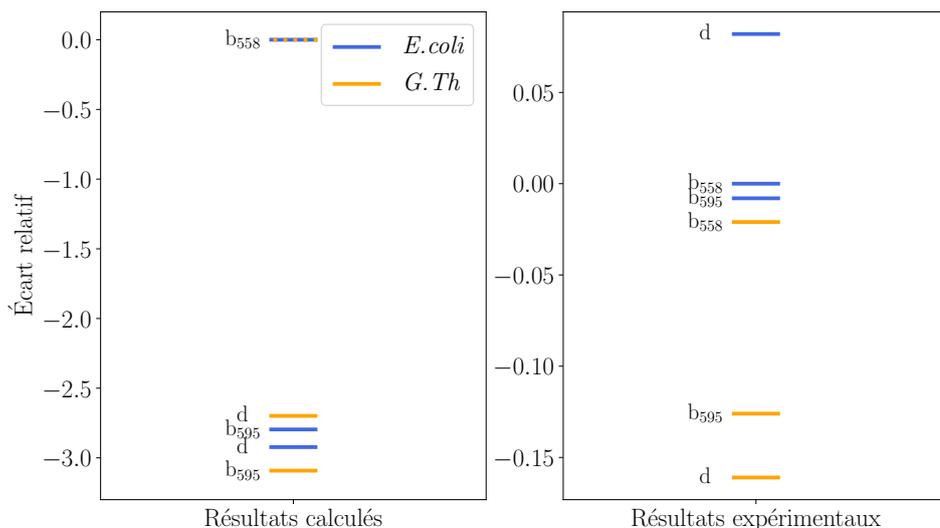


Fig. 10 Écart relatif des propriétés rédox par rapport à l'hème b_{558} de *E. coli*. À gauche sont les valeurs que nous avons calculées ($-\Delta_r G^0$ en eV calculé à partir du Tableau 7 et de l'équation 20). À droite, les valeurs expérimentales³ (E^0 le potentiel rédox standard en mV). On a : $\Delta_r G^0 \propto E^0$, comparer positions des écarts relatifs des hèmes dans ces deux jeux de données est donc justifié. Nous avons considéré que l'hème b_{558} de *G. Th* était identique à celui de *E. coli* pour les valeurs calculées.

l'autre : 176 mV pour *E. coli* et 155 mV pour *G. Th*. L'environnement des hèmes semble bien avoir un impact sur leurs propriétés physico-chimiques.

4. CONCLUSION

Ce stage a permis une étude des hèmes dans les cytochromes *bd* des bactéries *E. coli* et *G. Th*. Une approche systématique basée sur l'analyse des paramètres de calcul a permis de définir les paramètres clés contrôlant les résultats sur les propriétés de ces systèmes complexes. L'examen de la stabilité des différents états de spin du système nous a conduit à l'optimisation de géométrie des différents hèmes. Nous avons ensuite calculé et analysé leurs propriétés rédox.

Nos résultats suggèrent :

- Que la méthodologie par fragments développée au début du stage n'était finalement pas pertinente.
- Partir d'une géométrie initiale issue des données expérimentales semble plus adapté et permet une optimisation de géométrie des molécules plus rapide.
- Malgré des différences avec l'approche expérimentale, nous obtenons effectivement une inversion des écarts relatifs des propriétés rédox des hèmes de *E. coli* et *G. Th*.
- Ces différences peuvent être expliquées par l'environnement des hèmes qui semblent avoir un impact sur leurs propriétés physico-chimiques.

Ces résultats bien que préliminaires sont prometteurs. Sachant qu'une optimisation complète prend une vingtaine de jours, des études complémentaires sont maintenant nécessaires pour confirmer ces résultats.

Cette étude ne prend pas en compte les effets des atomes proches du système étudié : solvant, environnement enzy-

matique. Le système des trois hèmes combinés avec leur environnement dépasse alors 500 atomes, ce système est lourd pour un calcul de DFT. Une première perspective de recherche est d'introduire cet environnement à l'aide de méthode QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*). Cette méthode combine les avantages de la précision de la DFT et la rapidité d'exécution de la dynamique moléculaire.²⁴

Il serait également possible à l'aide de méthodes de DFT dépendant du temps (RT-TDDFT, *Real-Time Time Dependent Density Functionnal Theory*.) de suivre l'évolution de l'échange d'électrons en la présence des 3 hèmes et ainsi de caractériser plus finement notre système.

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier mes encadrants F. Cailliez et A. de La Lande pour leur accompagnement sans faille tout au long de mon stage, pour m'avoir permis de découvrir dans d'excellentes conditions le monde de la chimie quantique et pour l'ensemble des connaissances qu'ils m'ont transmis.

Je souhaite également remercier les membres de l'équipe TheoSim, de l'ICP, de l'Université Paris-Saclay, pour leur accueil, leur aide sur un sujet qui m'était nouveau. Merci également à J. Bowles qui m'a permis de présenter un poster à la journée des doctorants.

Ce stage n'aurait pas pu se réaliser sans V. Krakoviack qui a veillé de son début à la fin à son bon déroulement et sans S. Fiorini qui m'a accompagné dans mes démarches administratives.

Je remercie aussi D. Schaming qui m'a aiguillé lors de ma recherche de stage.

Enfin, merci à mes deux rapporteurs et l'ensemble de l'équipe du JCPE d'avoir accepté de lire ce document.

RÉFÉRENCES

- (1) NIKOLAEV, A. Inhibition studies of metalloproteins by means of electrochemistry and spectroscopy, PhD Thesis, 2018, <http://www.theses.fr/2018STRAF053/document>.
- (2) THESELING, A.; RASMUSSEN, T.; BURSCHEL, S.; WOHLWEND, D.; KÄGI, J.; MÜLLER, R.; BÖTTCHER, B.; FRIEDRICH, T. *Nature Communications* **2019**, *10* (1), 5138.
- (3) SAFARIAN, S.; HAHN, A.; MILLS, D. J.; RADLOFF, M.; EISINGER, M. L.; NIKOLAEV, A.; MEIER-CREDO, J.; MELIN, F.; MIYOSHI, H.; GENNIS, R. B.; SAKAMOTO, J.; LANGER, J. D.; HELLOWIG, P.; KÜHLBRANDT, W.; MICHEL, H. *Science* **2019**, *366* (6461), 100-104.
- (4) SAFARIAN, S.; RAJENDRAN, C.; MÜLLER, H.; PREU, J.; LANGER, J. D.; OVCHINNIKOV, S.; HIROSE, T.; KUSUMOTO, T.; SAKAMOTO, J.; MICHEL, H. *Science* **2016**, *352* (6285), 583-586.
- (5) ADAMO, C. *Actualité Chimique* **2014**, (N°382-383), Actualité Chimique N°382-383, février-mars 2014, 22-28.
- (6) ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R., *Molecular quantum mechanics*, 5th ed; Oxford University Press : Oxford; New York, 2011.
- (7) HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), Publisher : American Physical Society, B864-B871.
- (8) KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C., *A chemist's guide to density functional theory*, OCLC : 53839051; Wiley-VCH : Weinheim; New York, 2001.
- (9) CURUTCHET, A. Etude par DFT de photocatalyseurs pour des applications en photodissociation de l'eau, Issue : 2019LYSEN010, Theses, Université de Lyon, 2019, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02308459>.
- (10) KOHN, W.; SHAM, L. J. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), Publisher : American Physical Society, A1133-A1138.
- (11) JENSEN, J. H., *Molecular modeling basics*; Taylor & Francis : Boca Raton, 2010.
- (12) BAO, J. L.; GAGLIARDI, L.; TRUHLAR, D. G. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (9), 2353-2358.
- (13) DeMon2k, A.M. Koster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M.E. Casida, J. Carmona-Espindola, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J.M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. U. Reveles, J. Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, and D.R. Salahub, deMon2k, Version 6, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2018)., Cinvestav, Mexico City, 2018, <http://www.demon-software.com>.
- (14) GEUDTNER, G.; CALAMINICI, P.; CARMONA-ESPINDOLA, J.; M. DEL CAMPO, J.; DOMÍNGUEZ-SORIA, V.; FLORES-MORENO, R.; GAMBOA, G.; GOURSOT, A.; KÖSTER, A.; REVELES, J.; MINEVA, T.; VÁSQUEZ-PÉREZ, J.; VELA, A.; ZUÑIGA-GUTIERREZ, B.; SALAHUB, D. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 548-555.
- (15) FLORES-MORENO, R. PhD Thesis : Analytic Derivatives in LCGTO-DFT Pseudo-Potential Methods with Auxiliary Functions, PhD Thesis, 2006.
- (16) SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **2000**, *14* (2), 123-134.
- (17) Occigen - bullx DLC, Xeon E5-2690v3 12C 2.6GHz, Infiniband FDR | TOP500, <https://top500.org/system/178465/>, <https://top500.org/system/178465/> (visité le 19/07/2021).
- (18) Ces travaux réalisés par l'équipe de recherche n'ont pas encore donné lieu à une publication.
- (19) REVELES, J. U.; KÖSTER, A. M. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25* (9), 1109-1116.
- (20) COHEN-TANNOUJJI, C.; DIU, B.; LALOË, F., *Mécanique quantique. Tome I* Tome I, OCLC : 1057467167, 2018.
- (21) DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *54* (2), 724-728.
- (22) D-orbital splitting diagrams, Berkeley College of chemistry, <http://www.cchem.berkeley.edu/rsgrp/groupsheets/d-orbitalsplitting.pdf>, <http://www.cchem.berkeley.edu/rsgrp/groupsheets/d-orbitalsplitting.pdf>.
- (23) HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33-38.
- (24) BRUNK, E.; ROTHLSBERGER, U. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (12), 6217-6263.

L'IODE : 210 ANS DE RECHERCHE AU SERVICE DE LA SOCIÉTÉ

ANTOINE BRUNEL, CÔME CATTIN, CAMILLE CHARTIER

Découvert par hasard au début du XIX^e siècle, l'iode a rapidement fait l'objet de nombreuses recherches et applications qui n'ont cessé de croître au fil des années. Différent des autres halogènes, il se démarque par ses propriétés rédox, sa faible électronégativité, sa grande polarisabilité et son hypervalence. L'iode est présent au quotidien dans le sel de table, dans des colorants alimentaires et dans les lampes à halogène. Il joue un rôle clé en tant que catalyseur dans la production industrielle d'acide acétique. Il est aussi largement utilisé en chimie des solutions grâce à ses propriétés rédox qui font de lui une espèce oxydoréductrice de choix. En synthèse organique, l'iodation des composés organiques présente un fort intérêt et les composés à base d'iode hypervalent sont utilisés pour leur propriété oxydante. En plus de ses propriétés antiseptiques et de son utilisation en radioprotection et en imagerie médicale, l'iode est un oligo-élément régulant les systèmes hormonaux. Les carences en iode restent un problème majeur de santé publique aujourd'hui.

1. INTRODUCTION

Découvert par erreur en 1811 durant les guerres napoléoniennes, l'iode a toujours été un sujet de recherche important en chimie.

Pour célébrer les 210 ans de cet événement, cet article retrace les grandes étapes de son histoire et présente les principales caractéristiques et utilisations de cet élément pour lequel la recherche est toujours active.

Nous présenterons dans un premier temps la découverte de l'élément, sa localisation sur Terre, les méthodes d'extraction et ses principales propriétés physico-chimiques. Nous étudierons ensuite ses diverses applications industrielles, quotidiennes mais aussi son usage en chimie organométallique, en synthèse organique et en chimie des solutions. Enfin, nous traiterons les applications médicales de l'iode et des composés iodés ainsi que le rôle de cet élément dans l'organisme.

2. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE L'IODE

2.1. Historique de la découverte de l'iode

La première indication de l'existence de l'iode remonte à 1811. Le chimiste français Bernard Courtois choisit alors d'utiliser des cendres de varech, un mélange d'algues, pour remplacer la cendre de bois dans le processus de production du salpêtre. Ce composé est nécessaire à la création de poudre à canon. En voulant ajouter de l'acide sulfurique concentré pour enlever la matière organique des

cendres, il observe la formation d'une vapeur violette. Il s'agit de l'iodure I^- présent dans les algues qui s'est oxydé en diiode I_2 puis sublimé. Bernard Courtois récupère ensuite des cristaux de ce composé par condensation de la vapeur formée.^{1,2}

En 1813, Nicolas Clément présente les travaux de Bernard Courtois au Conservatoire national des Arts et Métiers ce qui permet à la découverte de paraître dans les Annales de Chimie.³ La même année, Humphrey Davy et Joseph-Louis Gay-Lussac étudient la nouvelle substance et publient des articles sur ses diverses propriétés.⁴ Gay-Lussac propose le nom « iode » issue du mot grec *ioeides* « couleur de la violette » pour faire référence à la couleur violette des vapeurs de diiode.⁵

En 1831, Bernard Courtois est récompensé d'un prix décerné par l'Académie Royale pour sa découverte.⁵

2.2. Origine de l'iode sur Terre

L'iode est peu présent sur Terre avec une abondance de 0,05 ppm, ce qui le classe 47^e dans l'ordre d'abondance des éléments.⁵ Dans la nature, l'iode se trouve à l'état d'iodure I^- et d'iodate IO_3^- qui se combinent à des cations pour former des composés neutres. L'iode s'isole sous forme diatomique, le diiode I_2 .⁶ À température et pression ambiantes, c'est un solide luisant de couleur grise à pourpre noir visible sur la Figure 1.

Même si l'iode est peu abondant, il est possible de l'extraire des algues, des caliches du Chili, des saumures du Japon et des États-Unis ou des gisements de phosphate de Chine où sa concentration est plus élevée.⁶

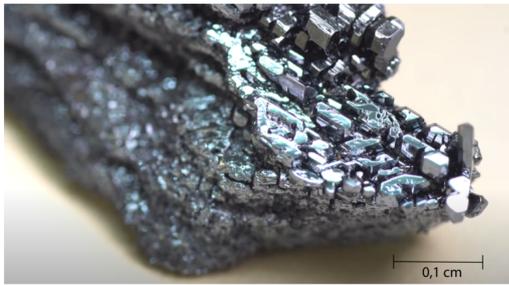


Fig. 1 Photo d'un cristal d'iode à température ambiante : c'est un solide luisant de couleur grise à pourpre noir⁷

2.2.1. Dans les algues marines

Les principales sources d'iode sont l'eau de mer (environ 0,05 ppm) et les organismes marins comme les éponges, les coraux et les algues. Par exemple, la concentration en iode peut atteindre jusqu'à 4500 ppm après séchage chez les algues brunes du genre *Laminaria* et *Fucus*.^{5,6} Dans ces organismes, l'iode joue un rôle de défense antioxydante inorganique face à un stress oxydant. À marée basse en particulier, les algues sont exposées au soleil et à l'ozone, générant un stress oxydant (Figure 2). Les oxydants atmosphériques réagissent avec l'iodure qui est en forte concentration à la surface des algues. Cette réaction protège donc la plante en formant des oxydes d'iode.^{8,9}

L'iode est extrait des algues par séchage et incinération. L'élément est ensuite extrait des cendres par lixiviation, technique d'extraction de substances solubles par un solvant. Puis, les iodures présents dans les eaux mères sont acidifiés et oxydés au dichlore pour récupérer le diiode. Le diiode est finalement séparé par des sels de cuivre puis traité par fusion avec du carbonate de soufre. Pour obtenir 1 kg d'iode, il faut environ 200 kg d'algues séchées.⁶



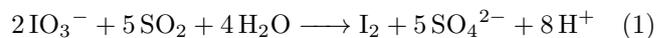
Fig. 2 Photographie d'algues brunes du genre *Lamaria* prise à marée basse à Dunstaffnage (Écosse). Ces algues subissent ici un stress oxydant (exposition au soleil et aux oxydants atmosphériques) et utilisent l'iodure comme antioxydant pour s'en protéger.¹⁰

2.2.2. Dans les caliches

Dans les minerais de nitrate de sodium, potassium et magnésium du Chili, appelés caliches, l'iode est présent sous forme d'iodate, IO_3^- , en tant qu'impureté (400 ppm).⁶ Grâce à sa taille similaire à celle du nitrate NO_3^- , il substitue ces derniers pour former des sels d'iodate de sodium,

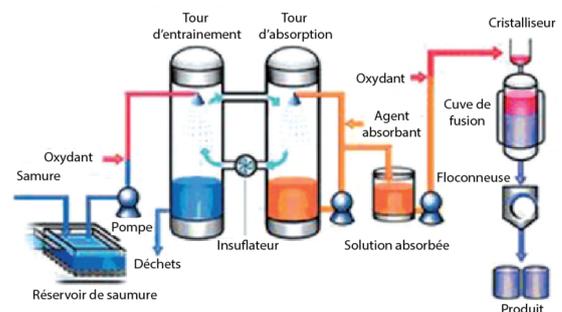
potassium et magnésium.

Pour être extraits, les sels d'iode sont traités par lixiviation avec de l'eau. Puis, l'iodate contenu dans la solution de lixiviation est réduit par le dioxyde de soufre en diiode selon la Réaction 1. Le diiode étant peu soluble dans l'eau et se sublimant facilement, il est récupéré par flottation. La flottation est un procédé de séparation fondé sur des différences d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer. La surface de la molécule d'intérêt est rendue hydrophobe afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide. La molécule se fixe ensuite à la surface de bulles d'air et est transportée pour être séparée de la solution d'origine. Le diiode est ensuite récupéré par extraction à l'aide de kérosène, un mélange d'hydrocarbures contenant des alcanes possédant de 10 à 14 carbones, ou par entraînement par soufflage d'air (*blowing-out process*) (Figure 3a).⁶

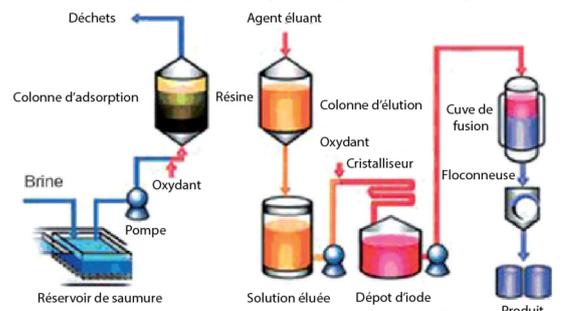


2.2.3. Dans les saumures

L'iode est également présent dans les saumures naturelles, solutions aqueuses d'un sel. On retrouve ces saumures dans des gisements de gaz et de pétrole au Japon et aux États-Unis. L'iode est alors sous forme d'iodure de potassium ou de sodium (130 à 1300 ppm).⁶ Les saumures contenant l'iodure sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique puis mélangées avec du dichlore pour oxyder l'iodure en diiode. L'iode est ensuite récupéré par des procédés d'entraînement par soufflage d'air (Figure 3a) ou par fixation via l'adsorption par du charbon ou des échanges d'ions sur résine (Figure 3b).



(a) Schéma d'extraction industrielle du diiode par entraînement par soufflage d'air (*blowing-out process*).



(b) Schéma d'extraction industrielle du diiode par échange d'ions sur résine.

Fig. 3 Deux procédés d'extraction du diiode.¹⁰

2.2.4. Dans les gisements de phosphate

L'iode est aussi présent dans les gisements de phosphate de Chine (500 ppm).⁶ Il substitue les anions phosphates PO_4^{3-} dans les sels formés. Lors de l'extraction, l'iode est volatilisé par calcination puis récupéré par absorption dans des solutions de soude, de sulfite de sodium ou d'iodure de potassium.

2.3. Propriétés physico-chimiques générales

2.3.1. La famille des halogènes

Les halogènes sont les éléments chimiques du 17^e groupe du tableau périodique. Ce sont le fluor, le chlore, le brome, l'iode, l'astate et le tennessé. Toutefois, comme l'astate et le tennessé sont très radioactifs, très peu abondant dans le cas de l'astate ou absent du milieu naturel terrestre, comme le tennessé, ils sont moins bien caractérisés que les quatre premiers halogènes. Le fluor, le chlore, le brome et l'iode forment donc une famille d'éléments chimiques aux propriétés très similaires. Par la suite le terme halogène leur sera attribué. Les propriétés importantes des halogènes sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les halogènes possèdent 7 électrons sur leur couche de valence. Ils peuvent ainsi gagner facilement un électron et former des anions. Dans la nature, on les trouve donc sous forme d'anions combinés à des cations, appelés halogénures. Ils sont isolés sous forme diatomique : F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 .^{5,6,11,13}

Les halogènes ont des polarisabilités différentes : la polarisabilité augmente en passant du fluor à l'iode. Cette caractéristique a des conséquences importantes notamment sur les températures de fusion et d'ébullition. En effet, on peut relier la température de changement d'état pour des liquides et solides moléculaires aux interactions intermoléculaires, ici de types van der Waals. La force de ces interactions augmente avec la polarisabilité des molécules mises en jeu. Ainsi, dans l'état standard de référence, le difluor et le dichlore sont à l'état gazeux alors que le dibrome est à l'état liquide et le diiode à l'état solide.^{5,6,13}

Le groupe des halogènes est le groupe le plus électronégatif et le plus oxydant du tableau périodique. L'iode est le moins électronégatif et le moins oxydant des halogènes. Les halogènes oxydent la plupart des métaux et forment des composés appelés halogénures métalliques.^{5,13}

Les halogènes sont également de bons nucléophiles. L'iode, grâce à sa faible électro-négativité par rapport aux autres halogènes et sa forte polarisabilité, est le meilleur nucléophile du groupe.

Ils ont également la capacité de se combiner entre eux et de former des interhalogènes, comme ClF , ICl , BrF_3 , BrCl , IF_5 et IF_7 . Ces composés sont de puissants agents oxydants et d'halogénéation.⁵

Tous les halogènes réagissent avec l'hydrogène pour former des halogénures d'hydrogène HF , HCl , HBr et HI . Dans l'eau, ils forment des acides halogénohydriques. L'acide fluorhydrique est un acide faible ($pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$) alors que les autres sont des acides forts, l'acide iodhydrique étant le plus fort ($pK_a(\text{HI}/\text{I}^-) = -10$). Dans l'eau, les halogénures peuvent également former des oxoacides de formule générale HXO_n , $n \in \mathbb{N}^*$, avec des degrés d'oxydation différents. L'acidité des oxoacides croît avec

le nombre n d'atomes d'oxygène et décroît avec l'augmentation du numéro atomique.¹¹

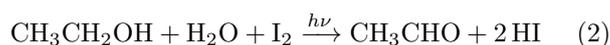
Enfin, l'iode, le brome et le chlore peuvent être hypervalents contrairement au fluor.^{5,13}

2.3.2. Propriétés physiques de l'iode

Les propriétés physiques principales de l'atome d'iode sont données dans le Tableau 1.

Le diiode I_2 est le corps simple associé, ses propriétés physiques sont résumées dans le Tableau 2.

La solubilité du diiode est faible dans l'eau à température ambiante : $s_{\text{eau}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le diiode est une molécule apolaire, sa solubilité est donc plus élevée dans des solvants apolaires comme le benzène ($164 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Cependant, le diiode est aussi très soluble dans l'éthanol ($271,7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) qui est un solvant polaire. Une explication de cette forte solubilité serait une réaction photochimique d'oxydation de l'éthanol en éthanal par le diiode formant le triiodure I_3^- (Réactions 2 et 3).¹⁴ Ces ions I_3^- formés sont très solubles dans l'éthanol (solvant polaire). On remarque que les solutions de diiode sont brunes dans les solvants oxygénés (couleur caractéristique de la présence de triiodure) et violettes dans les solvants non-oxygénés.



Le diiode ne se sublime pas à pression atmosphérique pour toutes températures.

On dénombre 37 isotopes de l'iode : 22 sont artificiels, 14 sont des radionucléides et seul ^{127}I est stable. Parmi les isotopes notables, on peut citer ^{131}I : c'est un sous-produit courant des réactions de fission nucléaire qui a des applications en radiothérapie.⁶

2.3.3. Propriétés chimiques de l'iode

L'iode étant l'élément le moins électro-négatif des halogènes, cela lui confère des propriétés et une réactivité spécifique. Cette faible électro-négativité lui permet notamment d'être un excellent nucléophile comme précisé précédemment.

La liaison C-I est très polarisable ce qui implique que l'orbitale moléculaire BV (la plus basse vacante) du composé est basse en énergie. Cette caractéristique explique pourquoi les iodoalcane sont des composés assez électrophiles et des réactifs de choix en synthèse organique.

Puisque l'iode est un élément assez polarisable et peu électro-négatif, l'iodure et les cations de l'iode ont un caractère mou suivant la théorie HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*).¹⁵

L'iode a aussi la particularité d'être hypervalent car ses orbitales 5d vides sont proches en énergie de ses orbitales 5p et 5s de valence. Les électrons de valence vont donc pouvoir se répartir dans les orbitales 5d ce qui permet à l'iode de former jusqu'à 7 liaisons. Ainsi, la chimie de l'iode est marquée par une tendance à la multicoordination : l'iode forme des liaisons relativement faibles mais nombreuses avec des atomes ou des groupements d'atomes fortement électro-attracteurs comme les autres halogènes.

Propriété	F	Cl	Br	I
Numéro atomique	9	17	35	53
Masse atomique (g·mol ⁻¹)	19,00	35,45	79,90	126,90
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁵	[Ne] 3s ² 3p ⁵	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Température de fusion (°C)	-218,6	-101,0	-7,3	113,7
Température d'ébullition (°C)	-188,1	-34,9	59,5	184,4
Distance X-X (Å)	1,43	1,99	2,28	2,66
Rayon covalent (Å)	0,64	0,99	1,14	1,33
Rayon de X ⁻ (Å)	1,19	1,67	1,82	2,06
Electronégativité (Pauling)	3,98	3,16	2,96	2,66
Polarisabilité (10 ⁻²⁴ C.m ² .V ⁻¹)	0,557	2,18	3,05	5,35

Tab. 1 Propriétés physiques et chimiques des halogènes.^{11,12}

Degré d'oxydation	Espèces associées
+ VII	I ⁷⁺ , IF ₇
+ V	I ⁵⁺ , IO ₃ ⁻ , I ₂ O ₅
+ III	PhICl ₂
0	I ₂
- I	I ⁻

Tab. 3 Degrés d'oxydation de l'iode et espèces courantes associées.¹¹

Propriété	Valeur
Réseau cristallin	orthorombique
Température de fusion	T _f = 113,7 °C
Température d'ébullition	T _{eb} = 184,35 °C
Masse volumique à 20 °C	ρ _{solide} = 4,93 g·cm ⁻³
à 120 °C	ρ _{liquide} = 3,96 g·cm ⁻³
à 185 °C	ρ _{gaz} = 6,75 g·L ⁻¹

Tab. 2 Propriétés physiques du diiode.^{11,12}

Les propriétés rédox de l'iode sont riches et utilisées dans de nombreux procédés chimiques et applications. Les degrés d'oxydation de l'iode sont nombreux, de -I à + VII. En milieu aqueux, seules sont stables les espèces au degré d'oxydation -I, I, V et VII,⁶ comme l'indique le tableau 3. Les principaux couples rédox de l'iode et leur potentiel rédox standard sont présentés dans le tableau 4. On retrouve le diagramme E-pH complet de l'iode Figure 4 qui résume graphiquement ses propriétés rédox en milieu aqueux.

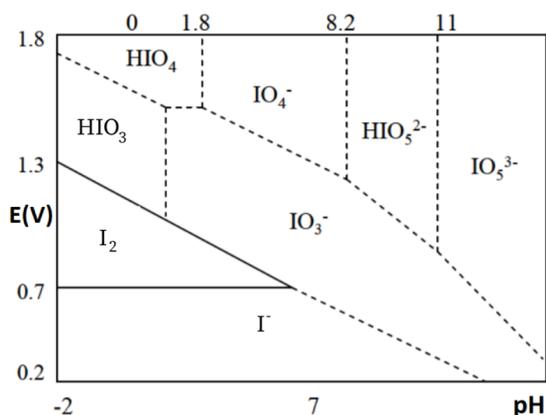


Fig. 4 Diagramme E-pH complet de l'iode (C_{tracé} = 1 mol·L⁻¹).¹⁶

3. APPLICATIONS DE L'IODE AU QUOTIDIEN, EN INDUSTRIE ET EN LABORATOIRE

3.1. L'iode dans le quotidien

3.1.1. Alimentation et iode

L'iode se retrouve dans divers composés alimentaires et procédés de contrôle de la qualité des denrées alimentaires.

La principale source d'iode dans notre alimentation est le sel de table iodé. C'est un sel alimentaire enrichi en iode qui permet de réduire les risques de carence.

Des composés à bases d'iode sont aussi utilisés comme colorants, dont l'érythrosine B qui est l'additif alimentaire rouge E127 (Figure 5). Ce colorant est ajouté à des préparations alimentaires pour les colorer car il a la propriété d'être très soluble dans l'eau.¹⁷ L'érythrosine B remplace parfois le bleu trypan pour la coloration et l'identification des cellules mortes.¹⁸

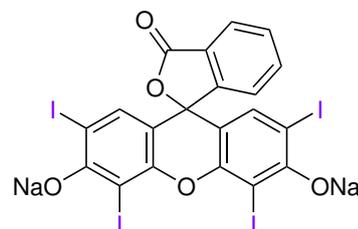


Fig. 5 Structure de l'érythrosine B.

Une autre utilisation de l'iode dans le secteur de l'agro-alimentaire est la mesure de l'indice d'iode qui permet de caractériser les lipides. C'est une grandeur égale à la masse de I₂ (en centigrammes), capable de se fixer sur les insaturations des acides gras contenus dans 100 g de matière grasse. Expérimentalement, il est déterminé par la méthode de Wijs : une dihalogénéation par ICl sur un corps gras suivi d'un titrage iodométrique pour déterminer la quantité de ICl consommée.¹⁹ Cet indice est notamment utilisé dans la production de charcuterie. En effet, la qualité du salage est liée à la qualité du tissu adipeux de

Couple redox	Demi-équation redox	E^0 (V/ESH)
$I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$	$I_{2(aq)} + 2 e^- \longrightarrow 2 I_{(aq)}^-$	0,621
$I_{2(s)}/I_{(aq)}^-$	$I_{2(s)} + 2 e^- \longrightarrow 2 I_{(aq)}^-$	0,535
$I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$	$I_{3(aq)}^- + 2 e^- \longrightarrow 3 I_{(aq)}^-$	0,536
$IO_{3(aq)}^-/I_{2(aq)}$	$2 IO_{3(aq)}^- + 12 H_{(aq)}^+ + 10 e^- \longrightarrow I_{2(aq)} + 6 H_2O_{(l)}$	1,195
$IO_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$	$IO_{3(aq)}^- + 3 H_2O_{(l)} + 6 e^- \longrightarrow I_{(aq)}^- + 6 HO_{(aq)}^-$	0,257

Tab. 4 Potentiels standards des couples rédox principaux de l'iode définis par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).¹²

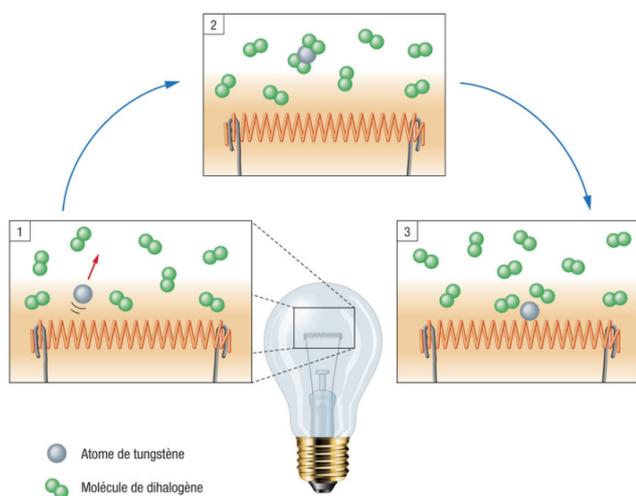


Fig. 6 Cycle tungstène-halogène d'une lampe à incandescence à gaz halogène.²¹ Le cycle débute par le décrochage d'un atome de tungstène lors de la sublimation du filament (1) puis il y a la formation de l'halogénure de tungstène (2) qui empêche le composé de recristalliser sur la surface de l'ampoule en verre de quartz. Enfin, l'halogénure de tungstène se décompose et l'atome de tungstène se dépose sur le filament (3).

la pièce : il doit être riche en acides gras saturés et donc avoir un indice d'iode faible.¹⁹

3.1.2. Lampe à incandescence halogène

L'une des utilisations la plus connue dans la vie quotidienne du diiode est la lampe à incandescence halogène qui a été inventée en 1959 par les chimistes Edward Zuber et Frederick Mosby, chercheurs chez General Electric.²⁰ Elle est composée d'un filament de tungstène avec un gaz halogène (diiode ou dibrome) à basse pression dans une petite ampoule en verre de quartz. Le quartz est utilisé puisqu'il est très résistant thermiquement.

L'incandescence est un phénomène physique d'émission de lumière due à la température d'un corps chauffé. Le principe d'incandescence consiste donc à faire chauffer un filament en tungstène par effet Joule jusqu'à ce qu'il émette de la lumière. Cependant, il n'est pas possible d'augmenter énormément la température du filament car celui-ci peut alors spontanément s'évaporer, se diriger par convection vers l'ampoule en verre de quartz froid et se recristalliser sur cet surface. Ce phénomène finit par rompre le filament et fait noircir l'ampoule.²⁰

En utilisant un gaz halogène à la place d'un gaz rare, un nouveau phénomène a lieu : le cycle tungstène-halogène

présenté et expliqué Figure 6. Ce phénomène permet de limiter les principaux problèmes de la lampe à incandescence standard à base de gaz rare.

Ce cycle est basé sur :

- La formation d'halogénures de tungstène WX_n ($n = 5$ ou 6) par oxydation du tungstène par le dihalogène X à température moyenne (vers $800^\circ C$).
- La décomposition de ce composé à haute température (vers $3000^\circ C$), ce qui redonne du $W_{(s)}$ et $X_{2(g)}$.

Ce processus d'évaporation puis redéposition auto-entretenu permet d'empêcher le filament de se rompre et le tungstène de se déposer sur la surface de l'ampoule en verre de quartz.²⁰

Grâce au cycle tungstène-halogène, la durée de vie de l'ampoule est augmentée en maintenant la température du filament constante et son efficacité lumineuse est améliorée en augmentant la température. La couleur de la lumière est plus blanche par rapport à une lampe à incandescence standard.²⁰

3.2. Applications industrielles et au laboratoire

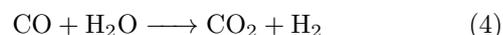
3.2.1. L'iode en catalyse industrielle

La production industrielle d'acide acétique (15 Mt/an) est actuellement dominée par la carbonylation du méthanol.²²

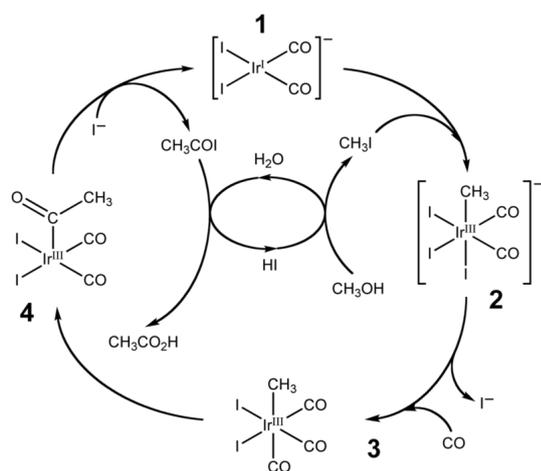
Les procédés utilisés se déroulent en trois étapes, faisant intervenir l'iodométhane comme intermédiaire et nécessitant un catalyseur. C'est le procédé Monsanto basé sur un complexe d'iodure de rhodium qui est développé en premier à partir de 1960. Il est remplacé en 1996 par le procédé Cativa utilisant l'iodure d'iridium (Schéma 7).^{22,23}

Le changement de métal (rhodium à iridium) permet notamment d'accélérer l'étape d'addition oxydante de l'iodométhane et de diminuer la formation d'impuretés comme l'acide propanoïque. En effet, l'addition oxydante est 150 fois plus rapide avec l'iridium.²⁴

L'un des plus grands avantages du procédé Cativa est qu'il nécessite moins d'eau dans le milieu réactionnel pour être à son maximum d'efficacité. Cette modification va permettre de diminuer le nombre d'étapes de séchage et de limiter de 50 % la formation de CO_2 par la réaction 4.



Cela permet au procédé Cativa d'avoir un impact environnemental bien plus faible que son prédécesseur tout en limitant les coûts de production.²⁴

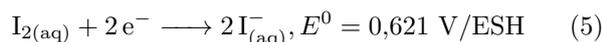


Sch. 7 Cycle catalytique du procédé Cativa. Le composé **1** est le complexe iode de rhodium utilisé comme catalyseur pour la réaction.^{24,25}

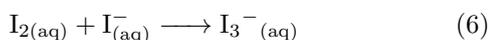
L'iodure de rhodium est aussi utilisé comme catalyseur dans la synthèse industrielle des anhydrides d'acide $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. C'est le procédé Tennessee-Eastman.²⁶

3.2.2. Chimie des solutions et électrochimie

L'iode est généralement utilisé pour faire des titrages, on parle de titrages par iodométrie. C'est une méthode de dosage indirect qui fait appel au couple rédox I_2/I^- . Le plus souvent, cette technique consiste à oxyder l'iodure en diiode qui est ensuite titré par l'ion thiosulfate. L'iodométrie doit son importance au potentiel rédox moyen du couple I_2/I^- (Équation 5) qui est plus faible que celui des autres agents oxydants. Ainsi, l'iodométrie permet aussi bien de faire des oxydations que des réductions.²⁷



Les titrages iodométriques sont facilités par la couleur que prend l'iode en solution. En effet, si la solubilité de l'iode dans l'eau est faible, elle augmente en présence d'ions I^- puisqu'il y a la réaction de formation du triiodure I_3^- (Équation 6).



En solution aqueuse, l'ion I_3^- est de couleur ambrée grâce à ses propriétés de complexe de transfert de charge. Dans ce complexe, l'iodure I^- agit comme donneur de charge tandis que le diiode neutre I_2 devient accepteur de charge. Lors de l'excitation par la lumière, on observe alors un profond remaniement de la distribution de charge dans le complexe. Il en résulte des transitions électroniques intenses appelées transitions de transfert de charge. Dans le cas de I_3^- , ce sont des transitions de transfert de charge qui donnent sa couleur ambrée en solution aqueuse.^{28,29}

En présence d'amidon, il se forme un complexe amidon-triiodure de teinte bleue foncée illustré par la Figure 8. On retrouve l'amidon sous le nom commercial de Thiodène®, qui désigne de l'empois d'amidon traité par de l'urée pour le rendre davantage soluble en solution aqueuse. L'amidon

est composé de deux polymères du glucose $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$: l'amylose linéaire et l'amylopectine ramifiée. En solution, l'amylose linéaire forme une hélice creuse à l'intérieur de laquelle les ions I_3^- peuvent s'insérer à l'aide d'interactions de van der Waals pour former un polyiodure $[\text{In}^{x-}]$ ($n \geq 3, x \geq 1$). Ce complexe amylose-polyiodure est aussi un complexe de transfert de charge de couleur bleu foncé en solution aqueuse.^{29,30}

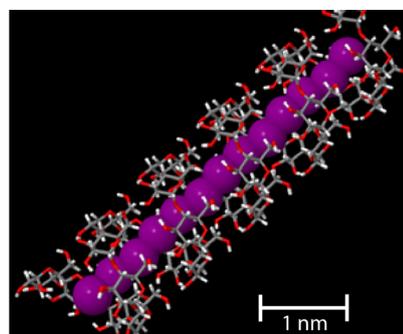
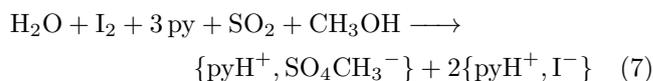


Fig. 8 Complexe hélice de couleur bleue foncée formé entre les ions triiodure et l'amidon. Les ions triiodures sont représentés par des sphères violettes et l'amidon par un style 3D de bâtonnets.³¹

Cette couleur bleue disparaît à chaud car l'hélice se détend et le triiodure s'échappe : il n'y a plus d'effet de confinement. Même en présence de traces infimes d'ion triiodure, insuffisantes pour colorer la solution en jaune-ambre, l'ajout d'amidon colore la solution d'un bleu foncé. C'est pourquoi l'ajout d'amidon est généralement utilisé lors d'un titrage pour mettre en évidence l'apparition ou la disparition du diiode et pour déterminer précisément l'équivalence. La cinétique de dissociation du complexe étant très lente, il est ajouté en faible quantité uniquement en fin de titrage pour ne pas fausser la détermination de l'équivalence.³¹

L'iodométrie peut être utilisée pour doser l'eau dans un échantillon : c'est la méthode de titrage coulométrique Karl Fischer largement utilisée dans l'industrie pour réaliser des contrôles qualité. La coulométrie est une technique permettant de déterminer la quantité de matière transformée durant une électrolyse en mesurant la quantité d'électricité consommée ou produite. Cette méthode se base sur la réaction d'oxydo-réduction (7). Historiquement, les réactifs sont le diiode, l'eau, le dioxyde de soufre, la pyridine py et le solvant, le méthanol. Le procédé a été depuis largement modifié. Par exemple, on utilise du 2-méthoxyéthanol comme solvant et de l'imidazole au lieu de pyridine.²⁷



Pour mesurer la masse d'eau dans un échantillon, on utilise un système avec un dispositif d'électrolyse, électrode génératrice, et un dispositif de détection, électrode indicatrice, comme l'indique la Figure 9. Le diiode est généré par électrolyse à partir d'ions iodures en solution. Le diiode formé dans le solvant méthanol réagit totalement

avec l'eau. La différence de potentiel est élevée car il n'y a que l'iodure présent. Cependant, quand il n'y a plus d'eau dans la solution, le diiode et l'iodure sont alors présents simultanément en solution. La tension aux bornes de l'électrode indicatrice diminue donc rapidement car le couple rédox est rapide. Cela indique le point de fin de titrage. Au cours de cette réaction, la quantité de diiode formée est directement liée à la charge qui traverse le circuit lors du titrage et il est donc possible de remonter à la masse d'eau dans l'échantillon.²⁷

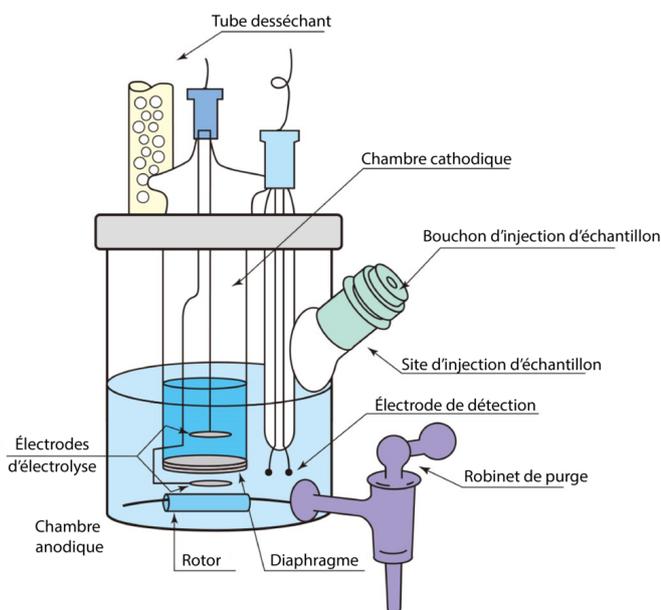


Fig. 9 Schéma de la cellule galvanique dans laquelle se déroule le dosage par la méthode Karl Fischer.³²

L'iodométrie permet également de doser le dioxygène dissous dans de l'eau pour contrôler la qualité de celle-ci.³³ C'est la méthode de Winkler de dosage indirect. Pour cela, des ions Mn^{2+} sont introduits en excès en milieu basique dans l'eau à doser et un précipité d'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$ est formé. Tout le dioxygène présent dans l'eau oxyde Mn^{II} en Mn^{III} sous sa forme $Mn(OH)_3$ en milieu basique. L'oxydation du manganèse Mn^{II} s'arrête quand tout le dioxygène a été réduit. En ajoutant de l'acide sulfurique, les hydroxydes de manganèse se transforment en leurs formes ioniques. Un sel d'iodure est ensuite ajouté et l'iodure est oxydé en diiode par les ions Mn^{3+} uniquement. La solution devient jaune-orange car du diiode a été formé. La dernière étape consiste à titrer le diiode par du thiosulfate de sodium. On remonte ainsi par ce titrage à la quantité d'oxygène dissous.

L'iode est aussi utilisé pour doser l'ozone, un oxydant fort qui est toxique pour la faune et la flore. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.1, les algues utilisent de l'iode pour se protéger du stress oxydant de l'ozone. L'ozone intercepte la majorité des rayons ultraviolets du Soleil dans la haute atmosphère alors que c'est un polluant dans les basses couches de l'atmosphère. Comme c'est un oxydant fort, il est possible de doser sa quantité par iodométrie.³³

Une autre utilisation de l'iode en électrochimie est l'électrode spécifique aux ions iodures qui permet de suivre l'activité des ions iodures en solution. Son schéma est indiqué

Figure 10. Elle est constituée d'une membrane polycristalline contenant des sulfures d'argent et de l'iodure d'argent (Ag_2S/AgI). Un fil d'argent trempe dans une solution d'iodure à l'intérieur de l'électrode et sert de référence interne. Lorsque l'électrode est en contact avec la solution à analyser contenant des ions iodures, il y a un échange d'iodures entre la solution et la membrane et entre la membrane et la solution interne ($I_{(aq)}^- = I_{(memb)}^-$). Cet échange crée une différence de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la membrane qui est mesurée à l'aide de la référence externe et de la référence interne.³⁴

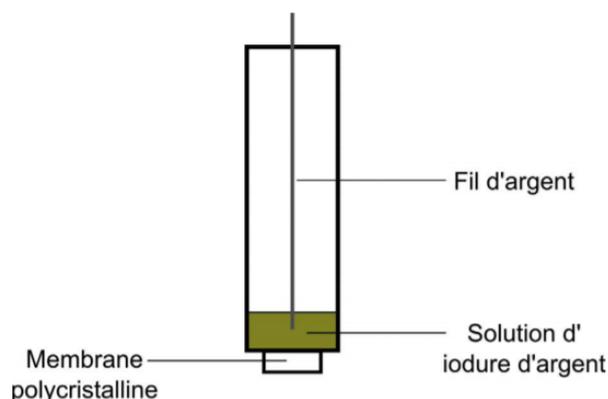


Fig. 10 Schéma de l'électrode spécifique aux ions iodures [34].

3.2.3. Synthèse organique et iode

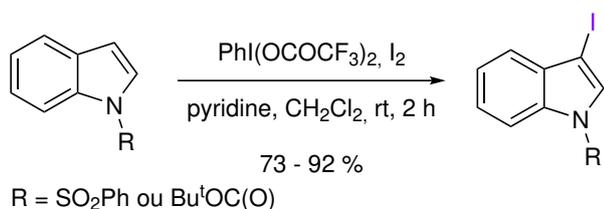
Les diverses propriétés chimiques de l'iode en font un élément très utilisé en chimie organique. Il peut être employé sous forme inorganique (I_2 et I^- principalement) mais aussi sous forme organique (les composés à base d'iode sont très réactifs).

L'iodation des composés organiques est une réaction utile en chimie de synthèse. Cette réaction peut avoir un mécanisme du type substitution nucléophile grâce à un ion iodure. Comme énoncé dans la partie 2.3.3, l'ion iodure est un excellent nucléophile pour beaucoup d'électrophiles et peut être utilisé pour faire des substitutions nucléophiles. Dans le cas de l'iodation, l'ion iodure est introduit dans le milieu grâce à des sels inorganiques tels que NaI et KI ou par un sel organique tel que Bu_4NI pour avoir une meilleure solubilité dans les solvants organiques.

L'iodation oxydante des composés aromatiques ou hétéroaromatiques se fait en introduisant du diiode et un composé où l'iode est hypervalent tels que le diacétate d'iodobenzène $PhI(OAc)_2$ ou $PhI(O_2CCF_3)_2$ ^{35,36}. Un exemple d'utilisation de l'iodation oxydante est présenté Schéma 11.

La diiodation des alcènes et des alcynes se fait grâce à l'ajout de I_2 qui forme un cycle iodé cationique ouvert par un iodure libre ou un autre nucléophile. Cette réaction a la particularité d'être stéréospécifique.

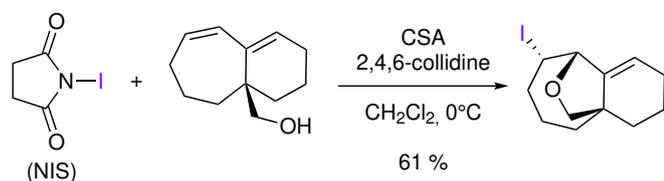
Une source organique d'iode cationique couramment utilisée est le N-iodosuccinimide (NIS). Ce réactif permet de réaliser des iodations électrophiles sans formation d'iodure libre possiblement nucléophile. Il est également une source d'iode dans les réactions radicalaires. Le N-iodosuccinimide est ainsi utilisé dans une vaste gamme



Sch. 11 Préparation d'un dérivé de 3-iodoindole par iodation oxydante. Ces produits sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes à cause de leurs instabilités chimiques.³⁵

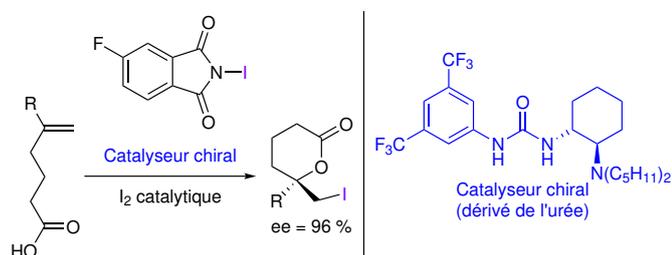
de réactions dont l'iodoéthérification et l'iodation électrophile des aromatiques.

La réaction d'iodoéthérification permet d'obtenir un éther à partir d'un alcool insaturé. Cette réaction est notamment utilisée dans la synthèse de la histrionicotoxine, une toxine produite par certaines grenouilles tropicales (Schéma 12).³⁷



Sch. 12 Etape d'iodoéthérification par NIS lors de la synthèse de l'histrionicotoxine.³⁷

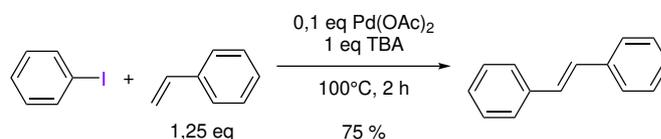
L'iodolactonisation est une réaction reportée par M. J. Bougalt en 1904. Elle consiste à faire réagir, dans des conditions basiques, un acide carboxylique insaturé avec du I₂. Le mécanisme est une diiodation de l'alcène suivi d'une substitution nucléophile intramoléculaire pour former la lactone.³⁸ Des recherches récentes ont aussi pu montrer qu'une catalyse par des bases de Lewis permet de modifier la régiosélectivité de la réaction.³⁹ Cette réaction est une méthode souvent utilisée en synthèse multi-étapes pour créer des centres stéréogènes.⁴⁰ Un moyen pour augmenter l'énantiosélectivité de la réaction est l'utilisation d'un catalyseur organique chiral (Schéma 13).⁴¹



Sch. 13 Iodolactonisation en présence d'un catalyseur chiral.⁴¹

L'iode est notamment utilisé dans la réaction de Heck qui est une création de liaison C-C à partir d'un halogénure d'aryle et d'un alcène par couplage avec un catalyseur au palladium (0). La réaction décrite par Heck en 1972 est représentée Schéma 14 : l'iodobenzène et le styrène forment le (E)-stilbène en présence Pd(OAc)₂ en quantité catalytique et d'une base, la tributylamine (TBA). Pour les réactions de couplage C-C, les iodures d'aryle sont

les halogénures d'aryle les plus réactifs. Cette caractéristique permet de mener les réactions dans des conditions plus douces en comparaison avec les couplages à base de chlorures d'aryle et de bromures d'aryle. Heck, Negishi et Suzuki ont reçu en 2010 le prix Nobel de Chimie pour leurs recherches sur « le couplage carbone-carbone catalysé par le palladium en synthèse organique ».^{42,43}



Sch. 14 Réaction historique de couplage C-C, découverte par Richard Heck en 1972. Dans ces conditions opératoires, la forme active du catalyseur (Pd⁰) provient de la réduction du Pd^{II} par le styrène en excès.⁴³

Certains composés à base d'iode hypervalent sont des oxydants moyens et puissants, utilisables sur un large éventail de fonctions. Ces oxydants permettent aussi d'éviter les problématiques de toxicité et pollution liées à l'utilisation d'oxydants formés à partir de métaux de transition. L'un des oxydants à base d'iode hypervalent les plus connus est le périodinate de Dess-Martin (DMP), représenté Schéma 15a, qui a été développé en 1983. C'est un oxydant moyennement puissant, très chimiosélectif et sans métal qui permet de convertir les alcools en aldéhydes et cétones sans suroxydation. De récentes recherches se sont portées sur l'utilisation d'un autre périodinate, l'acide 2-iodoxybenzoïque (IBX), représenté Figure 15b pour l'oxydation des alcools.^{44,45}

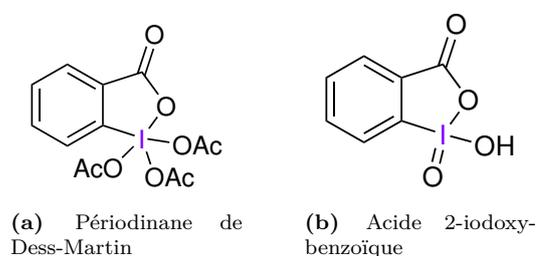


Fig. 15 Structure d'oxydants à base d'iode hypervalent.

Un autre oxydant à base d'iode est le périodate de sodium NaIO₄ où l'iode est au degré d'oxydation VII. Ce réactif est utilisé pour la coupure oxydante de la liaison C-C d'un diol vicinal (1,2-diols) en deux groupements carbonyles. Cette réactivité fait qu'il est notamment utilisé dans les réactions de clivage oxydant des alcènes (réaction type Lemieux-Johnson). L'ion périodate IO₄⁻ joue un double rôle : il est le cooxydant régénérant le catalyseur, OsO₄ pour la réaction de Lemieux-Johnson, et il réalise la coupure oxydante du diol vicinal créé.⁴⁶

L'iodure est enfin utilisé pour la catalyse des réactions de protection des carbonyles sous forme d'acétals ou de thioacétals. Une quantité infime de HI est alors formée dans le milieu et va agir comme catalyseur de la réaction.⁴⁷

3.2.4. Iode et cellule solaire

Récemment, divers laboratoires se sont intéressés à l'utilisation de l'iode dans la création de matériaux innovants.

L'iode est notamment testé dans les cellules solaires à pigment photosensible.

Les cellules solaires à pigment photosensible, autrement appelées cellules Grätzel du nom de leur inventeur, ont été développées à partir de 1991. Depuis une dizaine d'années, elles font leur apparition sur le marché.⁴⁸

Le principe de base du fonctionnement de ces cellules, présenté Figure 16 est le suivant : la lumière est absorbée par un pigment photosensible, *dye* en anglais, déposé à la surface des nanoparticules d'oxyde de titane TiO_2 jouant le rôle de semi-conducteur. Les pigments photosensibles investigués sont notamment des complexes de ruthénium. Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, une solution organique composé d'ions iodure et triiodure (I^-/I_3^-), qui assure la conduction jusqu'aux électrodes. En présence de lumière, le colorant absorbe les photons ce qui l'excite et génère un électron qui est injecté dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons traversent la fine couche de TiO_2 jusqu'à l'anode, et circulent dans un circuit électrique où l'énergie électrique est récupérée. Le colorant, qui a perdu un électron, réagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure. L'ion I_3^- est finalement réduit à la cathode.^{48,49}

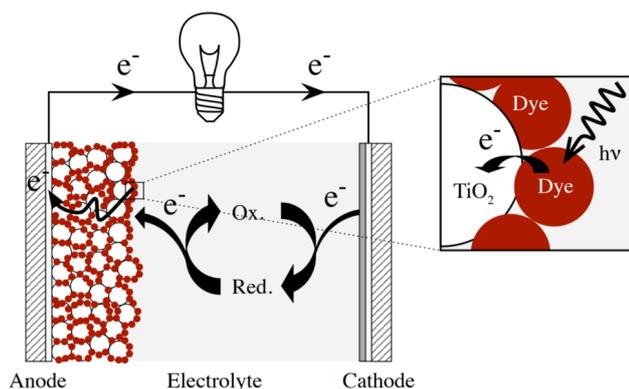


Fig. 16 Principe de fonctionnement des cellules Grätzel.⁵⁰

Le couple I^-/I_3^- est utilisé ici car il permet de faire des réactions rédox rapides. De plus, I_3^- , en formant un complexe de transfert de charges, permet de transporter rapidement les électrons et contribue à la très bonne conductivité de l'électrolyte. Enfin, cet électrolyte présente d'autres caractéristiques recherchées dans la conception de cellule solaire : il est non volatil, stable et à un coût faible.^{48,49}

C'est une technologie prometteuse car elle fait intervenir des matériaux bons marchés et permet la production d'énergie verte. Elle a aussi l'avantage d'être flexible au niveau de sa conception : il est possible de créer des cellules transportables et des cellules transparentes qui ouvrent la voie à de nombreuses applications. On les retrouve notamment dans des sacs et sur des façades de bâtiment comme le SwissTech Convention Center à Lausanne.⁵¹

4. APPLICATIONS MÉDICALES

4.1. Utilisation de composés iodés comme antiseptiques

En principe tous les halogènes pourraient être utilisés comme désinfectants grâce à leurs propriétés oxydantes.

Cependant, le fluor, le brome et le chlore sont trop dangereux pour la peau, seuls les dérivés de l'iode sont donc utilisés.⁵

L'iode et les iodophores sont des antiseptiques à large spectre d'action antimicrobienne utilisés dans le traitement et la prévention de l'infection des plaies.⁵² Un iodophore est composé d'iode complexé avec un agent solubilisant (polymère hydrosoluble ou tensioactif). Il libère de l'iode libre lorsqu'il est en solution aqueuse.

L'iodophore le plus populaire est la povidone iodée commercialisée sous le nom de Bétadine[®]. C'est un complexe entre un polymère de la povidone (PVP, acronyme de polyvinylpyrrolidone) et du triiodure I_3^- (Figure 17). Cette solution contient 10 % en masse de povidone avec un total de 1 % d'espèces iodées.⁵³

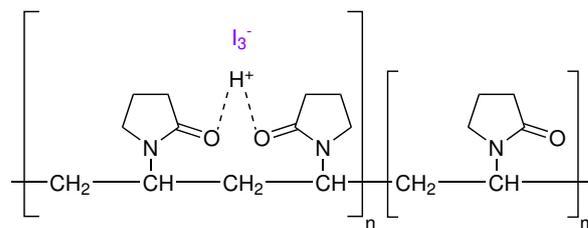


Fig. 17 Structure de la povidone iodée, PVP-I.

Ces formes ont remplacé en grande partie les teintures d'iode, antiseptiques composés d'iodure de potassium ou d'iodure de sodium dissous dans un mélange eau/éthanol. En effet, les antiseptiques à base d'iodophores ne provoquent pas de sensation de brûlure lorsqu'elles sont appliquées sur la peau et les plaies.⁵²

4.2. Rôle de l'iode dans l'organisme

L'iode est présent dans l'organisme, il s'agit d'un oligo-élément : un élément nécessaire à la vie de l'organisme, présent en très faible quantité dans ce dernier (quelques ppm).

Dans le corps humain, on retrouve surtout l'iode dans la thyroïde, une glande située sur la face antérieure du cou, régulant beaucoup de systèmes hormonaux. Les hormones thyroïdiennes (Figure 18) sont produites dans la thyroïde à partir de la tyrosine (un acide aminé) et d'iode.^{54,55} Ces hormones sont essentielles à la croissance, au développement et à la différenciation des cellules notamment des cellules du système nerveux central.

Un manque d'iode provoque un ralentissement de la biosynthèse des hormones thyroïdiennes conduisant à un gonflement important de la thyroïde appelé goitre. Pour des carences ou des dysfonctionnements graves de la thyroïde, des symptômes de crétinisme peuvent apparaître comme une petite taille et un retard mental (Figure 19). Le crétinisme est aussi nommé insuffisance thyroïdienne congénitale quand la carence provient d'une insuffisance maternelle. Les carences en iode sont particulièrement dangereuses chez les femmes enceintes, augmentant la mortalité périnatale, et les jeunes enfants.⁵⁶ L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) considère la carence en iode

comme étant la principale cause de déficience mentale évitable durant l'enfance.⁵⁷

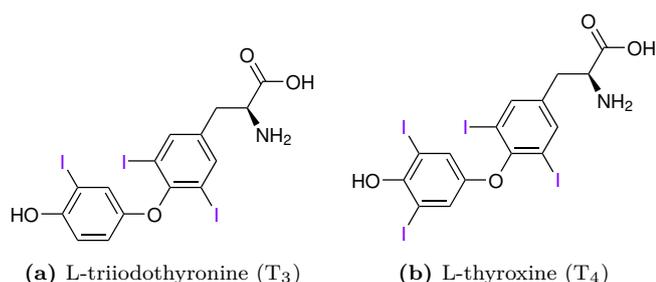


Fig. 18 Hormones thyroïdiennes.



Fig. 19 Joseph le crétin photographié dans les Pyrénées par Eugène Trutat (1840-1910) montrant les symptômes du crétinisme provoqués par un manque d'iode : une petite taille et un retard mental.⁵⁸

Pour palier les risques de carence en iode, l'OMS préconise un apport journalier de 150 µg d'iode.^{59,60} L'organisation recommande également que cet apport se fasse par la consommation de sel iodé.⁵⁹

La carence en iode est un enjeu sanitaire mondiale. En effet, on estime que 36,5 % des enfants entre 6 et 12 ans et que 35,2 % de la population mondiale a un apport journalier insuffisant en iode.⁵⁷ L'Europe est la région du monde la plus touchée par un apport d'iode insuffisant par rapport à sa population : on estime que 59,9 % de sa population est concernée.⁵⁷

4.3. Utilisation en cas de catastrophe nucléaire

Il est recommandé aux populations en cas de catastrophe nucléaire (accident ou attaque) d'ingérer des pas-

tille d'iodure de potassium (KI). Ces pastilles vont saturer la glande thyroïdienne en iode, empêchant les isotopes d'iode radioactifs libérés (voir partie 2.3.2) de se fixer sur la thyroïde et de répandre des radiations sur les tissus proches qui endommagent l'ADN. Des tumeurs sur la thyroïde sont ainsi évitées. Ces pastilles sont souvent composées de 100 mg de KI.

La prise est surtout recommandée chez les enfants et les jeunes adultes. Il est considéré qu'au delà de 40 ans, le rapport bénéfice/risque est trop faible. La DL₅₀, dose létale médiane, dose causant la mort de 50 % de la population, pour l'homme sont entre 10 et 22 g·kg⁻¹.⁶¹

Les pastilles d'iodure de potassium doivent être consommées dans les 24 heures suivant la catastrophe pour être efficaces. Dans le cas de la catastrophe de Tchernobyl, le 26 avril 1986, les pastilles ont été distribuées à la population locale 2 jours après l'explosion, les rendant totalement inutiles.⁶²

En France, jusqu'en 1996, les pastilles de KI étaient centralisées et stockées dans l'enceinte des centrales EDF (Électricité De France) ou au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives).⁶² Si un accident survenait, il était de l'autorité du préfet d'ordonner et d'organiser la distribution en faisant appel aux pompiers et à la gendarmerie. Ce fonctionnement en plus d'être dangereux pour les personnes distribuant les pastilles n'était pas suffisamment efficace. Entre 1996 et 2016, les pastilles étaient disponibles en pharmacie dans un rayon de 5 km autour des centrales nucléaires, pour être élargi ensuite à 10 km. Suite à la catastrophe de Fukushima le 11 mars 2011, ce rayon a été étendu à 20 km en 2016. Toutes les pharmacies dans ce rayon sont effectivement approvisionnées en pastilles depuis 2019.

4.4. Agent de contraste en imagerie médicale

Les composés iodés sont utilisés en tant qu'agents de contraste lors d'examen aux rayons X puisqu'ils permettent d'augmenter artificiellement le contraste des images et ainsi de mieux visualiser les structures anatomiques. En effet, le noyau des atomes d'iode absorbe fortement les rayons X en raison de sa masse atomique élevée (Tableau 1). Il empêche les rayons X de pénétrer dans les tissus. En plus d'être opaques aux rayons X, les agents de contraste doivent être sains pour l'organisme, solubles dans l'eau, stables chimiquement, peu visqueux et avoir une faible osmolalité afin de réduire la toxicité chimique. L'osmolalité est la mesure du nombre d'osmoles (moles de particules effectivement en solution) de soluté par kilogramme de solvant. Des agents de contraste iodés non-ioniques développés dans les années 1980 répondent à ces critères. C'est le cas de l'ioversol, de l'ioipamidol, de l'iohexol et de l'ipromide, dont certaines structures sont données en exemple Figure 20. Ces agents sont éliminés par voie urinaire.^{10,63,64}

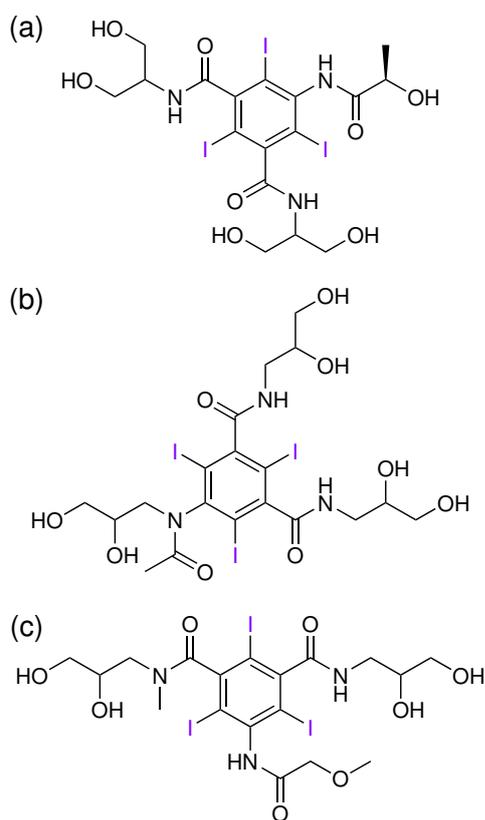


Fig. 20 Exemples d'agents de contraste iodés pour des examens aux rayons X : (a) l'iopamidol, (b) l'iohexol et (c) l'iopromide.¹⁰

5. CONCLUSION

La recherche sur l'iode n'a cessé de se développer à l'échelle mondiale depuis sa découverte il y a 210 ans par Bernard Courtois.

Ses propriétés physico-chimiques et sa réactivité spécifiques permettent à l'iode d'occuper une place unique dans le tableau périodique, mais aussi dans son propre groupe, les halogènes.

Ainsi, ses caractéristiques lui permettent une large utilisation dans divers domaines de la chimie comme par exemple la catalyse organométallique, la synthèse organique ou la chimie des solutions.

Cependant, ses applications ne se cantonnent pas qu'à ces domaines comme le montrent ses vastes applications médicales en imagerie médicale, en radioprotection ou en antiseptique.

Actuellement, un tiers de la population mondiale reste déficiente en iode. C'est un problème majeur de santé publique sachant que la carence en iode est l'une des causes importantes de retard mental et de maladies liées à la thyroïde.

De nos jours, le place de l'iode dans nos sociétés ne cesse d'augmenter. On retrouve notamment l'iode dans la création de matériaux innovants comme composants majeurs de dispositifs électrochimiques présents dans les panneaux solaires de troisième génération.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Belén Albela et Laurent Bonnevot pour nous avoir permis de mener à bien ce projet. Merci pour leur écoute et leurs précieux conseils. Nous souhaitons également remercier l'ensemble des personnes ayant relu cet article et les membres du JCPE pour leurs relectures.

RÉFÉRENCES

- (1) WISNIAK, J. *Indian Journal of Chemical Technology* **2001**, *8*, 518-526.
- (2) ABRAHAM, G. *The Original Internist* **2006**.
- (3) COURTOIS, B. *Annales de Chimie* **1813**, *88*, 304-310.
- (4) GAY-LUSSAC, M. *The Annals of philosophy* **1814**, *5*, 101-109.
- (5) HALKA, M.; NORDSTROM, B., *Halogens and Noble Gases*; Facts On File Inc : 2010.
- (6) BLAZY, P.; JDID, E. *Techniques de l'ingénieur Ressources marines et biotechnologies bleues* **2009**.
- (7) Iodine, the most colorful element on earth. https://www.youtube.com/watch?v=_e194ZAxwko.
- (8) KÜPPER, F.; CARRANO, C. *Metallomics* **2019**, *11*, 756-764.
- (9) LEBLANC, C.; COLIN, C.; COSSE, A.; DELAGE, L.; LA BARRE, S.; MORIN, P.; FIÉVET, B.; VOISEUX, C.; AMBROISE, Y.; VERHAEGHE, E.; AMOUROUX, D.; DONARD, O.; TESSIER, E.; POTIN, P. *Biochimie* **2006**, *88*, 1773-1785.
- (10) KÜPPER, F.; FEITERS, M.; OLOFSSON, B.; KAIHO, T.; YANAGIDA, S.; ZIMMERMANN, M.; CARPENTER, J.; LUTHER, G.; LU, Z.; JONSSON, M.; KLOO, L. *Angew Chem Int Ed Engl.* **2011**, *50*, 11598-11620.
- (11) WILKINSON, G.; COTTON, A.; MURILLO, C.; BOCHMANN, M., *Advanced Inorganic Chemistry*; Wiley-interscience : 1999.
- (12) HAYNES, W., *Handbook of Chemistry and Physics (93rd edition)*; CRC Press : 2012.
- (13) MÁZOR, L., *Analytical Chemistry of Organic Halogen Compounds*; Pergamon Press : 1975.
- (14) BATLEY, A. *Trans. Faraday Soc.* **1928**, *24*, 438-452.
- (15) WULFSBERG, G., *Chimie inorganique : Théorie et applications*; Dunod : 2002.
- (16) POURBAIX, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*; Gauthier-Villars et Cie : 1963.
- (17) HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., *Inorganic Chemistry (2nd edition)*; Prentice Hall : 2004.
- (18) KIM, S.; KIM, H.; LEE, H.; LEE, K.; HONG, D.; LIM, H.; CHO, K.; JUNG, N.; YI, Y. *Analytical Biochemistry* **2016**, *492*, 8-12.
- (19) SOLIGNAT, G. *Techniques de l'ingénieur* **2006**.
- (20) ZISSIS, G.; DAMELINCOURT, J. *Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale* **2004**.

- (21) BOISCLAIR, G., *Physique de la lumière*; CCDMD : 2016.
- (22) DESHMUKH, G.; MANYAR, H. *IntechOpen* **2020**.
- (23) PERRIN, R.; SCHARFF, J., *Chimie industrielle*; Dunod : 1999.
- (24) JONES, J. *Platinum Metals Review* **2000**, *44*, 94-105.
- (25) MILLS, B. Cativa process catalytic cycle <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cativa-process-catalytic-cycle.png>.
- (26) ZOELLER, J.; AGREDA, V. *Catalysis Today* **1992**, *13*, 73-91.
- (27) BAYLOCQ-FERRIER, D.; BAILLET-GUFFROY, A.; PELLERIN, F. *Techniques de l'ingénieur Chimie organique et minérale* **1991**.
- (28) SHRIVER, D.; ATKINS, P., *Inorganic Chemistry (3rd edition)*; Oxford University Press : 1999.
- (29) GOEDECKE, C. Why does iodine turn starch blue? <https://www.chemistryviews.org/view/0/index.html>.
- (30) SAENGER, W. *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 31-36.
- (31) IMMEL, S.; HERRÁEZ, A. Le complexe Iode et Amidon. https://lyc-bascan.fr/tumblr/amidon_iode/index.html.
- (32) ALLAIN, P. What is the Karl Fischer Method? <https://mckkf.com/english/kf-basic/what.html>.
- (33) TOUPANCE, G.; PERSON, A.; LE MOULLEC, Y.; MASLET, P.; PERROS, P. *Techniques de l'ingénieur Ressources marines et biotechnologies bleues* **2004**.
- (34) GRUBER, R.; GOY, E.; DUMONT, E., *Union des professeurs de physique et de chimie. Electrodes sélectives*. 2015.
- (35) ZHDANKIN, V., *Hypervalent Iodine Chemistry : Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*; Wiley : 2013.
- (36) MERKUSHEV, E. *Synthesis* **1988**, *1988*, 923-937.
- (37) ADACHI, Y.; KAMEI, N.; YOKOSHIMA, S.; FUKUYAMA, T. *Organic Letters* **2011**, *13* (16), 4446-4449.
- (38) DOWLE, M.; DAVIES, D. *Chemical Society Reviews* **1979**, *8*, 171-197.
- (39) DENMARK, S.; BURK, M. *PNAS* **2010**, *107*, 20655-20660.
- (40) FRENCH, A.; BISSMIRE, S.; WIRTH, T. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 354-362.
- (41) VEITCH, G.; JACOBSEN, E. *Angewandte Chemie* **2010**.
- (42) NEGISHI, E. *Chemical Review* **1982**, *15*, 340-348.
- (43) HECK, R. F.; NOLLEY, J. P. *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37* (14), 2320-2322.
- (44) TOHMA, H.; KITA, Y. **2004**, *346*, 111-124.
- (45) ZHDANKIN, V. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 1185-1187.
- (46) PAPPO, R.; ALLEN Jr., D.; LEMIEUX, R.; JOHNSON, W. *The Journal of Organic Chemistry* **1956**, *21* (4), 478-479.
- (47) DAS, S.; BORAH, R.; DEVI, R.; THAKUR, A. **2008**, *2008*, 2741-2762.
- (48) GRÄTZEL, M.; O'REGAN, B. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- (49) HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595-6663.
- (50) SOLARONIX Dye Solar Cells for real – The assembly guide for making your own cells https://www.solaronix.com/documents/dye_solar_cells_for_real.pdf.
- (51) SOLARONIX Solaronix - Solar cells https://www.solaronix.com/documents/solaronix_solar_cells.pdf.
- (52) STUART, M.; KOUIMTZI, M.; HILL, S. **2008**, 321-323.
- (53) MARK HERMAN, F., *Encyclopedia of polymer science and technology (3rd edition)*, 2013.
- (54) ALLAIN, P. Hormones thyroïdiennes T4 et T3 www.pharmacorama.com/pharmacologie/hormones-cytokinesantigenes-anticorps/trh-tsh-hormones-thyroïdiennes-antithyroïdiens-synthese/hormones-thyroïdiennes-t4-t3/.
- (55) BORON, W.; BOULPAEP, E., *Medical Physiology*; Elsevier/Saunders : 2012, p. 1044-1056.
- (56) THE LANCET *The Lancet* **2008**, *372*, 88.
- (57) OMS WHO Global Database on Iodine Deficiency **2004**.
- (58) TRUTAT, E., *Joseph le crétin*; Muséum de Toulouse.
- (59) OMS Iode et santé, l'élimination sans risque des troubles dus à une carence en iode par iodation du sel https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/59049/WHO_NUT_94.4_fre.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- (60) NIH Dietary Reference Intakes : Recommended Intakes for Individuals, Elements. https://ods.od.nih.gov/HealthInformation/Dietary_Reference_Intakes.aspx.
- (61) INRS Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, Iode, Fiche toxicologique n°207. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_207.
- (62) ÉCOIFFIER, M. En cas de nuage nucléaire, une dose d'iode, Libération.fr Section : Événement, https://www.liberation.fr/evnement/1996/04/26/en-cas-de-nuage-nucleaire-une-dose-d-iode_167700.
- (63) MORFIN, J.; BELOEIL, J.; TOTH, E. *Techniques de l'ingénieur Chimie organique et minérale* **2014**.

-
- (64) MARTI-BONMATI, L.; RONCHERA-OMS, C.;
ESPINÓS, M.; JORDÁN, Y.; LUCAS, A. *Journal*
of Clinical Pharmacy and Therapeutics **1995**, *20*,
75-81.

NANOMATERIALS FOR BATTERIES

COLINE BOULANGER

Batteries are a well-known technology to store energy. If the first batteries were made at the end of the nineteenth century, major technological issues prevented their development for decades. Today, batteries are regarded as a promising way to store energy from sustainable sources, but their performance still has to be improved. In this article, the use of nanomaterials for batteries is explored and the advantages as well as the current limits of such material is exposed.

1. INTRODUCTION TO BATTERIES

Contrary to what people may think, batteries are quite an old technology. At the end of the nineteenth century, batteries were already used in cars such as *La jamais contente*, a Belgian car able to reach a speed of $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.¹ To give another example, the first wireless communication – relying on batteries – happened in the US in 1920.² Still, the development of batteries was slow as finding suitable electrode materials and electrolytes is challenging. For years, the difficulty to master the interface between the electrode and the electrolyte has been responsible for the low development of batteries, as it has a huge impact on the efficiency of the battery.¹

In parallel with the battery technology, combustion reactions took the lead in the automotive field as well as in most industrial areas producing energy. Fossil fuel combustion had met such a success that the emission of carbon dioxide arising from this combustion started to be troublesome. Indeed, CO_2 emission accelerates global warming. Due to the urgent need to find green alternatives to fossil fuels, batteries have been seen as a potential solution to store and restore when needed the energy from sustainable sources (*e.g.* wind and solar energies) whose intermittent nature is a huge drawback.

A battery is composed of two electrodes – the anode and the cathode – connected by an electrolyte. When a current exists between the two electrodes, the electrolyte allows the transport of charged species between the electrodes and thus maintains the charge balance. If the electrodes are connected, electrons spontaneously travel from the most negative to the most positive potential. In rechargeable batteries, one can apply a larger voltage in the opposite direction compared to the voltage in the discharge mode to recharge the battery.¹ An example of battery is presented in figure 1. Batteries are characterized among other things by their theoretical voltage *i.e.* the difference in the electrochemical potential between the two electrodes, and their charge storage capacity, *i.e.* the capability of the material to uptake a certain amount of

charge.³

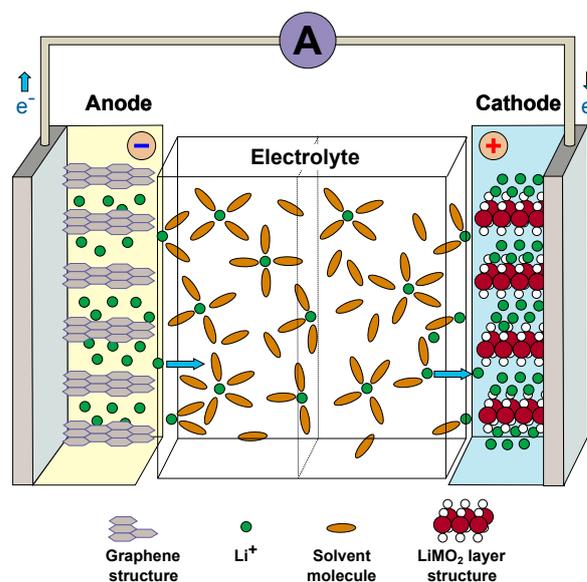


Fig. 1 Example of a lithium-ion battery in the discharge mode. Adapted with permission from [4]. Copyright 2004 American Chemical Society.

In the past few decades, a particular battery has attracted attention : the lithium-ion battery. Commercialized in 1991, this battery represented in figure 1 consists in an anode made of graphite and a cathode made of a layered lithium metal-oxide exchanging lithium cations, separated by a lithium-ion conducting electrolyte such as a solution of LiPF_6 in ethylene carbonate-diethylcarbonate.⁵ This technology relies on the reversible insertion of lithium within both electrode structures. Even if lithium-ion batteries are commercially successful, their carbon footprint is high (70 kg CO_2 per kWh)⁶ and their storage capacity is only a few times higher than the old lead-acid batteries. The carbon footprint could be reduced by recycling old lithium-ion batteries, or using the incredible amount of lithium available in the seas^{7,8} to make the lithium-ion

battery instead of extracting the terrestrial resources : lithium could be easily extracted by concentrating brines thanks to solar energy. Besides, other promising metal-ion batteries such as sodium-ion batteries are being developed as an alternative to Li-ion batteries.³ As the performances of the metal-ion batteries seem to reach their limit with the current electrode and electrolyte materials, nanomaterials are increasingly seen as a solution to further improve those batteries.

2. NANOMATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Nanomaterials are known to have interesting and tunable optical, electrical and mechanical properties that can be used for electrochemical energy storage.^{5,9} They can be used in nanoelectrodes as well as in solid polymer electrolytes.

Nanomaterials have proved their value in the design of anodes. While an alternative to the conventional graphite anode is to use semi-conductors able to store lithium by forming alloys in a partially reversible way, those metallic electrodes are quickly cracked and crumbled due to the alloying/dealloying process.¹⁰ Therefore, even if the theoretical specific capacity of aluminium, tin and silicon anodes is estimated to be 10 times higher than graphite, they cannot be used as is in lithium-ion batteries.⁵ This is where nanomaterials come in : to limit cracking and crumbling of the electrode, the active/inactive nanocomposite concept seems to be an interesting solution. The idea is to mix two materials, an active one reacting with lithium and an inactive one used as a confining buffer. This gives rise to nanometallic clusters able to capture lithium and significantly reduces the strains previously responsible for the cracking of the metallic electrode.¹¹⁻¹³ In particular, the Si-C nanocomposites¹⁴⁻¹⁶ are worthy of interest as their specific capacity can reach $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ for more than 100 cycles,¹⁶ while the theoretical capacity of graphene is only $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.⁵

However, if primary nanomaterials (*i.e.* nanomaterials containing particles of nanometer dimensions) did lead to significant progress in the design of electrodes, they still have a huge drawback : the possibility of side-reactions with the electrolyte. Because of the high surface area of the electrode, undesirable reactions between the electrode and the electrolyte can occur, leading to poor lifespan and even safety concerns. Such reactions can be avoided or at least limited if the materials fall within the stability window of the electrolyte. Another solution is to resort to secondary nanomaterials *i.e.* nanomaterials containing micrometer-sized particles but internally consisting in nanometer-sized regions or domains. If those materials are more complex and harder to make, they also reduce the reactions with the electrolyte and provide higher volumetric energy densities.

Although less developed, cathodes can also be improved using nanomaterials.⁵ However, adapting the classical cathode materials at the nanoscale raises important issues : as previously observed, it leads to greater reaction with the electrolyte, but also to the dissolution of the cathode. In cathodes made of LiMn_2O_4 for example, using nanoparticles causes higher dissolution of Mn. A way to use pri-

mary nanomaterials without having such problems lies in coating the nanoparticles with a stabilizing surface layer, but the rate of insertion/removal of lithium is also reduced and therefore the advantage of using small particles is less important. Another alternative is to use porous alumina¹⁷ or porous polymer¹⁸⁻²⁰ as a template for the growth of nanopillars such as LiMn_2O_4 ^{17,18} or V_2O_5 .^{19,20} Indeed, those electrode structures can accommodate their volume and support high rates.²¹

To further increase the electrode capacity, one can increase the surface-area of the electrode by using aerogel : those disordered mesoporous materials have the advantage of presenting a high pore volume. As the intercalation rate of Li^+ is limited by diffusion in the solid, aerogel are of interest in lithium-ion batteries due to the small diffusion distance that has to be travelled by the ions into this material.²² V_2O_5 aerogels have been shown to support high rates and to have greater electroactive capacities than non-porous V_2O_5 powders.²³

So far only primary nanomaterials for cathodes has been discussed in this report. But secondary nanomaterials are also studied for their ability to be less easily dissolve. An interesting example of cathode made of secondary nanomaterials is the layered LiMnO_2 intercalation cathode.²⁴ Indeed, despite the fact that this layered LiMnO_2 with the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure undergoes a phase transition into spinel on cycling, it is still cycled with more than 99.9% capacity retention.⁵ This surprisingly high capacity retention can be explained by the fact that the spinel phase is nanostructured, and each crystallite is composed of nanodomains. Those nanodomains switch between cubic and tetragonal structures, and the relief of strain at the domain wall boundaries accompanying the cubic tetragonal phase transition is probably responsible for the easy cycling of the material. Those examples highlight the wide diversity of research studies on the nanomaterials for cathodes.

Finally, the electrolyte in lithium-ion batteries can benefit from nanomaterials as well. The most concerning problem with commonly used lithium-ion batteries is the safety issue related to the liquid electrolyte. That is why solid polymer electrolytes formed by solvent-free membranes are more and more developed : they are non-corrosive, non-explosive and cannot leak out. However, due to the poor ionic conductivity, these electrolytes usually require a high working temperature. For example, electrolytes made of polyethylene oxide (PEO) work at a temperature of $60^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$.²⁵ To reduce this temperature, nanosize ceramic powders can be dispersed in PEO : the conductivity of the electrolyte at room temperature is then increased several-folds.²⁵⁻²⁷

It has been thought for 30 years that an amorphous phase was required for the ionic conductivity to occur in polymer electrolytes, and the use of nanosize ceramic powders to reduce the crystallinity of the polymeric phase (which indeed results in an increased conductivity) reflects this view. But it has been shown in the 2000s that conductivity in the crystalline phase of solid polymer electrolytes can be greater than conductivity in the equivalent amorphous material : this is the case for crystalline 6 : 1 complexes $\text{PEO}_6 : \text{LiXF}_6$ ($X = \text{P}, \text{As}$ or Sb).²⁸⁻³⁰

Nanomaterials have proved to be useful to improve pro-

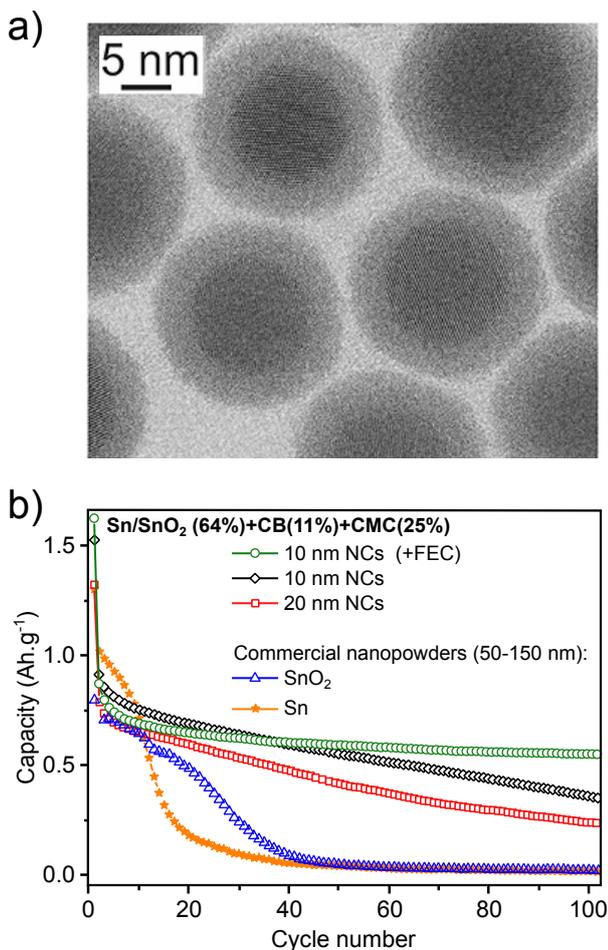


Fig. 2 (a) BF-STEM image of colloidal Sn/SnO₂ nanocrystals and (b) reversible discharge capacities of anodes made of colloidal Sn/SnO₂ nanocrystals compared to commercial Sn and SnO₂ nanopowders with current density being 1 A · g⁻¹. Reprinted with permission from [31]. Copyright 2013 American Chemical Society.

properties of anodes, cathodes and electrolytes for lithium-ion batteries. Recent breakthroughs in the use of secondary nanomaterials for electrodes and crystalline solid polymer electrolytes offer new promising scientific directions. Still a lot of research remains to be done to make the best of nanomaterials for batteries. A precise area in nanomaterials could be very useful in that respect : colloidal nanocrystals and nanoparticles. Indeed, due to their well-defined and controlled composition, surface chemistry, shape and size, those nanomaterials could help to better understand the effects of those characteristics on the electrochemical properties of electrode materials.

3. COLLOIDAL NANOPARTICLES FOR BATTERIES

Colloidal nanoparticles are of great interest in research into batteries due to their well defined structure, size, shape and composition. Indeed, the better defined the nanomaterial, the more accurate the interpretation of the results : structure-property relationships can be determined from those uniform nanomaterials unambiguously. Downsizing has interesting effects on the electrochemical proper-

ties of electrode materials : it reduces damages due to the insertion and removal of the alkali ions, increases surface-to-volume ratio and thus the kinetics of insertion/removal, and poor ionic and electronic conductors can even become usable in the form of nanocomposite in a conductive matrix.³ Those three effects of downsizing can be directly related to the size and the morphology of particles. But for now, because of the high manufacturing costs (syntheses require organic solvents, surfactants, and molecular precursors), these nanomaterials are far too expensive to be industrially applicable. Still, colloidal nanoparticles can provide useful model systems for research purposes.³

As previously mentioned, one of the issues that materials for anodes have to deal with is the volumetric changes due to insertion and removal of the alkali ions. As it is cheap, nontoxic, and naturally very abundant, tin would be an interesting material for anodes, but even small nanocrystals suffer from mechanical damages during the insertion/removal of Li⁺. However, colloidal core-shell nanoparticles of Sn/SnO₂ used with fluoroethylenecarbonate (FEC) as an electrolyte additive have shown better cycling stability compared to commercial nanopowders³¹ (figure 2). This example shows how helpful well-defined monodispersed nanoparticles can be to understand the effects of the size and core-shell structure on the nanoparticles properties.

Another advantage of studying colloidal nanoparticles is the easy tunability of the nanocrystals composition. While tin presents an interesting electronic conductivity, germanium has a good specific capacity : colloidal Sn-Ge nanodimers used as anodes have been reported to have a high charge storage capacity (>1000 mA · h · g⁻¹) at a quite high current density (1 A · g⁻¹) and an improved cycling stability compared to Sn nanocrystals.³² Such well-defined nanodimers would be hard to obtain through top-down methods.

Precisely engineered colloidal nanomaterials can give rise to complex structures such as hollowed structures which provide extra free space, thus reducing the volume changes during insertion and removal of Li⁺, and allowing stable cycling. For example, galvanic replacement reaction on Mn₃O₄ nanocubes through the reduction of Mn(III) by Fe(II), led to Mn_{3-x}Fe_xO₄ nanocages. Tuning the $x = \text{Mn/Fe}$ ratio can easily be done on colloidal nanoparticles, and it allowed to find out that the best electrochemical properties were obtained for $x \in [1, 2]$.³³

Nanomaterials for cathodes are less developed and there are not many colloidal nanocrystals as cathode materials reported in the literature. However, some interesting iron oxide nanocrystals as cathodes for lithium and sodium-ion batteries were formed through the oxidation of iron nanocrystals using the Kirkendall effect : high cycling stability at elevated current density and high capacities were observed.^{34,35} Kirkendall effect happens at the interface between two metals having different diffusion rates. It leads to the displacement of the interface.³⁶ Those examples show how useful colloidal nanoparticles are to precisely study the effect of composition, size and structure on the electrochemical properties of an electrode material.

4. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

Batteries are a technology that is more than a century old and is continuously improving. Lithium-ion batteries marked a turning point in 1991, and nowadays new metal-ion batteries such as sodium-ion batteries are emerging. To further improve the characteristics of Li and Na-ion batteries, nanomaterials are a promising area of research : studied as electrodes, they reduce the damages related to insertion and removal of ions, increase surface-to-volume ratio and thus improve the kinetics of insertion/removal, and allow to use poor ionic and electronic conductors once included in a conductive matrix. They can also be useful as electrolyte. However, the effect of the size, the shape and the composition of nanomaterials on electrochemical properties is not fully understood and studying colloidal nanoparticles allows to precisely relate electrochemical properties to those characteristics. Therefore, studying them is still of importance even if colloidal nanoparticles are too expensive to be industrially used in the near-future.

ACKNOWLEDGMENT

This report was written for the course "Nanomaterials for chemical engineering application" given at École Polytechnique Fédérale de Lausanne by Pr. RAFAELLA BUON-SANTI.

RÉFÉRENCES

- (1) ARMAND M.; TARASCON J.-M. *Nature* **2008**, *451* (7179) , 652-657.
- (2) Rakuten | La science et la vie N° 50 : mai 1920 le nouveau submersible, <https://fr.shopping.rakuten.com/offer/buy/5333499/Collectif-La-Science-Et-La-Vie-N-50-Mai-1920-Le-Nouveau-Submersible-Revue.html> (visité le 12/11/2020).
- (3) OSZAJCA M. F.; BODNARCHUK M. I.; KOVALENKO M. V. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (19) , 5422-5432.
- (4) XU K. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10) , 4303-4418.
- (5) ARICO A. S.; BRUCE P.; SCROSATI B. ET AL. in *Materials for Sustainable Energy*, 2010, p. 148-159.
- (6) ISHIHARA, K.; KIHARA, N.; TERADA, N.; IWAHORI, T.; NISHIMURA, K. in *Proceedings from 5th Ecobalance Conference*, 2002, p. 293-294.
- (7) WARD, P.; BROWNLEE, D. Rare Earth. Copernicus, 2000.
- (8) LUTGENS F. K.; TARBUCK E. J.; TASA D. G., *Essentials of Geology*; Pearson Education : 2014.
- (9) NAZAR L. F.; GOWARD G.; LEROUX F. ET AL. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3* (3) , 191-200.
- (10) WINTER M.; BESENHARD J. O. *Electrochimica Acta* **1999**, *45* (1) , 31-50.
- (11) IDOTA Y.; KUBOTA T.; MATSUFUJI A.; MAEKAWA Y.; MIYASAKA T. *Science* **1997**, *276* (5317) , 1395-1397.
- (12) MAO O.; DAHN J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (2) , 423.
- (13) BEAULIEU L. Y.; DAHN J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (9) , 3237-3241.
- (14) GRAETZ J.; AHN C. C.; YAZAMI R.; FULTZ B. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (9) , A194-A197.
- (15) YANG J.; WANG B. F.; WANG K.; LIU Y.; XIE J. Y. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (8) , A154-A156.
- (16) NOVAK P. *Int. Meeting Li Batteries IMLB12 Nara, Japan* **2004**, Abstract 9.
- (17) NISHIZAWA M.; MUKAI K. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 1923-1927.
- (18) LI N.; PATRISSI C. J.; CHE G.; MARTIN C. R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 2044-2049.
- (19) PATRISSI C. J.; MARTIN C. R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (9) , 3176-3180.
- (20) PATRISSI C. J.; MARTIN C. R. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1247-A1253.
- (21) SIDES C. R.; LI N.; PATRISSI C. J.; SCROSATI B.; MARTIN C. R. *MRS Bull.* **2002**, *27* (8) , 604-607.
- (22) LE D. B.; PASSERINI S.; GUO J.; RESSLER J.; OWENS B. B.; SMYRL W. H. *J. Electrochem. Soc.*, *143*, 2099-2103.
- (23) DONG W.; ROLISON D. R.; DUNN B. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 457-459.
- (24) ROBERTSON A. D.; ARMSTRONG A. R.; BRUCE P. G. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (7) , 2380-2386.
- (25) CROCE F.; APPETECCHI G. B.; PERSI L.; SCROSATI B. *Nature* **1998**, *394* (6692) , 456-458.
- (26) KUMAR B.; RODRIGUES S. J.; SCANLON L. G. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (10) , A1191-A1195.
- (27) MACFARLANE D. R.; NEWMAN P. J.; NAIRN K. M.; FORSYTH M. *Electrochimica Acta* **1998**, *43* (10) , 1333-1337.
- (28) MACGLASHAN G. S.; ANDREEV Y. G.; BRUCE P. G. *Nature* **1999**, *398* (6730) , 792-794.
- (29) GADJOUROVA Z.; ANDREEV Y. G.; TUNSTALL D. P.; BRUCE P. G. *Nature* **2001**, *412* (6846) , 520-523.
- (30) STOEVA Z.; MARTIN-LITAS I.; STAUNTON E.; ANDREEV Y. G. ET AL. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (15) , 4619-4626.
- (31) KRAVCHYK K.; PROTESESCU L.; BODNARCHUK M. I. ET AL. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11) , 4199-4202.
- (32) BODNARCHUK M. I.; KRAVCHYK K. V.; KRUMEICH F.; WANG S. ET AL. *ACS Nano* **2014**, *8* (3) , 2360-2368.
- (33) OH M. H.; YU T.; YU S.-H.; LIM B.; KO K.-T. ET AL. *Science* **2013**, *340* (6135) , 964-968.

-
- (34) KOO B.; XIONG H.; SLATER M. D.; PRAKAPENKA V. B. ET AL. *Nano Lett.* **2012**, *12* (5) , 2429-2435.
- (35) KOO B.; CHATTOPADHYAY S.; SHIBATA T.; PRAKAPENKA V. B. ET AL. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (2) , 245-252.
- (36) KIRKENDALL, E. *Trans. Aime* **1942**, *147*, 104-110.

INTRODUCTION À LA PHYSICOCHEMIE DES PLASMAS

PIERRE DEDIEU

Le plasma est un milieu méconnu qui possède pourtant de nombreuses applications. Couramment considéré comme le quatrième état de la matière, un plasma est généré en ionisant un gaz. Ce milieu est loin d'être artificiel puisqu'on estime que 99% de la matière de l'univers se trouve dans cet état. Plus proche de nous, des phénomènes comme les éclairs, les aurores boréales, les néons ou les écrans de télévision mettent en jeu des plasmas. Cet article a pour objectif de familiariser le lecteur avec les notions de base de la physicochimie des plasmas. Dans un premier temps, nous introduirons le vocabulaire nécessaire et nous examinerons les différents types de plasma ainsi que quelques systèmes expérimentaux permettant de les générer. Ensuite, nous nous intéresserons à la formation d'un plasma à partir d'un gaz et nous examinerons en particulier les caractéristiques de la géométrie à double barrière diélectrique (DBD). Enfin, nous détaillerons les différentes réactions chimiques qui se produisent dans un plasma en prenant pour exemple le cas d'une décharge plasma dans l'air.

1. INTRODUCTION

Le terme « plasma » a été introduit en 1928 par Langmuir pour désigner le milieu ionisé existant au sein des tubes à décharges.¹ Un plasma est généré en fournissant de l'énergie à un gaz, ce qui a pour effet de l'ioniser. Le milieu créé est alors électriquement neutre à l'échelle macroscopique mais à l'échelle atomique il est constitué d'ions, d'électrons libres et d'atomes ou de molécules à divers états excités. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière avec les états solide, liquide et gaz. Cependant, contrairement aux autres états, la transition vers l'état plasma implique des changements dans les interactions inter-atomiques, mais aussi dans l'intégrité des atomes.

Le plasma n'est pas un milieu artificiel puisque les astrophysiciens estiment que 99% de la matière de l'univers est dans l'état plasma.² Plusieurs phénomènes visibles sur Terre mettent en jeu des plasmas et reposent sur différents modes d'apport de l'énergie au gaz. L'ionosphère terrestre est la couche superficielle de l'atmosphère terrestre, située entre 60 km et 1 000 km d'altitude environ. Les molécules de gaz qui la composent sont excités et partiellement ionisés par les rayonnements cosmiques et UV en provenance du Soleil : l'ionosphère est donc un plasma qui agit comme une couche de protection contre de nombreuses sources de rayonnement.³ Les molécules de gaz peuvent se désexciter en émettant des photons, donnant naissance aux aurores boréales et australes. Les éclairs sont un autre phénomène naturel mettant en jeu le plasma : l'apport d'énergie se fait ici par la différence de potentiel qui donne nais-

sance à l'éclair.⁴ Enfin, un plasma peut être généré grâce à de l'énergie thermique comme c'est le cas pour le soleil : les molécules de gaz qui le composent sont ionisées entre autres par l'énergie thermique produite lors des réactions de fusion thermonucléaire.⁵

La physique et la chimie des plasmas reposent sur les collisions entre les espèces constituant le gaz, appelées neutres, et les électrons libres. Ces collisions peuvent être de deux types : les collisions élastiques mettent en œuvre des transferts d'énergie cinétique avec conservation de l'énergie mécanique et de l'énergie interne, tandis que les collisions inélastiques mettent en œuvre des changements d'énergie interne. Les collisions inélastiques comprennent par exemple les réactions de dissociation, d'ionisation et d'attachement électronique qui sont à l'origine du plasma, ainsi que toutes les réactions chimiques. En raison de la grande différence de masse entre les électrons et les neutres, on peut distinguer dans un plasma deux températures différentes : la température électronique T_e et la température macroscopique du gaz T_g , définies telles que l'énergie des électrons et celle des neutres s'expriment $k_B T_e$ et $k_B T_g$ respectivement, avec k_B la constante de Boltzmann. On distingue usuellement deux catégories de plasmas :

- les plasmas chauds sont caractérisés par des températures du gaz de l'ordre de la température électronique $T_g \approx T_e \approx 5\,000\text{ K} - 50\,000\text{ K}$. L'équilibre thermodynamique local est alors réalisé. Ce type de plasma est généré grâce à des torches à plasma ou des arcs électriques. Bien que très coûteux en énergie, les plas-

mas thermiques sont utilisés pour des procédés qui nécessitent une action thermique et chimique conjointe comme en sidérurgie, ou qui mettent en jeu des énergies d'activation très élevées comme la synthèse de la silice ou le dépôt de céramiques par vaporisation ;⁶

- les plasmas froids sont caractérisés par des températures du gaz proches de la température ambiante $T_g \leq 500$ K et des températures électroniques très supérieures $T_e \approx 10^4$ K - 10^5 K. Ces plasmas sont donc hors équilibre thermodynamique. La majeure partie de l'énergie n'est alors pas convertie en énergie thermique mais en réactivité chimique. Les tensions mises en jeu sont plus fortes que dans le cas des plasmas thermiques mais les courants sont beaucoup plus faibles, ce qui conduit à des puissances environ cent fois plus faibles.⁷

Le tableau 1 regroupe des ordres de grandeur des densités électroniques et des températures électroniques mesurées pour différents types de plasma. On peut remarquer que les gammes de densité et de température électroniques sont très larges, ce qui entraîne l'existence de toute une zoologie de plasmas.⁵ Nous nous limiterons dans cette introduction aux plasmas qui peuvent être décrits par la statistique de Boltzmann.

Milieu	n_e (m^{-3})	T_e (K)
Ionosphère	10^{11}	10^3
Décharge dans un gaz	10^{13} - 10^{18}	10^4 - 10^5
Couronne solaire	10^{11} - 10^{14}	$10^{6,5}$
Fusion magnétique	10^{20}	10^8
Cœur d'étoile	10^{29}	$10^{7,5}$
Naine blanche	10^{32}	10^7

Tab. 1 Ordres de grandeur de la densité électronique n_e et de la température électronique T_e pour quelques plasmas.⁸

Si la génération d'un plasma requiert l'utilisation d'un champ électrique, il existe de nombreuses géométries permettant de générer différents types de plasmas. Une des géométries les plus simples consiste à placer deux électrodes planes dans une enceinte remplie de gaz. Si la pression du gaz est de l'ordre de 10 mbar, on crée un plasma par *glow discharge*.⁹ Le plasma créé est homogène dans l'espace inter-électrodes et met en jeu des tensions et des courants cent à mille fois inférieurs aux autres géométries.⁹ Cependant, l'utilisation de faibles pressions et l'exposition des électrodes au plasma rendent cette géométrie difficilement utilisable à l'échelle industrielle. Pour travailler à des pressions plus élevées (à pression atmosphérique par exemple), il faut utiliser des tensions plus élevées et donc le risque de produire des arcs électriques augmente. Deux nouvelles géométries permettent de répondre à cette problématique : la décharge couronne permet de générer un plasma inhomogène entre une électrode plane et une pointe conductrice, l'asymétrie de cette géométrie permet de minimiser le risque d'arc électrique ;⁹ la décharge à double barrière diélectrique (DBD) permet de générer un plasma inhomogène entre deux électrodes séparées par deux couches de matériau diélectrique, c'est ce matériau qui permet d'empêcher la formation des arcs

électriques.⁹ Enfin, certaines géométries mettent en jeu des tensions alternatives dont la longueur d'onde est plus grande que la dimension caractéristique du réacteur : ce sont les décharges radiofréquence et micro-onde. Ces géométries permettent l'obtention d'un plasma homogène à l'échelle du réacteur et permettent également l'utilisation de réacteurs de grande taille.⁹

2. PHYSIQUE DES PLASMAS

Que se passe-t-il physiquement lors de la génération d'un plasma ? Considérons une géométrie de type *glow discharge*, où deux électrodes planes sont séparées d'une distance d . L'espace inter-électrodes est rempli de gaz et est soumis à un champ électrique uniforme E . On symbolise par A une molécule de gaz. La figure 1 montre la caractéristique tension-intensité lors de l'établissement d'un plasma dans cet intervalle gazeux. Dans cette partie, nous allons expliciter les différents phénomènes physiques qui permettent d'expliquer la forme de cette courbe.

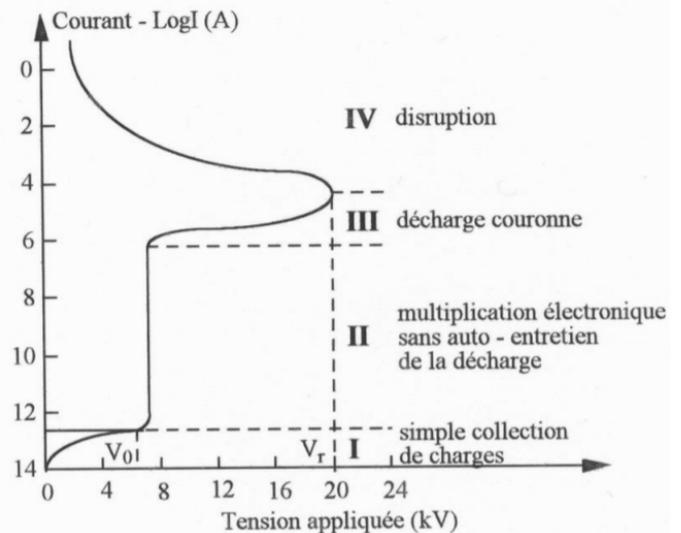


Fig. 1 Caractéristique tension-intensité lors de l'établissement d'un plasma dans un intervalle gazeux situé entre deux électrodes.⁸

Considérons un électron libre présent dans le volume gazeux. Sous l'effet du champ électrique, il est accéléré et se déplace de l'anode vers la cathode. Si la valeur du champ électrique est suffisante pour que l'énergie de l'électron devienne supérieure à l'énergie d'ionisation des molécules de gaz (transition phase I-II, figure 1), une collision inélastique peut mener à l'ionisation d'une de ces molécules selon la réaction : $A + e^- = A^+ + 2e^-$. On définit le coefficient d'ionisation α , aussi appelé premier coefficient de Townsend, comme le nombre d'électrons créés par électron incident par unité de distance selon la réaction d'ionisation ci-dessus. $\frac{1}{\alpha}$ représente le libre parcours moyen d'un électron entre deux collisions ionisantes. Si l'électron libre est créé à l'anode, on en conclut que $e^{\alpha d}$ électrons arriveront à la cathode : ce phénomène est appelé avalanche électronique ou avalanche de Townsend. Ces avalanches électroniques ont pour effet d'augmenter la quantité d'espèces chargées dans le gaz, ce qui augmente le courant

électrique le parcourant tandis que le champ électrique appliqué est constant (phase II, figure 1).

Il existe dans un plasma d'autres phénomènes pouvant mener à la production d'électrons. En particulier, l'anode est soumise à l'impact de photons émis par la désexcitation des molécules du gaz et des $e^{\alpha d} - 1$ cations produits lors d'une avalanche électronique. Les électrons arrachés à l'anode par ces processus sont appelés électrons secondaires. On définit le deuxième coefficient de Townsend γ comme étant la probabilité d'émission d'un électron secondaire à l'anode par collision : au cours d'une avalanche électronique, $\gamma(e^{\alpha d} - 1)$ électrons secondaires sont arrachés à la cathode. Pour que l'avalanche électronique puisse s'auto-entretenir et générer un plasma stable, il faut qu'au moins un électron secondaire soit produit pour qu'il puisse à nouveau créer une avalanche électronique. La condition d'auto-entretien d'un plasma s'exprime donc :

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) \geq 1. \quad (1)$$

Le paramètre expérimental sur lequel l'expérimentateur agit pour générer un plasma est le champ électrique appliqué au gaz. L'expression de α en fonction de E et de la pression du gaz p est :

$$\frac{\alpha}{p} = A e^{-\frac{B}{E/p}} \quad (2)$$

où A et B sont des constantes qui dépendent du gaz. Le coefficient α est donc croissant en fonction de E . Des valeurs de A et B sont données dans le tableau 2. De manière générale, A est de l'ordre de $10\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ tandis que B est de l'ordre de $100\text{V}.\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$.

Gaz	A ($\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$)	B ($\text{V}.\text{cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$)
Air	15	365
N_2	10	310
CO_2	20	466
H_2	5	130
Ne	4	100
Ar	12	180

Tab. 2 Paramètres A et B utilisés dans l'expression du premier coefficient de Townsend α en fonction de la nature du gaz.¹⁰

Le coefficient γ dépend du gaz, du matériau de l'anode et de son état de surface, ce qui le rend très difficile à mesurer. Cependant, les quelques mesures réalisées montrent que γ est croissant en fonction de E , comme le montrent les valeurs du tableau 3. De manière générale, γ est de l'ordre de 0,1.

Matériau	400 V	500 V
MgO	0,48	0,54
La_2O_3	0,38	0,46
Verre borosilicate	0,27	0,30
Quartz	0,22	0,23

Tab. 3 Evolution du second coefficient de Townsend γ en fonction de la tension pour différents matériaux diélectriques ou d'électrodes.¹¹

Comme les coefficients α et γ sont croissants en fonction de E , on en conclut qu'il existe une valeur de champ

électrique à partir de laquelle le critère d'auto-entretien est satisfait. La tension correspondante est appelée tension de claquage du gaz et on appelle décharge le moment où la condition d'auto-entretien est respectée (transition phase II-III, figure 1). Par abus de langage, on désigne par décharge une géométrie ou un moyen permettant de générer un plasma. Lorsque le système atteint un état stationnaire, le gaz se trouve dans l'état plasma (phase III, figure 1).

Cependant, la génération du plasma est basée sur un phénomène stochastique qui est la collision inélastique entre des électrons et les molécules du gaz. La probabilité de générer un plasma pour une tension supérieure à la tension de claquage évolue en fonction de la tension. On peut prévoir que cette probabilité est nulle pour une tension plus faible que la tension de claquage et qu'elle tend vers 1 pour une tension infinie. En définissant $M = \gamma(e^{\alpha d} - 1)$, la probabilité que le plasma stable s'établisse pour un champ électrique donné est de $1 - \frac{1}{M}$ si $M \geq 1$ et vaut 0 si $M < 1$.¹² Cet aspect stochastique est la principale source d'incertitudes lors de la mesure des paramètres décrivant le plasma.

En 1889, le physicien allemand Friedrich Paschen énonce une loi empirique selon laquelle la tension de claquage V_B d'un gaz ne dépend que du produit de sa pression p et de la distance inter-électrodes d .¹³ On peut démontrer à partir du critère d'auto-entretien (1) que cette loi s'exprime de la manière suivante :

$$V_B = \frac{Ypd}{Z + \ln(pd)} \quad (3)$$

où Y et Z sont des constantes qui dépendent de la température, de l'énergie d'ionisation des molécules qui composent le gaz, du coefficient γ et de la section efficace caractérisant les collisions entre les molécules de gaz et les électrons. A partir de cette expression, on peut en déduire le produit pd minimal ainsi que la tension de claquage minimale pour un gaz donné dans des conditions données. La courbe donnant l'évolution de V_B en fonction du produit pd est appelée courbe de Paschen. Des exemples de courbes de Paschen sont donnés dans la figure 2. Le produit pd minimal est de l'ordre de 1 Torr/cm et la tension de claquage minimale varie typiquement entre 100 V et 1 kV. Les courbes de Paschen permettent de donner un ordre de grandeur des pressions, distances inter-électrodes, puissances et tensions mises en jeu dans le cadre d'une géométrie donnée.

Le mécanisme de propagation des électrons par avalanche électronique n'est pas le seul mode de propagation observé dans un plasma. Lorsque le gaz est suffisamment ionisé (phase III, figure 1), un doigt d'ionisation très rapide appelé *streamer* peut se développer :¹⁵ lors de la génération d'une paire cation/électron par ionisation d'une molécule de gaz, un champ électrique local est créé et s'additionne au champ électrique global. Les électrons sont alors encore plus accélérés, ce qui engendre un phénomène longiline très rapide. Le champ électrique local créé au niveau de la tête du *streamer* s'amplifie au fur et à mesure de sa progression et s'il devient suffisamment élevé, il peut alors permettre au *streamer* de se propager dans des endroits

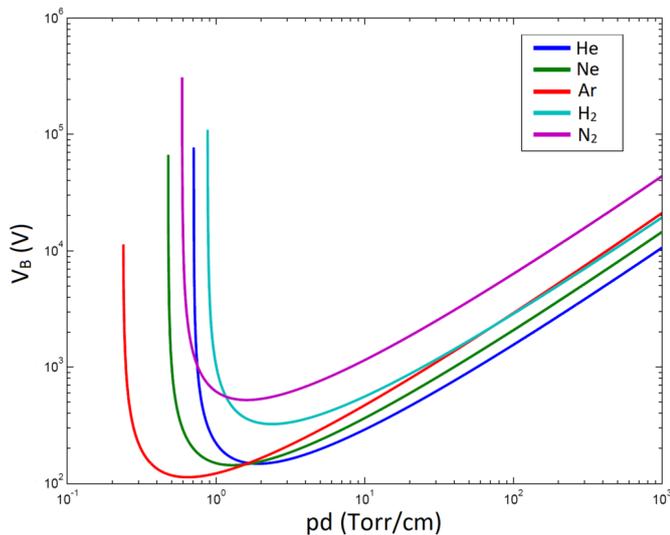


Fig. 2 Courbes de Paschen pour l'hélium, le néon, l'argon, le dihydrogène et le diazote.¹⁴

où le champ électrique global n'est pas assez fort pour permettre à un plasma d'être généré. La queue de cation laissée par le *streamer* attire vers elle les électrons libres adjacents et de multiples petites avalanches électroniques peuvent se déclencher dans son sillage, ce qui participe à l'ionisation du gaz. Le *streamer* est un phénomène localisé, qui se développe particulièrement dans les plasmas inhomogènes, comme par exemple lors de décharges DBD et couronne.⁹

Enfin, lorsque le champ électrique et le courant atteignent une valeur critique (phase IV, figure 1), toute l'énergie du plasma passe par des canaux préférentiels, créant des arcs électriques.⁸ Ce phénomène est dangereux aussi bien pour le manipulateur que pour le matériel puisqu'il met en jeu des courants et des tensions élevées sur une surface localisée.

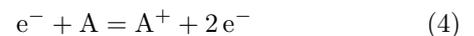
La géométrie DBD est aujourd'hui une des plus étudiée car la présence du matériau diélectrique protège les électrodes des espèces réactives créées dans le plasma. Mais quelle est l'influence de la présence de matériau diélectrique entre les électrodes sur la génération et la stabilisation du plasma ? Considérons à présent deux électrodes planes séparées d'une distance $d + a$. Sur chaque face interne des électrodes, on dispose une couche de matériau diélectrique d'épaisseur $\frac{a}{2}$. L'espace inter-électrodes est rempli de gaz et est soumis à un champ électrique uniforme E . Le critère d'auto-entretien de la décharge s'exprime toujours selon l'équation 1. Cependant, à champ électrique global identique pour les deux configurations, l'intervalle gazeux en géométrie DBD ressent un champ électrique plus faible à cause de la présence des matériaux diélectriques : la tension de claquage sera donc supérieure à celle de la géométrie précédente.

Cependant, la géométrie DBD possède plusieurs avantages : premièrement les électrodes sont protégées du milieu réactionnel par le matériau diélectrique, qui doit dans ce cas posséder le moins de défauts possible pour éviter son usure par le plasma. Ensuite, l'effet principal du matériau diélectrique est d'empêcher la formation des arcs électriques puisque les tensions et courants nécessaires pour s'y propager sont d'un à deux ordres de grandeur supé-

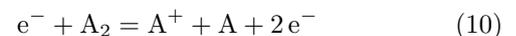
rieurs à ceux du gaz. Lorsqu'un *streamer* ou une avalanche électronique arrive au niveau du matériau diélectrique, les charges transportées se déposent à sa surface. Les charges déposées vont écranter le champ électrique global. Comme le temps de vie de ces charges est de l'ordre de la seconde, il est possible que le champ électrique global soit tellement écranter qu'il devienne plus faible que la tension de claquage du gaz, le plasma n'est alors plus alimenté et disparaît. C'est pour éviter ce phénomène que l'on utilise une tension alternative en géométrie DBD : après le changement de polarité de la tension, le champ créé par les charges déposées à la surface des matériaux diélectriques permet alors au contraire de faciliter le dépassement de la tension de claquage.¹⁶

3. CHIMIE DES PLASMAS

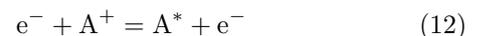
La chimie des plasmas se base sur trois types d'espèces : les espèces chargées, comme les électrons et les ions ; les espèces excitées ou métastables (excitation électronique, vibrationnelle, rotationnelle, ...); et les espèces neutres, comme les atomes du gaz ou des radicaux. Toute la réactivité du plasma provient des collisions inélastiques entre les électrons libres et les composants du gaz. Les réactions d'ionisation (4) et d'attachement électronique (5) sont en compétition et sont à la base de la génération du plasma. Ces deux réactions sont en équilibre avec leurs réactions inverses que sont la recombinaison (6) et le détachement électronique (7).



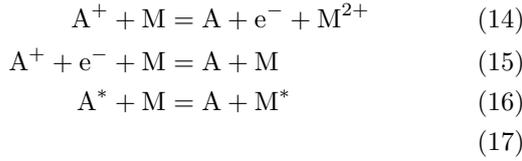
Un autre groupe de réactions comprend la réaction de dissociation (8) et les réactions d'attachement dissociatif (9) et d'ionisation dissociative (10) qui en découlent.



On peut ensuite noter la réaction d'excitation (12) qui est à la base de la formation d'espèces métastables.



Enfin, il ne faut pas oublier que les parois (symbolisées par M) jouent un grand rôle à la fois dans l'émission d'électrons secondaires (14) mais également dans diverses réactions de recombinaison électronique (15) et de désexcitation des espèces neutres (16). Toutes les réactions chimiques évoquées précédemment peuvent se dérouler aussi bien dans le volume du plasma qu'aux parois.



Les produits des réactions électroniques réagissent ensuite entre eux et avec les neutres encore présents dans le gaz pour mener à la formation des produits d'intérêt. Ces réactions sont très nombreuses et leur description complète est très fastidieuse : les modèles actuels de prédiction du comportement d'une décharge comportent couramment plus de 10 espèces réactives et plus de 100 réactions.⁸ Dans le cas plus simple d'une décharge dans l'air, la figure 3 montre l'évolution de la concentration des différentes espèces créées au cours du temps. On remarque que la durée de vie des électrons est de l'ordre de la microseconde. Ils ne sont donc pas responsables de la réactivité chimique du plasma. Ce sont les espèces à durée de vie intermédiaire qui assurent ce rôle, comme le radical O_3^\bullet ou certains états excités du dioxygène. On retrouve aux temps de vie les plus longs les produits connus d'une décharge dans l'air que sont l'ozone et les différents oxydes d'azote.⁹

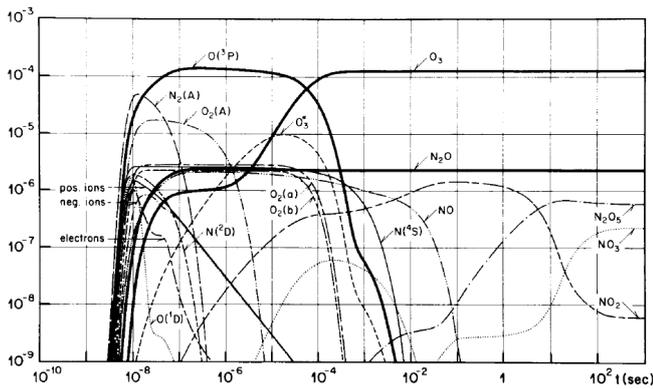


Fig. 3 Evolution temporelle des concentrations des espèces générées par une décharge dans de l'air artificiel (80% N_2 + 20% O_2).⁹

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier Stéphanie Ognier et Michaël Tautoulian pour leur encadrement de mon stage de Projet

Long de Recherche à l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Cette introduction a été rédigée dans le cadre de ce stage qui portait sur la réaction de méthanation du CO_2 par plasma.

RÉFÉRENCES

- (1) LANGMUIR, I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1928**, *14*, 11.
- (2) NISHIKAWA, K.; WAKATANI, M., *Plasma Physics : Basic Theory with Fusion Applications*, 3rd; Springer Science & Business Media : 2013.
- (3) KELLEY, M. C., *The Earth's Ionosphere : Plasma Physics & Electrodynamics*, 2nd; Elsevier : 2009.
- (4) RAKOV, V. A.; UMAN, M. A., *Lightning : Physics and Effects*; Cambridge University Press : 2003.
- (5) BAUMJOHANN, W.; TREUMANN, R., *Basic Space Plasma Physics*; Imperial College Press : 1996.
- (6) SAMAL, S. *J. Clean. Prod.* **2017**, *142* , 3131-3150.
- (7) ODIC, E. Etude d'une décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique ainsi que de la réactivité chimique du plasma généré. fr, thèse de doct., Université Paris 6, 1998.
- (8) ROYOUN, P.-A. Développement de nouvelles voies de synthèse en microréacteurs plasmas gaz-liquide. fr, thèse de doct., ENSCP - PSL, 2021.
- (9) ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1991**, *19* (6) , 1063-1077.
- (10) FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38* (2) , R1-R24.
- (11) UCHIKE, H.; MIURA, K.; NAKAYAMA, N.; SHINODA, T.; FUKUSHIMA, Y. *IEEE Trans. Electron. Devices* **1976**, *23* (11) , 1211-1217.
- (12) WIJSMAN, R. A. *Phys. Rev.* **1949**, *75* (5) , 833-838.
- (13) PASCHEN, F. *Ann. Phys.* **1889**, *273* (5) , 69-96.
- (14) LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, 2005.
- (15) LOZANSKI, E. D. *Sov. Phys. Usp.* **1975**, *18* (11), 893-908.
- (16) PARVULESCU, E. V. I.; MAGUREANU, M.; LUKES, P., *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, Wiley-VCH, 2012.

DES VITRAUX PHOSPHORESSENTS - SYNTHÈSE D'ALUMINATES DE STRONTIUM PHOSPHORESSENTS

LISE BOUTENÈGRE, SIMON BAILLET

Il est impossible d'admirer une église sans en admirer ses vitraux qui en sont, la plupart du temps, une pièce maîtresse. Il est cependant dommage de ne pouvoir les admirer même la nuit. Cette problématique a été abordée lors d'un projet commun à diverses écoles de chimie, le « Tournoi Français de Chimie ». Nous exposons dans cet article notre réponse apportée à ce sujet de création de vitraux pouvant rester illuminés de manière autonome la nuit dans le cadre de l'édition 2021 de ce tournoi.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre du Tournoi Français de Chimie, nous avons traité plusieurs sujets de chimie appliquée à des problèmes du quotidien. Cet article va traiter du sujet **Noc-turne pour un vitrail** dont voici l'intitulé : « Proposer une méthode permettant la création de vitraux capables de continuer à illuminer les cathédrales, à faible luminosité ambiante ou une fois la nuit tombée. Les systèmes proposés devront autant que possible être autonomes ». Devant des vitraux la nuit, certains pourraient trouver dommage de ne pas pouvoir profiter de leur spectacle (Fig. 1). C'est donc à cette demande silencieuse que nous avons tenté d'apporter une réponse. Pour répondre à cette attente, les critères retenus ont été : la possibilité de fabriquer un vitrail avec le matériau final, la luminosité du matériau, et une autonomie d'une nuit environ pour cette luminosité.

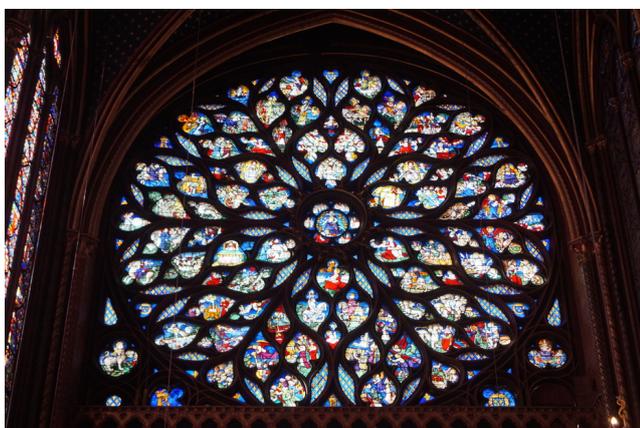


Fig. 1 Vitrail présent dans la Sainte-Chapelle à Paris (crédits photo : Lise Boutenègre).

2. LA COULEUR DES VITRAUX

La couleur des vitraux, tels que nous les connaissons habituellement, est due à un phénomène d'absorption. Pour colorer le verre, ce sont des métaux de transition qui sont utilisés. La couleur finale obtenue dépendra de leurs propriétés d'absorption qui dépendent de plusieurs critères. Les propriétés optiques du métal vont dépendre de son numéro atomique, de son degré d'oxydation, de sa géométrie, mais aussi de la géométrie du site dans lequel il est inséré. Ainsi, un même métal de transition peut donner différentes couleurs suivant la forme que l'on utilise. Par exemple, le cobalt est un métal de transition, de numéro atomique 27. On le trouve principalement sous sa forme oxydée +II, comme dans Co^{2+} . Cependant, les couleurs qu'il peut prendre au sein d'un complexe varient selon la coordinance de l'élément au sein de ce complexe (Fig. 2).¹

Dans le cas des vitraux les plus communément trouvés dans les églises, la couleur est donc due à un phénomène d'absorption. Mais bien que l'absorption régit la couleur des vitraux, nous allons devoir nous intéresser à des composés qui émettent en plus d'absorber.

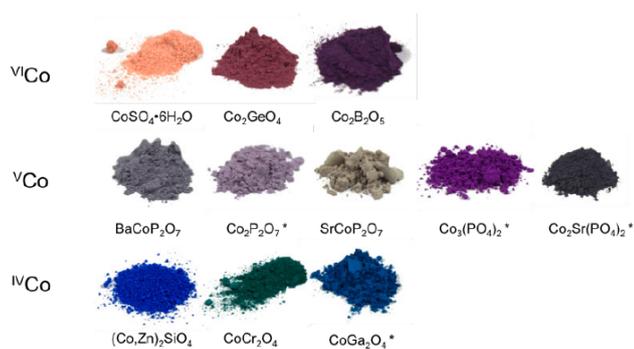


Fig. 2 Différents composés colorés dont la couleur est due à Co^{2+} à des coordinances différentes (indiquées à gauche en exposant de Co).¹

3. COMPOSÉ PHOSPHORESCENT - LES ALUMINATES DE STRONTIUM

3.1. Les différents types de luminescence

Pour pouvoir observer les vitraux même la nuit, il faut trouver un composé qui pourrait être utilisé comme les complexes de métaux mais qui soit luminescent. Il existe différents types de luminescence, notamment la phosphorescence, la fluorescence, l'électroluminescence et la chimioluminescence — cette dernière englobant d'autres types de luminescence comme la bioluminescence.

Les deux enjeux principaux des vitraux que nous cherchons à créer sont des défis temporels : notre but est d'arriver à un matériau suffisamment durable pour être utilisé dans une cathédrale, et dont la luminescence dure assez longtemps pour émettre de la lumière une bonne partie de la nuit. Ainsi, le type de composé luminescent choisi doit pouvoir avoir une durée de vie de plusieurs siècles et une luminescence de plusieurs heures.

La bioluminescence ne conviendra pas au type d'application voulu car le temps de vie d'un phénomène biologique est bien inférieur au temps de vie d'une cathédrale. L'électroluminescence n'est pas considérée dans notre cas comme un phénomène autonome puisqu'elle implique une stimulation électrique. Nous nous tournons donc vers la fluorescence et la phosphorescence.

La différence entre les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence est apparente sur un diagramme de Perrin-Jablonski (Fig 3). La fluorescence est un phénomène instantané résultant d'une absorption due à une transition permise d'un état singulet à un état singulet, suivie d'une conversion interne. La phosphorescence, elle, est le phénomène qui se produit suite à un croisement inter-système qui permet le passage d'un état singulet à un état triplet. L'émission qui se produit lors de la relaxation de l'état triplet excité est le phénomène de phosphorescence. Un phénomène de phosphorescence a une longueur d'onde plus importante que la fluorescence associée, une intensité plus faible, et un temps de vie plus long. Ces caractéristiques de temps de vie long et d'intensité faible correspondent parfaitement à nos attentes, c'est pourquoi

nous nous sommes penchés sur la question des composés phosphorescents pour nos vitraux lumineux.

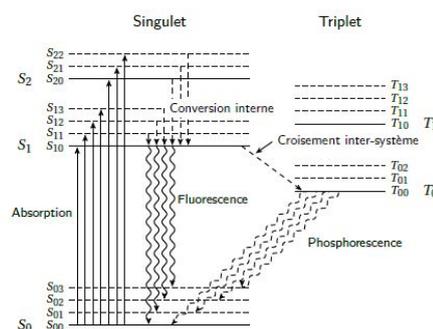


Fig. 3 Diagramme de Perrin-Jablonski ; adapté par V. Krakoviack à partir d'une figure de D. Fokkema²

3.2. Les aluminates de strontium

3.2.1. Propriétés de luminescence

Les composés phosphorescents les plus visibles dans notre quotidien sont ceux utilisés pour rendre phosphorescents certains objets comme les aiguilles de montre. Ces objets sont peints grâce à une peinture appelée *Lumi-Nova*®. Le composé à partir duquel cette peinture est fabriqué est un aluminat de strontium $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}_3^{+}$. Le dopage à l'euporium et au dysprosium permet d'obtenir une phosphorescence verte (Fig 4). Ce composé a rapidement remplacé les composés utilisés précédemment à base de ZnS en raison de leur bas coût et de leurs propriétés luminescentes 10 fois meilleures.³ De plus, ces composés sont non-toxiques contrairement aux composés utilisés historiquement qui, eux, ont un temps de phosphorescence long mais sont radioactifs.⁴

Les aluminates de strontium existent avec différentes stœchiométries. On les trouve en effet avec les formules brutes SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, SrAl_4O_7 et $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Le phénomène de phosphorescence est dû à une transition 4d-5f des ions Eu^{2+} . Cependant, la longueur d'onde, et donc la couleur, de la lumière émise peut changer avec les rapports de stœchiométrie entre les atomes. Par exemple, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}_3^{+}$ donne une phosphorescence bleue-verte alors que $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}_3^{+}$ émet une lumière verte ou UV (Fig. 5). On observe, en effet, un décalage de la longueur d'onde du pic d'émission en fonction de la stœchiométrie des aluminates de strontium.⁴

3.2.2. Propriétés cristallographiques

Les aluminates de strontium sous la forme SrAl_2O_4 appartiennent au groupe des spinelles qui sont des composés de formule AB_2X_4 . Dans ce type de structure, les anions X forment un empilement cubique faces centrées et les cations A et B occupent une partie des sites tétraédriques et octaédriques (Fig 6). Plus précisément, les aluminates de strontium SrAl_2O_4 existent sous deux types de structures cristallographiques. La première est la phase $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ qui existe à température ambiante et est de type monoclinique. La phase $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ est, quant à elle, présente

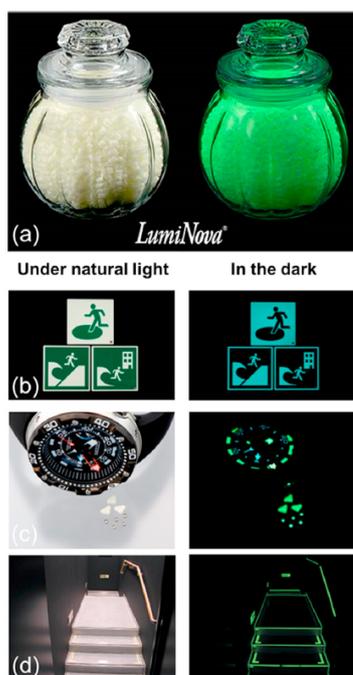


Fig. 4 (a) Le composé *LumiNova*[®] et ses usages dans la vie quotidienne : (b) signal d'urgence, (c) aiguilles de montre et (d) marques de repère.³

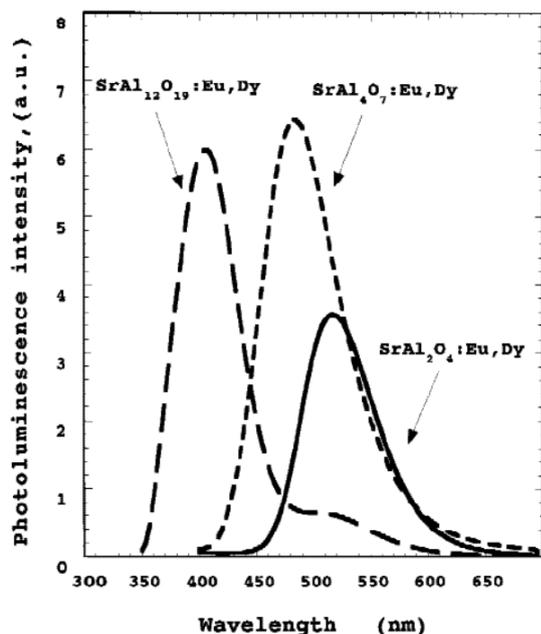


Fig. 5 Spectre d'émission de SrAl₁₂O₁₉, SrAl₄O₇ et SrAl₂O₄ dopés à Eu²⁺ et Dy³⁺.⁴

à plus haute température. La transition entre ces deux phases se fait à la température de 650 °C. Les dopants (europium et/ou dysprosium) se substituent au strontium dans la structure.⁵ Le phénomène de phosphorescence est due à un phénomène d'activation réalisé par les ions Eu²⁺. La phosphorescence apparaît suite à une transition entre

les états 4f⁶5d¹ et 4f⁷^{5,6} et à une interaction entre les électrons situés sur cette couche et les phonons.⁵ Le rôle de Dy³⁺ n'intervient que pour de la phosphorescence à temps longs. Lors de la transition due à Eu²⁺, un vide est formé qui permet au passage de Dy³⁺ à Dy⁴⁺. Puis le phénomène inverse conduit à la formation d'un ion Eu²⁺ de nouveau. Ainsi, un transfert d'électrons est opéré entre les ions dysprosium et europium qui conduit à une phosphorescence à temps long pour le composé.⁵

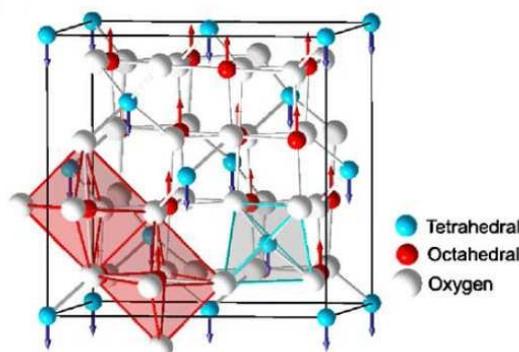


Fig. 6 Structure d'une spinelle de formule AB₂O₄ (A vert et B rouge) avec les sites interstitiels occupés.⁷

3.3. Les différents protocoles de synthèse

Il existe différents protocoles de synthèse pour obtenir des composés de type spinelles tels que les aluminates de strontium dopés à l'euporium et au dysprosium, les plus courants étant la précipitation simple, le procédé sol-gel ou encore l'atomisation.

3.3.1. Le procédé sol-gel suivi d'une combustion

Une autre technique possible pour la synthèse de spinelles est le procédé Pechini. La méthode consiste à partir de réactifs sous leurs formes de sels nitrates et de leur faire former un xérogel grâce à une réaction avec de l'acide citrique. Ce gel est ensuite porté à 110 °C ce qui provoque sa combustion et le produit peut finalement être récupéré.⁸

3.3.2. La combustion

Une autre possibilité de synthèse est l'utilisation d'une combustion à l'urée, décrite par Fu *et al.*⁹ Des cristaux de SrAl₂O₄, Eu²⁺ sont synthétisés en utilisant cette méthode avec comme précurseurs les sels de nitrate de chaque élément qui sont mis en solution avec de l'urée dans un rapport 1:5 entre l'urée et les ions NO₃⁻. La quantité relative d'urée peut avoir une influence sur la taille : plus la quantité est importante et plus les nanoparticules seront grandes. Le mélange est ensuite homogénéisé grâce à quelques minutes d'agitation puis introduit dans un four à 600 °C ce qui conduit à la combustion du mélange, produisant les aluminates de strontium désirés.⁹

Composé	Quantité de matière (mol)	Equivalents
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	10,29	1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	21	2
Eu_2O_3	0,05	0,5%
Dy_2O_3	0,05	0,5%
H_3BO_3	0,08	0,8%
Urée	100	10

Tab. 1 Réactifs utilisés pour la synthèse d'aluminates de strontium dopés aux lanthanides.



Fig. 7 Principe de fonctionnement d'un atomiseur.¹⁰

3.3.3. L'atomisation

L'atomisation est une technique de précipitation qui utilise un atomiseur et qui permet d'obtenir un produit très contrôlé notamment en taille. Grâce à cette technique, il est possible de contrôler, non seulement la stoechiométrie du composé, mais aussi la taille des nanoparticules. Le principe de l'atomisation se découpe en trois étapes : le pompage de la solution qui doit être homogène, la génération d'un aérosol grâce à un gaz vecteur et qui permet de générer de petites gouttelettes, et enfin le séchage de l'aérosol qui permet de récupérer le produit voulu (Fig 7).¹⁰

Nada *et al.*⁸ ont comparé les méthodes de précipitation simple et le procédé Pechini et en ont déduit que les produits obtenus grâce au procédé Pechini sont bien plus homogènes (Fig 8). La méthode de combustion semble être une méthode intéressante car simple à mettre en place et avec des résultats satisfaisants. L'atomisation, elle, est une

technique très précise mais qui nécessite un appareillage coûteux et qui est donc trop complexe à mettre en place.

4. SYNTHÈSE PAR COMBUSTION À L'URÉE D'ALUMINATES DE STRONTIUM DOPÉS

La synthèse a été réalisée selon le protocole décrit par Fu *et al.*⁹ avec les proportions recensées dans le Tableau 1.

Les oxydes sont dissous avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré, les autres réactifs sont ensuite ajoutés à cette solution. Après ajout d'eau distillée, le mélange est porté à ébullition jusqu'à un début de précipitation. La solution ainsi saturée est ensuite introduite dans un four à moufle à 650 °C dans un creuset. Après évaporation du liquide, le mélange a gonflé et donné un grand volume de cendres blanches qui, sous la lampe UV (365 nm), présentent une luminescence rouge.

4.1. Influence de la quantité d'acide borique

La synthèse est ensuite réalisée avec diverses quantités d'acide borique (synthèses 1, 2 et 3 avec respectivement 0.04%, 0.12%, 0.16% équivalents par rapport à Sr) pour voir l'influence que peut avoir ce composé sur la longueur d'onde d'émission du produit obtenu.

Suite à ces essais, le composé issu de la synthèse n°3 - avec 0.16% équivalents d'acide borique — placé dans le four à 600 °C donne lieu à un produit phosphorescent vert suite à une excitation sous la lampe UV à longueur d'onde 365 nm (Fig 9).

4.2. Influence de la température

Par la suite, l'influence de la température sur la phosphorescence des échantillons a été étudiée. Pour cela, nous avons utilisé une solution pour remplir quatre creusets, placés à 350 °C, 450 °C, 550 °C et 650 °C pendant dix minutes. Nous avons ensuite comparé l'aspect visuel de chaque composé sous lampe UV. Nous avons observé que le composé chauffé à une température de 350 °C n'est que

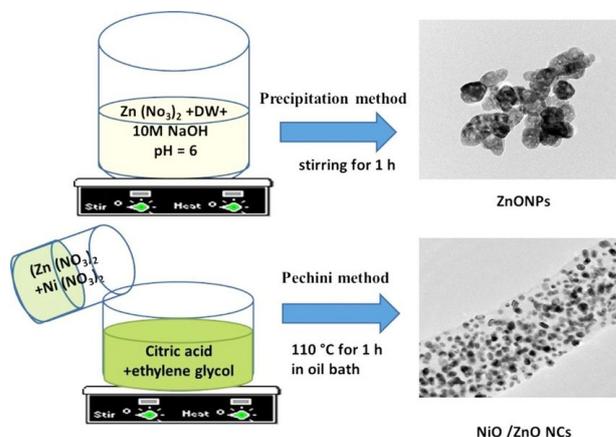


Fig. 8 Comparaison entre les résultats obtenus pour une synthèse de ZnO par une précipitation classique et une synthèse de ZnO dopé grâce au procédé Pechini.⁸



Fig. 9 Composé phosphorescent obtenu suite à la synthèse utilisant 10 mg d'acide borique et placé à 600 °C.

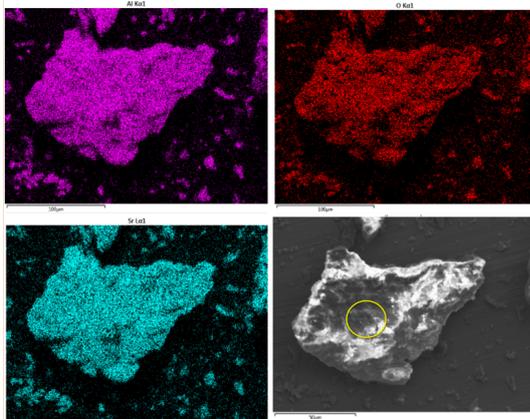


Fig. 10 Analyse EDS avec cartographie de présence des éléments aluminium (en rose), oxygène (en rouge) et strontium (en bleu).

fluorescent tandis que les autres sont tous à la fois fluorescents et phosphorescents suivant les zones. Nous avons décidé de poursuivre les analyses avec l'échantillon ayant chauffé à 450 °C car c'est celui qui, à l'oeil nu, a la phosphorescence la plus importante.

4.3. Analyse des composés

Les composés sont analysés par diffraction des rayons X (XRD), par analyse de fluorescence et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée au microscope électronique à balayage (SEM). Les résultats EDS permettent de confirmer la synthèse d'un aluminat de strontium car les trois éléments Al, Sr et O sont répartis de manière équitable sur la cartographie EDS (Fig 10). Cependant, cette méthode ne permet pas de prouver le dopage car le pourcentage de dopant (inférieur à 1%) est trop faible pour être détecté.

L'analyse par XRD donne un cliché de diffraction assez proche des clichés décrits par Fu *et al.* (Fig 11 et 12, au dessus). La comparaison avec un spectre d'aluminates de strontium non dopés (Fig 12) nous indique assez clairement que notre composé est présent sous forme monoclinique de manière prépondérante.

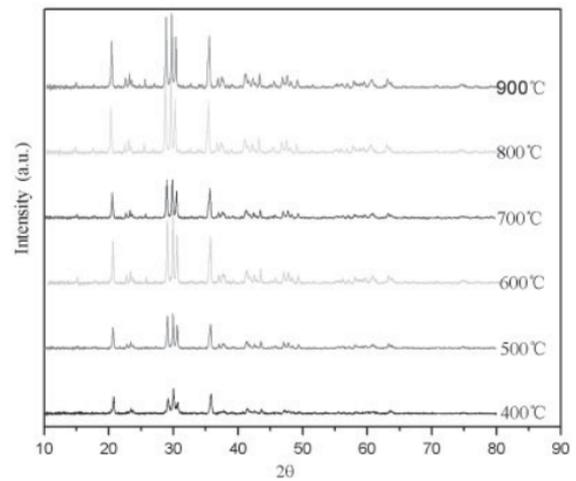


Fig. 11 Diffractogrammes des aluminates de strontium dopés en fonction de la température de chauffage.⁹

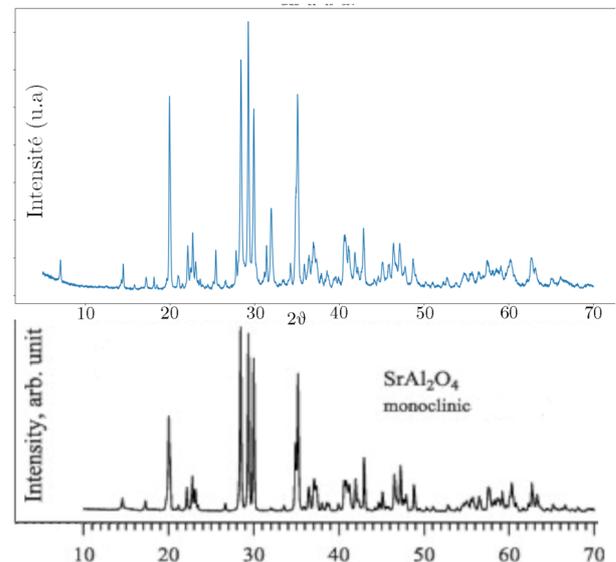


Fig. 12 Comparaison entre le diffractogramme des aluminates de strontium issus de la synthèse à 1.6% eq. H_3BO_3 et chauffés à 450 °C (au dessus) et un diffractogramme d'aluminates de strontium monocliniques¹¹ (en dessous).

Finalement, le dopage est confirmé par le spectre d'émission de fluorescence sur lequel apparaît la transition correspondant aux ions Eu^{2+} (pic très fin caractéristique des lanthanides) et un pic d'émission situé aux alentours de 560 nm (Fig 13) comme décrit par Fu *et al.*⁹

5. FORMATION D'UN VITRAIL

5.1. Fabrication de billes en verre

5.1.1. Incorporation des aluminates de strontium dans du verre à chaud

Pour former un vitrail, il faut réussir à incorporer nos composés phosphorescents dans du verre. Ainsi, 300 mg de verre est broyé pour y incorporer environ 10 mg de notre

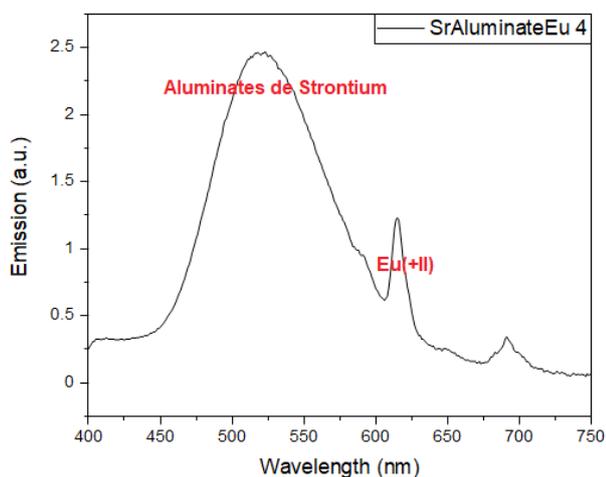


Fig. 13 Spectre d'émission des aluminates de strontium dopés pour une longueur d'excitation de 350 nm.

composé phosphorescent. Les deux sont broyés ensemble dans un mortier, puis la poudre produite est placée dans un moule en graphite dans le four à 900 °C. A la sortie du four, des billes de verre blanches sont obtenues qui, sous la lampe UV à 365 nm sont seulement fluorescentes (Fig 14). Nous essayons donc d'incorporer différents composés que nous avons synthétisés préalablement, qu'ils soient fluorescents ou phosphorescents, et, en sortie de four, les billes obtenues sont toujours uniquement fluorescentes. Nous décidons donc de nous intéresser à l'impact d'une recuisson sur les composés phosphorescents.



Fig. 14 Bille fluorescente sous lampe UV (365 nm) obtenue après incorporation du composé phosphorescent dans du verre.

5.1.2. Influence de la recuisson d'un échantillon

Pour étudier l'impact de la recuisson sur un échantillon, des petites quantités d'un composé phosphorescent et d'un composé fluorescent sont prélevées, puis placées dans des creusets dans un four à 650 °C pendant 10 min. Nous constatons qu'après cette recuisson les deux composés sont fluorescents (en bleu), et celui qui était phosphorescent a perdu ses propriétés de phosphorescence. Nous en déduisons donc que la recuisson fait disparaître les propriétés de phosphorescence. Il devient donc nécessaire d'envisager une incorporation à froid de nos composés.

5.2. Incorporation du composé à froid grâce à une technique sol-gel

Nous avons choisi d'incorporer notre composé phosphorescent lors de la polymérisation sol-gel d'un précurseur

de silice, afin d'obtenir après séchage un matériau ressemblant à un plastique dur. Pour cela, on prélève 52 mg de notre produit et on le place en suspension dans environ 1 mL de solution de précurseur silicaté à 10% dans l'éthanol (Fig 15).

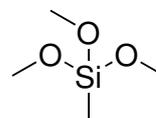


Fig. 15 Précurseur silicaté, dans la solution utilisée pour la synthèse du matériau.

Une fois la poudre mise en suspension dans la solution 50 µL de base (aminopropyldiméthylsilane) sont ajoutés pour lancer la gélification et une fois que la gélification est terminée (dans un petit récipient circulaire type Teflon®) le récipient est placé à l'étuve pour 72 h afin d'évaporer le solvant et de récupérer le solide voulu. Nous récupérons finalement une pastille, blanche sous lumière naturelle et phosphorescente verte sous lampe UV (Fig 16 et 17).



Fig. 16 Pastille de silice dans laquelle les aluminates de strontium dopés ont été incorporés éclairée sous lampe UV.



Fig. 17 Pastille de silice dans laquelle les aluminates de strontium dopés ont été incorporés une fois la lampe éteinte.

6. CONCLUSION

Ce sujet, qui peut parler à tout le monde, était très intéressant car il nous a permis de faire de la synthèse, de la caractérisation et de découvrir des domaines de la chimie que nous ne connaissions pas forcément. Nous avons finalement obtenu un composé phosphorescent qui peut être

incorporé dans un matériau de silice tout en conservant ses propriétés luminescentes. Ce matériau de silice peut, de plus, prendre n'importe quelle forme du moment que l'on a un moule adapté. Il paraît donc assez adapté pour la formation de vitraux. Bien sûr, avec un temps plus long de recherche, il y aurait d'autres défis à résoudre comme vérifier que la lumière du soleil suffirait à déclencher une phosphorescence de notre matériau ou encore combiner coloration du vitrail et luminescence puisqu'ici nos composés sont blancs sous la lumière naturelle. Ces questions pourraient conduire à un choix d'utilisation des aluminates de strontium plutôt comme un vernis, entre autres possibilités. Ce sujet permet aussi de mettre en lumière un réel champ de recherche qui est l'application des sciences au patrimoine culturel et à la conservation.

RÉFÉRENCES

- (1) HUNAUT, M. Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge, thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- (2) FOKKEMA, D. The Hisparc cosmic ray experiment : data acquisition and reconstruction of shower direction, English, University of Twente, 2012.
- (3) XU, J.; TANABE, S. *Journal of Luminescence* **2019**, *205*, 581-620.
- (4) KATSUMATA, T.; SASAJIMA, K.; NABAE, T.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81* (2), 413-416.
- (5) JIA, W.; YUAN, H.; LU, L.; LIU, H.; YEN, W. *Journal of Luminescence* **1998**, *76*, 424-428.
- (6) XU, C.-N.; YAMADA, H.; WANG, X.; ZHENG, X.-G. *Applied Physics Letters* **2004**, *84* (16), 3040-3042.
- (7) LUCAS, A. Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2010.
- (8) NADA, A.; SELIM, H.; BECHELANY, M. *Materials Science-Poland* **2018**, *36* (2), 327-336.
- (9) FU, Z.; ZHOU, S.; YU, Y.; ZHANG, S. *Chemical Physics Letters* **2004**, *395* (4-6), 285-289.
- (10) COLBEAU-JUSTIN, F. Design de nouveaux catalyseurs par incorporation d'hétéropolyanion dans une matrice mésostructurée, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- (11) ZAKHARCHUK, K.; YAREMCHENKO, A.; FAGG, D. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *613* , 232-237.

L'EXPÉRIENCE CMS AU LHC

THÉO MORET

L'objectif de cet article est de présenter la reconstruction et l'étude des particules à l'aide du détecteur Compact Muon Solenoid (CMS) installé au Large Hadron Collider (LHC) du CERN (laboratoire de l'organisation européenne pour la recherche nucléaire), près de Genève. Le LHC est un accélérateur de particules utilisé pour générer des collisions à haute énergie entre différentes entités. Nous aborderons d'abord de façon générale son histoire et son fonctionnement, pour nous concentrer par la suite sur le détecteur CMS. Les différents sous-détecteurs le composant seront présentés ainsi que la méthode de « reconstruction » de particules traversant CMS. Enfin, nous nous pencherons sur l'étude des particules non observables directement par le détecteur avec l'exemple du boson de Higgs. En effet, les particules issues des collisions ne sont pas toutes stables, certaines se désintègrent avant d'entrer dans les parties sensibles du détecteur. Ce sont alors leurs produits de désintégration qui sont observés. L'enjeu est donc de relier les propriétés des particules mesurées à celles qui ne le sont pas, ce que nous illustrerons à partir d'une étude de la collaboration CMS: *A measurement of the Higgs boson mass in the diphoton decay channel*.

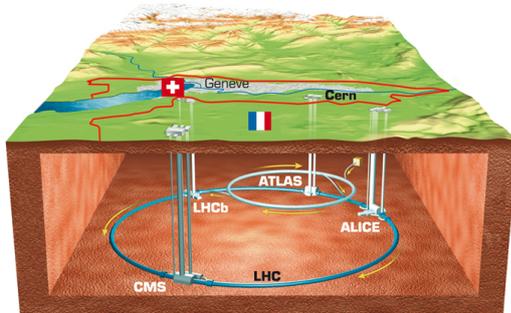


Fig. 1 Schéma simplifié du LHC, illustrant les canaux d'accélération circulaires des particules ainsi que les différents détecteurs ATLAS, ALICE, LHCb et CMS.³

1. INTRODUCTION

1.1. Histoire du LHC

Le LHC (*Large Hadron Collider*) est un accélérateur de particules circulaire de 27 km de circonférence, situé entre 50 et 100 m de profondeur sous la frontière franco-suisse comme illustré sur la figure 1. Il permet de réaliser des collisions proton-proton, proton-ion lourd et ion lourd-ion lourd. Il a été mis en service en 2008, puis amélioré en 2015. L'une de ses grandes ambitions était de permettre la découverte du boson de Higgs, chose faite en 2012 par les collaborations ATLAS et CMS.^{1,2} Il constitue toujours un

outil extrêmement important dans l'exploration des différentes théories de la physique des particules allant de celle du modèle standard à la théorie des cordes. Ce projet regroupe plus de 10 000 scientifiques de plus de 100 nationalités.

1.2. Fonctionnement général

L'objectif du LHC est de faire entrer des particules en collision à des vitesses proches de celle de la lumière. L'énergie de collision est convertie en masse, cette dernière correspondant à de nouvelles particules. L'accélération des hadrons (protons en particulier) se fait grâce à des électro-aimants créant un champ électromagnétique. Le champ électrique permet de donner de l'énergie cinétique aux particules. Ce sont des champs magnétiques d'au plus 8 T, soit près de 200 000 fois le champ magnétique terrestre, qui courberont leurs trajectoires. Les champs électromagnétiques générés permettent aux protons d'atteindre une vitesse de 99,999% de la vitesse de la lumière et donc de grandes énergies (près de 6,5 TeV). Les deux faisceaux de particules circulant en sens opposé sont créés grâce à un processus d'accélération se décomposant en plusieurs étapes: une préaccélération par un accélérateur linéaire (LINAC2 pour les protons et LINAC3 pour les ions lourds) et une série d'accélérateurs circulaires (les synchrotrons) pour finalement atteindre une énergie de 450 GeV par particule, puis injection dans le LHC où les particules atteindront 6,5 TeV grâce à un champ électrique.⁴ En même temps, plus d'un millier d'aimants dipolaires courbent leurs trajectoires tout en limitant les pertes

d'énergie. Le faisceau est également concentré par des aimants quadripolaires. Enfin, les deux faisceaux de particules sont focalisés à l'aide d'un champ magnétique pour augmenter les probabilités de collision. Ces aimants ont une taille de l'ordre de la dizaine de mètres et nécessitent d'être refroidis à très basse température. Les bobines de ces aimants sont parcourues par plus de 10 000 A. Ainsi, 96 tonnes d'hélium superfluide permettent de maintenir le réseau d'aimant à 1,9 K afin de permettre l'utilisation de matériaux supraconducteurs pour éviter les surchauffes par effet Joule. Enfin arrivent les collisions, créant de nouvelles particules, qui seront détectées indirectement. En effet, parmi ces nouvelles particules, certaines sont instables et se décomposent donc rapidement. Ce sont les particules issues de cette décomposition qui sont détectées et analysées par le détecteur installé autour du point de collision. Les quatre principaux détecteurs de particules du LHC sont ATLAS, ALICE, CMS et LHCb. Nous allons dans la suite nous concentrer sur CMS, dont une photo se trouve en figure 2.

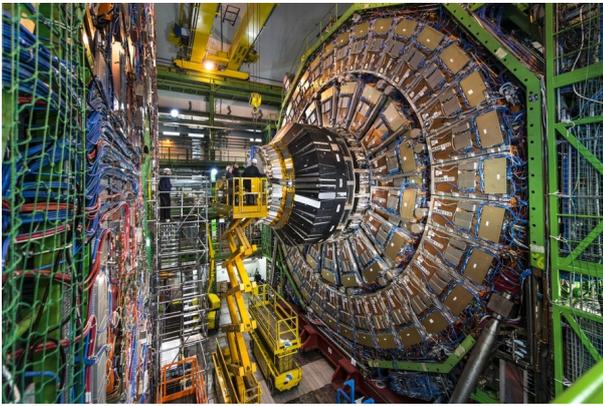


Fig. 2 Photographie du détecteur CMS, prise de l'extérieur.⁵

2. LE DÉTECTEUR CMS

Le détecteur CMS a été conçu dans le but premier de découvrir le boson de Higgs et d'étudier la brisure de symétrie électrofaible.⁶ Son design généraliste lui permet toutefois d'être exploité pour de nombreuses autres analyses. Il permet de détecter les photons, les électrons, les hadrons neutres et chargés, ainsi que les muons. Le détecteur ATLAS, également généraliste, utilise des technologies et un design différent de CMS. Bien que leurs objectifs soient communs, cela permet de consolider leurs résultats respectifs.

2.1. Structure générale et caractéristiques

Le détecteur CMS possède une forme cylindrique de 28,7m de long, de 15m de diamètre, et pèse plus de 14000t. L'ensemble du détecteur s'articule autour d'un aimant solénoïde supraconducteur. Notons qu'il est le seul des quatre détecteurs du LHC à avoir été construit à la surface, puis assemblé sous terre. Sa structure générale est schématisée en figure 4. CMS est constitué de 5 sous-détecteurs. En partant du centre où ont lieu les

collisions de particules vers l'extérieur se trouvent successivement: un trajectographe, un calorimètre électromagnétique (ECAL), un calorimètre hadronique (HCAL), un solénoïde supraconducteur et des chambres à muons. Le trajectographe est traversé par les particules suffisamment stables pour ne pas se désintégrer pendant le trajet entre le point de collision et l'entrée dans ce sous-détecteur. Ces particules sont issues des collisions et des désintégrations des autres particules instables. De plus, chaque partie de CMS est dédiée à l'étude de certains types de particules. Nous allons dans la suite donner une brève description de chacun de ces éléments, après avoir défini quelques paramètres importants. Pour ce faire, appuyons-nous sur la figure 3 :

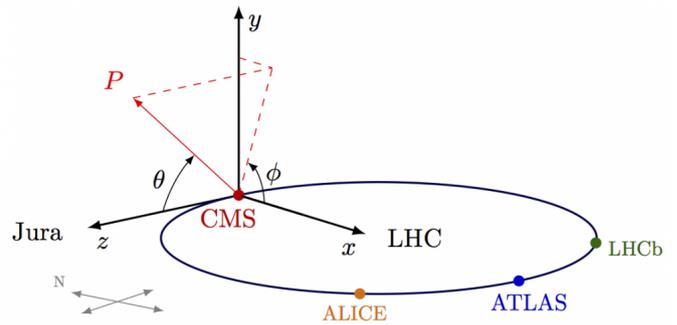


Fig. 3 Schéma du système de coordonnées de CMS. L'origine du repère est le point de collision.⁷

On définit la pseudo-rapidité η par:

$$\eta = -\ln\left(\tan\frac{\theta}{2}\right). \quad (1)$$

La quantité de mouvement est une grandeur conservée mais la phénoménologie des collisions de protons ne permet pas de connaître sa projection p_z sur l'axe du faisceau dans l'état initial *ie.* avant la collision. Toutefois, l'impulsion dans le plan (XY) transverse à l'axe du faisceau p_T est nulle dans l'état initial. Cependant, certaines particules (comme les neutrinos) n'interagissent pas avec le détecteur. L'énergie liée à ces particules n'est pas détectée mais la conservation de l'impulsion nous permet de déterminer cette énergie manquante dans le plan transverse. L'énergie transverse manquante est alors définie selon $E_T^{miss} = -\sum_{visibles} p_T$ et doit correspondre à l'impulsion transverse totale des particules indétectables. Par conséquent, la quantité de mouvement transverse p_T et l'énergie transverse E_T sont des grandeurs intéressantes pour lier les particules détectées à celle dont elles proviennent, créées lors de la collision. Ces deux quantités sont définies respectivement comme suit:

$$p_T = \sqrt{p_x^2 + p_y^2} = \frac{\|\mathbf{p}\|}{\cosh(\eta)}, \quad (2)$$

$$E_T = E \sin\theta = \frac{E}{\cosh(\eta)}, \quad (3)$$

avec p_x et p_y les impulsions suivant les axes X et Y des particules.⁶

CMS DETECTOR

Total weight : 14,000 tonnes
 Overall diameter : 15.0 m
 Overall length : 28.7 m
 Magnetic field : 3.8 T

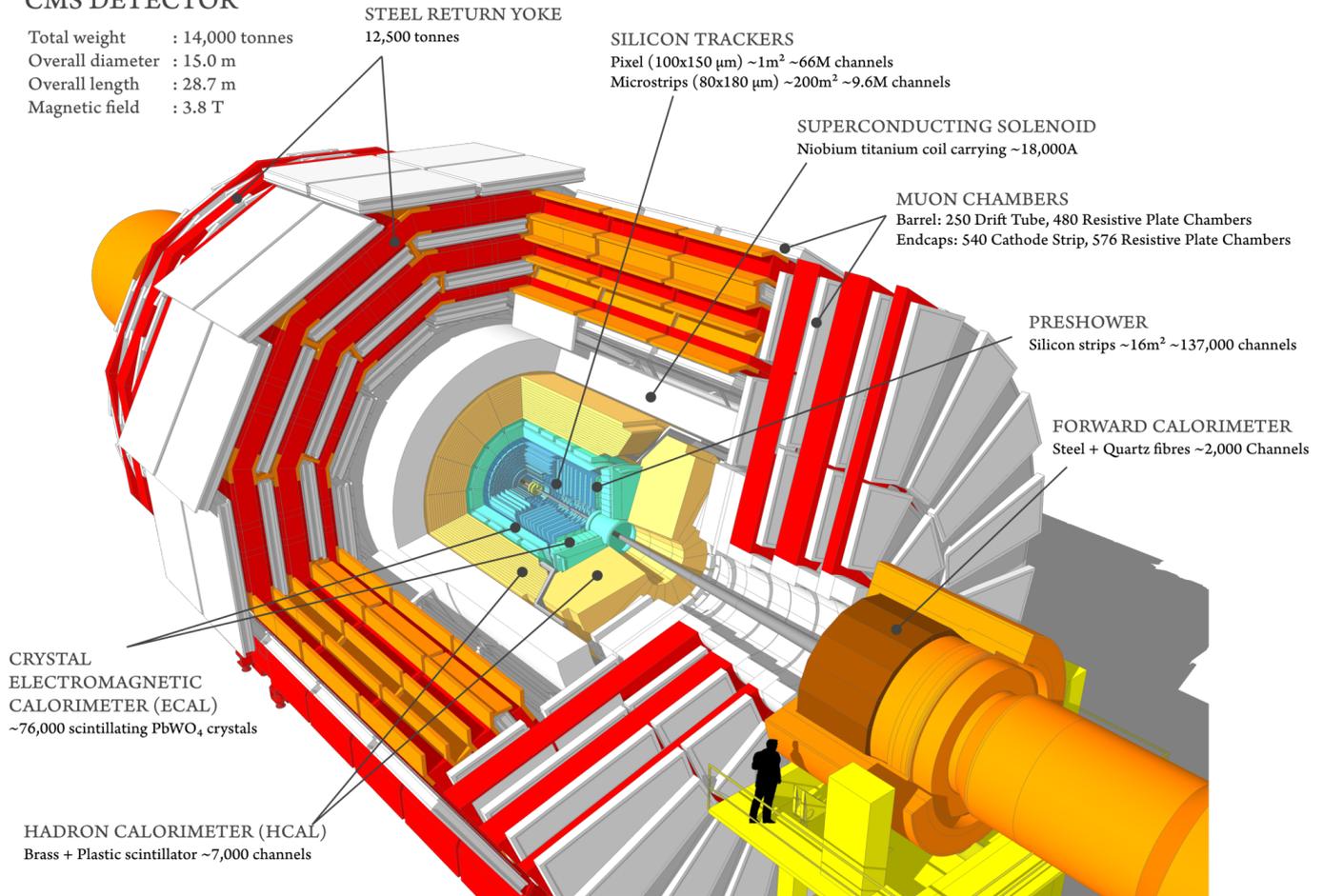


Fig. 4 Schéma du détecteur CMS.⁸

2.2. Aimant solénoïde

Cet aimant solénoïde mesure 12,5 m de long pour 6,5 m de diamètre. Avec un courant d'intensité nominale de 19,14 kA, il génère un champ magnétique de 3,8 T. L'ensemble du solénoïde est maintenu à 1,9 K par un système de refroidissement à l'hélium.⁹ Ce champ magnétique très intense permet de courber la trajectoire des particules électriquement chargées. Par exemple, la trajectoire d'un électron sera déviée tandis que celle d'un photon ne le sera pas. De plus, le sens de déviation de la trajectoire d'une particule chargée dépend de son signe. Augmenter la courbure de la trajectoire revient à diminuer le rayon de courbure r défini comme:

$$r = \frac{p_T}{qB}, \quad (4)$$

où p_T est l'impulsion transverse de la particule, q sa charge, B la norme du champ magnétique.

2.3. Trajectographe

Le trajectographe a une forme cylindrique de 5,8 m de long pour 2,5 m de diamètre. Il entoure le point de collision des particules et est principalement composé de plusieurs couches de silicium. Comme le montre la figure 4, il est le premier sous-détecteur rencontré par les particules. Son objectif est de reconstruire les trajectoires des particules chargées et donc d'obtenir leur charge comme discuté pré-

cédemment avec l'équation (4). Son rôle est primordial car c'est grâce à cette estimation que l'on obtient celle de l'impulsion de la particule détectée. Par conséquent, la détermination des trajectoires se doit d'être efficace et précise. Le trajectographe permet de déterminer l'impulsion transverse p_T pour des pseudo-rapacité $|\eta| < 2.5$. Sa résolution dépend toutefois de $|\eta|$ comme le montre la figure 5.

Nous remarquons que pour des valeurs de $p_T \leq 10$ GeV, la résolution est toujours inférieure à 2%, ce qui est le cas aux alentours de 100 GeV seulement pour $|\eta| < 1.6$. Après la résolution se dégrade. Cela permet malgré tout d'avoir une efficacité sur la reconstruction de près de 99% pour les muons sur la quasi totalité de la plage de pseudo-rapacité.⁹

2.4. Calorimètre électro-magnétique ECAL

Comme vu précédemment, le trajectographe permet de savoir si la particule possède une charge, si oui laquelle et d'estimer p_T d'après la formule (4). Or p_T ne correspond pas à l'énergie totale. Par conséquent, un nouvel élément est nécessaire pour estimer cette énergie: les calorimètres. L'ECAL se charge de l'estimation de l'énergie totale des photons et des électrons par un processus destructif. Plus précisément, l'ECAL cylindrique est composé de cristaux scintillants d'oxyde de tungstate de plomb $PbWO_4$ (dont une image est proposée en figure 6) et de détecteurs de pied de gerbe. Ces derniers sont des surfaces de silicium permettant de déterminer si un photon incident est isolé

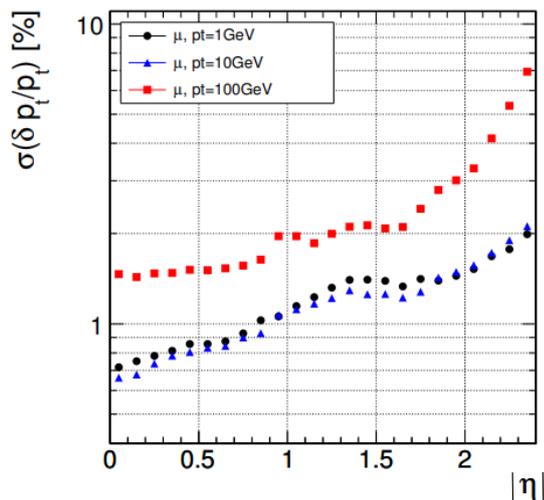


Fig. 5 Incertitude du trajectographe sur la mesure de p_T en fonction de la pseudo-rapidité $|\eta|$ et de l'énergie μ de la particule.⁹

ou si c'est une paire de photons très rapprochés.



Fig. 6 Photographie du module équipé de cristaux scintillants de PbWO_4 .⁹

L'oxyde de tungstate de plomb a une grande densité ($8,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et permet au calorimètre électromagnétique d'avoir une réponse rapide tout en résistant efficacement aux radiations. De plus, la longueur de radiation des cristaux est faible. Cette longueur est la distance parcourue par un électron de haute énergie dans la matière jusqu'à perdre environ 60 % de son énergie. Cela permet donc aux cristaux d'arrêter les particules sur de courtes distances. L'énergie des photons et des électrons est recueillie grâce au phénomène de scintillation: la particule traversant les cristaux émet de la lumière, proportionnelle à son énergie.⁶ Des photodiodes à avalanche ont pour objectif de recueillir cette lumière. Notons que la lumière en sortie des cristaux dépend fortement de la température (perte de 2.1 % d'intensité lumineuse par degré à 18°C), d'où l'importance des systèmes de refroidissement.⁹ De plus, les cristaux perdent de leur transparence avec le temps. Des recalibrations sont donc régulièrement effectuées par laser.⁶

2.5. Calorimètre hadronique HCAL

L'objectif de ce calorimètre est le même que le précédent mais la mesure d'énergie se fait pour les hadrons (chargés

et neutres). Le HCAL est constitué d'une alternance de couches d'absorbeurs en laiton et de scintillateurs. Comme précédemment, ce sont ces derniers qui mesurent l'énergie des hadrons incidents par scintillation. Toutefois, la lumière est ici recueillie par des fibres optiques.⁶ Le laiton est utilisé pour sa transparence aux muons, qui ne sont pas perturbés avant l'arrivée dans les chambres à muons.

2.6. Chambres à muons

À ce stade du détecteur, les muons sont les seules particules qui n'ont pas été absorbées. Elles sont détectées à l'intérieur des chambres à muons. Ces chambres utilisent des détecteurs à gaz, permettant d'estimer p_T à 2% près pour des muons de moins de 200 GeV.⁶

3. RECONSTRUCTION DE PARTICULES OBSERVABLES

Nous avons donc vu la composition du détecteur CMS et le rôle de chaque composant dans la mesure de grandeurs pertinentes pour les particules détectées. Mais comment sont-elles observées? À vrai dire, elles ne sont pas réellement « observées », seules les traces laissées lors de la traversée du détecteur sont accessibles. Ces traces sont les signaux de leur passage. Il faut donc, avec les signaux enregistrés, « reconstruire » ces particules. Les particules de nature différente ont des comportements distincts au sein du détecteur. De plus, chaque sous-détecteur joue un rôle précis pour chaque type de particule. Ceci est illustré en figure 7.

Tout d'abord, à l'inverse des particules sans charge, les particules chargées laissent une trace dans le trajectographe. Le champ magnétique va dévier leur trajectoire selon un rayon de courbure r . Une déviation est donc caractéristique des électrons, des hadrons chargés et des muons. Une trajectoire non déviée appartiendra donc aux particules sans charge. Puis vient l'ECAL, où les photons et les électrons laissent une trace sous forme d'énergie comme vu en partie 2.4. Or, les photons ne laissent pas de signal dans le trajectographe, contrairement aux électrons car eux sont chargés. Ainsi, un dépôt d'énergie dans l'ECAL associé à une trace dans le trajectographe permet de reconstruire un électron et un dépôt seul un photon. De même, le HCAL permet la discrimination entre un hadron neutre et un hadron chargé. En effet, un hadron chargé sera associé à un dépôt d'énergie dans le HCAL ainsi qu'à un rayon de courbure dans le trajectographe alors qu'un hadron neutre sera associé à un dépôt d'énergie dans le HCAL seulement. À ce stade, il ne reste finalement que les muons qui seront donc reconstruits grâce aux chambres à muons.

Nous avons ainsi une méthode pour reconstruire chaque type de particule détectable par CMS. Mais qu'en est-il pour les particules non observables directement telles que le boson de Higgs?

4. ÉTUDE DE PARTICULES NON OBSERVABLES DIRECTEMENT: L'EXEMPLE DU BOSON DE HIGGS

Afin de montrer comment la reconstruction de particules observables permet l'étude de celles non observées

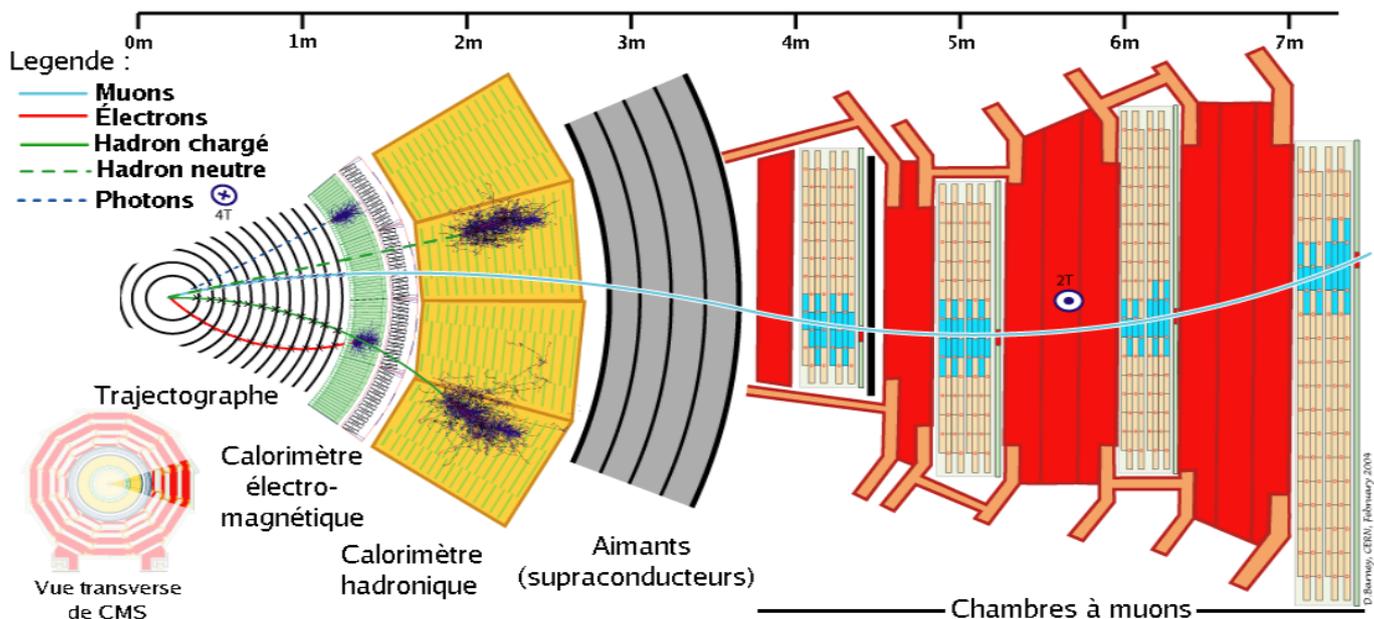


Fig. 7 Schéma d'une coupe transversale de CMS.¹⁰

directement, nous allons nous appuyer sur l'article: *A measurement of the Higgs boson mass in the diphoton decay channel* de la collaboration CMS.¹¹

4.1. Principe et objectif de l'étude

L'objectif est d'étudier le boson de Higgs et d'effectuer une nouvelle estimation de sa masse m_H , en améliorant la précision de celle-ci qui était jusqu'à présent $(125,38 \pm 0,16)$ GeV.¹¹ Pour ce faire, les nouvelles estimations de m_H vont concerner le mode de désintégration $H \rightarrow \gamma\gamma$, soit un boson de Higgs se désintégrant en 2 photons. Ces nouvelles mesures seront combinées aux précédentes qui se sont basées sur d'autres modes, afin de réduire l'incertitude sur m_H . L'ensemble des analyses se font sur les données recueillies en 2016 pour les collisions de protons à 13 TeV. Le principe de l'estimation de la masse du boson de Higgs sera présenté dans cette partie en s'appuyant sur la démarche de l'article.¹¹

4.2. Détermination des événements candidats et modélisation

Au regard du mode de désintégration étudié, les particules détectables considérées sont une paire de photons issus de la désintégration d'un même boson de Higgs et qui sont donc corrélés. Autrement dit, l'état du photon 1 dépend de celui du photon 2 et réciproquement. Ces photons sont reconstruits comme présenté en partie 3, et cette reconstruction nous permettra de déduire m_H via la masse invariante du diphoton $m_{\gamma\gamma}$ obtenue, car $m_H = m_{\gamma\gamma}$ par conservation de l'énergie au cours de la désintégration. Toutefois, comment s'assurer que deux photons reconstruits sont issus de la désintégration d'un même boson de Higgs? En effet, les photons peuvent provenir d'autres processus physiques ou de bosons différents. Les mesures issues de ces processus qui ne sont pas d'intérêt s'apparentent donc à un bruit de fond. De plus, s'ils proviennent bien de la désintégration d'un boson de Higgs, il faut être

certain que ce soit du même. Il est donc nécessaire de sélectionner les bons candidats parmi les couples de photons détectés.

La première étape de sélection est un critère quantitatif. Il est nécessaire que l'impulsion transverse de chacun des deux photons ($p_T^{\gamma 1}, p_T^{\gamma 2}$) respecte¹¹ :

$$p_T^{\gamma 1} > \frac{m_{\gamma\gamma}}{3} \text{ et } p_T^{\gamma 2} > \frac{m_{\gamma\gamma}}{4}, \quad (5)$$

où $p_T^{\gamma 1}$ représente l'impulsion transverse du premier photon détecté et $p_T^{\gamma 2}$ celle du second.

De plus, $m_{\gamma\gamma}$ doit être comprise entre 100 et 180 GeV. Ces contraintes s'apparentent à celles à imposer pour qu'une paire de photons soit détectable. Ensuite, lors de leur arrivée dans l'ECAL, l'énergie libérée ne sera pas contenue dans un seul cristal. Au contraire, elle se propagera en formant des clusters représentés en figure 7 par les traces foncées dans le calorimètre. Ces clusters seront combinés pour former des superclusters devant satisfaire à la condition $|\eta| < 2,5$ avec pour région exclue $1,44 < |\eta| \leq 1,57$.¹² En dehors de ces régions, les gerbes électromagnétiques créées par les photons dans l'ECAL sont mal contenues. Les mesures sur l'impulsion qui en découlent sont donc imprécises. Ces premiers critères permettent d'exclure un certain nombre d'événements non intéressants mais pas tous. Par conséquent, il reste un « bruit ». N'étant pas capable de le supprimer, l'objectif est de le modéliser. Pour ce faire, les événements donnant un couple de photons pour état final mais ne provenant pas du mode de désintégration $H \rightarrow \gamma\gamma$ sont répertoriés. On prévoit leur apparition pour avoir une modélisation de leur distribution de probabilité selon $m_{\gamma\gamma}$. Ce sera donc le « bruit ». Une fois cela fait, une modélisation du signal attendu lorsque le couple de photons détecté provient bien d'un même boson de Higgs est effectuée.

Finalement, en combinant ces deux modélisations, nous obtenons une dernière modélisation des résultats attendus

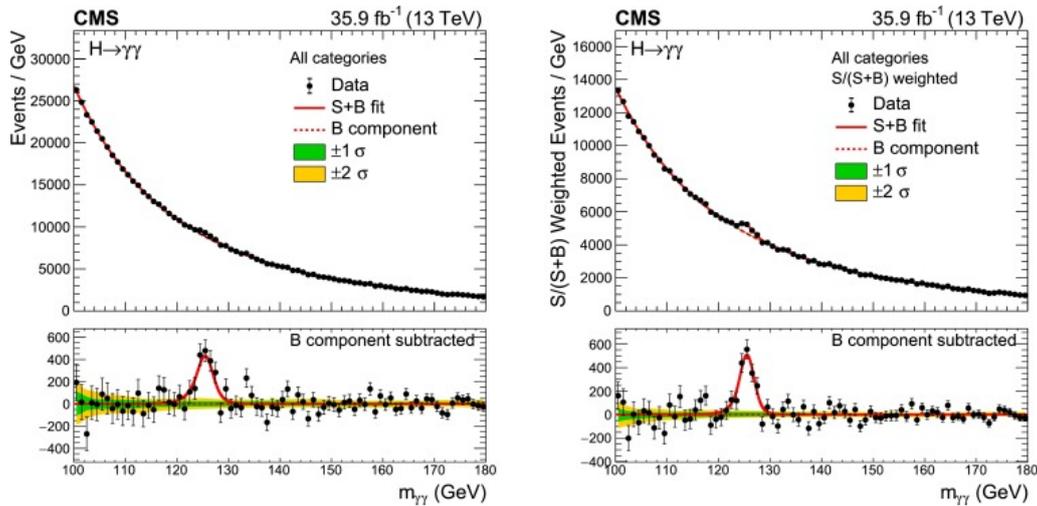


Fig. 8 Données expérimentales du nombre d'évènements en fonction de $m_{\gamma\gamma}$ à gauche, et à droite le nombre d'évènements d'intérêt noté S normalisé par la somme $S + B$ où B est le nombre d'évènements associé au bruit de fond autour du pic vers $m_{\gamma\gamma} \approx 125$ GeV. Ce pic est donc plus visible et l'estimation de la masse du boson de Higgs qui en découle peut être effectuée plus précisément.¹¹

sous forme de distribution de probabilité d'évènements selon $m_{\gamma\gamma}$.

4.3. Résultats

Nous allons donc analyser le nombre d'évènements obtenus selon les valeurs de $m_{\gamma\gamma}$ et chercher celles qui correspondent à la désintégration d'un boson de Higgs en deux photons parmi toutes celles enregistrées. Nous cherchons donc une perturbation d'une distribution de probabilité de $m_{\gamma\gamma}$. Notons que cette distribution de probabilité n'est pas uniforme. Pour deux paires de photon d'énergies différentes, il sera plus fréquent d'obtenir celle dont l'énergie est la plus faible comparativement à l'autre paire. Dans le cas étudié, le nombre d'évènement détecté est plus important autour de 100 GeV qu'around de 180 GeV. Les résultats de l'expérience sont récapitulés en figure 8.

Nous remarquons tout d'abord que la distribution de probabilité n'est pas uniforme comme expliqué précédemment. Mais nous remarquons également un pic sur cette distribution autour de $m_{\gamma\gamma} \approx 125$ GeV. Il traduit la présence du boson de Higgs qui a perturbé anormalement cette distribution. Nous observons donc sa présence indirectement. C'est ce cheminement que les scientifiques du LHC ont suivi pour aboutir à sa découverte. Dans le cadre de notre étude, l'objectif est d'affiner la mesure de m_H . La modélisation combinée du signal et du bruit est représentée en trait plein rouge sur les figures 8. Cette modélisation est ajustée sur les données observées expérimentalement afin d'en tirer la masse du boson de Higgs. Grâce à plusieurs techniques d'optimisation que nous ne détaillerons pas ici, l'expérience¹¹ a donc estimé $m_H = 125.78 \pm 0,18(\text{stat}) \pm 0,18(\text{syst})$ GeV par une approche asymptotique (où « stat » désigne l'erreur liée au traitement statistique des données et « syst » l'erreur systématique).¹³

Finalement, après avoir combiné ce résultat avec les précédentes études, leur estimation de la masse du boson de Higgs est:

$$m_H = (125,38 \pm 0,14) \text{ GeV.} \quad (6)$$

C'est à ce jour la mesure la plus précise de m_H .

5. CONCLUSION

Comme montré dans cet article qui n'a pourtant abordé que de façon générale la thématique, la technologie du détecteur CMS est très complexe. Chaque sous-détecteur présente un enjeu scientifique de taille: s'assurer du bon fonctionnement de chaque élément, améliorer la précision des mesures effectuées, ... L'ensemble doit être fonctionnel sur de longue période car une étude nécessite une base de données expérimentales de plusieurs milliers d'évènements enregistrés qui seront par la suite triés car tous ne sont pas d'intérêt. Tous les éléments de la chaîne jouent un rôle dans la reconstruction de particules détectables. C'est la précision des mesures sur ces particules-ci qui permettra une mesure précise des caractéristiques des particules non observables directement comme l'a montré l'estimation de la masse du boson de Higgs. Assurer le fonctionnement en continu du détecteur n'empêche toutefois pas les scientifiques du CERN d'améliorer constamment le LHC. Ce sont ces améliorations qui permettent d'ouvrir la voie à de nouvelles perspectives dans la recherche physique. Le colloque « Storage Rings and Gravitational Waves » a récemment discuté de l'importance des accélérateurs de particule dans l'étude des ondes gravitationnelles. Le LHC est naturellement au premier plan dans ces discussions qui, pour la première fois, dépassent le simple cadre de la recherche en physique des particules. Enfin, d'autres projets sont à l'étude au CERN, comme celui d'un accélérateur linéaire: le Collisionneur linéaire compact (CLIC).

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement Lucas Torterotot pour avoir pris le temps durant sa dernière année de thèse de m'aiguiller dans mes recherches. Son aide m'a été plus que précieuse pour interpréter et parfois même décrypter

les différents articles de recherche utilisés dans la conception de cet article. Ce travail n'aurait pas été possible sans son investissement continu.

RÉFÉRENCES

- (1) ATLAS COLLABORATION *Physics Letters B* **2012**, *716* (1), 1-29.
- (2) CMS COLLABORATION *Physics Letters B* **2012**, *716* (1), 30-61.
- (3) CERN. <https://lejournal.cnrs.fr/diaporamas/les-titans-du-cern>.
- (4) JUNG, R.; KISSLER, K. H.; LINNECAR, T.; RUGGIERO, F.; SCANDALE, W.; SCHINDL, K.; SCHRÖDER, G.; SHAPOSHNIKOVA, E.; VOS, L. THE SPS AS INJECTOR FOR LHC Conceptual Design Editor : P. Collier Study Group Members : B. Goddard, 1997.
- (5) CERN Picture of CMS Detector. <https://home.cern/news/news/accelerators/lhc-rocks-seesaw-model>.
- (6) LATTAUD, H. Photon et jets avec l'expérience CMS du LHC : de la calibration à la mesure, thèse de doct.
- (7) UNIVERSITÄT ZÜRICH : PHYSIK-INSTITUT Coordinate system of the CMS detector. <https://wiki.physik.uzh.ch/cms>.
- (8) CMS COLLABORATION *Science* **2012**, *338* .
- (9) CHATRCHYAN, S.; HMAYAKYAN, G.; KHACHATRYAN, V.; MOUSA, J.; ROMANIUK, R.; ADAM, W.; BAUER, T.; BERGAUER, T.; BERGAUER, H.; DRAGICEVIC, M.; ERÖ, J. *Journal of Instrumentation* **2008**, *3*.
- (10) CMS Collaboration, RUTH, D. S. CMS slice image view. <http://cds.cern.ch/record/2204863>.
- (11) CMS COLLABORATION *Physics Letters B* **2020**, *805*.
- (12) THE CMS COLLABORATION *et al. Journal of High Energy Physics* **2018**, *2018* (11).
- (13) The ATLAS Collaboration, The CMS Collaboration, The LHC Higgs Combination Group, *Procedure for the LHC Higgs boson search combination in Summer 2011* ; rapp. tech. ; Geneva : CERN, 2011.

					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

JOURNAL ÉDITÉ PAR COLINE BOULANGER, PIERRE DEDIEU, ROXANNE GALLOIS, MANON
LECONTE, LIAM MARSH, WANDRILLE RUFFENACH, BASTIEN VOIRIN, RÉMI VAUJOUR.

Er	Tm	Yb
Fm	Md	No