
JOURNAL DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES ÉTUDIANTS

NUMÉRO 7 & 8 - NOVEMBRE 2025

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



ÉDITO DE LA RÉDACTION

Cette année, l'équipe d'édition du journal de physique et de chimie des étudiants propose, pour la première fois, une édition particulière puisqu'elle compile les travaux d'étudiants sur deux promotions ! Que ce soit en physique ou en chimie, les étudiants ont pu faire preuve de beaucoup d'intérêt et de curiosité pour les sujets traités. En physique, l'accent a été donné particulièrement sur des domaines de recherche très actuels : l'optique ultra-rapide (Prix Nobel 2023), la physique des atomes froids (Prix Nobel 1997), le domaine de l'optomécanique, la physique des solitons, la simulation numérique en hydrodynamique. En chimie, les auteurs de cette édition présente, comme à l'accoutumée, quelques éléments du tableau périodique et leurs applications. Nous espérons que les lecteurs de cette édition apprécieront les articles autant que nous les avons adorés, et que cela incitera de nouveaux auteurs à se révéler dans la prochaine édition.

Bonne lecture !

Pour l'équipe d'édition du JPCE,
PIERRE PAJUELO

Sommaire

Simulation d'un écoulement autour d'un obstacle par méthode de Boltzmann sur Réseau 2D avec une méthode de frontière immergée

ALEXANDRE BARRET 8

Silicon and Its Glassy Dance with Fluorine

OLIVIER ALBRICH-SALES, MARIA SAMIÑÁN 19

Solitons dans une ligne électronique non-linéaire

MAX MARROT 25

Arsenic et sélénium : des poisons nécessaires à la vie ?

YSÉE LAPLANCHE, ELAURA MERAUD 31

Introduction à la physique des atomes froids

TANGI MORVAN 38

Des comètes aux membranes métallisées : Couplage optomécanique

PIERRE PAJUELO, CLARA GARCIA 44

Plomb et bismuth, voisins mais pas frères

EVA FOURNIAU, CÉLIAN TOFFIN 53

Introduction à la génération de hautes harmoniques

CLARA L. GARCIA 63

SIMULATION D'UN ÉCOULEMENT AUTOUR D'UN OBSTACLE PAR MÉTHODE DE BOLTZMANN SUR RÉSEAU 2D AVEC UNE MÉTHODE DE FRONTIÈRE IMMERGÉE

ALEXANDRE BARRET

La méthode de Boltzmann sur réseau (Lattice Boltzmann Method, LBM) est un algorithme itératif utilisé pour simuler des écoulements de fluides physiques. Si sa variante la plus utilisée est restreinte à des écoulements simples incompressibles, de nombreuses extensions ont par la suite été développées pour le traitement de fluides complexes et multi-phasiques. En particulier, la méthode de frontières immergées (Immersed Boundary Method, IBM) est une technique algorithmique de traitement des conditions aux bords solides qui a été appliquée avec succès à la LBM. Développée de façon indépendante, elle permet de considérer des surfaces de coordonnées libres de celles des nœuds de simulation du fluide, ce qui permet une plus grande liberté dans les formes des obstacles. De plus, cette méthode permet de remonter aux forces que subit l'obstacle dans l'écoulement de façon immédiate. Dans l'étude menée par la suite, après avoir présenté rapidement quelques généralités sur les méthodes LB et IB, nous appliquerons ces méthodes à un écoulement infini autour d'un obstacle simple et présenterons quelques résultats généraux sur les forces de traînée et de portance s'exerçant sur l'obstacle solide. Nous mettrons notamment en évidence l'influence de la mise en rotation de l'objet.

1. INTRODUCTION

1.1. Modèle de Boltzmann sur Réseau

La méthode de Boltzmann sur réseau (*Lattice Boltzmann Method*, abrégée en LBM) est un algorithme de plus en plus utilisé aujourd'hui dans la simulation d'écoulements physiques, notamment dans l'industrie. La méthode consiste à étudier la dynamique spatio-temporelle de particules fictives sur une grille de points en tenant compte de leurs collisions, responsables de la viscosité du fluide simulé. Elle utilise des résultats de physique statistique dont Chapman et Enskog¹ ont montré qu'ils sont équivalents à l'ordre 2 aux équations de Navier-Stokes en précision aux faibles nombres de Mach, Ma , c'est-à-dire dans des écoulements dont les effets de compressibilités sont négligeables. En particulier, le modèle est fondé sur l'équation de Boltzmann, qui décrit l'évolution de la distribution de particules au point $\mathbf{x}$ ayant une vitesse $\mathbf{c}$ au temps t , notée $g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ sous l'effet de l'advection, de forces extérieures et des collisions. Celle-ci s'écrit :

$$\frac{\partial g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)}{\partial t} + (\mathbf{c} \cdot \nabla_{\mathbf{x}})g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) + (\mathbf{f} \cdot \nabla_{\mathbf{c}})g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = B(g)(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t), \quad (1)$$

où $\mathbf{f}$ est la résultante des forces massiques qui s'exercent sur les particules et $B(g)$ est l'opérateur de collision.² Une approximation fréquente est d'utiliser l'opérateur Bhatnagar-Gross-Krook (BGK), qui consiste à supposer une relaxation linéaire du système vers la distribution d'équilibre $g^{(eq)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ telle que prédite par la théorie de Boltzmann :

$$g^{(eq)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = \frac{\rho(\mathbf{x}, t)}{(2\pi c_s^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{c}|^2}{2c_s^2}\right), \quad (2)$$

où $\rho(\mathbf{x}, t) = \int d^3c g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ est la densité macroscopique, $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = 1/\rho(\mathbf{x}, t) \int d^3c \mathbf{c} g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ est la vitesse macroscopique de l'écoulement, et c_s la vitesse du son. On écrit alors :

$$B_{BGK}(g) = -\frac{1}{\tau_g}(g - g^{(eq)}), \quad (3)$$

où τ_g est un temps caractéristique de relaxation relié à la viscosité cinématique ν et à la vitesse du son c_s selon $\tau_g = \nu/c_s^2$.

À partir de ces équations continues, une première discrétisation de l'espace des vitesses est effectuée, en notant $\{\mathbf{c}_\alpha\}_\alpha$ l'ensemble discret des vitesses élémentaires. On introduit alors les distributions discrétisées $g_\alpha(\mathbf{x}, t)$,

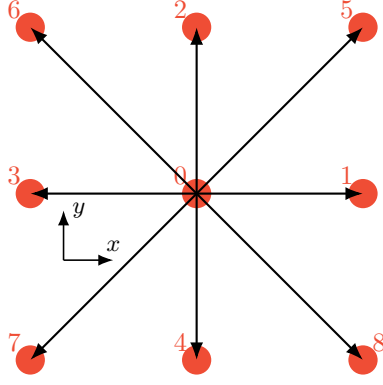


Fig. 1 Schématisation du réseau D2Q9 et de ses vitesses élémentaires $\mathbf{c}_\alpha$, où $\alpha \in \{0, 1, \dots, 8\}$. Les distributions se déplacent d'un nœud (point rouge) à un nœud voisin durant un pas de temps.

$g_\alpha^{(\text{eq})}(\mathbf{x}, t)$ qui correspondent à une quadrature de Gauss des distributions originales en conservant leurs moments successifs (densité, quantité de mouvement, etc.).³ Ainsi $\rho(\mathbf{x}, t) = \int d^3c g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = \sum_\alpha g_\alpha(\mathbf{x}, t)$ et il en est de même pour $\rho \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \int d^3c \mathbf{c} g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = \sum_\alpha \mathbf{c}_\alpha g_\alpha(\mathbf{x}, t)$ et le moment d'ordre 2 de g , $\Pi_{i,j} = \int d^3c c_i c_j g(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$. Un développement limité en $\text{Ma} \doteq |\mathbf{u}|/c_s \ll 1$ est aussi appliqué à la distribution à l'équilibre ce qui conduit à l'expression suivante utilisée dans l'algorithme :

$$g_\alpha^{(\text{eq})} = \rho w_\alpha \left(1 + 3 \mathbf{c}_\alpha \cdot \mathbf{u} + \frac{9}{2} (\mathbf{c}_\alpha \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{3}{2} |\mathbf{u}|^2 \right), \quad (4)$$

où les coefficients pondérateurs w_α dépendent du schéma de vitesses utilisées.⁴ Une discrétisation de l'espace (passage à une grille de points) ainsi que du temps (itérations discrètes) est aussi requise pour une implémentation numérique du modèle. Dans notre étude, nous utiliserons le schéma D2Q9 représenté en figure 1 qui correspond à une grille 2D et 9 vitesses élémentaires reliant un nœud à ses voisins (ou lui-même). Les pas de temps Δt et d'espace Δx sont alors fixés de telle sorte à ce que, pour tout $\mathbf{x}$ appartenant à la grille et $\mathbf{c}_\alpha$ une vitesse élémentaire, $\mathbf{x} + \Delta t \mathbf{c}_\alpha$ appartienne aux nœuds voisins du point $\mathbf{x}$. L'équation fondamentale du modèle LB s'écrit alors sous la forme :

$$g_\alpha(\mathbf{x} + \Delta t \mathbf{c}_\alpha, t + \Delta t) = g_\alpha(\mathbf{x}, t) - \frac{g_\alpha(\mathbf{x}, t) - g_\alpha^{(\text{eq})}(\mathbf{x}, t)}{\tau_g} + g_\alpha^{(\text{F})}(\mathbf{x}, t), \quad (5)$$

où $g_\alpha^{(\text{F})}(\mathbf{x}, t)$ désigne le terme additionnel dû à la présence de forces extérieures s'appliquant sur le fluide.

En ce qui concerne la convergence de la méthode de Boltzmann sur réseau, la condition Courant-Friedrichs-Lewy habituellement utilisée dans les résolution numériques d'équations aux dérivées partielles est équivalente à $\text{Ma} \ll 1$ car le rapport $c \doteq \Delta x / \Delta t$, qui correspond à la norme des vecteurs de vitesses élémentaires $\mathbf{c}_\alpha$, doit vérifier $c = \sqrt{3} c_s$. Une contrainte typique consiste à considérer $\text{Ma} < 0.3$ pour un schéma BGK.⁴

1.2. Généralités sur la méthode de frontière immergée

La méthode de frontière immergée (*Immersed boundary method*, IBM) est un mode de traitement de conditions aux limites dans une simulation de fluides qui permet une grande liberté sur la forme et le type d'objets considérés – notamment des objets déformables. L'idée de départ est d'approximer une frontière solide par des points situés hors de la grille eulérienne du fluide et de modéliser l'influence de ceux-ci sur le fluide uniquement à travers les forces qu'ils exercent. Une interpolation est alors nécessaire pour relier les quantités définies sur les points de la frontière et les nœuds de la grille. Une application de l'IBM au modèle de gaz sur réseau a été développée par Fend et Michaelides [5], c'est celle qui sera présentée par la suite. De plus amples informations sur cette méthode sont disponibles dans l'article de Kang et Hassan [6] et le livre de Kruger *et al.* [4]. Des applications de cette technique à des écoulements complexes contenant des particules en suspension sont présentées dans l'article d'Eshghinejadfard *et al.* [7].

Le principe de la méthode de frontière immergée est de considérer des marqueurs lagrangiens sans masse et potentiellement mobiles, de coordonnées notées $\mathbf{r}_j(t)$, indépendantes de celles des points de la grille. Ces pointeurs délimitent ensembles une frontière solide, qui va agir sur la dynamique du fluide. Un modèle de forces est alors appliqué et l'action des pointeurs individuels est alors transmise sur le fluide environnant. Il est à noter que l'obstacle ne masque pas le fluide environnant et qu'en particulier, pour une frontière fermée, le fluide existe à l'intérieur et subit donc l'action des marqueurs. En introduisant le champ de vitesses Eulériennes $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ et $\mathbf{F}(\mathbf{x}, t)$ le champs de forces dues à l'obstacle s'appliquant sur le fluide, les équations continues décrivant ces interactions sont alors les suivantes :

$$\dot{\mathbf{r}}_j(t) \stackrel{!}{=} \mathbf{u}(\mathbf{r}_j(t), t) = \int d\mathbf{x} \delta^{(d)}(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{x}) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t), \quad (6)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{r} \delta^{(d)}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{x}) \mathbf{F}_A(\mathbf{r}(t), t), \quad (7)$$

où $\mathbf{F}_A(\mathbf{r}, t)$ désigne les forces surfaciques (en 3D) ou linéiques (en 2D) qui proviennent de la frontière. La première relation impose une condition aux limites de non-glissement sur la frontière immergée tandis que la seconde exprime la propagation des forces des marqueurs vers les nœuds du réseau. Ce système d'équations doit ensuite être fermé en faisant agir la force sur l'écoulement du fluide et par la modélisation des forces elles-mêmes.

Tout algorithme d'IB doit ainsi faire converger les vitesses lagrangiennes des marqueurs vers les valeurs de vitesses du champs eulérien correspondantes, après interpolation. Plusieurs variantes de l'algorithme existent (explicit, implicite,...) mais nous présenterons et utiliserons dans la suite une méthode par forçage direct multiple pour LBM (*Multi direct-forcing IB-LBM*) qui est une méthode itérative explicite, rapidement convergente, utilisée pour traiter des frontières solides non-déformables.

Les discrétisations spatiales sont effectuées en introduisant une fonction d'interpolation (ou noyau) $\Delta(\mathbf{x})$ qui

est de courte portée, normalisée ($\sum_{\mathbf{x}} \Delta x^d \Delta(\mathbf{x}) = 1$), qui conserve la quantité de mouvement et le moment d'inertie, et évite les artefacts.⁸ Les équations d'IB discrétisées se notent alors sous la forme suivante :

$$\dot{\mathbf{r}}_j(t) = \sum_{\mathbf{x}} \Delta x^d \Delta(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{x}) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t), \quad (8)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, t) = \sum_j \Delta(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{x}) \mathbf{f}_j(t). \quad (9)$$

Par la suite, nous considérerons un solide immobile mais qui peut être soumis à une rotation de façon externe, i.e. l'écoulement du fluide n'aura pas d'influence en retour sur la position des pointeurs.

2. DÉTAILS DE L'ALGORITHME UTILISÉ

Le code écrit pour ce projet a été adapté d'un programme Python écrit par [9]. Il utilise extensivement la librairie **Jax** et notamment son extension **Jax.numpy** pour implémenter une version compilée 'à la volée' (*just in time* ou *jit*) dans le but d'accélérer la compilation et l'exécution du code de LBM. Le modèle utilisé est présenté en figure 2. Il s'agit d'un écoulement incompressible 2D (à densité uniforme et constante ρ) sur une grille de taille (N_x, N_y) , périodisée selon la direction y , entraîné par des conditions aux bords fixes de vitesse en $x = 0$ et $x = N_x$ (conditions aux bords de [10]). Un obstacle, modélisé par un cercle solide avec des conditions aux limites de rebond (*bounce-back*), est placé en son sein. La modification apportée par la suite concerne l'obstacle, pour lequel l'utilisation de la méthode de frontière immergée permettra de remonter à la valeur et la répartition des forces qui s'exercent sur l'obstacle. Celle-ci simplifie par ailleurs la construction d'obstacles de formes potentiellement plus complexes.

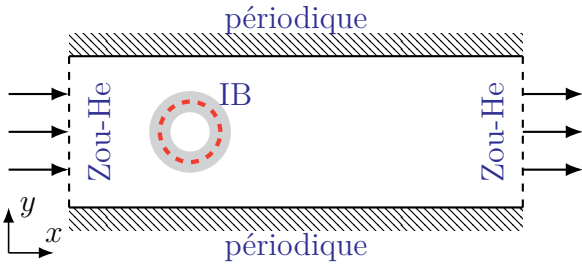


Fig. 2 Schématisation du modèle ainsi que des différents types de conditions aux bords utilisées. La région grisée autour de l'obstacle illustre la zone de la grille considérée comme voisine de la frontière immergée (en pointillés rouges).

Le modèle est ici totalement adimensionné, c'est-à-dire que les pas de temps Δt et d'espace Δx valent 1, ce qui implique que la vitesse du son $c_s = 1/\sqrt{3}$.⁴ Les valeurs de viscosité cinématique ν et du temps de relaxation τ_g sont fixées par la vitesse du flux entrant $\mathbf{u}^{(in)}(y, t)$ (que l'on maintient fixée et uniformément définie donc $\mathbf{u}^{(in)}(y, t) = \mathbf{u}^{(in)}$), le nombre de Reynolds $Re \doteq UR/\nu$ et la taille de l'obstacle. Les coordonnées $\mathbf{r}_j$ désignent les coordonnées des points de la frontière immergée, par opposition aux coordonnées $\mathbf{x}$ qui sont celles des nœuds de la grille. La notation $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ désigne l'ensemble des nœuds (de la grille)

voisins d'un point de coordonnées $\mathbf{r}$, i.e. tels que $|\mathbf{x} - \mathbf{r}| \leq \Delta$, où Δ est la largeur de la fonction d'interpolation, qui vaut typiquement $2\Delta x$.

Avant de détailler chaque point de l'implémentation réalisée, un pseudo-code reprenant les étapes du programme est présenté dans la partie suivante.

2.1. Vision d'ensemble d'une itération du code

L'algorithme en pseudo-code présenté ci-dessous se fonde sur les méthodes de forçage direct multiple (*Multi direct-forcing IB-LBM*) introduites par Kruger *et al.* [8] et De Rosi & Lévêque [11].

A – **Initialisations** : grille, obstacle, grandeurs macroscopiques (viscosité, vitesses, densités), distribution microscopique (distribution d'équilibre) et nombre d'itérations temporelles N_t .

B – Début de la boucle temporelle

Pour $0 < t \leq N_t$:

1. Prescription de la condition aux limites de flux sortant (Fig. 1) :

$$g_{3,6,7}(x = N_x, y, t) = g_{3,6,7}(x = N_x - 1, y, t - 1). \quad (10)$$

2. Calcul des grandeurs macroscopiques $\rho(\mathbf{x}, t)$ et $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ selon :

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}(\mathbf{x}, t), \quad (11)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho(\mathbf{x}, t)} \sum_{\alpha} g_{\alpha}(\mathbf{x}, t) \mathbf{c}_{\alpha}. \quad (12)$$

3. Condition aux limites de flux entrant sur la vitesse et la densité (schéma de [10]) :

$$\mathbf{u}(x = 0, y, t) = \mathbf{u}^{(in)}(y, t), \quad (13)$$

$$\rho(x = 0, y, t) = \frac{1}{1 - u_x(0, y, t)} (g_0 + g_2 + g_4 + 2(g_3 + g_6 + g_7))(0, y, t). \quad (14)$$

4. Calcul de la distribution à l'équilibre $g_{\alpha}^{(eq)}(\mathbf{x}, t)$:

$$g_{\alpha}^{(eq)}(\mathbf{x}, t) = w_{\alpha} \rho(\mathbf{x}, t) \left(1 + 3 \mathbf{c}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) + \frac{9}{2} (\mathbf{c}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t))^2 - \frac{3}{2} |\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)|^2 \right). \quad (15)$$

5. Prescription de la condition aux bords de flux entrant sur la distribution microscopique :

$$g_{1,5,8}(0, y, t) = g_{1,5,8}^{(eq)}(0, y, t). \quad (16)$$

6. Initialisation de la conditions aux bords IB : définition des grandeurs macroscopiques et microscopiques sur une grille de taille réduite ($\mathbf{u}^{(0)}(\mathbf{x})$), tableau des forces $\mathbf{F}$, tableau des vitesses lagrangiennes sur les points du contour IB $\mathbf{V}_j^{(0)}$, définition du nombre maximal de boucles d'IB M (typiquement fixé à 5), initialisation du compteur $m = 0$.

7. Début de la boucle de l'algorithme de forçage direct multiple pour la méthode d'IB : **Tant que** $m < M$ (ou **Tant que** vitesses lagrangiennes sur le contour $>$ tolérance) :

- (a) Incrémentation du compteur : $m \leftarrow m + 1$;
- (b) Calcul des vitesses lagrangiennes en chaque point du contour :

$$\mathbf{V}_j^{(m)}(t) = \sum_{\mathbf{x} \in \mathcal{V}(\mathbf{r}_j)} \Delta(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{x}) \mathbf{u}^{(m-1)}(\mathbf{x}, t); \quad (17)$$

- (c) Calcul des forces correctives lagrangiennes qui s'appliquent en chaque point en fonction de la prescription de vitesses des pointeurs $\mathbf{V}_j^{(B)}(t)$:

$$\mathbf{f}_j^{(m)}(t) = 2\rho \left(\mathbf{V}_j^{(B)}(t) - \mathbf{V}_j^{(m)}(t) \right); \quad (18)$$

- (d) Propagation des $\mathbf{f}_j^{(m)}(t)$ aux nœuds du réseau :

$$\mathbf{F}^{(m)}(\mathbf{x}, t) = \sum_j \Delta(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{x}) \mathbf{f}_j^{(m)}(t); \quad (19)$$

- (e) Correction des vitesses eulériennes sur les nœuds du réseau selon :

$$\mathbf{u}^{(m)}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{u}^{(m-1)}(\mathbf{x}, t) + \frac{\mathbf{F}^{(m)}(\mathbf{x}, t)}{2\rho(\mathbf{x}, t)}. \quad (20)$$

8. Calcul de la force corrective totale :

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, t) = \sum_m \mathbf{F}^{(m)}(\mathbf{x}, t), \quad (21)$$

et implémentation dans le calcul du terme additionnel dû aux forces exercées par la présence de l'obstacle :

$$g_\alpha^{(F)}(\mathbf{x}, t) = g_\alpha^{(\text{obst})}(\mathbf{x}, t) = 3w_\alpha \mathbf{F}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{c}_\alpha. \quad (22)$$

9. Mise à jour du champ de vitesses macroscopiques $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ par $\mathbf{u}^{(M)}(\mathbf{x})$ sur les nœuds de la grille autour de l'obstacle.

10. Calcul de la distribution post-collision par la méthode BGK :

$$g_\alpha^*(\mathbf{x}, t) = g_\alpha(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\tau_g} (g_\alpha(\mathbf{x}, t) - g_\alpha^{(\text{eq})}(\mathbf{x}, t)) + g_\alpha^{(\text{obst})}(\mathbf{x}, t). \quad (23)$$

11. Etape de propagation (*streaming*) :

$$g_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha, t + 1) = g_\alpha^*(\mathbf{x}, t). \quad (24)$$

2.2. Initialisations

L'initialisation du code commence par la création d'une grille de points de taille (N_x, N_y) . Les coordonnées de l'obstacle sont ensuite définies par des couples de flotants notés $\mathbf{r}_j$, au nombre de N_b . Ceux-ci sont paramétrisés comme des ellipses, en introduisant les paramètres R (rayon), a et b (échelle des demi-grands axes) ainsi que

les angles $\theta_j \doteq 2\pi j/N_b$ (Fig. 3). Les coordonnées des pointeurs sont alors définies par :

$$\mathbf{r}_{j,x} = x_C + aR \cos(\theta_j), \quad \mathbf{r}_{j,y} = y_C + bR \sin(\theta_j), \quad (25)$$

où (x_C, y_C) sont les coordonnées du centre de l'obstacle (Fig. 3). Ces coordonnées délimitent l'ellipse d'équation $((x - x_C)/a)^2 + ((y - y_C)/b)^2 = R^2$. Une zone de voisinage, constituée de l'ensemble des nœuds de la grille situés à une distance de moins de 2 nœuds de chaque pointeur, est définie autour de l'obstacle. Cela permet de restreindre les calculs des forces s'appliquant sur le fluide à une zone réduite et ainsi économiser du temps de calcul. En dehors de cette zone, l'obstacle n'exerce par de force sur l'écoulement.

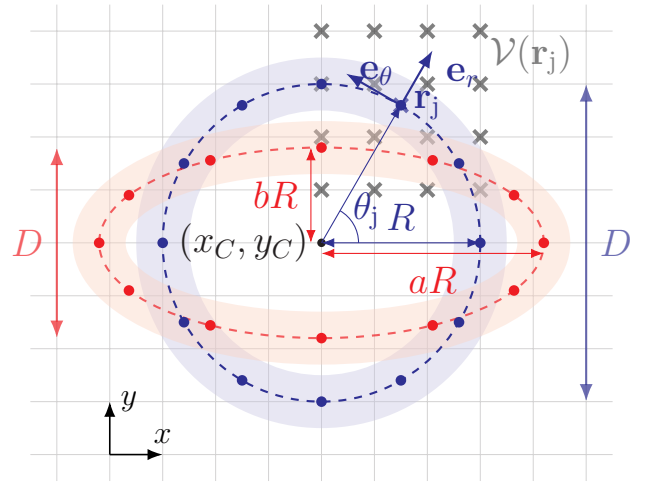


Fig. 3 Schématisation de l'obstacle et des différentes quantités correspondantes. En bleu, pour un cercle parfait, en rouge pour une ellipse de rapports d'aspect (a, b) . D correspond au diamètre apparent de l'obstacle selon la direction y (orthogonale à l'écoulement). Les croix grises indiquent les nœuds de la grille voisins du point $\mathbf{r}_j$.

L'implémentation d'une rotation de l'obstacle circulaire se fait en définissant des vitesses lagrangiennes de forçage suivantes (prescription de vitesses) en chaque point de l'interface :

$$\mathbf{V}_j^{(B)} = \Omega R \mathbf{e}_\theta(\theta_j), \quad (26)$$

où Ω est la vitesse de rotation et $\mathbf{e}_\theta$ sont les vecteurs azimutaux unitaires de la base polaire.

Un autre aspect important de l'initialisation est la définition des distributions g_α initiales. Pour cela, le profil de vitesse entrant $\mathbf{u}^{(\text{in})}$ est défini en $x = 0$. Sa valeur est fixée à $\mathbf{u}^{(\text{in})} = 0.04 \mathbf{e}_x$, de sorte que $\text{Ma} = |\mathbf{u}^{(\text{in})}|/c_s \ll 1$. Le nombre de Reynolds Re est alors utilisé pour fixer la valeur de viscosité ν selon : $\nu \doteq |\mathbf{u}^{(\text{in})}|R/\text{Re}$ ainsi que le temps de relaxation adimensionné $\tau_g = 3\nu + 1/2$. On introduit par ailleurs la vitesse de rotation adimensionnée (ou taux de rotation) $\hat{\Omega} \doteq \Omega R/|\mathbf{u}^{(\text{in})}|$. La densité est quant à elle fixée de façon uniforme à 1. La distribution microscopique initiale est alors définie par la distribution d'équilibre prise en la densité et un champ de vitesse valant zéro partout sauf en $x = 0$, où il vaut $\mathbf{u}^{(\text{in})}$.

2.3. Distribution et grandeurs macroscopiques

La distribution microscopique est représentée par un tableau de taille $(N_x, N_y, 9)$, où la dernière dimension est la direction de vitesse microscopique α . Les moments correspondant aux grandeurs macroscopiques sont alors calculé par : $\rho = \sum_{\alpha} g_{\alpha}$ et $\rho \mathbf{u} = \sum_{\alpha} g_{\alpha} \mathbf{c}_{\alpha}$ en chaque point de la grille. Ces grandeurs permettent alors de calculer la distribution d'équilibre $g_{\alpha}^{(eq)}$ nécessaire pour l'étape de collision. Les poids correspondants w_{α} valent, pour le modèle D2Q9, respectivement : $w_0 = 4/9$, $w_{1,2,3,4} = 1/9$ et $w_{5,6,7,8} = 1/36$.

2.4. Conditions aux bords

Mis à part la condition de frontière immergée, deux types de conditions aux bords sont utilisées dans cette modélisation : les contraintes fixant les flux entrant et sortant, provenant de l'étude menée par [10] ainsi que les conditions aux bords périodiques dans la direction y . La vitesse entrante en $x = 0$ est fixée à $\mathbf{u}^{(in)}$ tandis que la densité provient de la conservation de la densité et de la quantité de mouvement dans le schéma de Zou-He : $\rho(0, y, t) = (g_0 + g_2 + g_4 + 2(g_3 + g_6 + g_7))(0, y, t)/(1 - u_x(y, t))$ (étape (3)). La distribution microscopique en $x = 0$ est alors fixée à sa valeur d'équilibre correspondant à ces valeurs de vitesse et densité (étape (5)). La condition aux bords de flux sortant est quant à elle une simple translation des valeurs de distribution de $N_x - 1$ à N_x (étape (1)), qui permet la conservation du flux de matière.

D'autres types de conditions aux bords existent, comme la condition *bounce-back* qui correspond à un rebond de la distribution sur un obstacle solide. Une de ces variantes permet aussi de traiter des frontières immergées de forme quelconque.¹²

2.5. Frontière immergée

La méthode de frontière immergée remplace des conditions aux bords de *bounce-back* qui s'appliquaient sur l'obstacle dans le code initial de F. Köhler [9]. Il s'agit ainsi de considérer des coordonnées indépendantes des nœuds de la grille, au nombre égal à N_b . Ici, le code développé repose sur l'algorithme itératif de multi forçage direct introduit par [6]. Nous appliquons cet algorithme à un obstacle solide dont la position est fixée de façon externe par les vitesses lagrangiennes $\mathbf{V}_j^{(B)}(t)$ pour chaque pointeur de la frontière immergée. Le principe consiste alors à faire converger le champ eulérien de vitesse $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ de telle façon à ce que $\mathbf{u}(\mathbf{r}_j(t), t) \stackrel{!}{=} \mathbf{V}_j^{(B)}(t)$, en introduisant un modèle pour les forces $\mathbf{f}_j(t)$ s'appliquant sur la frontière et en prenant en compte l'action des forces sur l'écoulement.

Le nombre d'itérations sera noté M et le comp-
teur est noté m^a . La première étape d'une itération de l'algorithme d'IB consiste à calculer les vitesses des pointeurs $\mathbf{V}_j^{(m)}(t) \doteq \dot{\mathbf{r}}_j(t)$ par l'interpolation du champ de vitesses eulériens temporaire $\mathbf{u}^{(m)}$ en sommant dans un voisinage du pointeur de coordonnées

$\mathbf{r}_j : \mathbf{V}_j^{(m)}(t) = \sum_{\mathbf{x}} \Delta(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{x}) \mathbf{u}^{(m-1)}(\mathbf{x}, t)$. On procède

de même pour les densités $\rho_j(t) \doteq \rho(\mathbf{r}_j(t), t)$. Le champ de vitesse $\mathbf{u}^{(0)}$ est initialisé à sa valeur calculée avant l'étape d'IB. Une force résulte alors de la différence entre la vitesse lagrangienne et la consigne, et a pour expression :

$$\mathbf{f}_j^{(m)}(t) = 2\rho_j(t) \frac{\mathbf{V}_j^{(B)}(t) - \mathbf{V}_j^{(m)}(t)}{\Delta t}. \quad (27)$$

Elle correspond à la force de réaction de l'obstacle face à l'écoulement ambiant. L'ensemble des forces calculées sur les pointeurs sont alors propagées aux nœuds de la grille selon $\mathbf{F}^{(m)}(\mathbf{x}, t) = \sum_j \Delta(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{x}) \mathbf{f}_j^{(m)}(t)$. Notons que le

calcul de $\mathbf{F}^{(m)}(\mathbf{x}, t)$ dans l'expression précédente (19) n'utilise pas l'identification d'un voisinage des points de l'IB sur les nœuds de la grille, ce qui rendrait l'implémentation beaucoup moins efficace. Au lieu de cela, la somme est effectuée sur l'ensemble des points de l'IB pour chacun des nœuds de coordonnées $\mathbf{x}$ situés dans le voisinage de l'obstacle. Enfin, le champ de vitesse eulérien est corrigé par l'effet de cette force selon : $\mathbf{u}^{(m)} = \mathbf{u}^{(m-1)} + \Delta t \mathbf{F}^{(m)}/(2\rho)$.

À la fin de la dernière itération, le champ de vitesses sera corrigé dans le voisinage de l'obstacle par la valeur de $\mathbf{u}^{(M)}$. La force corrective totale $\mathbf{F}$ à appliquer au fluide sera alors la somme de toutes les forces correctives $\mathbf{F}^{(m)}$ et correspond à l'opposé de la force que subit l'obstacle. Elle contribue à la distribution d'équilibre par l'addition du terme $g_{\alpha}^{(obst)} \doteq 3w_{\alpha} \mathbf{F} \cdot \mathbf{c}_{\alpha}$. La figure 4 présente un exemple d'application minimal de l'algorithme à un écoulement uniforme autour d'un obstacle circulaire, sans rétroaction des forces sur l'écoulement. On note la convergence graduelle du champ de vitesses vers une solution où celui-ci s'annule au voisinage des pointeurs solides. Le champ de forces dû à la présence de l'obstacle est alors localisé dans un voisinage très proche de la frontière.

Deux points nécessitent cependant quelques précisions. Il s'agit de l'influence du nombre de points placés sur la frontière immergée ainsi que la forme des fonctions d'interpolation.

2.5.1. Convergence de l'algorithme – Nombre de pointeurs sur la frontière

La convergence de l'algorithme est estimée par la décroissance des valeurs de $|\mathbf{V}_j^{(B)} - \mathbf{V}_j^{(m)}|$. D'une manière générale, celle-ci se fait de façon rapide (Fig. 5) et il suffit de seulement quelques itérations, autour de 5, pour obtenir un résultat satisfaisant.⁸

La convergence et la précision de la méthode dépend du nombre de points présents sur la frontière immergée N_b et leur distance. Pour garantir une précision relativement uniforme, il est préférable que la distance entre deux pointeurs voisins soit environ constante. De plus, il a été estimé que cette distance soit environ la même qu'entre 2 points sur la grille, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du pas de grille Δx .⁸ Ainsi, pour un obstacle circulaire, on doit avoir $N_b \simeq 2\pi R/\Delta x \simeq 6R$ pour $\Delta x = 1$. Dans les simulations effectuées, $R = 5$ et N_b est fixé à 25 – 30

En effet, si la distance moyenne entre les points est trop grande, ceux-ci risquent de se comporter de manière isolée

^a. Dans l'implémentation présentée, le nombre d'itération du code de forçage M est fixé a priori mais il est aussi possible de donner un critère de tolérance sur les vitesses lagrangiennes des pointeurs.

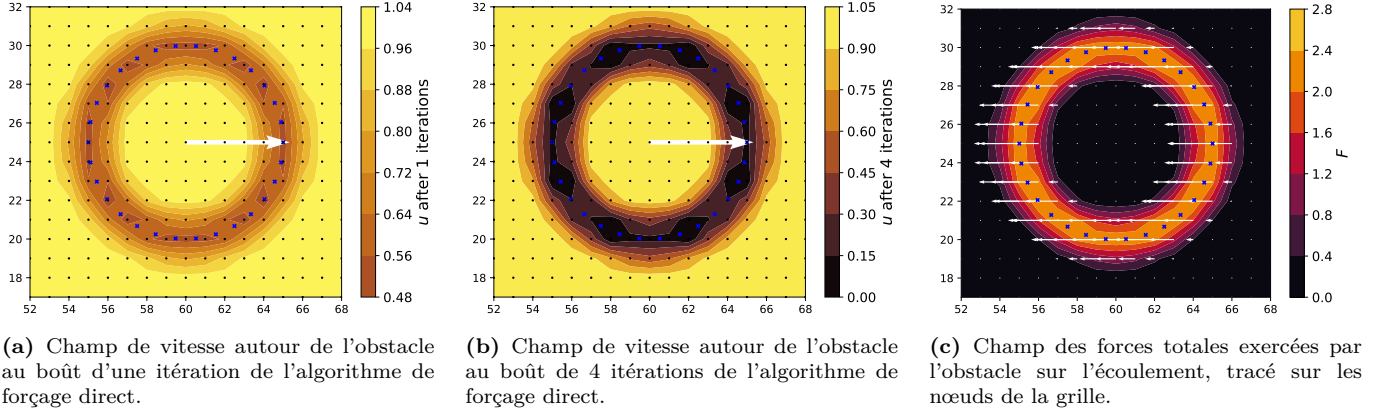


Fig. 4 Exemple minimal de l'application de la méthode de frontière immergée à un cercle plongé dans un écoulement uniforme (dont la direction est indiquée par la flèche blanche) et constant vers la droite, montrant la convergence graduelle de l'algorithme pour un nombre de pointeurs $N_b = 30$ et $R = 5$ avec la fonction-noyau $\phi_{\text{sqr}t2}$. Les points de la frontières sont indiqués par des croix bleues tandis que les nœuds de la grille sont en noir ou blanc.

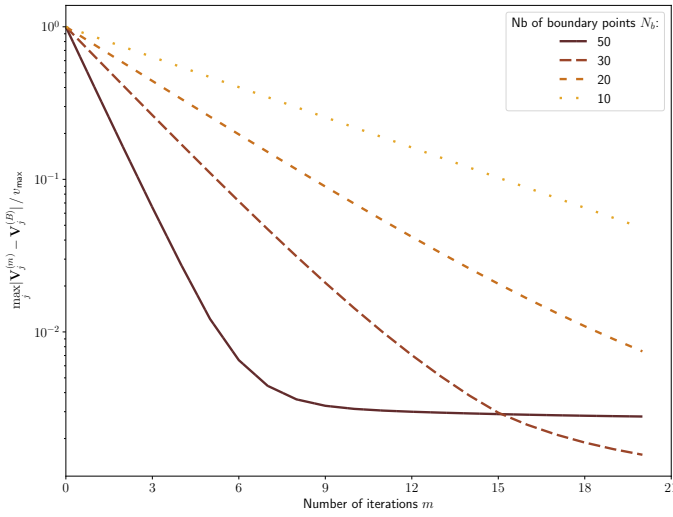


Fig. 5 Influence du nombre d'itérations et du nombre de points du contour sur la convergence de la méthode pour un obstacle de rayon $R = 5$ sans rotation ($\mathbf{V}_j^{(B)} = 0$). Ici, le N_b idéal vaut autour de 30.

et tout se passera comme si le fluide interagissait avec des points matériels. Cependant, si celle-ci est trop petite devant la taille du pas de la grille, les forces s'appliquant sur l'écoulement risquent d'être surestimées par l'addition de contributions de pointeurs proches d'un même nœud de la grille. De plus, cela allonge nécessairement le temps de calcul.

2.5.2. Fonction d'interpolation (noyau)

Pour des raisons de praticité, la fonction d'interpolation $\Delta(\mathbf{x})$ (noyau ou *kernel*) utilisée pour prolonger les valeurs des champs définis sur la grille en un point de coordonnée quelconque, est factorisée sous la forme suivante en 2D :

$$\Delta(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Delta x^2} \phi(x/\Delta x) \phi(y/\Delta x), \quad (28)$$

où la fonction ϕ désigne une fonction-noyau unidimensionnelle. Il en existe quelques différentes, qui se distinguent notamment par leur largeur, elles sont tracées en figure 6.

La fonction-noyau $\phi_{\text{sqr}t2}$ utilisée par la suite dans les simulations a pour expression :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{8} \left(3 - 2|r| + \sqrt{1 + 4|r| - 2r^2} \right), & |r| \leq 1 \\ \frac{1}{8} \left(5 - 2|r| - \sqrt{-7 + 12|r| - 4r^2} \right), & |r| \in [1, 2] \\ 0, & 2 \leq |r|. \end{cases} \quad (29)$$

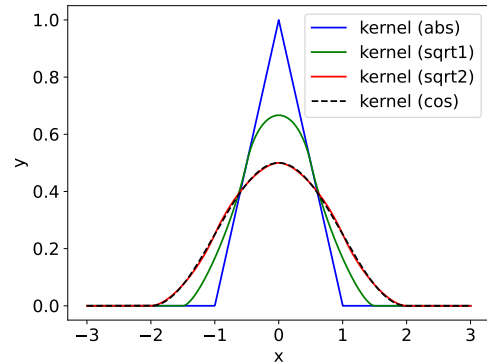


Fig. 6 Tracé de différentes fonctions-noyaux utilisées pour la méthode de frontière immergée.

Le choix du noyau d'interpolation a une influence sur l'écoulement car il donne une certaine épaisseur non nulle à l'obstacle solide. Plus la largeur du noyau est grande et plus son épaisseur sera importante, ce qui augmentera le diamètre effectif de l'objet et rendra ses frontières plus diffuses (Fig. 7). Cependant, un noyau très étroit pourra donner lieu à des erreurs ou des instabilités.⁸

2.6. Forçage, collisions et propagation

La prise en compte des forces provoquées par la présence de l'obstacle passe par l'ajout d'un terme supplémentaire $g_{\alpha}^{(\text{obst})}(\mathbf{x}, t)$ dans l'étape de collision (plusieurs expressions existent pour ce terme, se référer au chapitre correspondant dans [13]).

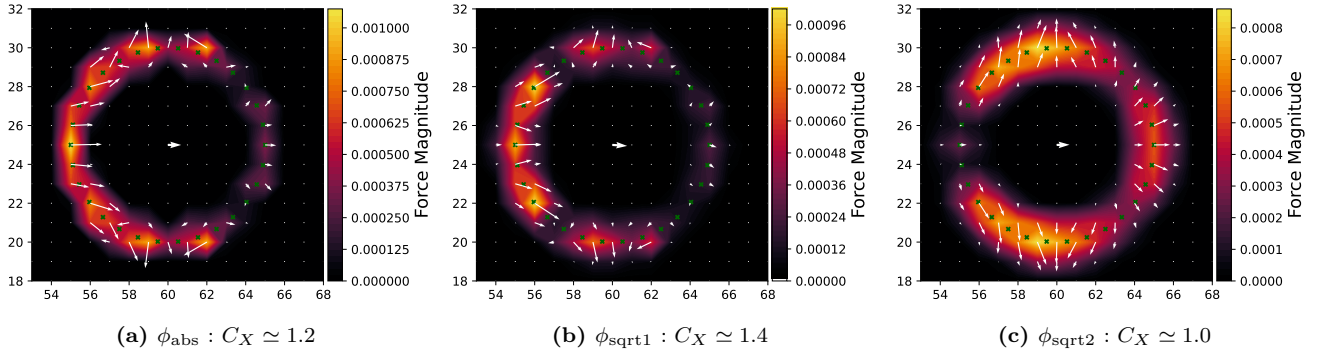


Fig. 7 Comparaison des champs de forces $\mathbf{F}(\mathbf{x}, t)$ pour trois différentes fonctions d'interpolation (ϕ_{abs} , ϕ_{sqrt1} et ϕ_{sqrt2}) pour $\text{Re} = 250$, $R = 5$, $N_b = 35$, à l'itération de temps $t = 10000$. On note que plus le noyau est étalé, plus la taille de la zone d'influence de l'obstacle est grande et diffuse. Cela a une influence non négligeable sur l'écoulement global, ce qui se ressent sur les valeurs de forces totales qui s'appliquent sur l'objet, représentées ici par le coefficient de traînée C_X .

L'expression utilisée dans le code est la suivante :⁶

$$g_{\alpha}^{(\text{obst})}(\mathbf{x}, t) = \Delta t \frac{w_{\alpha}}{c_s^2} \mathbf{F}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{c}_{\alpha}. \quad (30)$$

Cette expression est suffisante dans le cas d'un écoulement strictement incompressible, comme dans notre étude, mais les effets de compressibilités amènent à prendre en compte des termes supplémentaires. Une expression du terme de forçage à l'ordre de suivant en Ma est alors nécessaire :

$$g_{\alpha}^{(\text{obst})}(\mathbf{x}, t) = \Delta t \frac{w_{\alpha}}{c_s^2} \left(\mathbf{c}_{\alpha} - \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) + \frac{(\mathbf{c}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)) \mathbf{c}_{\alpha}}{c_s^2} \right) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x}, t). \quad (31)$$

Les effets des collisions ainsi que de la présence de forces extérieures sont combinés au sein de l'expression suivante appelée distribution post-collisions :

$$g_{\alpha}^*(\mathbf{x}, t) \doteq g_{\alpha}(\mathbf{x}, t) - (g_{\alpha}(\mathbf{x}, t) - g_{\alpha}^{(\text{eq})}(\mathbf{x}, t)) / \tau_g + g_{\alpha}^{(\text{obst})}(\mathbf{x}, t), \quad (32)$$

qu'il ne reste plus qu'à propager aux nœuds voisins selon :

$$g_{\alpha}(\mathbf{x} + \Delta t \mathbf{c}_{\alpha}, t + \Delta t) = g_{\alpha}^*(\mathbf{x}, t). \quad (33)$$

Les conditions aux bords périodiques en $y = 0, N_y$, sont fixées en faisant en sorte que $g_{\alpha}(x, y = N_y + 1, t) = g_{\alpha}(x, y = 0, t)$. Ainsi, par exemple, les nœuds voisins d'un point situé sur le bord $y = N_y$ contiennent des nœuds situés en face sur le bord $y = 0$.

3. RÉSULTATS

Grâce à la méthode de frontière immergée, il est possible d'accéder à la résultante des forces $\mathbf{F}$ qui s'exercent sur l'obstacle ainsi qu'à la répartition spatiales de ces forces. C'est ce que nous étudierons par la suite, en particulier pour caractériser la transition entre différents régimes d'écoulements à bas Reynolds.

Phénoménologiquement, à très bas Reynolds (en-dessous de $\text{Re} = 1$), l'écoulement est rampant et les lignes de courant sont parfaitement symétriques en amont et en aval de l'objet. L'influence sur le champ de vitesse porte

sur une grande distance, ce qui explique que les forces s'exerçant sur l'obstacle sont les plus importantes.

À partir de $\text{Re} \sim 10$, on note l'apparition d'un sillage derrière l'objet (Fig. 9a) dont la taille longitudinale augmente avec Re . Ceci correspond à la formation de deux tourbillons de vorticités opposées se détachant symétriquement de l'arrière de l'objet.

Lorsque $\text{Re} \gtrsim 40$, l'écoulement derrière le cylindre commence à se déstabiliser et une série régulière de tourbillons alternés, appelées allée de Von Kármán, apparaît progressivement (Fig. 9b).

Pour des Re plus élevés, ceux-ci sont renforcés et leur structure devient graduellement chaotique et moins régulière. L'écoulement reste cependant laminaire jusqu'à environ $\text{Re} \sim 2000$. Une étude détaillée des différents régimes d'écoulements autour d'un cylindre circulaire ainsi que des schémas correspondants peut être trouvée dans le livre de Tritton [14].

À partir de la somme totale des forces de contact et des valeurs moyennes de densité et de vitesse, on définit le coefficient de traînée C_X comme la norme de la force exercée sur l'obstacle dans la direction parallèle à l'écoulement, adimensionnée par la pression dynamique $1/2 \rho |\mathbf{u}|^2$ multipliée par la dimension caractéristique de l'obstacle D (en 2D) :

$$C_X = \frac{2|F_x|}{\rho |\mathbf{u}^{(\text{in})}|^2 D}. \quad (34)$$

Ici, $D \doteq 2Rb$, où R est le rayon primordial de l'obstacle et b est le paramètre de forme selon y , désigne le diamètre apparent selon la direction y , c'est-à-dire selon la direction perpendiculaire à l'écoulement. On définit de même le coefficient de portance, noté C_Y comme la force exercée dans la direction perpendiculaire à l'obstacle adimensionnée de la même manière :

$$C_Y = \frac{2|F_y|}{\rho |\mathbf{u}^{(\text{in})}|^2 D}. \quad (35)$$

Ces coefficients permettent d'établir des lois générales sur les forces s'exerçant sur un obstacle au sein d'un écoulement uniforme incompressible infiniment étendu. Ceux-ci, par des arguments dimensionnels et de similitudes, dépendent uniquement du nombre de Reynolds Re , du taux

de rotation de l'obstacle $\tilde{\Omega}$ et de son rapport d'aspect a/b . Cependant, dans le cas de simulations numériques, à cause des effets de résolution limitée, de discrétisation et d'imprécisions numériques, ces coefficients peuvent aussi dépendre de paramètres supplémentaires comme la taille de la grille (N_x, N_y) (ou la résolution spatiale, ce qui revient au même ici), le rayon du cercle R , le nombre de points sur la frontière immergée N_b et le choix de la fonction d'interpolation ϕ .

Devant le nombre de paramètres en jeu et le peu de temps dont je dispose pour effectuer une étude systématique, j'ai dû procéder à un choix dans mon étude et me suis restreint à l'étude de C_X et C_Y en fonction de Re pour quelques taux de rotation.

Dans le régime de bas Reynolds ($Re \lesssim 1$), le coefficient de traînée suit expérimentalement la loi $C_X \sim 24/Re$, qui correspond à une loi de frottements de Stokes $F_x = 3\pi\mu UD$, linéaire en la vitesse d'écoulement. Au-delà de $Re = 1$, le comportement de C_X s'éloigne de cette tendance. Selon [6], pour un cylindre circulaire, on a les résultats suivants : à $Re = 20$, $C_X \simeq 2.1$ et à $Re = 40$, $C_X \simeq 1.6$. Ces valeurs proviennent d'une étude numérique utilisant la méthode IB-LBM et où les résultats concordent avec ceux obtenus par d'autres méthodes de numériques.

Les résultats de coefficients de traînée et de portance en fonction de Re sont présentés en figures 8a et 8b, respectivement pour différents taux de rotation $\tilde{\Omega}$. Pour des raisons d'imprécisions numériques, au delà de $Re \sim 300$, le code Python a tendance à diverger à partir de quelques milliers d'itérations temporelles, le nombre de Mach augmentant assez brusquement. De même, pour un taux de rotation $\tilde{\Omega} \gtrsim 1$, le nombre de Mach aura tendance à dépasser la prescription de convergence fixée à 0.3.

Le comportement de C_X sans rotation semble être en loi de puissance $Re^{-1/3}$. Cependant, les valeurs que j'obtiens dans mon étude sont relativement surestimées par rapport à celles citées par [6], bien qu'elles restent du même ordre de grandeur. Il semblerait que les dimensions, ou autrement dit, la résolution de la grille, notamment la dimension transverse N_y dans la direction périodisée, aient une grande importance, mais cette étude reste encore à effectuer. Malgré cela, C_X reste une fonction décroissante de Re à $\tilde{\Omega} = 0$, ce qui est conforme aux observations expérimentales. Lors de l'ajout de rotation, un changement de régime se manifeste à partir d'un Re dépendant de la valeur du taux de rotation. Le coefficient de traînée C_X devient alors une fonction croissante de Re .

Les fluctuations de la force de portance pour $\tilde{\Omega} = 0$ sont quant à elle dues au décollement alternatif régulier des vortex derrière l'objet. L'ajout de rotation provoque l'apparition de l'effet Magnus, c'est-à-dire l'application d'une force de portance de moyenne non nulle. Elle tend à dévier la trajectoire d'un objet balistique mis en rotation et est donc responsable des effets de lift ou d'amorti au tennis par exemple. Celle-ci se produit en réaction à la déviation du flux à l'arrière de l'obstacle. Cette déviation se fait dans le sens de rotation de l'objet, la force de portance est donc dans la direction opposée à celle-ci (Fig. 10) et une différence de pression est observée de chaque côté de l'objet tournant. On note que cet effet est d'autant plus fort que Re et le taux de rotation est important.

4. CONCLUSION

Ce projet a consisté à adapter le code déjà existant d'un écoulement 2D incompressible périodisé autour d'un obstacle simple en LBM et à modifier le type de conditions aux bords. J'ai implémenté la méthode de frontière immergée, qui permet d'accéder aux valeurs et à la répartition des forces qu'exerce l'écoulement sur l'obstacle. Cette méthode permet de plus, de considérer des obstacles solides de formes quelconques et d'implémenter l'action d'un mouvement imposé depuis l'extérieur (ou subi par l'effet de l'écoulement). Dans l'étude que j'ai menée, je me suis intéressé à l'influence du nombre de Reynolds et à l'effet de la mise en rotation de l'obstacle sur les coefficients de traînée et de portance.

Même si les résultats obtenus sont quantitativement inexactes comparés à des études numériques similaires, ils reproduisent et expliquent certains phénomènes physiques observés, comme l'effet Magnus. Une étude plus approfondie de l'influence des différents paramètres physiques (rapport d'aspect, rayon du cercle, etc.) et numériques (résolution spatiale, choix de la fonction noyau, nombre de points, etc.) permettrait de tracer un espace des phases plus complet du comportement de l'écoulement autour d'un obstacle. Il aurait aussi pu être intéressant d'étudier la répartition des forces sur l'obstacle, l'orientation de la résultante des forces, la fréquence d'émission des tourbillons, ou encore l'établissement et la localisation des fluctuations de vitesses et de force. De même, il est possible de s'intéresser à l'influence de la forme de l'obstacle ou à l'effet de la translation ou la déformation de l'obstacle (extérieure ou sous l'effet du fluide), possibilités offertes par la méthode de frontières immergées.

REMERCIEMENTS

Je remercie Emmanuel Lévêque pour ses précieux retours ainsi que Guillaume Laibe et Antoine Venaille. Je remercie Élie pour ses quelques conseils spécifiques. Mais surtout un immense merci à toute l'équipe du JPCE <3!!!

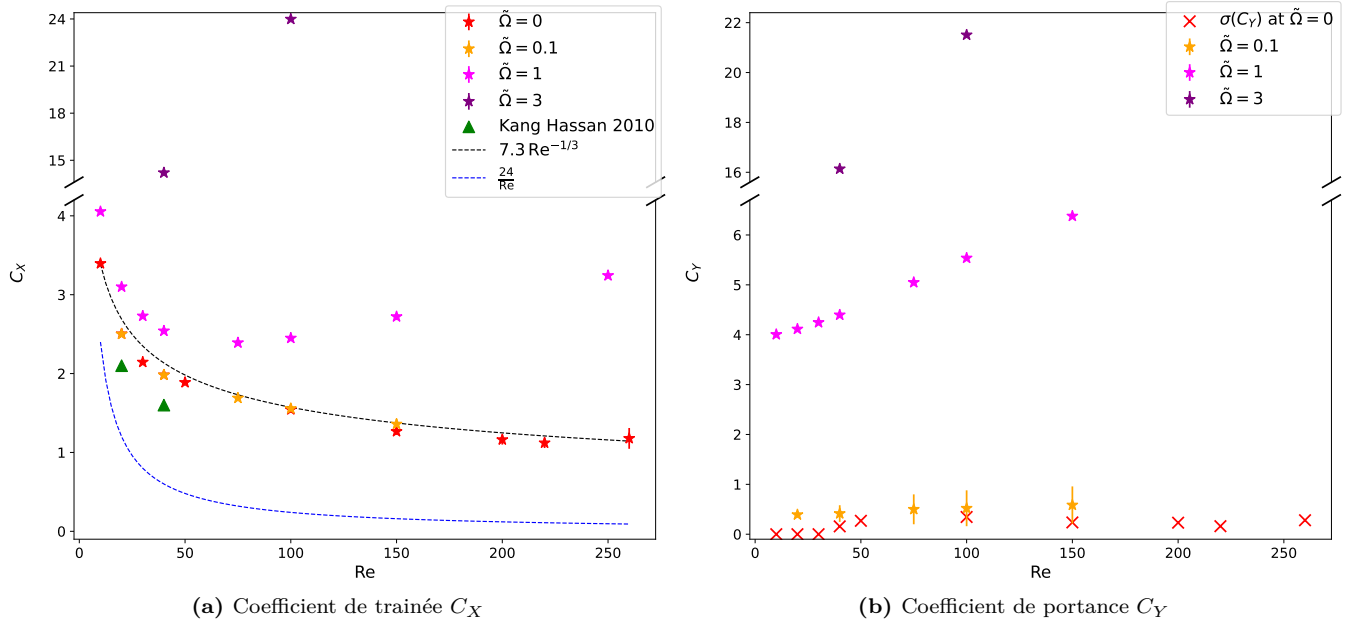
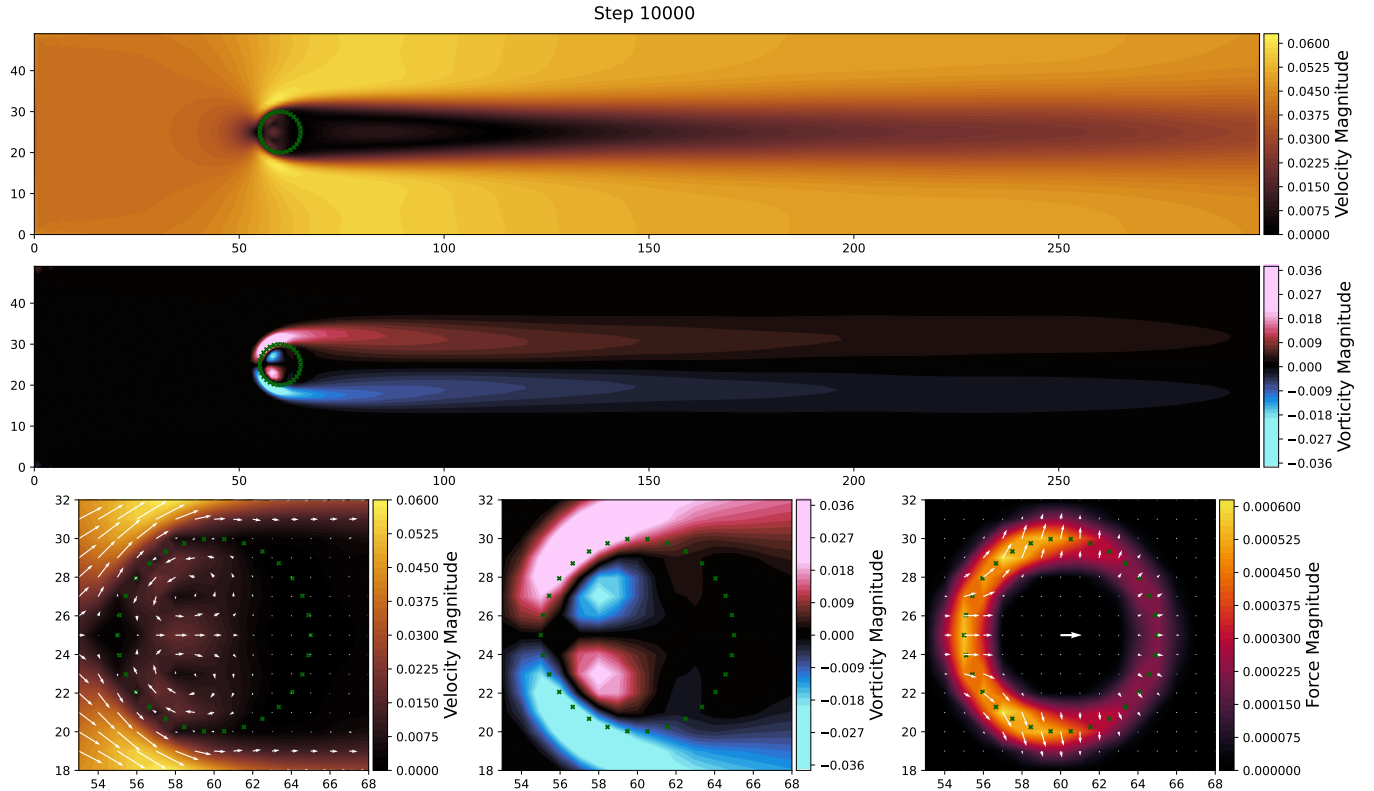


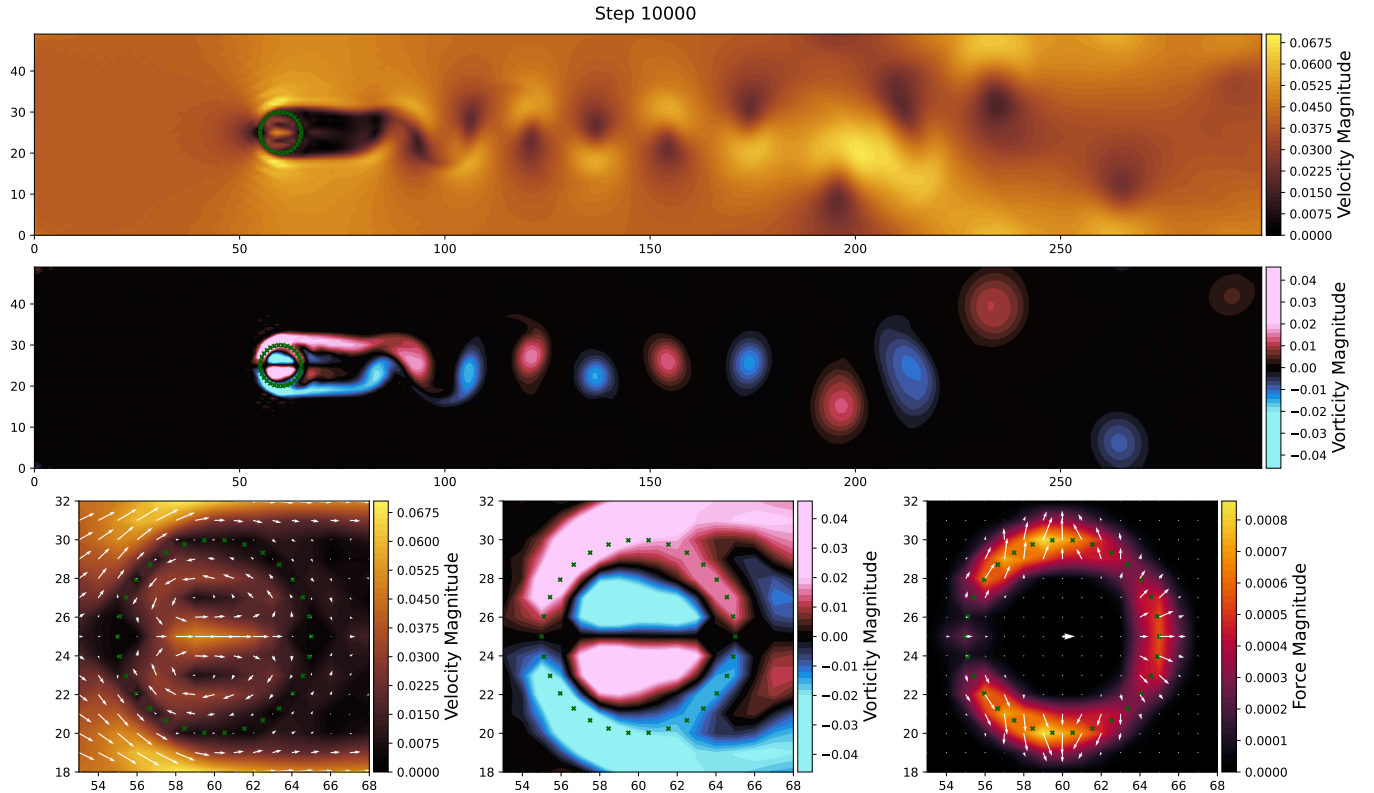
Fig. 8 Comportement des coefficients de trainée et portance en fonction du nombre de Reynolds, Re , et du taux de rotation, $\tilde{\Omega}$. Ici, l'obstacle est circulaire de rayon $R = 5$, avec $N_b = 35$, $(N_x, N_y) = (300, 50)$. La fonction d'interpolation utilisée est $\phi_{\text{sqr}2}$. Ces valeurs sont moyennées sur une dizaine de millier d'itérations après stabilisation de l'écoulement et les barres d'erreurs proviennent donc des fluctuations dues à la turbulence, à la déstabilisation de l'écoulement ou au décollement alternatif des vortex.

RÉFÉRENCES

- (1) CHAPMAN, S. , *The mathematical theory of non-uniform gases, An account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, 1952.
- (2) CERCIGNANI, C. in *The Boltzmann Equation and Its Applications*; Springer New York : New York, NY, 1988, p. 40-103.
- (3) HE, X.; LUO, L.-S. *Phys. Rev. E* **1997**, *56* , 6811-6817.
- (4) KRÜGER, T.; KUSUMAATMAJA, H.; KUZMIN, A.; SHARDT, O.; SILVA, G.; VIGGEN, E. M. , *The Lattice Boltzmann Method: Principles and Practice*; Graduate Texts in Physics; Springer International Publishing : Cham, 2017.
- (5) FENG, Z.-G.; MICHAELIDES, E. E. *Journal of Computational Physics* **2004**, *195* (2) , 602-628.
- (6) KANG, S. K.; HASSAN, Y. A. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* **2011**, *66* (9) , 1132-1158.
- (7) ESHGHINEJADFARD, A.; ABDELSAMIE, A.; JANIGA, G.; THÉVENIN, D. *Particuology* **2016**, *25* , 93-103.
- (8) KRÜGER, T.; KUSUMAATMAJA, H.; KUZMIN, A.; SHARDT, O.; SILVA, G.; VIGGEN, E. M. in *The Lattice Boltzmann Method: Principles and Practice*; Graduate Texts in Physics; Springer International Publishing : Cham, 2017, p. 153-230.
- (9) KÖHLER, F. LBM Fluid Simulation in JAX, 2023, <https://github.com/Ceyron/Lattice-Boltzmann-Method-JAX>.
- (10) ZOU, Q.; HE, X. *Physics of Fluids* **1997**, *9* (6) , 1591-1598.
- (11) DE ROSIS, A.; LÉVÊQUE, E. *Computers & Mathematics with Applications* **2016**, *72* (6) , 1616-1628.
- (12) WANG, Z.; WEI, Y.; QIAN, Y. *Applied Mathematical Modelling* **2020**, *81* , 428-440.
- (13) KRÜGER, T.; KUSUMAATMAJA, H.; KUZMIN, A.; SHARDT, O.; SILVA, G.; VIGGEN, E. M. in *The Lattice Boltzmann Method: Principles and Practice*; Graduate Texts in Physics; Springer International Publishing : Cham, 2017, p. 231-263.
- (14) TRITTON, D. J. in *Physical Fluid Dynamics*; Springer Netherlands : Dordrecht, 1977, p. 18-29.



(a) Champs de vitesses eulériennes, de vorticité et de forces (avec zooms autour de l'obstacle) pour $Re = 50$ (régime de bas Reynolds). L'écoulement reste laminaire et se déstabilise peu initialement.



(b) Champs de vitesses eulériennes, de vorticité et de forces (avec zooms autour de l'obstacle) pour $Re = 250$ (régime de plus fort Reynolds). Dans ce régime, une allée de tourbillons commence à se former derrière l'objet.

Fig. 9 Écoulements autour d'un obstacle circulaire à l'itération de temps $t = 10000$ dans deux régimes. L'objet a pour rayon $R = 5$ et possède $N_b = 35$ pointeurs. La fonction d'interpolation utilisée est $\phi_{\text{sqr}2}$. La vorticité selon z , $\omega \doteq \partial_x u_y - \partial_y u_x$, permet de mieux visualiser l'apparition et la localisation des tourbillons dans le sillage de l'objet.

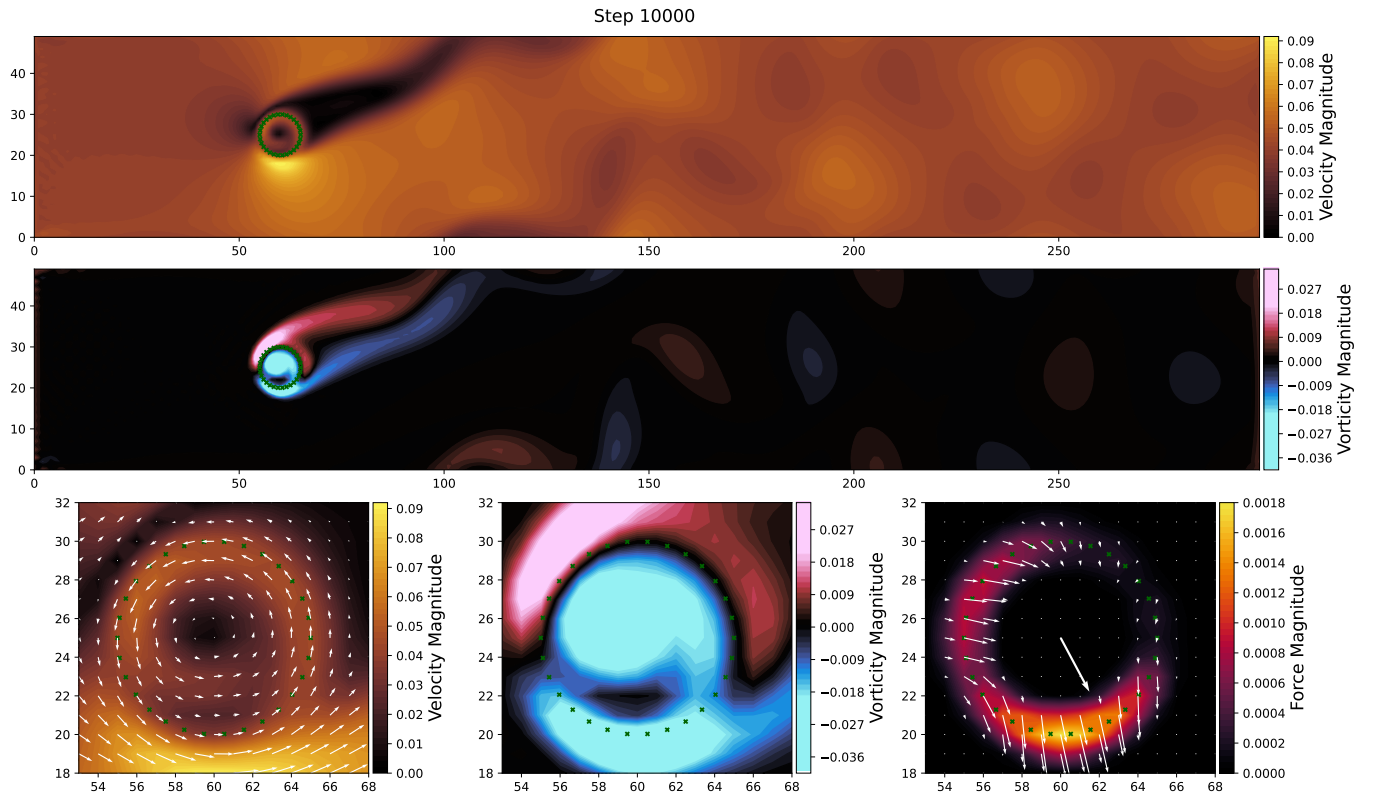


Fig. 10 Champs de vitesses eulériennes, de vorticité et de forces (avec zooms autour de l'obstacle) pour $Re = 50$ avec mise en rotation de l'obstacle   $\tilde{\Omega} = 1$   l'itération de temps $t = 10000$. L'objet a pour rayon $R = 5$ avec $N_b = 35$ et la fonction d'interpolation utilisée est ϕ_{sqrt2} . On note l'apparition d'une composante non négligeable de la force s'appliquant sur l'objet selon la direction $-\mathbf{e}_y$ qui provient de l'effet Magnus.

SILICON AND ITS GLASSY DANCE WITH FLUORINE

OLIVIER ALBRICH-SALES, MARIA SAMIÑÁN

This article delves into the versatile properties of silicon, with a primary focus on its renowned application in glass. Additionally, we examine silicon's susceptibility to fluorine, highlighting fluorine as a global reagent against silicon

1. INTRODUCTION

Silicon is an element located in the third period and group 14 in the periodic table.¹ Its electronic structure is $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Silicon was used in oxide form in the first human tools.² Attempts to reduce silicon by electrolysis failed. It wasn't until 1822 that Jöns Berzelius obtained a pure form of silicon by heating potassium fluorosilicate with potassium. However, the reaction product was contaminated with potassium silicide, which was removed by stirring with water to obtain silicon powder.

Today, silicon has many applications thanks to its multiple properties and can be found in a variety of forms for a wide range of uses.

This article focuses on two silicon forms : silica, which occurs naturally on Earth and is found in glass, and metallic silicon, which does not occur naturally and must be obtained by reducing silica. Despite all these properties and advantages, silicon, particularly in the form of glass, has a weakness in relation to fluorine, which will be discussed in the last section.

2. SILICA

2.1. Resources

Silicon dioxide presents itself in two primary classifications : crystalline and non-crystalline (amorphous).³ In its crystalline form, this compound occurs naturally as quartz, tridymite, cristobalite, stishovite, and coesite. In contrast, amorphous silica manifests in nature as opal, infusorial earth, and diatomaceous earth. Quartz glass stands as an intermediary state between these structural variations.

2.2. Structures

The most common crystallographic structure of silicates is that of alpha quartz. The crystal system is trigonal and the lattice system is hexagonal. Each silicon (Si^{4+}) is sur-

rounded by 4 oxygen (O^{2-}) in the crystal, forming a chain of tetrahedra linked at the apex.

But there are other, more exotic crystallographic structures, such as beta quartz, which is an allotropic form of silicate. This form of quartz is found mainly in magma where the environment is very hot. It forms at temperatures above 573°C , but on cooling, it reverts to its more common form (alpha quartz).²

Angles (Degree)	$\alpha = 90$	$\beta = 90$	$\gamma = 120$
Lattice parameters ($\text{\AA}$)	$a = 4.92$	$b = 4.92$	$c = 5.43$

Tab. 1 Crystal properties of α -quartz, where a, b, c and α, β, γ are defined in figure 1.

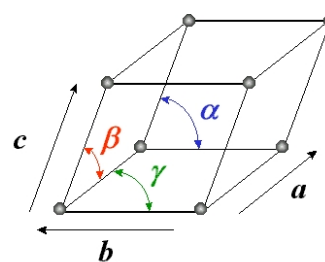


Fig. 1 Crystal lattice ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).⁴

2.3. Piezoelectric properties of quartz

Piezoelectricity was discovered in 1880 by the Curie brothers. When a quartz crystal is subjected to stress (an electric force or field), it becomes piezoelectric : it polarises or deforms. These piezoelectric properties are used mainly in watchmaking to produce precision wristwatches.

Quartz crystals belong to the three-two point symmetry group of the trigonal crystal system. Thanks to these crystalline properties, the piezoelectric properties of quartz have been measured. In the quartz crystal, each silicon is

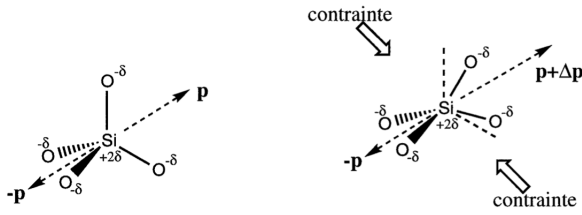


Fig. 2 Silica electronic structure. When the crystal is at rest, the difference in charge between the silicon and oxygen atoms generates an elementary dipole moment for this bond. For an SiO_2 structure, the dipole moment, which is the vector resultant of the elementary moments, is denoted by $\mathbf{p}$. For a tetrahedral structure, the overall dipole moment is zero. When stress (“contrainte” on the schematic) is applied in the direction perpendicular to the plane formed by one of the SiO_2 assemblies, this dipole moment is no longer zero overall; a differential $\Delta\mathbf{p}$ appears. Adapted from [5].

surrounded by four oxygens, forming a tetrahedral structure as explained above. At rest, the overall dipole moment of the tetrahedron is zero, but when stress is applied to the crystal, the tetrahedron deforms, resulting in a non-zero dipole moment and hence polarisation of the crystal, known as crystalline anisotropy.⁵

In figure 2, taken from the literature,⁵ the elementary dipole moments are noted p , and the partial charge is denoted δ . This figure perfectly illustrates the polarisation of the quartz crystal on an atomic scale.

2.4. Glass

2.4.1. Generalities of glass

Glass based on silica is one of the known traditional ceramics, which are a type of ionic solid. In general, this type of ceramic is known for being hard and fragile, with low toughness and ductility but very high compression resistance. They also exhibit high thermal and chemical stability.⁶

In ionic solids, the packing of ions is determined by their relative size (considering the ions as compact spheres of defined radius) and the need to balance electrostatic charges to maintain electrical neutrality. In this case, the main focus is on SiO_2 -based structures, which are known as silicates.⁶

Silicates are among the most abundant element combinations in nature; they are present in soils, rocks, clays, and sands, constituting the majority of them. As mentioned earlier, the unit cell is a tetrahedron with a silicon at the center bonded to four oxygens, forming SiO_4^{4-} . These small SiO_4^{4-} subunits are not ionic since the Si-O bond is covalent. The structures of silicates arise according to different ways of combining in 1, 2, or 3 dimensions.⁶

Silica, the simplest silicate represented as SiO_2 , shows a three-dimensional lattice where all the oxygens of each tetrahedron are shared with adjacent tetrahedra, generating a crystalline structure, as seen in figure 3.⁶

However, in everyday life, the glasses we use are not formed solely by silica but by a modified version. In these cases, the material is no longer an organised crystal but an amorphous solid that includes oxides such as Na_2O , CaO ,

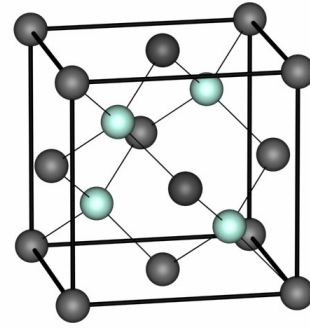


Fig. 3 Silica crystallographic structure. It has the diamond structure, which is two fcc structures shifted along the diagonal with respect to each other. Adapted from [7].

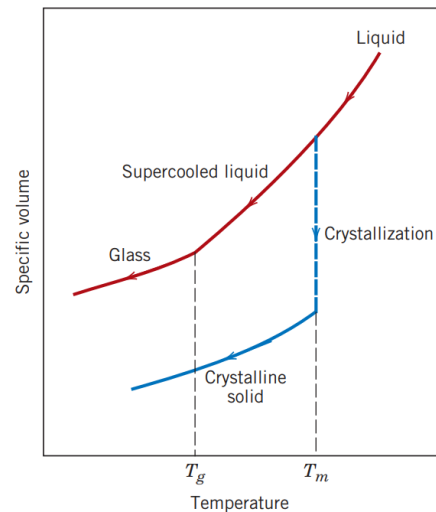


Fig. 4 Contrast of specific volume versus-temperature behavior of crystalline and noncrystalline materials.⁶

Al_2O_3 , MgO , and others, called modifiers.⁶

The addition of oxides modifies the O :Si ratio. If the O :Si ratio increases significantly, the modifiers break the silica lattice. For instance, when Na_2O is added, Na^+ ions enter the lattice voids in the network, preventing vitrification. The added oxygen becomes part of the network, but there is not enough silicon to maintain the lattice intact. Adding modifiers also reduces the melting temperature and viscosity of the glass, enabling its manufacture at lower temperatures.⁶

It is important to note that most silica-based glasses are amorphous solids, not crystalline, as reflected in properties such as the specific volume vs. temperature diagram. Glass does not solidify like crystalline materials. Glasses become increasingly viscous as the temperature decreases. The temperature at which there is a small change in slope is called T_g , or the glass transition temperature. Crystalline materials, by contrast, exhibit an abrupt change at T_M , the melting temperature. For $T < T_g$, the material is a glass. For $T > T_g$, it is a supercooled liquid, and at even higher temperatures, it becomes a liquid.⁶

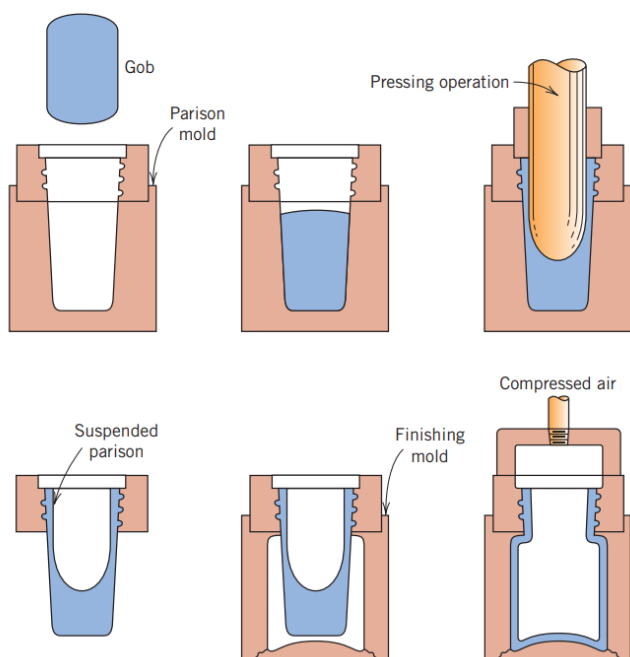


Fig. 5 Glass manufacturing processes.⁶

2.4.2. Glass production

Glass production involves heating raw materials to a temperature that exceeds their melting point. Commercial glasses, mostly silica-soda-lime compositions, commonly utilize quartz sand for silica, while soda ash (Na_2CO_3) and limestone (CaCO_3) provide Na_2O and CaO , respectively. To ensure product quality, especially optical transparency, homogeneity and pore elimination are crucial. Homogeneity is attained through complete melting and mixing, while proper viscosity adjustment absorbs or removes gas bubbles responsible for porosity.⁶

There are four main methods for manufacturing glass products : pressing, blowing, drawing, and fiber forming (Fig. 5). Pressing shapes thick-walled pieces like plates using pressure in a graphite-coated mold. Automation dominates glass blowing for items like jars and bottles ; a gob is mechanically shaped into a parison, then air pressure conforms it to a mold. Drawing forms constant cross-section pieces like sheet, rod, and fibers, achieved by drawing molten glass through orifices. Precise control of glass viscosity, achieved via chamber and orifice temperatures, facilitates the creation of continuous glass fibers in a sophisticated drawing process within a platinum heating chamber.⁶

3. METALLIC SILICON

Metallic silicon is the name we give to large crystals of silicon bonded by covalent bonding. Metallic silicon can be found in different allotropic forms, such as diamond-like structure in atmospheric conditions and beta-stannum-like structure in high-pressure conditions. This change in dimensionality means an increase in coordination index from 4 to 6 and an increase in the metallic character of the element.⁸

3.1. Production

3.1.1. Reduction of Quartz

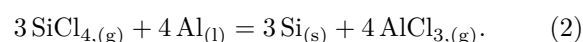
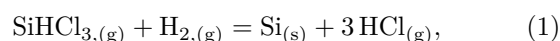
Metallic silicon is largely obtained by reducing silicates. This metallurgical method involves several stages. The aim is to react quartz with carbon in the form of coal or coke.⁸

Firstly, the silicates are reduced in a submerged electric arc furnace, which heats the quartz and the coke to high temperatures. An electric current is passed through the arcs, heating them and allowing the materials to be melted. The process triggers a reaction in which silicon is formed with other gases such as SiO , CO , and CO_2 . The calcium and aluminium impurities contained in the original quartz are removed by treating the melted metal with air. The resulting material is poured into large cast-iron trays and cooled. The result is silicon metal.

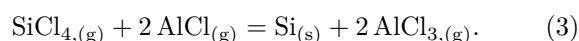
3.1.2. Reduction of Trichlorosilane

Nowadays there are not many natural sources for finding metallic silicon, only in some concrete places such as Taiwan. Therefore, for production in large quantities, we need some complex chemical methods such as the ones based on reduction.⁹

Nowadays, the conventional methods are based on thermal decomposition of minerals and/or H_2 reduction of trichlorosilane (SiHCl_3) (Eq. 1) or thermal decomposition of monosilane (SiH_4) (Eq. 2) :



Nevertheless, equation 2-based processes are, in general, more energetically favorable since the standard Gibbs energy of the reaction is significantly smaller. Recently, there are new methods emerging, such as the ones based on metallothermic reductions involving SiCl_4 , which follow this reaction :



The advantage of these methods is that the by-products they generate (chloride salts) can be recycled by electrochemical decomposition into the reductant metal and Cl_2 gas. In all of these methods, the reaction undergoes purification and refining, formation of the metallic silicon ingots or blocks, and finally, quality control and testing for its final packaging and distribution. Note that purification can be done by chemical processing, zone refining with a silicon rod, or vacuum melting.

3.2. Semiconductive Properties

Metallic silicon is the name we give to large crystals of silicon bonded by covalent bonding. Metallic silicon can be found in different allotropic forms, such as diamond-like structure in atmospheric conditions and β -stannum-like structure in high-pressure conditions. In figure 6, we can see the basic energy band diagram for silicon and carbon in their diamond form. We can observe that silicon's valence band is completely full, and its conduction band is completely empty. We can also observe the bands become

flatter and narrower in silicon, and that they are placed higher on the energetic scale, generating a smaller gap than in carbon and therefore giving the silicon semiconductive properties. This disposition is due to the fact that silicon offers better orbital overlapping, since its orbitals are more diffuse than those in carbon.

The observations mentioned before can be seen experimentally in state density diagrams in figure 7.

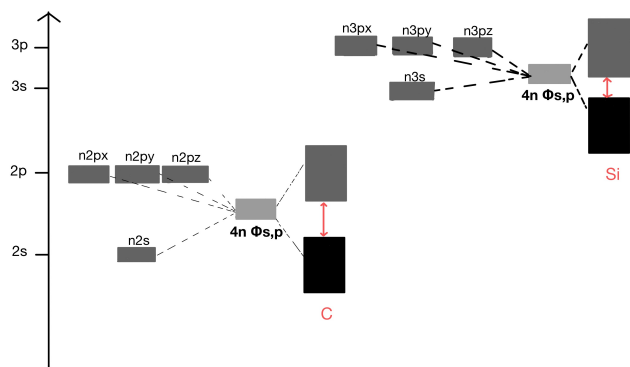


Fig. 6 Band diagram for carbon and silicon. Adapted from [10].

In the diagram, we can see two differentiated zones (bands) with different energy. One corresponds to the bonding orbitals (valence bands) and the other one to the antibonding orbitals (conduction band). As we can see in silicon, both bands are close in energy, which allows electronic transit and therefore semiconductive properties and metallic allure in silicon. This is not the case in the diamond glass-like structure seen in carbon.

These metallic properties can be observed in parameters such as resistivity. The smaller gap in silicon allows current to flow through the material, and therefore we will find less resistivity. We can compare it with similar structures of other elements in the same periodic group, as observed in table 2.

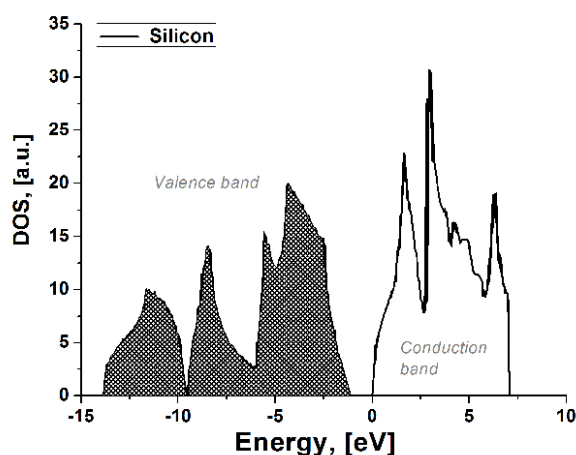


Fig. 7 State density for silicon at different energies.¹¹

Element	Gap (eV)	Resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)
C (diamond)	6.00	1.0×10^{12}
Si	1.10	2.0
Ge	0.74	0.46

Tab. 2 Band gaps and resistivities of different group IV elements (at 300 K).

4. FLUORINE

It is known as a fact that fluorine dissolves glass (SiO_2), and it is therefore interesting to study the fluorine properties deeper.¹ Fluorine is an element located in the first period and group 17 in the periodic table. Its electronic structure is $1s^2 2s^2 2p^5$. In this group, we can find very little structural diversity. All elements are stable in the form of diatomic molecules. The elements in this group are generally very small and electronically dense, and therefore have a very small coordination index.

Fluorine was initially unidentified by early chemists, who knew that fluorinated metals were composed of an element close to chlorine. The Frenchman André Ampère named this element fluorine. It is found not only in metal complexes but also in fluoride acid. There have been many attempts to isolate fluorine, one of which was the isolation of fluorine from hydrofluoric acid, which sickened the chemist Humphry Davy. In 1869, French chemist Henri Moissan obtained fluorine by electrolysis of potassium bifluoride (KHF_2) dissolved in liquid HF.

In this section, there will be comments about the reactivity of fluorine in general and with structures such as glass, as well as a comparison with other halogens.

4.1. Comparison with other halogens

By the aggregation state, we can see through group 17 that we could have some kind of metallic character. Fluorine and chlorine are gaseous in ordinary conditions, bromine is a liquid, and iodine is a molecular solid.

The orbitals of the elements in this group have very low energies, and therefore the orbital overlapping is very effective, generating mostly diatomic molecules. However, in some cases like iodine, they can form supramolecular structures, in this case layers, which can be stable due to partially covalent bonding. Nonetheless, in other elements like fluorine, one can only find van der Waals forces.

The observation of supramolecular structures can be seen in the interlayer and intralayer distances between layers of diatomic molecules (Tab. 3). In elements that form supramolecular structures, we will see a decrease in the ratio of intralayer distance/diatomic bond distance, meaning they are more and more similar and therefore we are starting to see a supramolecular net.

The presence of only van der Waals forces generates low boiling and melting points and low vaporization energies, as we can see in table 4. In all of the mentioned values, we can observe some variations through the element group. This is due to the polarizability of the molecules. Some larger molecules like I_2 , in comparison with F_2 , have a more diffuse electronic density, which can make the van der

Halogen	X-X dist. (Å)	X-X interlayer (Å)	Ratio
Cl	1.98	3.32	1.68
Br	2.27	3.31	1.46
I	2.72	3.50	1.29

Tab. 3 Molecular and interlayer distances in halogens.

Waals forces stronger (strongly marked dipoles) and therefore increase the melting point, vaporization enthalpy, etc., since the structure is way harder to break.

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
PF (°C)	-223.10	-101.00	-7.25	113.60
PE (°C)	-188.10	-34.00	59.50	185.20
Radius (Å)	1.35	1.80	1.95	2.15
$\Delta H_{\text{vap.}}$ (kJ/mol)	6.54	20.41	29.56	41.95

Tab. 4 Halogen properties. PE stands for boiling point and PF stands for melting point.

4.1.1. Acidity

The H-F bond is found notably in hydrofluoric acid. We can compare hydrofluoric acid with other hydric acids. First of all, hydrofluoric acid has a higher boiling point than other acids. This is due to the very significant difference in electronegativity between fluorine and hydrogen : it's an extremely polar bond where the main interactions are electrostatic.

In addition, fluorine has three non-bonding doublets that form hydrogen bonds with other molecules in solution.¹²

The fluoridric acid is a weak acid. This could be explained by the free energy of the molecule in aqueous solution compared to the free energy of formation of the two ions H⁺ and F⁻. Thanks to the work done by Linus Pauling, we know that the free energy of formation for a given molecule is linked to the difference in electronegativity between the elements of the bond.

The more significant this difference in electronegativity, the greater the free energy of formation of the molecule, so it is more stable. We can compare these energies with the ones for other halogens in table 5.¹³

	$\Delta F^\circ(\text{H}^+ + \text{X}^-)$	$\Delta F^\circ(\text{HX})$
H-F	-66.08 (kcal/mol)	-70.41 (kcal/mol)
H-Cl	-31.35 (kcal/mol)	-22.8 (kcal/mol)
H-Br	-24.95 (kcal/mol)	-13.1 (kcal/mol)
H-I	-14.67 (kcal/mol)	-2.0 (kcal/mol)

Tab. 5 Standard Free Energies of Formation at 25°C of Hydrogen Ions Plus Halogenide Ions and of Hydrogen Halogenide Molecules in Aqueous Solution. Adapted from [13].

4.2. Fluorine : The Global Reactant

A rather surprising experimental fact is the dissolution of silicate glass by fluorine. Fluorine is particularly reactive

in the presence of silicon.

4.2.1. Use in Organic Chemistry

The stability of the Si-F bond compared with the Si-O bond largely explains this reactivity. There is a difference of 113 kJ/mol between the energy of the Si-F bond and the energy of the Si-O bond (Tab. 6), with the Si-F bond being the more stable.

This particular reactivity is often highlighted in organic chemistry.¹⁴ For example, when protecting ether alcohol groups in a multi-step synthesis, it is necessary to deprotect the alcohol at the end of the reaction.

With an ether function, the need to use expensive reagents (palladium) or hard synthesis conditions (use of very strong Brønsted acid) is a problem that needs to evolve in the context of green chemistry.

To partly solve this problem, the possibility of protecting an alcohol in the form of a silyl ether is a solution for deprotection under (generally) milder conditions and with less expensive reagents. The use of fluoride salts makes it possible to deprotect the alcohol, thanks to the stability of the Si-F bond compared with the Si-O bond.

Bond	Bond Energy (kJ/mol)
Si-O	452
Si-F	565

Tab. 6 Bond energies for Si-O and Si-F.

4.2.2. Glass Etching

Glass etching is also one of the areas where the reactivity between fluorine and silicon is highlighted. There are various methods, but acid etching is the most widespread.

This method involves bringing the glass into contact with hydrofluoric acid. The glass, composed of SiO₂, reacts with the fluorine in the following way¹⁵ :



This chemical reaction leads to the production of SiF₄ gas, which favors a direct reaction.

The advantage of hydrofluoric acid is that it can etch by attacking the surface of the glass layer by layer, enabling glassworkers to achieve etching results that would be impossible using other methods.

5. CONCLUSION

Silicon is one of the most widespread elements on Earth, and each of its forms has properties that enable it to be at the heart of many different applications. Silicates, the most common form of silicon, are found in glass, with a crystalline structure that gives it the piezoelectric properties we find in quartz watches.

Then there's metallic silicon, a semiconductor metal that doesn't exist in its native state and requires human intervention to come into being.

Silicon is highly reactive with fluorine, and this reactivity, used in organic chemistry for the protection and de-

protection of alcohol functions, led to the creation of gentler deprotection methods using fluoride salts. This reactivity is also used for etching silicate glass with HF, which is employed by many specialist craftsmen. However, it is important to look for new etching methods involving fluorine, but in the form of a less dangerous reagent than HF, to limit the risk of accidents.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks to Bruno, Belen, and Laurent for their invaluable advice during the writing of this article. Thanks to Liam, Eliot and Célian for proofreading. Thanks to all the members of the class for the good atmosphere during the writing of the article.

RÉFÉRENCES

- (1) HUHEEY, J.; KEITER, E.; KEITER, R. , *Inorganic chemistry principles of structure and reactivity*, 4^e éd., 1993.
- (2) STEWART, D.; SIMMONS, W. Silica mineral - Uses, Properties & Structure <https://www.britannica.com/science/silica-mineral>.
- (3) HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. V. , *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, 1994; t. 29.
- (4) ARONICA, C. ; JEANNEAU, E. Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines, CultureSciences Physique, 2009, <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- (5) DEIBER, A.; KEMPF, O.; MARKIEWICZ, L. **1997**, 91, BUP.
- (6) CALLISTER, W., *Materials Science and Engineering : An Introduction*, 7^e éd.; John Wiley & Sons : 2007.
- (7) WEERASINGHE, H. C. Electrical characterization of metal to insulator transition in iron silicide thin films on silicone substrates, thèse de doct., University of South Florida, 2006.
- (8) MARROT, S. Silicones - Advanced silicon-based materials, ELKEM's presentation for ENS de Lyon, 2023.
- (9) YASUDA, K.; SAEGUSA, K.; OKABE, T. H. *Metalurgical and Materials Transactions B* **2011**, 42 , 37-49.
- (10) Curso de Química Inorgánica I. Grado en Química, Universidad Complutense de Madrid, 2022.
- (11) MEDVEDEV, N.; RETHFELD, B. *AIP Conference Proceedings* **2010**, 1278 , 250.
- (12) CLARK, J. *Chemistry LibreTexts* **2014** .
- (13) PAULING, L. *Journal of Chemical Education* **1956**, 33 , 16.
- (14) LECLAIRE, J. Reactivity in Organic Chemistry : Protection Groups in Organic Chemistry, ENS de Lyon, 2023.
- (15) ONO, Y.; HAYASHI, Y.; URASHIMA, S.-h.; YUI, H. *International Journal of Applied Glass Science* **2022**, 13 (4) , 676-683.

SOLITONS DANS UNE LIGNE ÉLECTRONIQUE NON-LINÉAIRE

MAX MARROT

Les solitons, ou ondes solitaires, sont une classe spécifique de solutions à des équations non-linéaires qui ont de nombreuses propriétés intéressantes. De l'équation de Schrödinger non-linéaire dans les fibres optiques, en passant par une chaîne de pendules couplés, ou encore les ondes hydrodynamiques avec l'équation de Korteweg-de Vries, les systèmes physiques admettant des solutions solitons sont nombreux et variés. Dans cet article nous nous intéressons à la production et la propagation d'un soliton dans une ligne électrique non-linéaire, composée d'inductances et de diodes varicap, des capacités non-linéaires.

1. INTRODUCTION

Les solitons sont des solutions particulières d'équations différentielles non-linéaires possédant des propriétés remarquables. Ce sont des *ondes solitaires*, c'est à dire localisées spatialement, et possédant une étonnante stabilité. Une des premières observations d'un tel phénomène remonte au début du 19^e siècle, en 1834 par John Scott Russell,¹ alors qu'il suivait une vague remontant un canal sur des kilomètres près d'Edinburgh en Écosse. Cette observation surprenante n'a cependant pas pu être supportée par une théorie consistante avant les travaux de Korteweg et de Vries en 1895,² qui établissent une des premières équations décrivant le comportement des solitons et qui porte leur nom.

La physique des solitons s'est depuis considérablement enrichie, tant dans l'aspect théorique que dans les différentes mises en évidence expérimentales. L'objet de cet article est de présenter un système électronique assez simple, admettant des solutions solitons, et pouvant être implémenté et étudié expérimentalement avec du matériel standard de salles de TP universitaires.

2. UNE PREMIÈRE APPROCHE THÉORIQUE

2.1. Présentation du système

La ligne électrique étudiée dans cet article est composée d'un enchaînement de cellules inductances-diodes varicap (Fig. 1). Historiquement ce circuit a été proposé par Hirota et Suzuki en 1973.³ L'objectif était de trouver un système électrique permettant de modéliser un système mécanique connu sous le nom de réseau de Toda. Un réseau de Toda est un modèle simple intervenant en physique du solide et qui consiste en une chaîne d'oscillateurs couplés de façon non-linéaire. Son intérêt principal est d'avoir été un

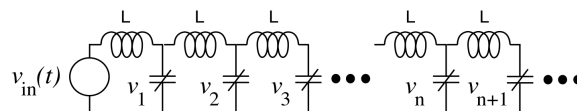


Fig. 1 Ligne électrique non linéaire inductance-varicap. Les inductances sont identiques le long de la ligne (notées L) et on note v_i la tension au noeud nⁱ, v_{in} est la tension initiale envoyée dans la ligne. Adapté de [5].

des premiers exemples de systèmes non-linéaires complètement intégrables.⁴ Il admet également des solutions solitons.

Formellement, les équations électriques régissant la ligne LC non-linéaire sont différentes de celles obtenues pour le réseau de Toda. Nous verrons que pour ce système, lorsque les capacités variables suivent une loi d'évolution spécifique de leur capacité en fonction de la tension à leurs bornes, il est possible, sous réserve d'approximations, de se ramener à une équation similaire.

2.2. Equations et solutions de la ligne électrique

Les paramètres d'intérêt dans la suite des équations sont les suivants :

- La tension V_n aux bornes de la n-ième capacité,
- Le courant i_n traversant la n-ième inductance,
- La charge Q_n de la n-ième capacité.

En appliquant une loi des mailles et une loi des noeuds pour chaque cellule, et en combinant ces deux équations, il est alors possible d'obtenir l'équation suivante pour la charge Q_n :

$$\frac{d^2 Q_n}{dt^2} = \frac{1}{L} (V_{n+1} + V_{n-1} - 2V_n), \quad (1)$$

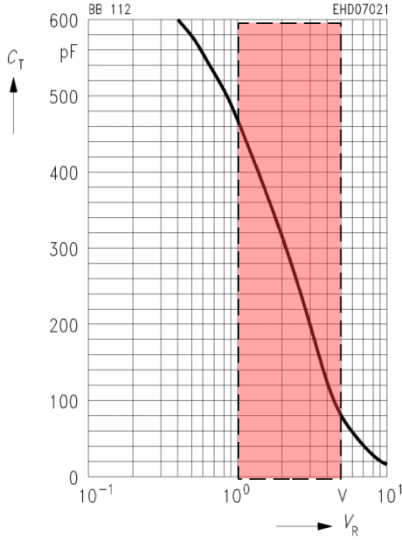


Fig. 2 Allure de variation de la capacité, $C(V)$, d'une diode Varicap BB112 en fonction de sa tension, V . La zone colorée correspond à la gamme de tensions balayées lors des différentes mesures (entre 1 et 6 V selon les mesures). Graphe adapté de la fiche technique de la diode Varicap BB112.

avec L l'inductance des bobines, et où l'on considère un modèle idéal : résistance interne des bobines nulle et absence de courants de fuite pour chaque cellule.

C'est maintenant que la spécificité de la diode varicap entre en considération afin de pouvoir transformer l'équation (1). Il n'existe pas d'équation exacte décrivant la variation de capacité d'une diode varicap en fonction de la tension. Cependant généralement, on considère que la capacité $C(V)$ suit une loi empirique et varie comme l'inverse d'une puissance de V . L'allure schématique de cette dépendance est représentée en figure 2. En pratique, la tension de travail V à laquelle est soumise la diode varie assez peu autour d'une tension V_0 dite de polarisation, qui fixe le point de fonctionnement de la diode. On désigne alors C_0 la capacité nominale de la diode comme $C_0 = C(V_0)$. La zone colorée de la figure 2 montre la gamme des tensions balayées aux cours des différentes mesures. Généralement, on prend une tension de polarisation V_0 entre 3 et 4 volts, et l'écart v à cette tension est dans cette gamme là également.

Si l'on s'intéresse donc à des tensions proches de V_0 , de la forme $V(t) = V_0 + v(t)$ il est alors possible de développer au premier ordre l'expression de $C(V)$ pour obtenir la loi suivante :

$$C(V) \approx C(V_0)(1 - av) , \quad (2)$$

ce qui, en exploitant la relation entre charge et capacité $C = \frac{dQ}{dV}$, donne l'équation :

$$\frac{d^2}{dt^2}(v_n - av_n^2) = \frac{1}{LC_0}(v_{n+1} + v_{n-1} - 2v_n) . \quad (3)$$

L'étape suivante du développement consiste à réaliser une approximation des milieux continus à la chaîne électrique. En considérant que l'écart v_n à la tension de polarisation varie faiblement d'un site à l'autre de la chaîne, il

est alors possible de réaliser un développement de Taylor à l'ordre 4 des tensions $v_{n\pm 1}$ voisines de v_n , menant alors à l'équation ci-contre :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - a \frac{\partial^2 v^2}{\partial t^2} = c_0^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{c_0^2}{12} \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} , \quad (4)$$

où $c_0 = 1/\sqrt{LC_0}$ peut s'interpréter comme la vitesse des ondes planes dans la chaîne. La variable x introduite ici représente une distance mesurée en nombre de cellule (passage de l'équation 3 à l'équation 4), c'est ainsi une variable sans dimension. Le développement est ici effectué jusqu'à l'ordre 4 car le tronquer à l'ordre 2 seulement reviendrait à perdre le caractère dispersif du milieu.⁶

Cette équation porte le nom d'équation de Boussinesq modifiée, ou *Bad Boussinesq* (Le préfixe Bad vient du fait qu'elle possède des familles de solutions en ondes planes instables⁶). Il est possible de chercher des solutions à profil constant, ce qui permet d'obtenir des solutions en ondes solitaires. Ce faisant, on obtient des solutions de la forme :

$$v(n, t) = A \operatorname{sech}^2((n - ct)/l) , \quad (5)$$

où l'on a noté $l = c_0/\sqrt{3(c^2 - c_0^2)}$ la largeur de l'impulsion, et $A = \frac{3}{2a} \frac{(c^2 - c_0^2)}{c^2}$ son amplitude.

Cette forme de solution correspond bien à ce que l'on peut attendre d'une solution soliton et sera également celle mesurée expérimentalement par la suite.

3. RÉALISATION EXPÉRIMENTALE

La ligne électrique présentée en figure 1 a été réalisée avec un nombre 12 cellules inductances-varicap, et des diodes varicap BB112. Les impulsions d'entrée ont été réalisées à l'aide d'un GBF (*Keysight 33500B*), tandis que l'acquisition des différents signaux a été faite via un oscilloscope (*Keysight InfiniiVision DSOX3014A*). Un premier exemple de signal obtenu est présenté en figure 3. On peut constater un très bon accord de l'ajustement des données expérimentales avec le modèle théorique en sécante hyperbolique carrée donné en équation (5).

Une autre caractéristique intéressante à noter est la robustesse de la formation du soliton vis à vis de la forme du signal d'entrée, c'est à dire qu'une excitation créneau est suffisante pour observer la formation et propagation du soliton. Cela traduit une des propriétés de ces ondes solitaires, à savoir qu'il s'agit d'un équilibre stable : la présence de faibles non-linéarités et d'une faible dispersion, dont les effets sont antagonistes, permet d'expliquer cette remarquable stabilité.

3.1. Propagation du soliton

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution du soliton au cours de sa propagation. Pour ce faire, les tensions sont prélevées à différents noeuds de la ligne électrique.

Une des complications qui est rapidement apparue est le fait que la ligne non-linéaire soit composée d'un nombre assez faible de cellules unité : 12 dans notre cas. Pour des raisons de manque de composants, il n'était pas possible d'augmenter sa taille. Ainsi, les effets des perturbations

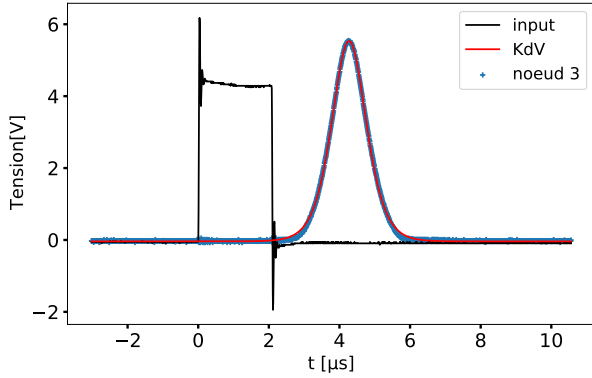


Fig. 3 Un exemple de signal obtenu dans la ligne électrique avec un signal d'excitation de type créneau.

dues à l'aspect fini de la ligne apparaissent rapidement dès lors que l'on effectue des mesures à des noeuds éloignés du signal d'entrée.

Un des effets majeurs qui peuvent être observés est la réflexion en bout de ligne qui vient perturber de façon significative les signaux se propageant dans le sens initial. En effet les ondes réfléchies se propageant en sens opposés peuvent être mesurées également et se superposent aux signaux d'intérêt. Afin d'éviter au maximum ces problèmes, la majorité des mesures ont donc été réalisées sur des noeuds proches du signal d'entrée.

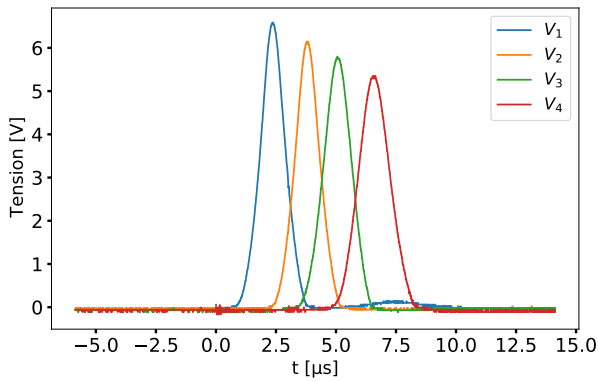


Fig. 4 Propagation du soliton le long de la ligne électrique aux quatre premiers noeuds.

Un exemple des signaux mesurés est présenté en figure 4. Une des premières propriétés que l'on peut observer est que, contrairement à ce qui était attendu, l'amplitude du signal n'est pas constante au cours de la propagation. Cela avait déjà été observé par Islam et al. [7] dans une ligne similaire, et peut avoir plusieurs explications. Une des plus plausibles est la présence d'atténuation au cours de la propagation due à des pertes provenant soit des résistances internes des composants, des contacts et câblages non optimaux, ainsi que potentiellement la présence de courants de fuite dans les capacités variables.

En revanche, la vitesse de propagation des solitons semble, elle, être constante (Fig. 4). Théoriquement, on s'attend à ce que les solitons dans la ligne électrique se

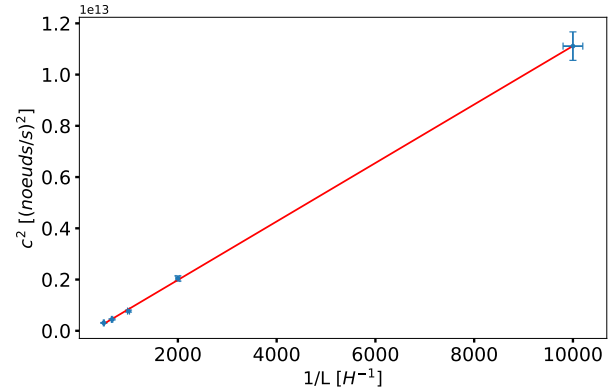


Fig. 5 Mesures de la vitesse de propagation des solitons en fonction de l'inductance L de la ligne.

propagent à une vitesse c supérieure à c_0 la vitesse des ondes planes de grande longueur d'onde pouvant également exister dans la ligne. Cependant, pour que les approximations effectuées restent valables il incombe que c reste très proche de c_0 (de l'ordre de 5% maximum). Une première façon de vérifier cette hypothèse a été d'étudier la dépendance de la vitesse de propagation des solitons en fonction de l'inductance présente dans le circuit. Étant donné la dépendance $c_0 = 1/\sqrt{LC_0}$, on peut s'attendre à observer un comportement similaire pour c .

La ligne électrique a été câblée plusieurs fois pour différentes valeurs d'inductance L . Dans chaque cas, la vitesse de propagation du soliton a été mesurée en relevant le signal de tension à différents noeuds de la ligne. En traçant la dépendance de c^2 en fonction de l'inverse de l'inductance L , on attendrait alors un comportement linéaire (Fig. 5). En extrayant l'inverse de la valeur de la pente, homogène à une capacité, on obtient une valeur de 480 pF, ce qui est cohérent avec les gammes de valeurs de capacités pour les diodes BB 112 pour des tensions de polarisation de l'ordre du volt (Fig. 2).

Une autre caractéristique notable est le léger élargissement du soliton au cours de sa propagation. La figure 6 résume l'évolution de la largeur du soliton en fonction de la largeur de l'impulsion initiale. On peut constater que mis à part au premier noeud, où l'évolution n'est pas très prévisible, la largeur de l'impulsion initiale n'a l'air d'avoir que peu d'influence, si ce n'est une translation, sur la dynamique de l'élargissement du soliton au cours de sa propagation, qui apparaît assez linéaire.

Pour aller plus loin, il est également possible de regarder le lien entre largeur et amplitude des solitons. La figure 7 montre la dépendance entre largeur et amplitude aux noeuds 2, 3 et 4 de la chaîne pour différentes largeurs de l'impulsion créneau initiale. Le lien entre amplitude et largeur est loin d'être trivial si l'on s'en réfère à leurs expressions (5). Ainsi il est surprenant de constater que le rapport des deux semble être une constante, l'évolution étant linéaire, de pentes similaires, pour chacun des noeuds. Il est cependant possible d'en trouver une interprétation. Le rapport de l'amplitude sur la largeur du soliton donne une

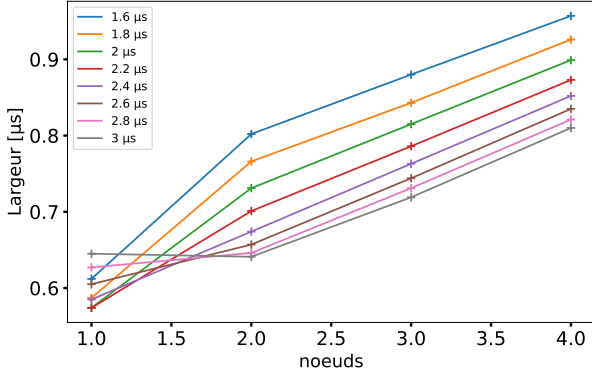


Fig. 6 Evolution de la largeur du soliton pour différentes largeurs de l'impulsion initiale.

expression complexe, de la forme : $\frac{3}{2a} \frac{(c^2 - c_0^2)^{3/2}}{c_0 c}$.

La vitesse c étant une grandeur dépendant de nombreux autres paramètres, notamment dans le cas des solitons de l'amplitude de ceux-ci, l'expression précédente n'a, à priori, aucune raison d'être constante sur les gammes de largeur et d'amplitude explorées, et ce n'est probablement pas le cas en toute généralité. Cependant dans le cadre des mesures réalisées ici le soliton était préparé dans des conditions particulières nécessaires aux hypothèses énoncées précédemment, notamment celle imposant à c de rester proche de c_0 qui elle est une constante ne dépendant que des caractéristiques de la ligne non-linéaire. Ainsi ce comportement à priori linéaire sur la plage de valeurs balayées, ici, pourrait s'expliquer par la faible variation de la vitesse. Celle-ci reste au premier ordre constante et dans l'ordre de grandeur de c_0 , ce que l'on peut par exemple écrire de la forme $c = c_0(1 + \alpha)$ avec $\alpha \ll 1$. L'évolution observée en figure 7 permet donc de vérifier que l'on reste bien dans le cadre des hypothèses effectuées pour obtenir les expressions théoriques établies précédemment.

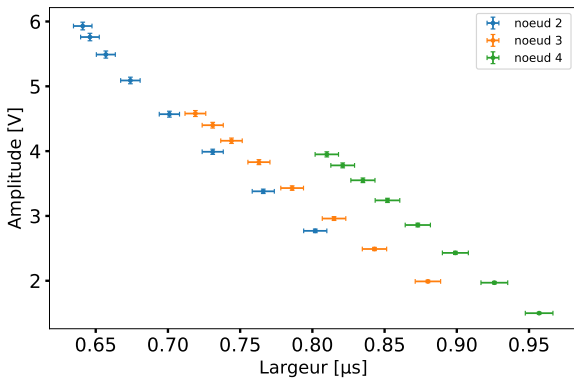


Fig. 7 Amplitude et largeur des solitons à différentes positions pour différentes valeurs de largeur initiale de l'impulsion. Chaque point correspond à une valeur différente de la largeur initiale de l'impulsion.

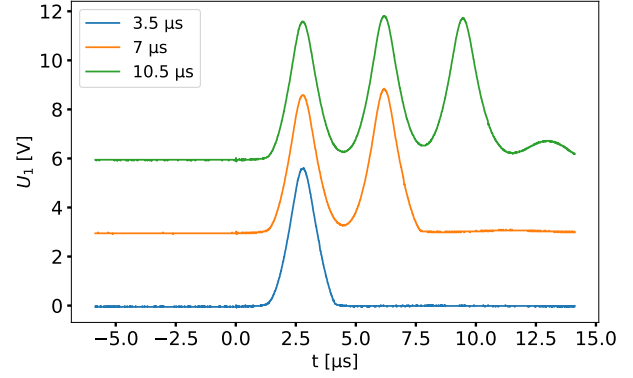


Fig. 8 Trains de solitons résultants pour différentes largeurs d'impulsion initiale (valeur indiquée en légende). La tension est mesurée au noeud 1. Les signaux correspondant à une largeur de 7 µs et 10.5 µs ont été traduits verticalement par souci de lisibilité.

3.2. Solutions multi-solitons

Un autre point intéressant à explorer expérimentalement est la dynamique de solutions multi-solitons. Deux cas de figure ont été étudiés expérimentalement : d'une part, la création d'un train de soliton lorsque la largeur de l'impulsion initiale dépasse un certain seuil, et d'autre part, la collision de deux solitons.

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'élargissement de l'impulsion initiale sur les caractéristiques du soliton résultant. Les variations demeurent relativement faibles et seul un soliton est produit et se propage dans la ligne non-linéaire. Cependant, lorsque la durée de l'impulsion initiale devient significative, il est alors possible d'observer la formation de deux solitons simultanés, ceux-ci s'organisant en trains (Fig. 8).

On constate que pour des largeurs inférieures à environ 3.5 µs, seul un soliton est produit et se propage dans la ligne. Lorsque que la durée de l'impulsion est augmentée et qu'elle dépasse cette largeur d'environ 3.5 µs, l'élargissement de l'impulsion n'a plus d'influence sur le soliton formé, mais a pour effet d'en préparer un second dans la continuité directe du premier. On peut observer l'ajout d'un soliton supplémentaire pour chaque incrément de 3.5 µs. Comme montré en figure 8, il est possible de préparer des solitons en trains, ceux-ci pouvant contenir jusqu'à 3 solitons. La petite variation à l'extrémité droite de la dernière courbe est due à la réflexion en bout de ligne. Au vu de la courte longueur de celle-ci, il n'était pas possible de créer des trains contenant plus de solitons sans que le signal soit perturbé par ces réflexions.

Ainsi bien que la largeur du signal d'entrée dépasse de loin celle des solitons pouvant se propager dans la ligne, il est toujours possible d'en produire, ceux-ci s'organisant alors en un train de solitons consécutifs. Il est d'ailleurs possible d'exploiter ce phénomène pour réaliser des compressions temporelles et obtenir un gain en tension significatif. L'équipe d'Elizondo-Decanini et al. [8] a, par exemple, réussi à obtenir des trains dont l'amplitude atteignait la dizaine de kilovolts en exploitant ce principe.

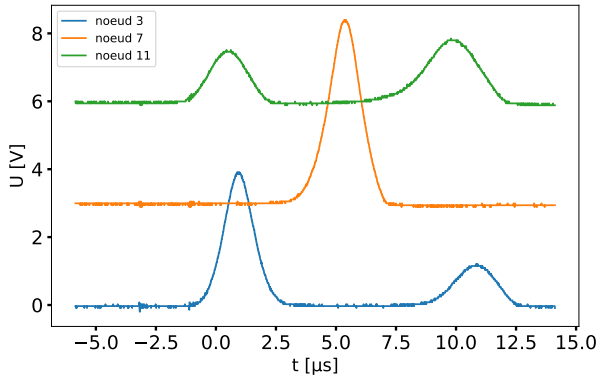


Fig. 9 Collision de deux solitons d'amplitudes différentes se propageant en sens opposés. Les signaux des noeuds 7 et 13 ont été translatés verticalement par souci de lisibilité.

Il est également intéressant d'étudier la collision de deux solitons. Pour ce faire le montage électrique reste similaire à celui présenté en figure 1, mais à l'extrémité de la ligne est câblé un second générateur d'impulsions. En synchronisant les deux GBF (via la sortie TTL de l'un branchée sur le déclenchement externe du second), il est alors possible d'envoyer deux impulsions aux extrémités se propageant en sens opposés, celles-ci entrant en collision approximativement au milieu de la ligne.

Un exemple d'observation expérimentale est présentée en figure 9. On peut constater qu'au niveau du noeud 7, les deux impulsions sont superposées et n'en forment plus qu'une qui conserve tout de même la forme standard attendue, puis chaque impulsion continue à se propager dans sa direction respective.

Deux faits sont à remarquer. D'une part, le fait que le soliton de faible amplitude (celui se propageant de droite à gauche en figure 9) ait gagné en intensité : son amplitude est en effet plus importante après la collision qu'avant. Il a été difficile de trouver une explication convenable à cette observation, mais elle s'inscrivait dans une observation plus générale qui montrait que les impulsions se propageant en sens inverse de celui imposé par l'impulsion principale (celle se propageant de gauche à droite en figure 9) avaient tendance à gagner en amplitude. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'une petite partie de l'énergie perdue par le premier soliton resterait stockée dans les capacités variables et serait retransférée au second lors de sa propagation. À cela s'ajoute le fait que lors de la collision il est également possible qu'une partie de l'énergie de l'un ait été transférée à l'autre.

Le second fait remarquable est le retard qu'ont acquis les deux solitons du fait de leur collision : bien qu'il ne soit pas très visible en figure 9, d'autres mesures en montraient un plus significatif. Dans ce genre de ligne électrique le principal effet d'une collision sur les solitons est l'acquisition d'un déphasage. En outre il a été montré que ce déphasage est d'autant plus marqué qu'ils possèdent des caractéristiques (amplitude et tension de polarisation, par exemple) différentes.⁷

3.3. Perspectives expérimentales

La ligne présentée en figure 1 n'est pas le seul exemple de système électronique pouvant permettre la réalisation de solitons. Une autre ligne, composée de diodes et de dipôles particuliers, présentée en figure 10a permet d'obtenir un soliton en intensité, contrairement aux solitons étudiés dans cet article qui étaient des solitons en tension dans la ligne électrique. De plus, un autre intérêt de ce type de ligne est qu'elle est un analogue direct à la chaîne de Toda mentionnée plus tôt, il pourrait donc être intéressant de comparer les deux résultats obtenus pour chaque ligne. Pour l'instant la ligne de la figure 10a n'a pas été réalisée car son implémentation serait très chronophage et requiert un nombre bien plus important de composants. Les expériences présentées jusqu'ici ayant été effectuées avec le matériel de la collection de l'ENS de Lyon, réaliser un nombre décent de cellules, comme ci-contre, aurait impliqué d'utiliser une trop grande quantité de matériel, ce qui n'était pas envisageable lors des expériences précédentes. Cependant la complexité et la potentielle richesse de ce second système en font un objet de choix pour envisager des futures réalisations et mesures expérimentales.

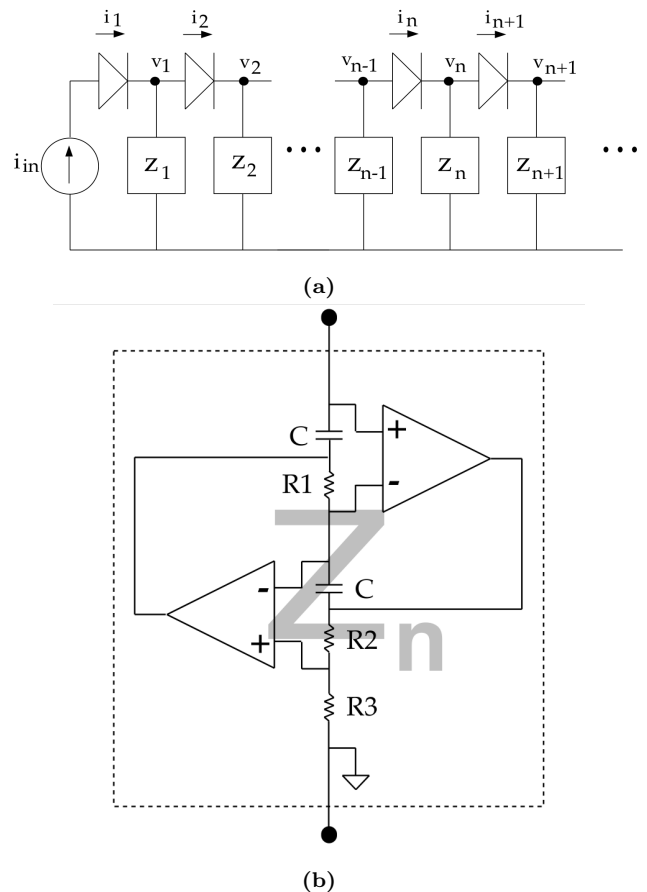


Fig. 10 Schéma électrique d'un circuit permettant l'observation de solitons en intensité. Adapté de [5].

4. CONCLUSION

La ligne électrique composée d'inductances et de diodes varicap permet donc d'observer, sous les bonnes conditions expérimentales, la propagation de solitons en tension. Plusieurs caractéristiques de ceux-ci ont pu être étudiées : leurs formes, leurs similarités et différences avec le modèle théorique, l'influence de la propagation sur les différents paramètres ainsi que le lien entre amplitude et largeur. Les solutions à plusieurs solitons ont également été mises en évidence de façon qualitative, de la formation de trains à la collision entre deux solitons. Enfin le circuit de type *diode ladder* représenté en figure 10a pourrait être prometteur pour pousser plus loin les études expérimentales, tout en pouvant potentiellement résoudre certains problèmes observés sur le circuit inductances-varicap : l'ajout de dipôles actifs dans le circuit permettrait ainsi par exemple de réduire l'atténuation au cours de la propagation.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier Loïc Marlgrey pour son aide, tant expérimentale que sur les nombreuses discussions que l'on a pu avoir sur le sujet. J'aimerais également remercier les techniciens de l'ENS de Lyon qui m'ont permis de manipuler en salle de TP pour ce projet.

RÉFÉRENCES

- (1) RUSSELL, J. S., *Report on Waves : Made to the Meetings of the British Association in 1842-43*, 1845.
- (2) KORTEWEG, D. J.; de VRIES, G. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1895**, 39 (240), DOI : [10.1080/14786449508620739](https://doi.org/10.1080/14786449508620739).
- (3) HIROTA, R.; SUZUKI, K. *Proceedings of the IEEE*, **61** (10), DOI : [10.1109/PROC.1973.9297](https://doi.org/10.1109/PROC.1973.9297).
- (4) FLASCHKA, H. *Phys. Rev. B* **1974**, 9, 1924-1925.
- (5) SINGER, A. C.; OPPENHEIM, A. V. *International Journal of Bifurcation and Chaos* **1999**, 09 (04), 571-590.
- (6) PEYRARD, M.; DAUXOIS, T., *Physique des solitons*; EDP Sciences : 2004.
- (7) ISLAM, N.; SINGH, J. P.; STEIGLITZ, K. *Journal of Applied Physics* **1987**, 62, DOI : [10.1063/1.339743](https://doi.org/10.1063/1.339743).
- (8) ELIZONDO-DECANINI, J. M.; COLEMAN, D.; MOORMAN, M.; PETNEY, S.; DUDLEY, E.; YOUNGMAN, K.; PENNER, T.; FANG, L.; MYERS, K. *IEEE Transactions on Plasma Science* **2015**, 43 (12), 4136-4142.

ARSENIC ET SÉLÉNIUM : DES POISONS NÉCESSAIRES À LA VIE ?

YSÉE LAPLANCHE, ELAURA MERAUD

L'arsenic et le sélénium sont usuellement des éléments très toxiques, à la fois pour les organismes vivants et l'environnement. Lors de cette étude, nous nous intéresserons aux propriétés biologiques de ces deux éléments et nous verrons qu'ils peuvent toutefois être bénéfiques pour la santé humaine, grâce aux propriétés oxydantes de l'arsenic et anti-oxydantes du sélénium. Ils ont en fait de nombreuses applications en médecine, notamment contre le cancer, mais aussi contre le SIDA chez les personnes infectées par le VIH et potentiellement contre le vieillissement cellulaire.

1. INTRODUCTION

L'arsenic est connu de longue date en tant que poison. Le sélénium, découvert plus récemment, a lui aussi la réputation d'être un élément toxique. Cependant, tous deux présentent de nombreuses propriétés dont on peut tirer profit. Ils ont notamment des applications dans le domaine des semi-conducteurs. Par ailleurs, les propriétés de l'arsenic et du sélénium sont similaires à celles d'éléments couramment présents dans les molécules organiques. On les retrouve ainsi chez certains animaux marins dans des concentrations beaucoup plus élevées que chez l'être humain. Certains de ces organismes marins sont des bioaccumulateurs capables d'assimiler des polluants métalliques comme l'arsenic et le sélénium. Il se trouve du reste qu'à la fois l'arsenic et le sélénium ont des applications en médecine et présentent certains bénéfices pour les êtres vivants. Le sélénium lui-même permet de diminuer la cytotoxicité induite par l'arsenic.

Peut-on dès lors considérer que ce sont des poisons nécessaires à la vie ?

Nous nous intéresserons d'abord à l'histoire, puis aux propriétés incontournables de ces deux éléments, notamment leurs propriétés semi-conductrices, puis nous évaluerons leur criticité. Ensuite, nous nous intéresserons à leur présence dans la nature, particulièrement leur bioaccumulation et, pour finir, nous étudierons les applications existantes en biochimie et en médecine.

2. L'ARSENIC ET LE SÉLÉNIUM : DES ÉLÉMENTS SEMI-CONDUCTEURS

2.1. Arsenic et sélénium : découverte et histoire

Ces deux éléments ont été découverts à des périodes très différentes de l'histoire, même s'ils sont très proches dans le tableau périodique. En effet, tandis que l'arsenic était utilisé pour la métallurgie, puis comme pigment et comme poison depuis l'âge du Bronze ancien et a été isolé pour la première fois en 1250 par Albert Le Grand [1], le sélénium a été découvert par les chimistes Jöns Jacob Berzelius et Johan Gottlieb Gahn en 1817 [2] dans la matière boueuse obtenue lors de la préparation industrielle d'acide sulfurique.

2.2. Propriétés générales

Il est intéressant de comparer leurs propriétés générales pour expliquer le qualificatif de poisons (à partir d'une certaine dose) de ces éléments et pour appuyer l'étude plus approfondie qui va suivre. Elles sont données dans le tableau 1.

L'arsenic est dans la quinzième colonne du tableau périodique, il appartient donc à la famille des pnictogènes comme l'azote, le phosphore, l'antimoine et le bismuth. L'arsenic, tout comme l'antimoine, est semi-métallique, l'azote et le phosphore sont non métalliques et le bismuth est le seul métal.¹

De façon analogue, le sélénium fait partie de la famille des chalcogènes, tout comme l'oxygène, le soufre, le tellure et le polonium. Le polonium est le seul élément métallique de cette famille, le tellure est semi-métallique et l'oxygène, le soufre et le sélénium sont non métalliques.²

On retrouve l'arsenic et le sélénium sous plusieurs états d'oxydation dans la nature.

Symbole	As	Se
Numéro atomique	33	34
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Masse atomique	74.92 u	78.97 u
Famille	pnictogène	chalcogène
Famille d'éléments	métalloïde	non-métal
Densité	5.73	4.81
Electronégativité (échelle de Pauling)	2.18	2.48
Point d'ébullition	613 °C	685 °C
Conductivité électrique	$3.45 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

Tab. 1 Propriétés physiques et chimiques comparées de l'arsenic¹ et du sélénium.²

2.3. Variétés allotropiques

L'arsenic, le phosphore et l'antimoine sont les seuls éléments de leur famille dont les atomes sont capables de se lier individuellement les uns aux autres de différentes manières pour former plusieurs formes allotropiques.

On retrouve ainsi l'arsenic sous trois formes allotropiques (Fig. 1) : l'arsenic gris, l'arsenic noir et l'arsenic jaune. L'arsenic gris, ou arsenic métallique, est la forme la plus stable d'arsenic. Il possède une structure cristalline rhomboédrique et se présente comme un solide gris métallique, mou et friable. Cette forme allotropique de l'arsenic est conductrice d'électricité. L'arsenic noir, ou arsenic amorphe, est d'apparence vitreux et cassant. L'arsenic jaune est la forme d'arsenic la plus instable et possède une structure tétraédrique As₄.³

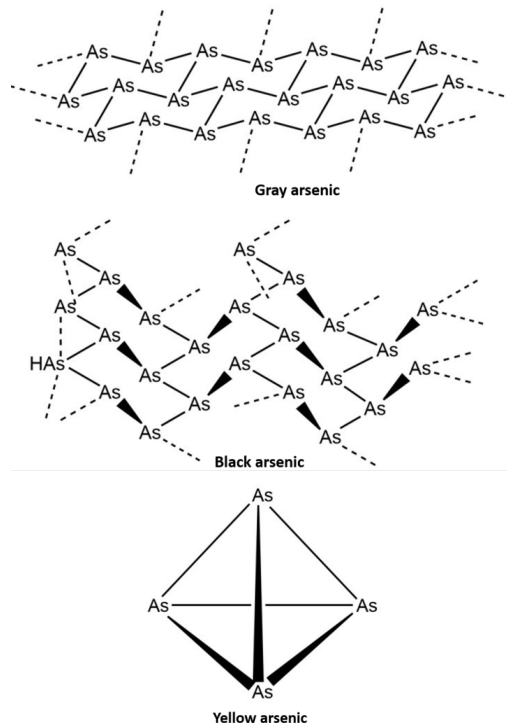


Fig. 1 Les allotropes de l'arsenic et leur structure moléculaire.³

De même, il existe trois formes allotropiques principales du sélénium : le sélénium gris métal, le sélénium vitreux et le sélénium rouge. Comme pour l'arsenic, la forme gris métal du sélénium est la forme allotropique la plus stable. Le

sélénium noir, ou sélénium vitreux, est une forme amorphe du sélénium. C'est un mauvais conducteur. On retrouve le sélénium rouge sous forme cristalline ou amorphe.⁴

2.4. Utilisations principales de l'arsenic et du sélénium

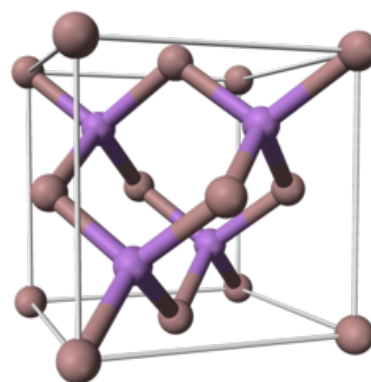


Fig. 2 Représentation d'une maille d'arséniure de gallium, de paramètre de maille $a = 5.65 \text{ Å}$. Les sites en violet représentent les sites tétraédriques, tandis que les autres correspondent à ceux de la maille cubique à faces centrées.⁵

L'une des principales applications de l'arsenic dans l'industrie est l'arséniure de gallium (GaAs) qui est utilisé en tant que semi-conducteur. Ce semi-conducteur est exploité pour les cellules photovoltaïques, les diodes lasers et certains types de transistors. Il a un rendement théorique très élevé, mais est aussi très coûteux. L'arséniure de gallium est un cristal dont la maille est cubique à faces centrées (type blende), l'arsenic occupe la totalité des nœuds et le gallium est présent dans la moitié des sites tétraédriques (Fig. 2).

L'arséniure de gallium est fabriqué grâce au procédé de vertical gradient freeze (Fig. 3) en utilisant de l'arsenic et du gallium purs (la réaction est directe). On impose une différence de température le long de la colonne d'un four et, ainsi, on peut faire cristalliser le mélange de bas en haut. On obtient finalement des wafers (des tranches fines d'alliage semi-conducteurs) de monocristal qui sont les plus purs possibles.⁶

L'arséniure de gallium n'est recyclé qu'aux États Unis et c'est aussi la seule forme d'arsenic à être recyclée dans l'industrie.

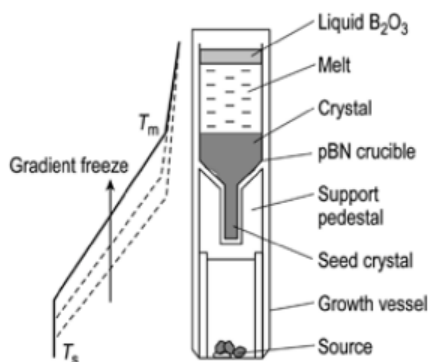


Fig. 3 Illustration du procédé gradient freeze.⁶

Le sélénium est lui aussi utilisé dans l'industrie pour ses propriétés de semi-conducteur (de type p) photosensible. Cela signifie que sa résistance électrique varie en fonction de son exposition à la lumière. Il possède des propriétés photovoltaïques, c'est-à-dire qu'il peut produire de l'électricité à partir de rayonnement lumineux, mais aussi photoconductrice, puisque la résistance électrique diminue lorsque l'éclairage augmente. Le sélénium est ainsi très utile dans la production de cellules photoélectriques. Comme le sélénium est aussi capable de convertir un courant alternatif en courant continu, on le retrouve dans les redresseurs.⁷

Les applications nombreuses de ces deux éléments dans l'industrie soulèvent forcément des questions sur l'exploitation, le recyclage, l'accessibilité et l'épuisement de ces ressources.

2.5. Géopolitique et criticité des ressources

En effet, l'arsenic et le sélénium font partie des éléments les plus à risque concernant la sécurité de l'approvisionnement, puisque les ressources géologiques sont faibles par rapport aux demandes actuelles, d'autant qu'ils sont principalement extraits comme sous-produits de l'extraction d'autres métaux. Concernant l'arsenic, sa criticité vient de sa très grande utilisation en tant que semi-conducteur dans l'arséniure de gallium. Ce dernier étant graduellement substitué par des composés moins toxiques, sa criticité est toutefois en baisse.⁸

Bien que leur abondance soit basse, cela n'empêche pas que dans une majorité de pays, ces éléments menacent l'environnement, notamment par la pollution des eaux à l'arsenic (Fig. 4).

3. L'ARSENIC ET LE SÉLÉNIUM DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1. Dans l'environnement : présence naturelle et impact anthropique

L'arsenic et le sélénium sont tous deux naturellement présents dans les sols. Leur présence dans l'eau et dans l'air est ainsi partiellement due à des procédés naturels comme le ruissellement, le lessivage des sols ou les dépôts de poussières, mais une grande partie des émissions dans l'environnement a une origine anthropique. Or, un fort

taux de ces deux éléments est toxique pour les écosystèmes, notamment à cause de la bioaccumulation.¹⁰

La pollution des eaux par l'arsenic est ainsi un problème mondial qui impacte l'environnement et qui se répercute aussi sur la santé humaine. En effet, on observe des concentrations élevées en arsenic dans différentes parties du monde (Fig. 4). Cela est inquiétant en raison des effets néfastes que peut avoir l'arsenic sur les organismes.¹¹

3.2. La bioaccumulation : une solution et un problème

Certains organismes marins sont des bioaccumulateurs d'arsenic et de sélénium. Cela peut être une solution au problème de pollution des eaux mais aussi mettre en danger leur santé à cause de la toxicité de ces éléments à forte dose.

En effet, l'arsenic s'accumule dans les organismes aquatiques depuis l'environnement extérieur, mais aussi à travers l'alimentation. Les principaux processus de bioaccumulation de l'arsenic sont l'absorption, l'assimilation, la biotransformation et l'élimination. L'accumulation chimique nette est ainsi régie par l'équilibre entre ces différents processus. Plus les niveaux trophiques sont hauts, plus l'ingestion de nourriture est responsable de l'accumulation en arsenic. A travers la chaîne alimentaire aquatique, l'arsenic est transformé en d'autres formes moins toxiques, principalement en arsénobétaïne. En effet, les organismes marins absorbent principalement l'arsenic sous forme inorganique, avec des degrés d'oxydation de +III ou +V, qui est ensuite réduit, oxydé et/ou méthylé pour produire des formes organiques. De nombreux facteurs ont une influence sur la bioaccumulation d'arsenic en milieu aquatique.¹²

Même si le sélénium est un oligo-élément essentiel pour les organismes vivants dans un intervalle de concentration assez réduit, sa bioaccumulation en fait donc un élément toxique pour les écosystèmes naturels. Tout comme l'arsenic, le sélénium existe sous plusieurs états d'oxydation (+VI, +IV, 0 et -II), sous forme inorganique ou organique.¹⁰

Les bivalves sont des exemples de bioaccumulateurs du sélénium par des mécanismes d'adsorption et d'absorption qui ont lieu à l'interface de l'organisme et du milieu (bivalve et eau dans cet exemple). Ils accumulent donc du sélénium par la voie directe (eau : branchies) et par la voie trophique (ingestion de proies contaminées : tube digestif). Des études montrent que cet élément s'accumule avec des taux qui varient selon la voie d'accumulation et la forme du sélénium. Par la voie directe, la forme sélénite n'est que peu accumulée (bien qu'elle passe en très forte concentration dans les branchies) mais la forme méthylée (Se-Met) est grandement bioaccumulée. Cette dernière est bien plus facilement accumulée que les autres formes inorganiques du sélénium, chez les bivalves mais aussi chez d'autres organismes aquatiques. Après accumulation, pour toutes les formes, le sélénium est assimilé dans l'organisme dans des sélénoprotéines.¹³

Ainsi, ces résultats prouvent que certains organismes aquatiques comme les bivalves permettent une bioaccumulation du sélénium de la même façon que pour l'arsenic.

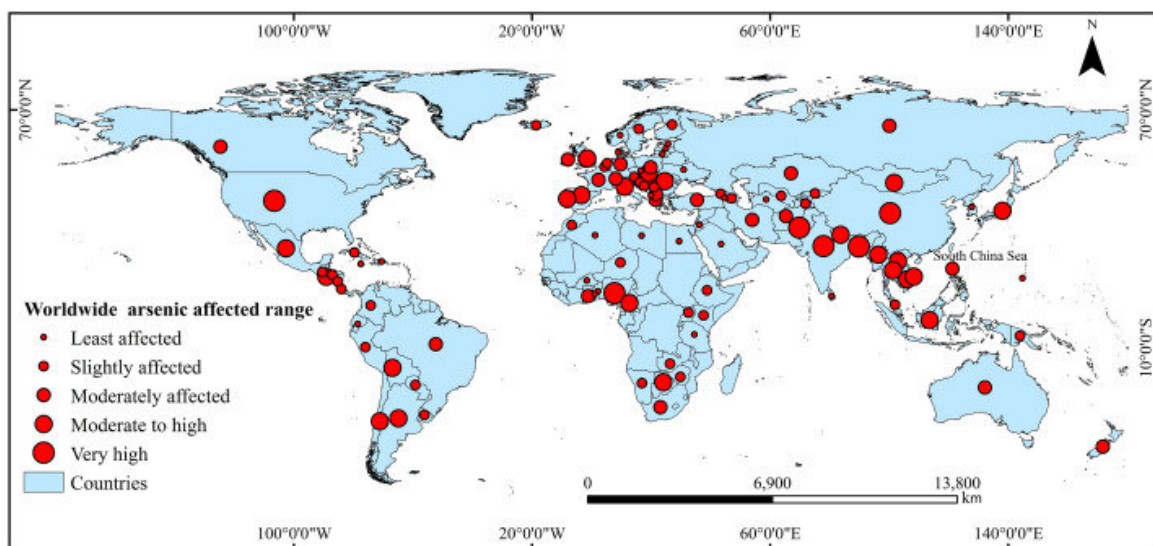


Fig. 4 Pays affectés par la pollution à l'arsenic.⁹

On peut tout de même souligner le problème d'une possible saturation de l'accumulation de ces espèces au sein des organismes.

3.3. Dépollution, détoxification

Certains micro-organismes comme les biofilms peuvent accumuler de l'arséniate (As^{V}) en eau douce. L'arséniate As^{V} est toxique, cette forme est stable et c'est l'une des espèces prédominantes de l'arsenic dans des environnements aquatiques bien oxygénés comme les rivières, les lacs, ... Les biofilms peuvent assimiler cette forme d'arsenic en raison de sa similitude avec la molécule de phosphate (l'arsenic est en dessous du phosphore dans le tableau périodique). Ces micro-organismes jouent un rôle capital pour la biochimie de l'arsenic puisqu'ils peuvent convertir l'arsenic inorganique, qui est sa forme dominante, en d'autres formes moins toxiques. Effectivement, des espèces d'arsenic méthylées ont été retrouvées dans le compartiment intracellulaire des biofilms et même dans des conditions où les biofilms avaient atteint une grande accumulation des sédiments et des nutriments (conditions eutrophiques). Cela suggère que des processus de détoxification (méthylation) ont lieu à l'intérieur des biofilms. Tout comme le sélénium, les formes inorganiques de l'arsenic sont plus difficilement bioaccumulables et plus toxiques. Toutes ces observations confirment la contribution des biofilms benthiques à la dépollution ou la détoxification des eaux en arsenic.¹⁴

3.4. Des organismes capables de s'adapter à ce milieu hostile

Six éléments chimiques constituent principalement les êtres vivants et leur sont indispensables : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le phosphore et le soufre. Des études montrent que certains organismes sont capables d'utiliser d'autres éléments chimiques à la place de ces six principaux. Notamment lorsque des organismes évoluent dans un milieu riche en sélénium, il se retrouve dans ceux-ci en tant que substitut du soufre. Cela est constaté dans beaucoup de métabolites courants contenant usuellement

du soufre, souvent des produits non spécifiques d'enzymes biosynthétiques utilisant le soufre et ne pouvant pas distinguer les deux éléments entre eux.¹⁵

Certaines bactéries ont aussi une capacité d'adaptation à des milieux pollués à l'arsenic. Des chercheurs de Caltech, l'institut de technologie de Californie, ont étudié l'enzyme qui permet aux bactéries la respiration de l'arsenic. Lorsque les bactéries se retrouvent dans un milieu avec peu d'oxygène, elles se mettent à respirer de l'arsenic. Elles assimilent l'arséniate et le transforment en arsénite (plus soluble dans l'eau). Cette protéine responsable de ce mécanisme est très particulière, elle est appelée complexe enzymatique Arr. Ces chercheurs ont analysé le fonctionnement de cette enzyme pour mieux la comprendre même si ces travaux ne permettent pas de résoudre le problème de pollution des eaux par l'arsenic.¹⁶

Même si l'arsenic et le sélénium sont souvent des facteurs de pollution des eaux, paradoxalement, il est aussi possible de les utiliser en médecine pour leurs effets protecteurs ou pour soigner des maladies.

4. ARSENIC ET SÉLÉNIUM : BIOCHIMIE ET APPLICATION DANS LA MÉDECINE

4.1. L'arsenic et les sélénoprotéines : des propriétés inverses

L'arsenic provoque un stress oxydatif chez certains végétaux, principalement sous ses formes anioniques arséniate (+V) et arsénite (+III). Lorsque l' As^{V} est réduit en As^{III} , il est ensuite méthylé et réagit avec l'oxygène moléculaire pour produire des espèces réactives de l'oxygène. La production de telles espèces détruit l'ADN, ainsi que les protéines et provoque la peroxydation des lipides membranaires, ce qui engendre une fuite d'électrolyte cellulaire liée aux dommages oxydatifs des membranes cellulaires.¹⁷

La dose journalière appropriée en Se est estimée à 50 µg. Le sélénium ne devient toxique qu'à partir d'un apport compris entre 350 µg et 700 µg par jour. Les sélénoenzymes sont effectivement impliquées dans la protection antioxy-

dante et la régulation rédox. En effet, le sélénium se trouve

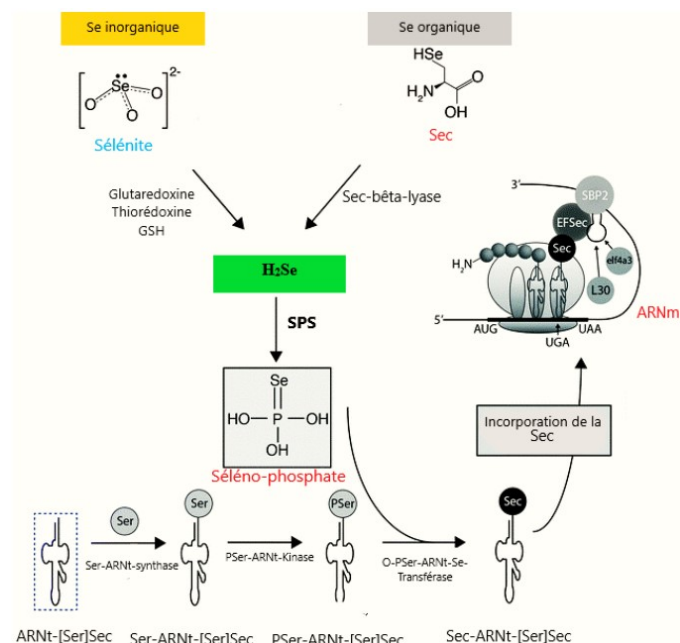


Fig. 5 Processus d'incorporation du Se dans les sélénoprotéines. Adapté de [18].

chez les organismes vivants principalement dans les sélénoprotéines sous forme de sélénocystéine (Sec) et les acides sélénocystéiques, incorporés dans des codons d'ARN de transfert, sur le troisième nucléotide du codon (Fig. 5). On connaît aujourd'hui vingt-deux sélénoprotéines eucaryotes, réparties dans des groupes distincts en fonction de la position de la Sec et de leurs propriétés fonctionnelles. Par exemple, le groupe GPx comprend les sélénoprotéines les plus abondantes : celles pour lesquelles la Sec est située dans la partie N-terminale d'un domaine fonctionnel plutôt court (entre 80 et 250 acides aminés). Dans ces protéines, la Sec peut former des liaisons sélénosulfure ou bien être oxydée en acide sélénique. En fait, près de la moitié des sélénoprotéines identifiées jouent un rôle dans les fonctions antioxydantes.^{13,19}

4.2. Des éléments à effets protecteurs et des remèdes pour certaines maladies

Des études montrent que les cellules accumulent des dommages oxydatifs en vieillissant : les lymphocytes ne se renouvellent pas ; l'ADN, à la fois mitochondrial et nucléaire, est détérioré ; les mitochondries, aussi endommagées, libèrent davantage d'espèces réactives de l'oxygène. Les sélénoprotéines pourraient donc jouer un rôle dans le ralentissement du processus de vieillissement cellulaire grâce à leur action antioxydante.

Il est prouvé que les composés formés à partir de sélénium méthylé (Se-Met) induisent la suppression de l'angiogénèse, c'est-à-dire la génération de nombreux vaisseaux sanguins à partir de vaisseaux existants, permettant aux tumeurs cancéreuses de se vasculariser.^{19,20}

Le Se-Met a par ailleurs des propriétés de radioprotection et aussi de protection contre les lésions cutanées causées par les UV. Il est capable d'inhiber les phases d'initiation et de post-initiation de la carcinogénèse mammaire

induite par voie chimique. De plus, la supplémentation en sélénium inorganique permet de se prémunir contre les cancers induits par de nombreux carcinogènes. En effet, le sélénite et le sélénate, ainsi que d'autres composés du Se ont un effet inhibiteur sur la croissance des cellules tumorales chez les mammifères.¹⁹

Dans le cas d'une infection par le VIH-1, un stress oxydatif peut conduire à la progression vers le SIDA chez les patients porteurs et contribue à la dysrégulation immunitaire et à l'augmentation de la réplication virale au cours de cette progression. Il est supposé que cette augmentation du stress oxydatif est causée par un taux élevé en interleukine 8, une molécule libérée par plusieurs types de cellules lors de l'inflammation,²¹ qui épuise les ressources en sélénium disponibles pour protéger les cellules de la réponse inflammatoire. Ainsi, le maintien d'une quantité optimale de Se chez les patients infectés par le VIH-1 peut améliorer leur état de santé en contribuant à augmenter la défense enzymatique.¹⁹

L'arsenic peut aussi servir de remède : le trioxyde d'arsénure (As_2O_3) est utilisé comme traitement d'un certain type de cancer couplé à un autre médicament. En effet, des études cliniques en Chine ont montré que le trioxyde d'arsénure couplé à l'acide tout-trans rétinolique (ATRA) représente un bon traitement pour la leucémie aiguë à promyélocytes (LAP), le cancer des globules blancs (forme rare de leucémie). L'arsenic permet d'après cette étude de « déclencher une différenciation cellulaire partielle ou la mort cellulaire programmée selon les doses utilisées ».²² Avec un autre mécanisme, l'ATRA est aussi capable de provoquer une différenciation terminale des cellules de la leucémie aiguë à promyélocytes. L'utilisation de l'ATRA et de la chimiothérapie rendent la maladie curable dans plus de 90% des cas. Le trioxyde d'arsenic permet quant à lui d'assurer des rémissions à long terme. Dans ces recherches, on peut retrouver une analyse par immunofluorescence de la localisation subcellulaire de l'oncoprotéine PML-RAR α , considérée comme la principale responsable de la LAP, dans des cellules provenant d'un patient. La figure 6 A représente les cellules du patient sans aucun traitement. La figure 6 B correspond à des cellules sous traitement à 1 μ mol/L de As_2O_3 pendant 12 heures. On observe sur cette figure des tâches de PML dans chaque noyau, ces tâches se regroupent en 2 à 3 gros granules au bout de 24 heures (Fig. 6 C). C'est au bout de 48 heures qu'il est possible de notifier leur disparition (Fig. 6 D). Le trioxyde d'arsenic permet donc d'engager une dégradation relativement rapide de PML-RAR α .

Ces recherches ont permis de découvrir que le traitement couplé de ces deux médicaments contribue à la dégradation plus rapide de l'oncoprotéine PML-RAR α et à l'élimination des cellules souches leucémiques. Les patients ont présenté une rémission complète plus rapide et améliorée sur le long terme. Ce couplage de traitement représente un réel intérêt pour les patients, en particulier pour les patients à risque faible ou intermédiaire qui peuvent suivre le traitement chez eux (composé notamment d'arsenic oral) et sans chimiothérapie. Ce traitement prouve que, bien que l'arsenic soit toxique pour l'homme (et la majorité des êtres vivants), il peut aussi être un remède pour certaines maladies où il faut justement détruire des

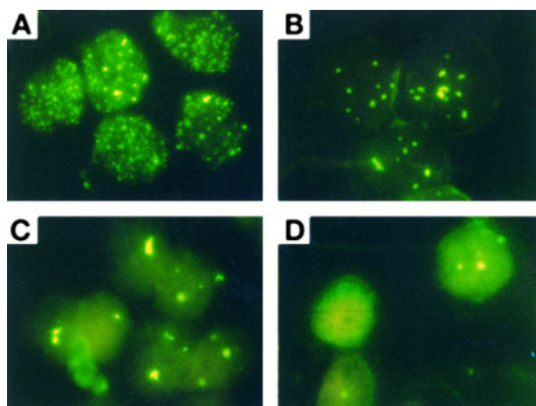


Fig. 6 Analyse par immunofluorescence de la localisation subcellulaire de PML-RAR α /PML dans des cellules primaires cultivées de LAP provenant d'un patient. (A) Contrôle; (B) Traitement à 1 μ mol/L d'As₂O₃ pendant 12 heures; (C) Traitement à 1 μ mol/L d'As₂O₃ pendant 24 heures; (D) Traitement à 1 μ mol/L d'As₂O₃ pendant 48 heures.²²

protéines ou des cellules.²³

Ce paradoxe est présent dans le cas de l'arsenic, du sélénium et d'un autre élément proche de ceux-ci dans le tableau périodique : l'antimoine (cf. 4.4).

4.3. Vitamines de sélénium

Le sélénium étant un oligo-élément, il est possible d'en être en carence. En effet, un déficit en sélénium entraîne le dysfonctionnement du système immunitaire, il est donc intéressant de prendre du sélénium en supplément. Cette supplémentation améliore la réponse immunitaire aux virus et l'immunité à médiation cellulaire.²⁴

4.4. Sel d'antimoine

Un autre élément proche dans le tableau périodique (en dessous de l'arsenic), l'antimoine, peut aussi être utilisé comme traitement pour la leishmaniose (cutanée). De la même façon que l'arsenic et le sélénium, l'antimoine est un poison qui soigne : il présente des effets toxiques mais il peut aussi être un remède.²⁵

5. CONCLUSION

L'arsenic et le sélénium sont des éléments qui ont des effets comparables, notamment au niveau biologique. Bien qu'ils soient côte à côte dans le tableau périodique, ils présentent des différences au niveau de leurs propriétés générales et de leurs intérêts biologiques. Le sélénium est un oligo-élément, ce qui n'est pas le cas de l'arsenic. Ils présentent tous deux le même paradoxe : ils sont toxiques pour l'organisme à partir d'une certaine dose mais ils sont aussi utilisés comme traitement contre certaines maladies. Des organismes sont quand même capables de s'adapter à leurs effets toxiques et d'assimiler ces deux éléments, soit pour les rendre moins toxiques, soit pour les utiliser à la place d'éléments essentiels à leur fonctionnement. À première vue, ces éléments ne semblent pas indispensables mais cette argumentation tend à montrer le contraire.

Il est donc raisonnable de se demander s'il n'existe pas d'autres éléments qui présentent ce paradoxe, comme l'antimoine par exemple qui a été évoqué à la fin de cet article. Il est important de nuancer tout de même ces propos puisqu'il existe un nombre limité de cas dans lesquels ces éléments sont indispensables ou sont utilisés comme traitement. L'arsenic et le sélénium restent des éléments à risques en trop grande quantité, à la fois pour l'homme et pour de nombreux organismes.

REMERCIEMENTS

Merci à nos professeurs Bruno Sécordel, Belén Albela et Laurent Bonneviot. Merci à la promotion de L3 du département de Chimie 2023-2024 de l'ENS de Lyon.

RÉFÉRENCES

- (1) Arsenic, fr, L'Élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/arsenic/>.
- (2) Sélénium, fr, L'Élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/selenium/>.
- (3) Allotropes of arsenic, en, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_arsenic.
- (4) Allotropy of Selenium, en, http://selenium.atomistry.com/selenium_allotropy.html.
- (5) Arsénure de gallium, fr, Techno-Science, <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Arsenure-de-gallium.html>.
- (6) KAWASE, T. ; TATSUMI, M. ; NISHIDA, Y. in *Crystal Growth Technology*; John Wiley & Sons, Ltd : 2003, p. 349-371.
- (7) Periodic Table of Elements : Los Alamos National Laboratory, <https://periodic.lanl.gov/34.shtml>.
- (8) GRAEDEL, T. E. ; HARPER, E. M. ; NASSAR, N. T. ; NUSS, P. ; RECK, B. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, *112* (14) , 4257-4262.
- (9) SHAJI, E. ; SANTOSH, M. ; SARATH, K. ; PRAKASH, P. ; DEEPCHAND, V. ; DIVYA, B. *Geoscience Frontiers* **2021**, *12* (3) , 101079.
- (10) TAN, L. C. ; NANCHARAI, Y. V. ; van HULLEBUSCH, E. D. ; LENS, P. N. L. *Biotechnology Advances* **2016**, *34* (5) , 886-907.
- (11) Arsenic | ToxFAQs™ | ATSDR, en, <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=19&toxid=3>.
- (12) ZHANG, W. ; MIAO, A.-J. ; WANG, N.-X. ; LI, C. ; SHA, J. ; JIA, J. ; ALESSI, D. S. ; YAN, B. ; OK, Y. S. *Environment International* **2022**, *163* , 107221.
- (13) FOURNIER, E. Bioaccumulation du sélénium et effets biologiques induits chez le bivalve filtreur *Corbicula fluminea* : prise en compte de l'activité ventilatoire, de la spéciation du sélénium et de la voie de contamination, fr, thèse de doct., 2005, <http://www.theses.fr/2005BOR13029>.

-
- (14) BARRAL FRAGA, L. Arsenic and Fluvial Biofilms : Biogeochemistry, Toxicity and Biotic Interactions, Theses, Doctorat en Sciences et Technologies de l'Eau, Universitat de Girona (ESP), 2017, <https://hal.inrae.fr/tel-02610116>.
 - (15) KAYROUZ, C. M.; HUANG, J.; HAUSER, N.; SEYEDSAYAMDOST, M. R. *Nature* **2022**, *610* (7930), 199-204.
 - (16) DAJOSE, L. Understanding the Enzyme that Enables Bacteria to Breathe Arsenic, en, California Institute of Technology, 2018, <https://www.caltech.edu/about/news/understanding-enzyme-enables-bacteria-breathe-arsenic-83147>.
 - (17) ZULFIQAR, F.; ASHRAF, M. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *427*, 127891.
 - (18) CARDOSO, B. R.; ROBERTS, B. R.; BUSH, A. I.; HARE, D. J. *Metallomics* **2015**, *7* (8), 1213-1228.
 - (19) TAPIERO, H.; TOWNSEND, D.; TEW, K. *Biomed Pharmacother* **2003**, *57* (3-4), 134-144.
 - (20) Anti-angiogéniques, Info Cancer, fr, 2025, <https://www.arcagy.org/infocancer/traitement-du-cancer/th-rapies-cibl-es-bioth-rapies/les-inhibiteurs-de-l-angiogenese.html/>.
 - (21) Interleukin 8 - an overview | ScienceDirect Topics, <https://www.sciencedirect.com/topics/medicine-and-dentistry/interleukin-8>.
 - (22) TAN, Y.; CHENG, Y. .-.; WANG, K. .-.; CHEN, S. .-.; MI, J. .-.; CHEN, Z. *Bulletin de l'Académie Nationale de Médecine* **2023**, *207* (4), 416-422.
 - (23) SHEN, Z.-X. *et al.* *Blood* **1997**, *89* (9), 3354-3360.
 - (24) RAOUDHA, B. M. R.; ROUMAÏSSA, M. **2021**, Mémoire de Master.
 - (25) Traitement de la leishmaniose cutanée, fr, Institut Pasteur, 2013, <https://www.pasteur.fr/fr/traitement-leishmaniose-cutanee>.

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DES ATOMES FROIDS

TANGI MORVAN

Dans cet article, nous introduisons des concepts élémentaires de la physique des atomes froids. Nous expliquons le principe du refroidissement Doppler, et certaines méthodes, comme le refroidissement par évaporation ou le refroidissement Sisyphes permettant de descendre en dessous de la limite Doppler. Nous présentons également le principe du piège magnéto-optique qui, basé sur le refroidissement Doppler, permet de confiner et refroidir des atomes à quelques centaines de μK . Enfin, nous présentons un exemple de mesure de température d'un gaz d'atomes de rubidium 87 ultra-froids par la méthode du temps de vol.

1. INTRODUCTION

La physique des atomes froids repose sur le fait qu'il est possible de contrôler l'état thermodynamique d'un système d'atomes avec la lumière, et notamment de confiner et refroidir des atomes. L'interaction lumière-atomes est d'abord abordée notamment par Kastler en 1950 [1] et les premières réalisations de nuages atomiques ultra-froids datent de 1975, avec les travaux de Wineland et Dehmelt [2] et de Hänsch et Schawlow [3]. Ces avancées ont permis d'atteindre des températures où les phénomènes quantiques sont prépondérants, et d'étudier des phénomènes comme la condensation de Bose-Einstein, réalisée pour la première fois en 1995 par Ketterle [4] et par Wieman et Cornell [5], tous trois lauréats du prix Nobel de physique en 2001 pour cette avancée. Dans cet article, nous proposons une introduction au refroidissement Doppler et sub-Doppler et au piégeage d'atomes dans un piège magnéto-optique. Nous présentons également un exemple de mesure de température d'un nuage d'atomes ultra-froids dans un piège magnéto-optique.

2. REFROIDISSEMENT DOPPLER ET PIÈGE MAGNÉTO-OPTIQUE

La physique des atomes froids est, comme son nom l'indique, une physique des basses températures, ou basses énergies. La température typique d'un nuage d'atomes ultra-froids est de l'ordre de 10 à 100 μK . De telles températures sont atteintes grâce à un piège magnéto-optique (ou MOT, pour *magneto-optical trap*), qui assure refroidissement et piégeage des atomes, et qui repose sur le principe de refroidissement Doppler.

2.1. Refroidissement Doppler

Considérons par simplicité un atome à deux niveaux notés $|g\rangle$, pour le niveau fondamental, et $|e\rangle$, pour le niveau excité, avec des énergies respectives E_g et E_e . On note également Γ la largeur naturelle du niveau excité $|e\rangle$, qui est la fréquence telle que la durée de vie du niveau soit Γ^{-1} . L'écart d'énergie $\Delta E = E_e - E_g$ entre ces deux niveaux est associé à une pulsation $\omega_0 = \Delta E/\hbar$ (Fig. 1). On dira alors qu'un photon ou un faisceau laser est à résonance pour la transition $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ lorsque sa fréquence ω est très proche de ω_0 , c'est-à-dire que l'écart à la transition, ou désaccord, $\delta = \omega - \omega_0$ vérifie $|\delta| \ll \omega_0$.

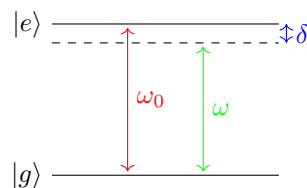


Fig. 1 Système à deux niveaux.

Refroidir un nuage atomique correspond à diminuer l'agitation thermique du nuage, et donc à ralentir les atomes. Le refroidissement Doppler utilise la pression de radiation de photons proches de la résonance pour diminuer la vitesse des atomes. Considérons ainsi un atome de masse m se déplaçant à la vitesse $\vec{v}_0 = v_0 \vec{e}_x$, et supposons qu'un jet de photons de fréquence ω lui soit envoyé également selon la direction $\vec{e}_x$ (Fig. 2).

Lorsqu'un photon est absorbé par l'atome, ce dernier passe dans l'état excité $|e\rangle$ et absorbe la quantité de mouvement $\hbar \vec{k}$ du photon. Il peut alors retomber dans l'état fondamental par émission spontanée ou stimulée d'un photon. Lors d'une émission stimulée, l'atome perd sim-

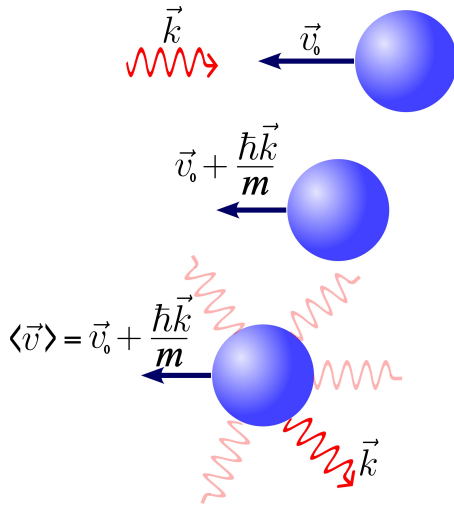


Fig. 2 Principe du refroidissement Doppler. L'atome de vitesse $\vec{v}_0$ absorbe le photon, ce qui modifie sa vitesse de $\hbar\vec{k}/m$. L'émission spontanée ayant lieu par la suite est isotrope, et donc la modification de vitesse qui en résulte est en moyenne nulle.

plement la quantité de mouvement $\hbar\vec{k}$ et retrouve sa quantité de mouvement d'avant l'absorption. En revanche, un photon émis spontanément a une quantité de mouvement $\hbar\vec{k}$, avec une orientation aléatoire. Les orientations étant toutes équiprobables, le changement de quantité de mouvement lors de l'émission spontanée est nulle en moyenne. Un cycle absorption-émission spontanée correspond donc à un gain net de quantité de mouvement $\hbar\vec{k}$, et donc à un changement de vitesse $\hbar\vec{k}/m$.

L'atome n'étant pas au repos, la fréquence d'un photon incident dans le référentiel de l'atome est modifiée par l'effet Doppler. Si les photons sont de vecteur d'onde $\vec{k}$, leur fréquence dans le référentiel de l'atome en mouvement est $\omega_a = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_0$. Pour ralentir, et donc refroidir, les atomes en mouvement, il est nécessaire que les photons aient une pulsation proche de ω_0 dans le référentiel de l'atome, et donc une pulsation $\omega = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}_0 < \omega_0$ dans le référentiel du laboratoire. Cela correspond à un désaccord δ négatif. Un système constitué d'atomes couplés à un faisceau laser hors résonance décalé vers le rouge ($\delta < 0$) est appelé *mélasse optique*.

La modification de vitesse provoquée par un cycle de fluorescence n'est que typiquement de l'ordre de quelques centimètres par seconde, c'est-à-dire inférieur de plusieurs ordres de grandeurs à la vitesse des atomes à température ambiante. Mais la seule limite au nombre de cycles par unité de temps est la durée de vie de l'état excité, qui correspond à l'ordre de grandeur de la durée d'un cycle émission absorption et qui est typiquement de quelques dizaines de nanosecondes. Ainsi le nombre de cycles de fluorescence peut atteindre 10^8 cycles par seconde, ce qui permet le refroidissement.⁶

2.2. Mélasse optique

Pour atteindre des températures de l'ordre de 100 μ K, on réalise une mélasse optique tri-dimensionnelle grâce à trois paires de faisceaux lasers contrapropageants (Fig. 6). Dans l'approximation dite de faible saturation dans la-

quelle on néglige l'émission stimulée par rapport à l'émission spontanée, on peut montrer que la force radiative subie par un atome peut s'approximer⁷ à :

$$F(\vec{v}) = -m\alpha\vec{v}, \quad (1)$$

où α est un coefficient de friction positif dans le cas où $\delta < 0$, et $\vec{v}$ et m désignent toujours la vitesse et la masse de l'atome. Un coefficient de friction positif correspond bien au refroidissement souhaité. En étudiant les équations du mouvement et en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, on trouve que la température d'équilibre atteinte dans la mélasse optique est⁷ :

$$k_B T = \frac{\hbar}{2} \frac{\delta^2 + \Gamma^2/4}{|\delta|}. \quad (2)$$

La température est alors minimale pour un désaccord $\delta = -\Gamma/2$, ce qui correspond à la limite Doppler T_D :

$$k_B T_D = \frac{\hbar\Gamma}{2}. \quad (3)$$

L'efficacité de la mélasse dépend de la plage de vitesses qui peuvent être ralenties. Ce résultat peut être représenté sur un diagramme de phase (Fig. 3). Des atomes avec une vitesse trop grande sont trop loin de la résonance et ne "voient" pas les lasers ; ils ne sont pas ralentis. Si leur vitesse leur permet d'être proche de résonance (proches de la zone grisée sur la figure 3), alors celle-ci diminue tant que l'atome est dans la zone de la mélasse optique, jusqu'à éventuellement atteindre la limite Doppler si la vitesse initiale n'est pas trop élevée. La zone grisée correspond à la résonance, à $\pm \Gamma/2$ près ; c'est pour ces vitesses que le refroidissement est le plus efficace et donc que la vitesse des atomes diminue le plus vite.

2.3. Piège magnéto-optique

La mélasse optique permet d'agir sur les atomes dans une certaine gamme de vitesses, et donc de les ralentir, c'est-à-dire de les refroidir. Le principe du MOT est d'agir sur les atomes dans une certaine plage de position pour les confiner et en refroidir un plus grand nombre. Pour cela, on utilise un champ magnétique variable spatialement (généralement quadrupolaire), ce qui modifie les niveaux d'énergie des atomes par effet Zeeman, et on adapte les polarisations des lasers de la mélasse optique (Fig. 4). Pour un niveau excité de moment cinétique $J = 1$, l'effet Zeeman lève la dégénérescence des sous-niveaux $m_J = -1, 0$ et $+1$ proportionnellement au champ magnétique appliqué. Un laser de polarisation circulaire droite (σ^+) ne couple l'état fondamental qu'avec le sous-niveau $m_J = +1$, de même qu'un laser de polarisation circulaire gauche (σ^-) ne couple l'état fondamental qu'avec le sous-niveau $m_J = -1$. Ainsi, si les lasers se faisant face sont de polarisations respectives σ^+ et σ^- et que le champ magnétique est adapté pour toujours amener les atomes à résonance avec le laser dirigé vers le centre du piège, peu importe leur positionnement (Fig. 4), la force radiative résultant de l'effet des lasers sera toujours dirigée vers le centre du piège.

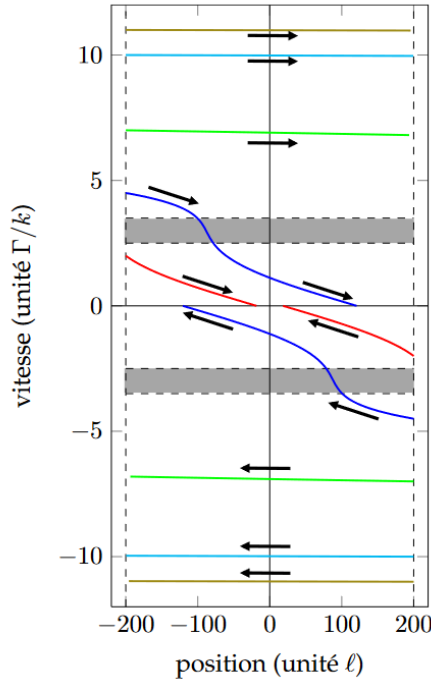


Fig. 3 Portrait de phase de la capture des atomes dans la mélasse optique, tracé avec le désaccord $\delta = -3\Gamma$, que l'on peut montrer comme étant optimal pour la capture. Ici, la taille de la mélasse considérée est $L = 400l$ avec $l = m\Gamma/\hbar k^3$, où k est le module d'onde des photons. La zone grisée correspond à la portion de l'espace des phases résonante avec le laser (à $\pm\Gamma/2$ près). Les atomes de vitesse positive se déplacent vers la droite, ceux de vitesse négative vers la gauche. Tiré de [7].

Toujours dans l'approximation de faible saturation, la force radiative subie par les atomes dans le MOT a la forme :⁷

$$\mathbf{F}(\vec{v}, \vec{x}) = -m\alpha\vec{v} - K\vec{x}, \quad (4)$$

où K est une constante dépendante des caractéristiques magnétique de l'atome et du champ magnétique. Si $K > 0$ et que l'origine est placée au centre du piège, la composante de la force dépendante de la position correspond à la force d'un ressort ramenant le système à l'origine.

Le diagramme de phases résultant de l'ajout de ce champ magnétique (Fig. 5) présente une zone de résonance différente et qui permet la capture d'atomes sur une plage de vitesses plus large.

En pratique, le MOT est réalisé à partir de trois paires de faisceaux contrapropageants légèrement en dessous de résonance ($\delta < 0$) et de bobines en configuration anti-Helmholtz générant un champ magnétique quadrupolaire (lignes de champ de la figure 6) provoquant un effet semblable à celui d'une rampe en unidimensionnel. Plus de détails sur la réalisation expérimentale d'un tel dispositif sont donnés notamment dans [8].

2.4. Refroidissement sub-Doppler

Le refroidissement Doppler, notamment appliqué dans un MOT, permet de piéger et refroidir des atomes jusqu'à la limite Doppler. Mais pour étudier des phénomènes comme la condensation de Bose-Einstein, il est nécessaire

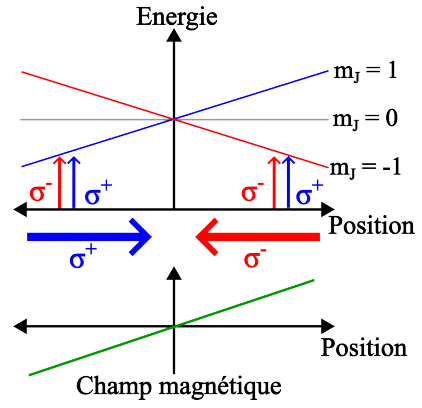


Fig. 4 Principe du piège magnéto-optique pour une situation unidimensionnelle. Le champ magnétique lève la dégénérescence des sous-niveaux de manière différente de part et d'autre du piège. Les lasers se font face avec des polarisations circulaires inverses l'une de l'autre. On remarque que du côté gauche, seul le laser de polarisation σ^+ est à résonance. De même, à droite c'est le laser polarisé σ^- qui est à résonance. Les atomes sont ainsi systématiquement renvoyés au centre du piège.

de réduire encore la température du nuage atomique. Ceci peut être réalisé grâce à des méthodes de refroidissement dites "sub-Doppler", comme le refroidissement par évaporation, ou le refroidissement Sisyphé.

2.4.1. Refroidissement par évaporation

Le refroidissement par évaporation est réalisé à la suite du refroidissement Doppler et consiste à charger les atomes dans un piège et à éliminer les atomes les plus énergétiques du nuage. On laisse alors le nuage se thermaliser ; il atteindra alors une température plus basse que sa température avant évaporation.¹⁰ Deux méthodes sont possibles pour le refroidissement par évaporation.¹¹

La première est l'évaporation radio-fréquence. Cette méthode fonctionne lorsque les atomes sont piégés magnétiquement, avec la dégénérescence des sous-niveaux m_J levée. Tous les sous-niveaux ne sont pas piégés ; certains sont anti-piégés, c'est-à-dire éjectés du piège. L'idée de l'évaporation radio-fréquence est de piloter à l'aide d'un rayonnement radio-fréquence la transition des niveaux piégés vers les niveaux éjectés. En choisissant convenablement la fréquence utilisée, on peut rendre le rayonnement résonnant uniquement pour les atomes les plus chauds, c'est-à-dire de plus grande énergie cinétique, localisés sur l'extérieur du piège. De cette manière, on élimine les atomes les plus chauds, et la thermalisation du nuage mène à la diminution de sa température.

La seconde méthode est une évaporation optique et peut-être utilisée dans un piège optique. Dans un piège optique les atomes sont piégés dans un puits de potentiel dont la profondeur est d'autant plus importante que les lasers utilisés sont puissants. En diminuant progressivement la puissance des lasers, on diminue donc la profondeur du puits et on laisse échapper les atomes les plus énergétiques. Le nuage se thermalise alors et baisse en température.

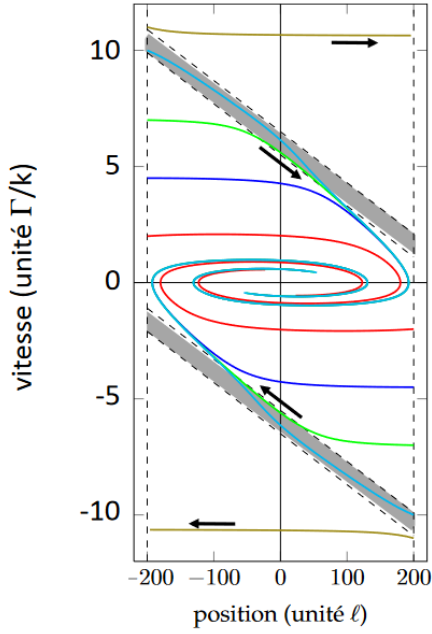


Fig. 5 Portrait de phase de la capture des atomes dans le MOT, tracé avec le désaccord optimal pour la capture $\delta = -6\Gamma$, dans le cas du MOT. Ici, la taille de la mélasse considérée est $L = 400l$ avec $l = m\Gamma/\hbar k^3$, où k est le module d'onde des photons. La zone grisée correspond à la portion de l'espace des phases résonante avec le laser (à $\pm \Gamma/2$ près). Les atomes de vitesse positive se déplacent vers la droite, ceux de vitesse négative vers la gauche. La vitesse des atomes ne tombe pas à zéro du fait de la limite Doppler. Tiré de [7].

2.4.2. Refroidissement Sisyphé

En 1988, des mesures de températures effectuées par B. Phillips et son groupe [12] sur un gaz ultra-froid d'atomes de sodium donnent des résultats sensiblement inférieurs à la limite Doppler. Le mécanisme de refroidissement à l'origine de ces températures est le refroidissement Sisyphé ayant lieu dans le cas d'un niveau fondamental dégénéré, typiquement de moment cinétique non nul.⁷

Prenons par exemple un système à deux niveaux, toujours notés $|g\rangle$ et $|e\rangle$, avec des moments cinétiques respectifs $J_g = 1/2$ et $J_e = 3/2$ (Fig. 7). Les sous-niveaux d'énergie $m_J = -1/2$ et $m_J = +1/2$ du niveau fondamental sont notés respectivement $|g-\rangle$ et $|g+\rangle$. Une transition entre ces deux sous-niveaux peut avoir lieu suite à un cycle absorption-émission spontanée de photon à résonance via un sous-niveau du niveau excité.

Deux lasers contrapropageants de polarisation linéaires orthogonales l'une par rapport à l'autre donnent lieu à des sous-niveaux d'énergie $|g-\rangle$ et $|g+\rangle$ oscillant spatialement en opposition de phase (Fig. 8).⁷ On peut calculer que taux de transition entre $|g-\rangle$ et $|g+\rangle$ est maximal à chaque sommet de ces oscillations. Ainsi, un atome ayant une vitesse de déplacement vers la droite et étant initialement dans le sous-niveau $|g+\rangle$ voit son énergie augmenter à mesure qu'il se déplace et qu'il "grimpe la colline" de potentiel, et a une forte chance de transiter vers le niveau $|g-\rangle$ une fois au sommet de cette colline. Cette transition se fait via un sous-niveau du niveau excité et fait perdre à l'atome de l'énergie. En effet, l'atome part d'un som-

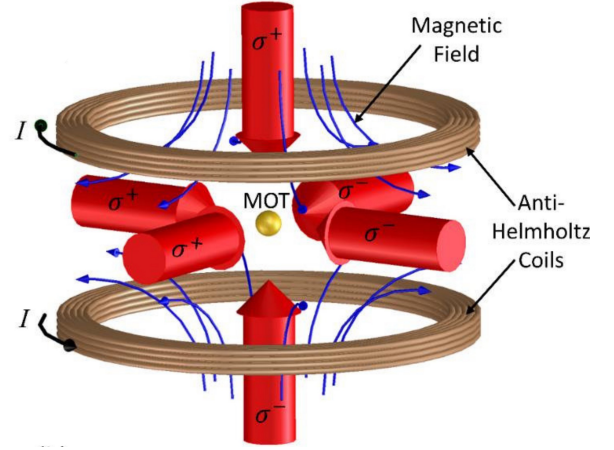


Fig. 6 Schéma d'un MOT. Les paires de faisceaux réalisent la mélasse optique tri-dimensionnelle. Les bobines en configuration anti-Helmholtz génèrent le champ magnétique qui sépare les sous-niveaux d'énergie des atomes par effet Zeeman, dont les lignes de champs sont tracées en bleu. Les polarisations circulaires des faisceaux mènent à une force toujours dirigée vers le centre du piège comme expliqué précédemment. Tiré de [9].

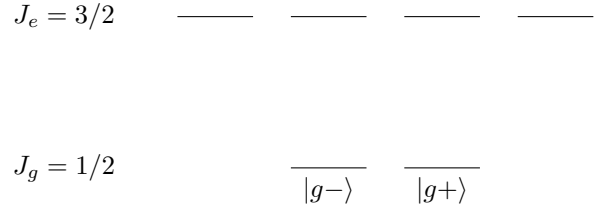


Fig. 7 Système à deux niveaux avec niveau fondamental doublement dégénéré et niveau excité quatre fois dégénéré.

met du niveau $|g+\rangle$ pour arriver à un minimum du niveau $|g-\rangle$. Il a gagné moins d'énergie pour passer au niveau excité qu'il n'en a perdu pour retomber au fondamental. Une fois dans le niveau $|g-\rangle$, l'atome continue son déplacement vers la droite et grimpe alors de nouveau une colline dans le niveau $|g-\rangle$. Il peut alors transiter vers le niveau $|g+\rangle$ une fois au sommet, etc. Cette situation, certes idéale et simplifiée, illustre le principe du refroidissement Sisyphé. L'atome grimpe plus de colline de potentiel qu'il n'en descend, puisque le taux de transition est maximal en haut des collines et qu'une transition lui fait éviter la descente en l'emmenant directement dans le creux du sous-niveau vers lequel il transite. Globalement, un atome perd donc de l'énergie et est refroidi lors de ces cycles. En pratique, il n'y a pas nécessairement de transition à chaque maximum d'énergie atteint par l'atome, il faut parfois plusieurs cycles montée-descente pour voir une transition et une diminution de l'énergie de l'atome.

3. MESURE DE TEMPÉRATURE D'UN NUAGE D'ATOMES ULTRA-FROIDS

Une fois les différents procédés de refroidissement et de confinement réalisés, il est évidemment intéressant de caractériser le nuage ultra-froid obtenu. Une des principales mesures à effectuer est la mesure de la température du nuage. La méthode généralement utilisée est la méthode

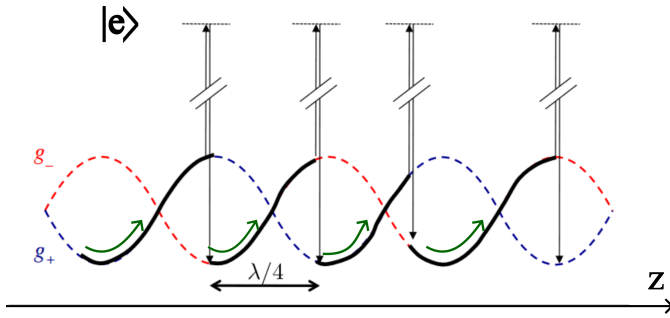


Fig. 8 Principe du refroidissement Sisyphes. Le mouvement de l'atome au sein des sous-niveaux est indiqué par les flèches vertes, tandis que les flèches noires indiquent les transitions entre les sous-niveaux $|g-\rangle$ et $|g+\rangle$ via le niveau excité. La trajectoire de l'atome correspond au tracé noir en gras. On remarque que lorsque l'atome est au sommet d'une oscillation, l'énergie qu'il acquiert en passant au niveau excité est plus faible que celle qu'il perd lorsqu'il retombe dans l'autre sous-niveau du niveau fondamental. Ce cycle lui a fait perdre de l'énergie. Adapté de [7].

du temps de vol qui sera, dans ce qui suit, expliquée et illustrée par une mesure effectuée au laboratoire de physique de l'ENS de Lyon sur un gaz de rubidium 87 ultra-froid piégé et refroidi dans un MOT.

3.1. Méthode du temps de vol

La méthode du temps de vol consiste à couper le piège optique dans une ou plusieurs directions et à mesurer l'expansion spatiale du nuage au cours du temps. La taille caractéristique du nuage σ évolue au cours du temps t selon :¹³

$$\sigma(t)^2 - \sigma(0)^2 = \frac{k_B T}{m} t^2,$$

où k_B est la constante de Boltzmann, m la masse d'un atome, et T la température. Ce résultat découle du fait que le théorème d'équipartition de l'énergie s'applique à un tel système si le nuage est suffisamment peu dense pour négliger les interactions entre atomes.¹⁴

3.2. Résultats

Un exemple d'expansion d'un nuage atomique est montré sur la figure 9. Le nuage atomique étudié est un nuage de rubidium 87 piégé et refroidi dans un MOT réalisé au laboratoire de physique de l'ENS de Lyon. Le MOT est entièrement détaillé dans [8]. L'image est obtenue par acquisition du signal d'émission incohérente de photons par les atomes par une caméra sensible à 780 nm, longueur d'onde de la transition du rubidium utilisée pour le refroidissement et le piégeage. Les faisceaux lasers du piège ont été coupés uniquement dans une des trois directions de piégeage (la direction verticale). Le nuage s'étend pendant environ 20 ms avant de ne plus être visible.

La mesure de la largeur à mi-hauteur du nuage dans la direction d'expansion est réalisée en intégrant le signal obtenu sur la caméra dans la direction perpendiculaire à l'expansion et en estimant la largeur à mi-hauteur de la courbe obtenue (Fig. 10). On observe un comportement

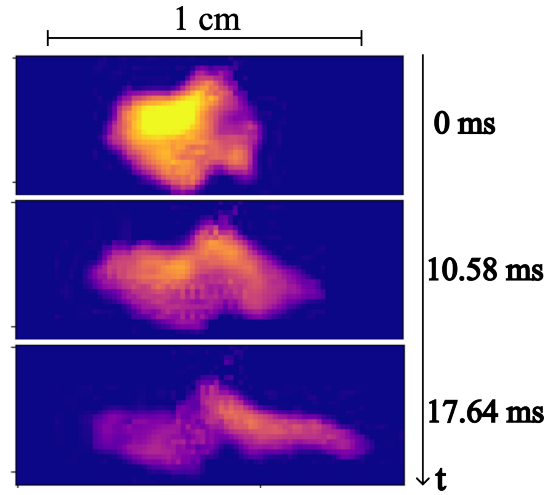


Fig. 9 Expansion spatiale d'un nuage de rubidium 87 ultra-froid. Le faisceau vertical est coupé à l'instant 0. La grandeur représentée est le signal enregistré par la caméra (en unité arbitraire). Mesure effectuée au laboratoire de physique de l'ENS de Lyon.

linéaire pour $\sigma(t)^2$ en fonction de t^2 (Fig. 11). La température du nuage est d'environ 822 μ K, ce qui correspond à environ cinq fois la limite Doppler pour le rubidium 87 : $T_D = 144 \mu$ K. Notons que la température Doppler n'est pas atteinte. Ceci est dû à un réglage non optimal du piège magnéto-optique (alignement des lasers non parfait, faisceaux non gaussiens, etc.).

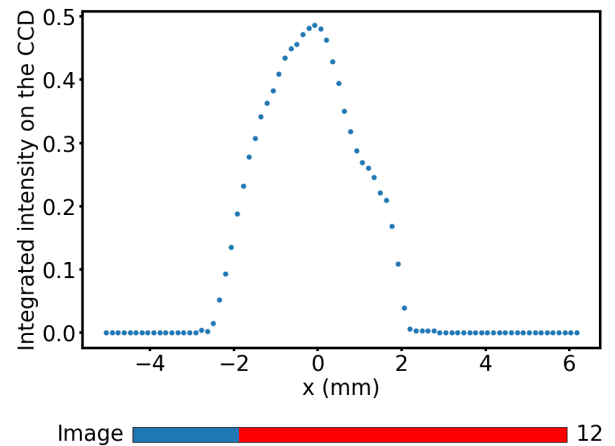


Fig. 10 Signal obtenu en intégrant le signal enregistré par la caméra dans la direction perpendiculaire à l'expansion. Cette image correspond à l'état du nuage avant expansion.

4. CONCLUSION

Ainsi le refroidissement par lasers permet de confiner un nuage atomique et d'atteindre des températures de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de micro Kelvins. Il est alors possible, si la densité du nuage est suffisamment importante, d'atteindre l'état de condensat de Bose-Einstein pour des bosons. Un gaz ultra-froid peut également être chargé dans des réseaux optiques afin d'étudier la physique des particules sur réseau et de si-

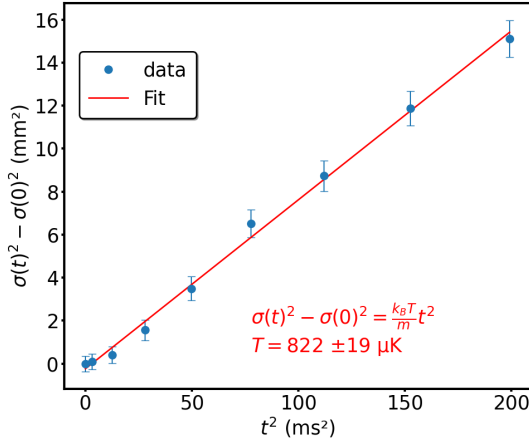


Fig. 11 Tracé de $\sigma(t)^2 - \sigma(0)^2$ en fonction de t^2 pour le rubidium 87. Le fit linéaire indique une température d'environ 822 μ K. Les incertitudes sont celles sur la mesure de la taille du nuage. Mesure effectuée au laboratoire de physique de l'ENS de Lyon.

muler des systèmes de matière condensée. Les applications sont nombreuses et permettront sûrement encore de nombreuses avancées dans les domaines de l'optique quantique, de la physique atomique et de la matière condensée, comme dans l'étude des propriétés topologiques de la matière¹⁵ ou de nouvelles phases de la matière comme la supersolidité.¹⁶

REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement Patrick Rigord pour son encadrement lors de mon projet expérimental de M2 sur son piège magnéto-optique de rubidium 87. Je remercie également l'équipe du JPCE pour leurs précieux conseils lors des relectures.

RÉFÉRENCES

- (1) KASTLER, A. *J. Phys. Radium* **1950**, *11* (6), 255-265.
- (2) WINELAND, D.; DEHMELT, H. *Bulletin of the American Physical Society* **1975**, *20*, 637.
- (3) HÄNSCH, T.; SCHAWLOW, A. *Optics Communications* **1975**, *13* (1), 68-69.
- (4) DAVIS, K. B.; MEWES, M. -.; ANDREWS, M. R.; van DRUTEN, N. J.; DURFEE, D. S.; KURN, D. M.; KETTERLE, W. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3969-3973.
- (5) ANDERSON, M. H.; ENSHER, J. R.; MATTHEWS, M. R.; WIEMAN, C. E.; CORNELL, E. A. *Science* **1995**, *269* (5221), 198-201.
- (6) COHEN-TANNOUDJI, C.; DALIBARD, J. *Manipulating Atoms with Photons*, Laboratoire Kastler Brossel and Collège de France, 2006.
- (7) DALIBARD, J. *Une brève histoire des atomes froids*, Collège de France, 2014-2015.

- (8) WIEMAN, C.; FLOWERS, G.; GILBERT, S. *American Journal of Physics* **1995**, *63* (4), 317-330.
- (9) TRAVAGNIN, M. *Cold atom interferometry sensors : physics and technologies A scientific background for EU policymaking*, 2021.
- (10) KETTERLE, W.; DRUTEN, N. V. in BEDERSON, B., WALTHER, H., éd.; *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, t. 37; Academic Press : 1996, p. 181-236.
- (11) TÉNART, A. *Momentum-space correlations in the depletion of weakly interacting lattice Bose gases*, Theses, Université Paris-Saclay, 2021, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-03560800>.
- (12) LETT, P. D.; WATTS, R. N.; WESTBROOK, C. I.; PHILLIPS, W. D.; GOULD, P. L.; METCALF, H. J. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 169-172.
- (13) CREPAZ, H. *Trapping and cooling rubidium atoms for quantum information*, Faculty of Mathematics, ComputerScience and Physics of the University of Innsbruck, 2006.
- (14) TOWNSEND, C. G.; EDWARDS, N. H.; COOPER, C. J.; ZETIE, K. P.; FOOT, C. J.; STEANE, A. M.; SZRIFTGISER, P.; PERRIN, H.; DALIBARD, J. *Phys. Rev. A* **1995**, *52*, 1423-1440.
- (15) JOTZU, G.; MESSER, M.; DESBUQUOIS, R.; LEBRAT, M.; UEHLINGER, T.; GREIF, D.; ESSLINGER, T. *Nature* **2014**, *515* (7526), 237-240.
- (16) NORCIA, M. A.; POLITI, C.; KLAUS, L.; POLI, E.; SOHMEN, M.; MARK, M. J.; BISSET, R. N.; SANTOS, L.; FERLAINO, F. *Nature* **2021**, *596* (7872), 357-361.

DES COMÈTES AUX MEMBRANES MÉTALLISÉES :
COUPLAGE OPTOMÉCANIQUE

PIERRE PAJUELO, CLARA GARCIA

Cet article propose une introduction au domaine de l'optomécanique en présentant à la fois de manière très générale le domaine mais aussi une application très concrète à un système constitué d'une membrane de Silicium Nitride couplé à une cavité radiofréquence.

1. INTRODUCTION



Les observations astronomiques de Kepler sur les queues de comètes tournées vers l'extérieur du soleil, conséquence mécanique de la pression de radiation, ont permis de comprendre que la lumière transporte une quantité de mouvement le long de sa direction de propagation.² Pourtant, la colinéarité entre la direction dans laquelle la lumière se propage et la force qu'elle exerce sur la matière n'est pas évidente. Le cas d'un photon frappant un miroir parfait en est un exemple. La force optique qui est impliquée dans cette interaction lumière-matière est toujours dirigée perpendiculairement à la surface du miroir.³ Si les photons exercent un effet mécanique sur les surfaces qu'ils rencontrent par transfert de quantité de mouvement (donnant une explication aux observations de Kepler), on peut se demander si réciproquement le mouvement mécanique peut avoir un impact sur un champ électromagnétique. La réponse est : **oui**, une interaction mutuelle entre champ et mouvement mécanique est possible à de faibles échelles d'énergie, et c'est justement ce que le domaine de l'optomécanique propose d'étudier. L'optomécanique permet d'étudier les interactions entre la pression de radiation de la lumière et la matière en utilisant notamment des cavités.^{4,5} Bien que le domaine de l'optomécanique en cavité n'ait réellement pris son essor qu'à partir de l'année 2006, des contributions pionnières sont apparues dès la fin du XX^{ème} siècle. À la fin des années 60 et au cours des années 70, Vladimir Braginsky étudie la mesure de petits signaux, notamment pour détecter les ondes gravitationnelles. Il construit le premier système optomécanique à cavité micro-ondes et montre que le rayonnement micro-ondes peut conduire à un amortissement supplémentaire du mouvement mécanique d'un miroir d'extrémité d'une cavité Fabry-Perot. Dans les années 80, le laboratoire Walther de l'institut Max-Planck d'optique quantique (MPQ) à Munich est le premier à observer les effets de pression

de radiation dus au rayonnement optique, dans un montage avec un miroir macroscopique dont la position présentait une bistabilité sous l'influence de la lumière. Dans les années 90, les expériences optomécaniques principalement menées par le groupe d'Antoine Heidmann au laboratoire Kastler Brossel (LKB) à Paris, et les premières hypothèses sur l'importance des effets quantiques dans de tels systèmes sont faites (groupes de Knight et Tombesi). À partir de 2004, une variété de systèmes à micro- et nano-échelles ont été observés comme présentant des effets optomécaniques (Fig. 1), et le nombre de groupes de recherche a augmenté rapidement depuis lors.

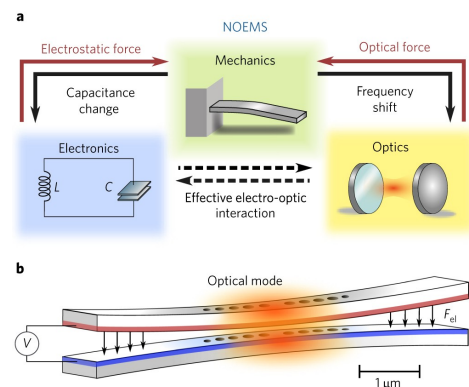


Fig. 1 Physique des systèmes nano-opto-électro-mécaniques (NOEMS). (a) Les NOEMS combinent l'électronique, la mécanique et l'optique. Les effets directs et inverses entre ces trois degrés de liberté sont assurés par des déformations mécaniques. En particulier, les NOEMS permettent d'améliorer les effets électro-optiques grâce à des degrés de liberté mécaniques. (b) Vue d'artiste des NOEMS. Les forces électrostatiques entre deux électrodes et les forces optiques dans des guides d'ondes sub-longueur d'onde couplés couplent les charges, le déplacement mécanique et le champ optique. Tiré de [6].

Pour s'affranchir du bruit thermique, ce qui sera évoqué dans la suite, l'optomécanique par cavités hyperfréquences est principalement effectuée à des températures cryogéniques (autour du mK).⁷⁻⁹ L'objectif de cet article est de présenter un projet réalisé en M1 dans le cadre du module projet expérimental du département de physique

de l'École Normale Supérieure de Lyon. Le projet consiste en une étude optomécanique radiofréquence à température ambiante. Pour cela nous exploitons les propriétés mécaniques d'une membrane en Silicium Nitride¹⁰ que nous couplons à un résonateur cavité radiofréquence LC, en s'inspirant de travaux menés par le groupe de Natalia Ares et présentés dans l'article.¹¹ Le mouvement mécanique de la membrane est généré par un signal radiofréquence. Or, puisque la membrane participe à la capacité du circuit LC, en bougeant, elle va modifier cette capacité, induisant un couplage opto-mécanique. Ce projet vise donc à observer le couplage entre la membrane et le champ électromagnétique à travers la modification de résonance du circuit LC. Après quelques rappels théoriques, nous introduirons le dispositif expérimental, et nous présenterons et commenterons les résultats obtenus.

2. ÉLÉMENTS THÉORIQUES

Le but de cette partie est d'introduire la théorie du couplage optomécanique et d'étudier séparément chacun des systèmes (optique, électromagnétique & mécanique) puis d'introduire le couplage de manière analytique.⁵

2.1. Théorie de la résonance mécanique

On s'intéresse au cas d'un résonateur mécanique pour lequel on aimerait calculer les modes de vibration et on ne considérera que le cas d'un seul mode normal, autrement dit, un seul mode propre de vibration à la fréquence Ω_m . On peut réaliser cette approche dans le cas d'un non-recouvrement des différents modes de vibration du système mécanique considéré, c'est à dire lorsque les différents modes de résonance sont suffisamment espacés dans le domaine fréquentiel, et on se restreindra à une seule plage de fréquence d'étude.^{12,13} On peut alors introduire l'évolution temporelle de $x(t)$, l'amplitude globale de mouvement, d'un oscillateur harmonique de masse effective m_{eff} :

$$m_{\text{eff}} \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + m_{\text{eff}} \Gamma_m \frac{dx(t)}{dt} + m_{\text{eff}} \Omega_m^2 x(t) = F_{\text{ex}}(t) \quad (1)$$

où Γ_m correspond au taux de décroissance lié à la perte d'énergie mécanique du système (supposée indépendante de la fréquence), relié au facteur de qualité mécanique par la relation $Q_m = \Omega_m/\Gamma_m$, et $F_{\text{ex}}(t)$ correspond à la somme des forces agissant sur le système. En l'absence de force extérieure, cette force correspond à celle de Langevin thermique.¹⁴ Si jamais on fait la supposition d'un bruit blanc gaussien pour cette force, on peut montrer que pour un oscillateur de pulsation $\Omega_m = 2\pi \times 400$ kHz (valeur typique pour une membrane) et de masse $m_{\text{eff}} = 80$ ng, qui correspond à la masse du mode fondamental (analogue à un système masse-ressort), à température ambiante, l'ordre de grandeur de l'amplitude moyenne des oscillations est $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_{\text{eff}} \Omega_m^2}} = 3 \times 10^{-12}$ m, qui est 100 fois plus petit qu'un rayon atomique ! Cependant, malgré la très faible amplitude des fluctuations thermiques, celles-ci restent en pratique 3 à 4 ordres de grandeur plus importantes que l'amplitude des fluctuations quantiques que l'on cherche à observer dans les expériences d'optomécanique. Il est alors possible de diminuer les fluctuations thermiques par une méthode de contrôle actif : on mesure la position de l'oscillateur et on applique une force de

contre-réaction du type : $F_{\text{cr}}(t) = -g_1 K x(t) - g_2 m_{\text{eff}} \Gamma \dot{x}(t)$ où g_1 et g_2 sont des constantes sans dimension caractérisant les gains de la chaîne de mesure et de contre-réaction. L'équation différentielle devient alors

$$m_{\text{eff}} \ddot{x} + m_{\text{eff}} (1 + g_2) \Gamma \dot{x} + K (1 + g_1) x = F_{\text{ex}}(t). \quad (2)$$

On peut en déduire qu'en choisissant le gain g_2 positif, on peut associer l'énergie mécanique du résonateur à celui d'un oscillateur à une température T' telle que $E_p = E_c = \frac{1}{2} k_B \frac{T}{1+g_2}$ d'où $T' = \frac{T}{1+g_2}$. Ainsi le facteur $(1 + g_2)$ agit comme un **refroidissement** et est associé à la dissipation.

2.2. Amortissement des oscillations

Expérimentalement, on peut également mesurer Γ par la méthode "Ring-down", qui peut se traduire par "tintement de cloche" : le son s'atténue lentement après une excitation brève.¹⁵ La mesure du facteur de qualité par ring-down consiste à appliquer sur la membrane une excitation mécanique grâce, par exemple, à un élément piézo-électrique placé en contact avec la membrane. L'excitation produit une vibration monochromatique d'amplitude beaucoup plus importante que le mouvement thermique. L'excitation est alors brusquement stoppée et on mesure de manière optique les déplacements de la membrane. Les quadratures X_1 et X_2 , sont définies comme les composantes de la position sur les fonctions sinus et cosinus oscillant à une pulsation de référence Ω_{ref} , $x(t) = X_1(t) \cos(\Omega_{\text{ref}} t) + X_2(t) \sin(\Omega_{\text{ref}} t)$, et sont extraites par démodulation. On peut alors définir une amplitude complexe $\mathcal{A}(t)$ comme : $\mathcal{A}(t) = X_1(t) + iX_2(t)$ (Fig. 2).

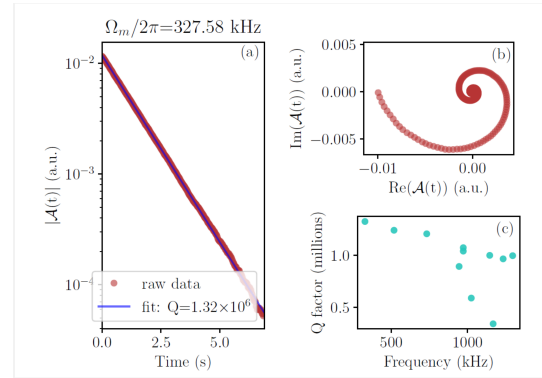


Fig. 2 Détermination du taux de décroissance par méthode "Ring-down" pour une membrane carrée de 100 nm d'épaisseur. (a) Évolution du module de $\mathcal{A}$; (b) Trajectoire de $\mathcal{A}$ dans le plan complexe; (c) Facteurs de qualité $Q_m = \Omega_m/\Gamma_m$ des premiers modes mécaniques de la membrane en fonction de leurs fréquences. Tiré de [16].

Ainsi on a

$$\begin{aligned} |\mathcal{A}| &= \sqrt{X_1^2 + X_2^2} = |x_0| [\cos^2(\Omega_m - \Omega_{\text{ref}}) t \\ &\quad + \sin^2(\Omega_m - \Omega_{\text{ref}}) t] \exp(-\Gamma t/2) \\ &= |x_0| \exp(-\Gamma t/2). \end{aligned} \quad (3)$$

On attend donc une décroissance exponentielle. C'est ce que l'on observe sur le graphe (a). Dans l'espace complexe on obtient une spirale décroissante exponentiellement et tournant à la pulsation $\Omega_m - \Omega_{\text{ref}}$. Grâce à cette méthode, on remonte ainsi au paramètre Γ .

2.3. Calcul des modes

Pour calculer les modes de la membrane, on peut réaliser la modélisation donnée dans la figure 3, en introduisant ρ la masse volumique de la membrane et σ une constante qui dépend de la tension et des dimensions de la membrane.

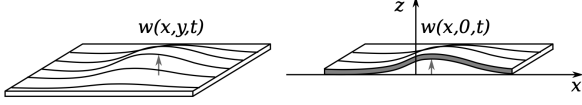


Fig. 3 Modélisation de la membrane, en repérant par x la coordonnée spatiale de la déformation w étudiée à l'instant t . On considère une membrane fine, carrée de côté a et d'épaisseur h très petite devant a .

On peut alors calculer l'énergie cinétique de la membrane par :

$$K = \frac{\rho h}{2} \iint \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 dx dy, \quad (4)$$

dont les solutions sont de la forme

$$w(x, y, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} q_{nm}(t) \xi_{nm}(x, y) \quad (5)$$

avec

$$\xi_{n,m}(x, y) = \sin\left(\frac{n\pi}{a}\left(x + \frac{a}{2}\right)\right) \sin\left(\frac{m\pi}{a}\left(y + \frac{a}{2}\right)\right) \quad (6)$$

et les fonctions q_{nm} satisfont l'équation d'Euler-Lagrange suivante : $2A_0 \ddot{q}_{mn} = -2B_0(n^2 + m^2)q_{nm}$ où $B_0 = \frac{\sigma h \pi^2}{8}$ et $A_0 = \frac{\rho h a^2}{8}$. On a alors une infinité de variables qui chacune vérifie une équation d'oscillateur harmonique, chaque q_{nm} correspondant à un mode de fréquence $f_{nm} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{B_0}{A_0}(n^2 + m^2)} = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\sigma(n^2 + m^2)}{\rho}}$. On peut alors réaliser une simulation utilisant une méthode par éléments finis pour calculer les différents modes et les différentes fréquences associées (Fig. 4). À noter que les modes ($n = 2, m = 1$) sont dégénérés, les solutions étant des superpositions des 2 modes. De même, les modes de la ligne ($n = 2, m = 1$) pris séparément ne semblent pas respecter les symétries de la membrane : en effet, c'est l'ensemble des solutions qui en respecte les symétries.

2.4. Traitement quantique de la résonance

Nous passons maintenant à un formalisme quantique pour l'écriture d'un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$, bien que notre expérience ici soit classique, étant donné que ce genre de systèmes peut être mis dans le régime quantique à basse température.^{7-9,17,18} L'hamiltonien s'écrit alors, toujours en ne considérant qu'un seul mode mécanique :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \Omega_m \hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \hbar \Omega_m, \quad (7)$$

tel que l'opérateur de création de phonon - particule fictive correspondant en mécanique quantique à l'excitation d'un mode de vibration dans un cristal, ou d'une onde de compression dans un liquide - ($\hat{b}^\dagger$) et d'annihilation de phonon ($\hat{b}$) soient introduits par les relations :

$$\begin{aligned} \hat{x} &= x_{\text{ZPF}} (\hat{b} + \hat{b}^\dagger), \\ \hat{p} &= -im_{\text{eff}} \Omega_m x_{\text{ZPF}} (\hat{b} - \hat{b}^\dagger), \end{aligned} \quad (8)$$

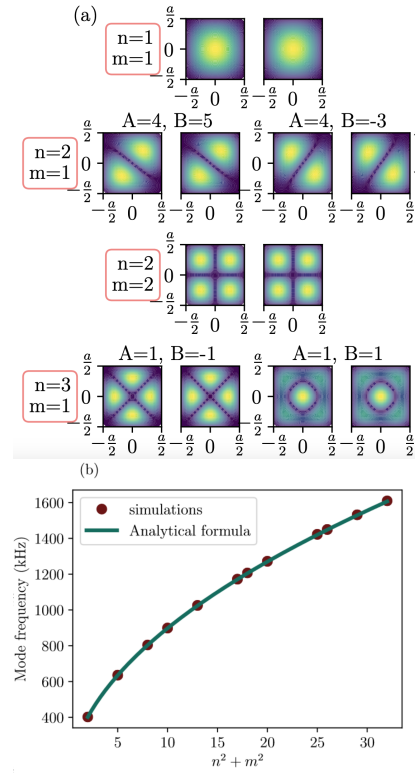


Fig. 4 (a) Formes de mode pour les 6 premiers modes d'une membrane carrée. L'amplitude d'oscillation est représentée en nuances de jaune à violet. Pour chaque mode, la forme simulée est à gauche, tandis que la forme donnée par la formule analytique est à droite ; (b) Fréquences des 20 premiers modes d'une membrane carrée de largeur $a = 1$ mm, d'épaisseur $h = 100$ nm et de contrainte interne $\sigma = 1$ GPa. Les fréquences simulées sont présentées sous forme de points, tandis que la ligne droite correspond à la formule associée à f_{nm} .¹⁶

avec

$$x_{\text{ZPF}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\text{eff}} \Omega_m}} \quad (9)$$

associé à l'amplitude de fluctuation du point zéro de l'oscillateur, *ie.* de l'étalement de l'état fondamental donné par $x_{\text{ZPF}}^2 = \langle 0 | \hat{x}^2 | 0 \rangle$. La quantité $\hat{b}^\dagger \hat{b}$ correspond à l'opérateur nombre de phonons, de moyenne noté $\bar{n} = \langle \hat{b}^\dagger \hat{b} \rangle$.

2.5. Formalisme de la théorie entrée-sortie

Dans la suite, nous allons développer quelques éléments de théorie sur l'évolution du champ électrique dans la cavité et le lien avec le hamiltonien de couplage dans celle-ci.⁵ La théorie entrée-sortie est formulée au niveau des équations du mouvement dans la représentation d'Heisenberg, décrivant l'évolution temporelle de l'amplitude du champ $\hat{a}$ à l'intérieur de la cavité. Dans le cas classique, $\hat{a}$ serait remplacé par une amplitude complexe correctement normalisée du champ électrique du mode de cavité considéré. En effet, la version classique de l'équation (10) peut être obtenue en prenant simplement la moyenne, auquel cas on remplace $\hat{a}$ par $\langle \hat{a} \rangle$.

On s'intéresse aux différents facteurs pouvant agir sur le champ $\hat{a}$. Une première description de la dynamique de ce champ intervient dans l'observation d'un taux de décroissance d'un facteur $\kappa/2$ de l'amplitude $\hat{a}$, où κ est le taux de décroissance globale. Il faut prendre également en compte que les fluctuations du champ sont constamment renouvelées par le bruit quantique ou thermique entrant

par les différents ports de la cavité. Dans le cas présent, nous distinguons les canaux associés au couplage d'entrée (taux de décroissance en énergie κ_{ex}) et les autres processus de perte (taux de décroissance en énergie restant κ_0 , comme la perte par le second miroir pour une cavité Fabry-Perot). L'équation du mouvement s'écrit donc :

$$\dot{\hat{a}} = -\frac{\kappa}{2} \hat{a} + i \Delta \hat{a} + \sqrt{\kappa_{\text{ex}}} \hat{a}_{\text{in}} + \sqrt{\kappa_0} \hat{f}_{\text{in}}, \quad (10)$$

où le champ en entrée est noté $\hat{a}_{\text{in}}$ (la puissance d'entrée est $\hbar\omega\langle\hat{a}_{\text{in}}^\dagger\hat{a}_{\text{in}}\rangle$) et les autres entrées -non souhaitées, comme les rayonnements parasites- sont modélisées par le terme $\hat{f}_{\text{in}}$. Dans cette expression, on a choisi un référentiel tournant à la fréquence du laser ω_L , c'est-à-dire $\hat{a}^{\text{orig.}} = e^{-i\omega_L t} \hat{a}^{\text{ici}}$, et avons introduit le désaccord du laser $\Delta = \omega_L - \omega_{\text{cav}}$ par rapport au mode de la cavité.

2.6. Hamiltonien de couplage

On peut également donner finalement l'expression du hamiltonien final de notre système, décrivant l'interaction entre un mode de radiation avec un mode de vibration. Nous ne considérerons l'interaction que d'un seul mode optique (proche de celle associée au laser), avec un seul mode mécanique. Nous pouvons alors décomposer le problème sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}, \quad (11)$$

avec

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hbar\omega_{\text{cav}} \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\Omega_m \hat{b}^\dagger \hat{b}, \quad (12)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = -\hbar g_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{b} + \hat{b}^\dagger), \quad (13)$$

où $g_0 = |\frac{\partial\omega_{\text{cav}}}{\partial x}| x_{\text{ZPF}}$ est le facteur de couplage optomécanique. Ce facteur de couplage est obtenu en réalisant un développement limité de la pulsation de résonance de la cavité. Dans le cas d'un couplage paramétrique, *ie.* lorsque la fréquence de résonance de la cavité est modulée par l'amplitude mécanique, on peut développer :

$$\omega_{\text{cav}}(x) \approx \omega_{\text{cav}} + x \frac{\partial\omega_{\text{cav}}}{\partial x} + \dots, \quad (14)$$

et on introduit G tel que :

$$G = -\frac{\partial\omega}{\partial x} \stackrel{\text{Simple cav.}}{=} -\frac{\omega_{\text{cav}}}{L}, \quad (15)$$

correspondant au décalage de fréquence optique. Cela permet ainsi d'obtenir une estimation du facteur de couplage à vide $g_0 = G x_{\text{ZPF}}$.

Dans le cas où on sonde le système avec un laser de pulsation ω_L , on peut se placer dans le cas d'un référentiel tournant, en appliquant astucieusement l'opérateur unitaire de transformation $\hat{U} = \exp(i\omega_L \hat{a}^\dagger \hat{a} t)$ tel que l'hamiltonien final puisse se développer sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hbar\Delta \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\Omega_m \hat{b}^\dagger \hat{b} - \hbar g_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{b} + \hat{b}^\dagger) + \dots \quad (16)$$

avec $\Delta = \omega_L - \omega_{\text{cav}}$. On étudiera plus en détail la mesure et l'importance du facteur de couplage optomécanique dans la suite.

2.7. Théorie sur le transport d'information

Il est fondamental de comprendre comment le signal est transporté, transmis dans notre système puis réfléchi vers l'appareil de mesure. Pour comprendre ces étapes nous allons nous baser sur le cas du circuit LC. Un quantum d'excitation injecté dans un résonateur LC, sans perte interne, a un temps de vie de $\frac{1}{\kappa_{\text{ex}}}$ en un temps dt . Cependant, en pratique, les pertes internes doivent être prises en compte. On les modélise alors par une résistance. Ces pertes vont avoir un autre taux de dissipation κ_{loss} . Le système peut ainsi être représenté par le schéma présenté en figure 5.

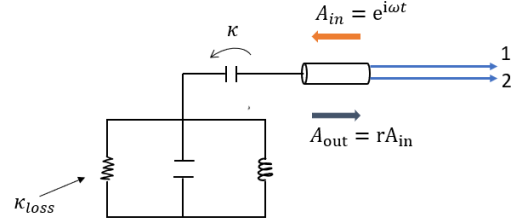


Fig. 5 Schéma d'un système LC. Le signal en entrée A_{in} est fourni par un générateur et nous nous intéressons au signal réfléchi noté A_{out} . Nous prenons en compte les pertes par le terme κ_{loss} .

Le coefficient de réflexion s'exprime alors comme :

$$r = \frac{\kappa_{\text{ex}} - \kappa_{\text{loss}} - i(\omega - \omega_{\text{res.}})}{\kappa_{\text{ex}} + \kappa_{\text{loss}} + i(\omega - \omega_{\text{res.}})}, \quad (17)$$

avec ω la pulsation du signal incident et $\omega_{\text{res.}} = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ pour un résonateur LC.

La représentation en partie Imaginaire (Im)/partie Réelle (Re) du signal permet d'extraire des informations sur les pertes internes du système d'intérêt (Fig. 6).

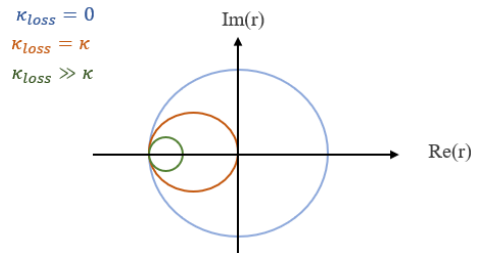


Fig. 6 Représentation complexe du coefficient de réflexion r en fonction de la fréquence ω pour trois valeurs caractéristiques de κ_{loss} .

Il reste néanmoins nécessaire de prendre en compte les réflexions parasites. En effet, si un cercle parfait est décalé du centre, ce décalage sera interprété comme une ou des pertes internes et des réflexions parasites.

De manière pratique, nous allons utiliser au cours de notre étude expérimentale un analyseur de réseau vectoriel (Vector Network Analyzer, VNA), qui nous permettra d'accéder à la mesure du coefficient de réflexion de notre résonateur.

Pour se prémunir des réflexions parasites, le VNA est calibré sur trois impédances connues : 50Ω , 0Ω et une ouverte. De cette manière, le VNA corrigera automatiquement la position des cercles en prenant en compte les pertes dans le circuit de mesure hors de l'échantillon.

3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Dans cette partie, nous allons présenter le dispositif expérimental et les techniques utilisées pour fabriquer les différentes pièces du dispositif.

Le dispositif expérimental mis en place (Fig. 7) peut se décomposer en trois parties :

- Le résonateur nanomécanique constitué de la membrane de Silicium Nitride ;
- Le circuit radiofréquence monté sur un PC Board ;
- Les instruments d'injection d'excitation radiofréquence et de prise de mesure.

L'ensemble est placé à température ambiante et sous vide : le montage implique donc également l'utilisation d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre des pressions de 10^{-5} bar.

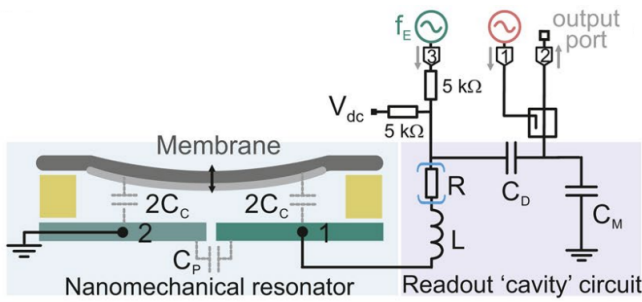


Fig. 7 Dispositif expérimental. Une fine membrane métallisée en nitrure de silicium est suspendue au-dessus de deux électrodes, dont l'électrode 1 est connectée à un circuit radiofréquence formant un résonateur LC avec C formée par les électrodes et la membrane, $L = 223$ nH avec une inductance en composant monté en surface (CMS) ainsi que des condensateurs fixes C_D et $C_M = 10$ pF. Les pertes sont prises en compte par la résistance effective R . Un signal radiofréquence est injecté au **port 1**, réfléchi par le circuit et reçu au **port 2** pour permettre la détection. Le mouvement de la membrane est excité via le **port 3**. Tiré de [11].

3.1. Résonateur nanomécanique

Le résonateur nanomécanique est composé de la membrane en Silicium Nitride (de surface : 1.5×1.5 mm et d'épaisseur 50 nm). Il s'agit d'un matériau particulièrement pertinent pour cette étude puisqu'il présente un grand facteur de qualité mécanique, la membrane peut donc être sensible aux fréquences radio malgré la température ambiante.¹⁰ Pour que la membrane participe à la capacité du circuit, on recouvre 90% de sa surface avec une couche d'aluminium. Cette métallisation de la membrane a été effectuée grâce à un évaporateur à canon électronique.¹⁹ La membrane est alors suspendue au-dessus de deux électrodes (de surface 7×4 mm et d'épaisseur 100 nm) en aluminium séparées entre elles de $\delta = 300$ μ m. Les électrodes ont été fabriquées grâce à un procédé dit de "lift-off" après lithographie optique (Fig. 8).

Une des électrodes est reliée à la masse et l'autre à une inductance discrète.

Le circuit équivalent correspond donc à deux capacités en parallèles : la capacité formée entre les deux électrodes C_P qui est négligeable devant la capacité formée entre les électrodes et la membrane C_C . Le couplage entre électrode et membrane dépend de la distance de séparation d , et donc bien du déplacement x de la membrane.

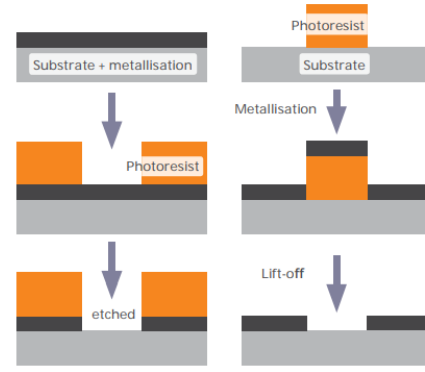


Fig. 8 Méthode Lift Off : Une couche de résine est déposée sur une puce puis découpée par lithographie optique pour ne recouvrir que les surfaces que l'on ne souhaite pas métalliser. Retirer cette résine après métallisation permet alors d'obtenir une métallisation partielle de la surface selon la géométrie désirée. Tiré de [20].

3.2. Cavity radiofréquence

L'ensemble membrane-électrode forme la capacité du circuit LC. Pour obtenir une cavité résonnante, il faut lier cette partie résonateur mécanique à un circuit radiofréquence. Sur un PC Board (PCB), nous collons une puce de saphir sur laquelle se trouve les électrodes en aluminium, nous disposons la membrane au-dessus des électrodes, et nous relierons le tout à des composants montés en surface (CMS) (Fig. 7). Ces composants sont constitués d'une inductance $L = 223$ nH mais aussi de deux condensateurs $C_D = 10$ pF et $C_M = 10$ pF qui permettent respectivement de contrôler le couplage à la cavité, c'est-à-dire le nombre de photons entrant dans le résonateur mécanique et d'améliorer la correspondance d'impédance entre les lignes. Ces capacités, étant beaucoup plus grande que $C_T = C_P + C_C$, n'affectent pas la fréquence de résonance de la cavité. L'injection d'un signal radio fréquence à l'entrée (**Port 1**) permet d'induire une excitation dans le circuit LC. La fréquence de résonance du système est alors donnée par la relation : $f_{res.} = 1/\sqrt{LC_T}$. Le **port 3** permet ensuite d'injecter un signal AC afin d'exciter le mouvement de la membrane. Le montage final est présenté en figure 9.

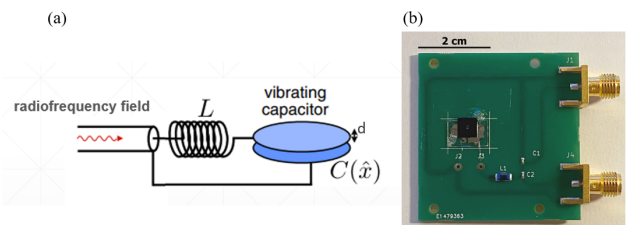


Fig. 9 (a) Schéma électrique équivalent à la cavité radiofréquence optomécanique. Un champ radiofréquence est injecté dans un circuit LC. (b) Cavité utilisée expérimentalement. Une puce de saphir sur laquelle se trouve les électrodes et la membrane suspendue est placée sur un PC Board contiguë des composants montés en surfaces L , C_D et C_M . Deux ports de sortie J1 et J4 permettent respectivement d'injecter le signal radiofréquence et d'exciter le mouvement de la membrane.

TABLE II. Experimental parameters for a representative sampling of published cavity-optomechanics experiments.

Reference	$\Omega_m/2\pi$ (Hz)	m (kg)	$\Gamma_m/2\pi$ (Hz)	Qf (Hz)	$\kappa/2\pi$ (Hz)	κ/Ω_m	$g_0/2\pi$ (Hz)
Murch <i>et al.</i> (2008)	4.2×10^4	1×10^{-22}	1×10^3	1.7×10^6	6.6×10^5	15.7	6×10^5
Chan <i>et al.</i> (2011)	3.9×10^9	3.1×10^{-16}	3.9×10^4	3.9×10^{14}	5×10^8	0.13	9×10^5
Teufel, Donner <i>et al.</i> (2011)	1.1×10^7	4.8×10^{-14}	32	3.5×10^{12}	2×10^5	0.02	2×10^2
Verhagen <i>et al.</i> (2012)	7.8×10^7	1.9×10^{-12}	3.4×10^3	1.8×10^{12}	7.1×10^6	0.09	3.4×10^3
Thompson <i>et al.</i> (2008)	1.3×10^5	4×10^{-11}	0.12	1.5×10^{11}	5×10^5	3.7	5×10^1
Kleckner <i>et al.</i> (2011)	9.7×10^3	1.1×10^{-10}	1.3×10^{-2}	9×10^9	4.7×10^5	55	2.2×10^1
Gröblacher, Hammerer <i>et al.</i> (2009)	9.5×10^5	1.4×10^{-10}	1.4×10^2	6.3×10^9	2×10^5	0.22	3.9
Arcizet <i>et al.</i> (2006a)	8.14×10^5	1.9×10^{-7}	81	8.1×10^9	1×10^6	1.3	1.2
Cuthbertson <i>et al.</i> (1996)	10^3	1.85	2.5×10^{-6}	4.1×10^{10}	275	0.9	1.2×10^{-3}

Fig. 10 Applications numériques des paramètres pertinents dans différents systèmes optomécaniques. Tiré de [5].

3.3. Excitation RF et Readout

Afin d'injecter le signal radio-fréquence dans la cavité et d'obtenir les informations sur la cavité, dont notamment la fréquence de résonance, nous utilisons un analyseur de réseau vectoriel. Cet analyseur de réseau a deux ports : un qui permet d'envoyer un signal vers le circuit LC via un coupleur directionnel et un deuxième qui permet d'acquérir le signal réfléchi par le circuit et le comparer au signal envoyé. Une fois la fréquence de la cavité LC déterminée, la membrane est excitée à l'aide d'une autre fréquence f_{meca} injectée par un générateur basse fréquence au port 3. Cette fréquence d'excitation mécanique est injectée conjointement à une tension DC. Une telle tension permet de mettre la membrane en tension mécanique en provoquant une force électrostatique dans la membrane. Pour ajouter ce signal continu nous utilisons un diviseur de puissance (Power Divider) que nous avons fait construire par l'équipe technique du laboratoire.

Si la membrane se met à bouger, il y a modification de la capacité de la cavité. Aux résonances on s'attend alors à voir des bandes secondaires (Sidebands), issues du mouvement mécanique de la membrane, apparaître dans le spectre de puissance du signal. Ces bandes secondaires sont observées à l'aide d'un analyseur de spectre (Spectrum Analyzer). Il est alors possible de déterminer la nouvelle valeur de la capacité induite par cette interaction et ainsi de remonter à la mesure du déplacement de la membrane.

4. MESURES

Une fois le montage expérimental réalisé, la première mesure consiste à déterminer la fréquence de résonance du système LC à vide, c'est-à-dire en l'absence de membrane. Un creux d'absorption dans le paramètre de réflexion (Scattering Parameter) S_{11} indique la valeur de cette fréquence, et en mesurant la largeur du creux, on peut remonter au facteur de qualité du système défini comme $Q = \omega_0/\Delta\omega$. Dans notre cas,¹¹ le système possède une fréquence fondamentale de vibration mécanique à $f_0 = 78.6$ kHz et une masse effective de la membrane $m \sim 4.5 \cdot 10^{-10}$ kg.

4.1. Facteur de couplage optomécanique

Le facteur de qualité du système donné par le groupe de N. Ares [11] est :

$$Q = 2\pi \frac{E_{\text{sys}}}{E_{\text{dis}}} = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}, \quad (18)$$

avec E_{sys} l'énergie maximale contenue dans le système, E_{dis} l'énergie dissipée par le système sur une période, ω_0

la pulsation propre et $\Delta\omega$ la bande passante de résonance. Dans notre système $Q = 7.4$, c'est-à-dire un facteur de qualité relativement faible. On remarque que malgré un faible facteur de qualité, différentes propriétés du système peuvent être étudiées, en particulier les modes mécaniques et les forces de couplage optomécanique. D'un point de vue fondamental, il peut être intéressant d'approfondir l'origine du couplage. L'effet de la capacité et la membrane métallique C_C conduit à un déplacement u et donc à un couplage entre la cavité et le mouvement mécanique, couplage donné par :

$$\frac{df_c}{du} \sim 1/(4\pi\sqrt{LC_T^3}) \frac{\partial C_C}{\partial u}, \quad (19)$$

où f_c est la fréquence de résonance de la cavité, C_T la capacité du circuit total et u le déplacement de la membrane par rapport à sa position d'équilibre.

La force entre un photon unique et un phonon unique (single-photon coupling strength) est alors :

$$\frac{g_0}{2\pi} \sim \frac{1}{a\pi\sqrt{LC_T^3}} \frac{\partial C_C}{\partial u} u_{ZP} \quad (20)$$

avec $u_{ZP} = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi m f_{i,j}}}$ et $f_{i,j} = \frac{f_0}{\sqrt{2}} \sqrt{i^2 + j^2}$ les harmoniques mécaniques. On peut alors développer le terme en dérivée partielle :

$$\frac{\partial C_C}{\partial u} \propto \sqrt[4]{\frac{P_{\text{side}}}{\tilde{P}_C} \left(\frac{\kappa}{\kappa_{\text{ex}}} \right)^2 \frac{((\frac{\kappa}{2})^2 + (2\pi f_{i,j})^2) (2LC_T^3)}{V_{\text{DC}}^2}}, \quad (21)$$

avec $\tilde{P}_C$ la puissance d'entraînement de la cavité en tenant compte de l'affaiblissement d'insertion global, P_{side} la puissance maximale observée sur la bande latérale et C_T la capacité totale du système. On peut donner quelques valeurs pour les paramètres introduits dans la figure 10.

À partir de la mesure de la fréquence de résonance, nous pouvons en déduire la valeur de la capacité formée des deux électrodes et pouvoir la comparer à la capacité induite par la présence de la membrane. Nous pourrions également remonter à la distance entre la membrane et les électrodes.

Placer la membrane de Silicium Nitride au-dessus des électrodes est une des étapes les plus délicates de notre protocole expérimental. Ces membranes sont connues pour leur extrême fragilité ; le moindre choc peut les déchirer ou les briser. Pour prévenir le déchirement, l'équipe de N. Ares propose une méthode de fixation qui consiste à disposer

un point de colle en bord de puce et d'y glisser la membrane pour une fixation d'une hauteur finale de quelques μm . La cavité, composée des électrodes, de la membrane et des éléments montés en surface est alors placée dans une chambre à vide, pompée jusqu'à atteindre une pression $P < 10^{-3}$ bar. La fréquence de résonance de la cavité est de nouveau mesurée, indiquant un décalage moyen de -50 MHz par rapport sa valeur à vide. Le facteur de qualité est largement réduit. Enfin, le montage expérimental est modifié afin d'injecter un second ton d'excitation mécanique de la membrane, et d'analyser le signal dans la cavité à l'aide d'un analyseur de spectre. La fréquence d'excitation a pour but d'induire un mouvement de la membrane qui se traduit par l'apparition des bandes latérales de part à l'autre de la fréquence de résonance centrale f_{LC} dans la mesure de spectre.

Au cours des expériences menées, de nombreux obstacles ont été rencontrés, empêchant la détection de bandes latérales dans la mesure du spectre. Parmi ces obstacles, on peut citer le déchirement des membranes, survenant lors de la pose sur les électrodes ou de la mise sous vide trop rapide. Même en l'absence de déchirement, la membrane pouvait être maintenue trop loin des électrodes par le point de colle ou bien changer de position, ne se trouvant alors plus en face des électrodes. On pourra citer également la difficulté d'atteindre un espacement faisant intervenir une interaction attractive de nature électrostatique. En outre, le signal d'excitation mécanique initial était trop faible, justifiant l'ajout de la tension V_{DC} .

5. RÉSULTATS

5.1. Apparition des bandes latérales

Au cours de la dernière mesure de la dernière séance, nous avons finalement pu observer la présence de bandes latérales, témoignant de l'apparition d'un couplage opto-mécanique dans le système étudié. La fréquence de résonance du circuit avec membrane correspondait à 264 MHz et celle sans membrane correspondait à 308 MHz (Fig. 11). À partir de la seconde mesure on peut en déduire $C_P = 1.20$ pF (on néglige les autres condensateurs) et en utilisant ensuite la première mesure on déduit $C_C = 0.430$ pF. En utilisant le fait que $C_C \sim \frac{\epsilon_0 a}{d}$, avec a la surface métallisée de la membrane et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, on peut enfin conclure que la séparation membrane-electrode est $d \sim 46.3 \mu\text{m}$. En comparaison, le groupe de N. Ares¹¹ donne $C_C = 1.64$ pF et $d \sim 9 \mu\text{m}$. Nous avons ensuite obtenu pour une excitation mécanique de 30 kHz des bandes latérales à la fréquence d'excitation $f_{mec.} \sim 60$ kHz (Fig. 12).

Malheureusement, bien que nous ayons réussi à détecter ce signal, il n'a pas pu être enregistré car il a disparu avant que nous ayons pu enregistrer la mesure de manière numérique.

6. DISCUSSIONS

Nous pouvons déjà faire remarquer que le traitement des données n'a pas été totalement abouti. En effet, il aurait fallu prendre en compte les facteurs de perte évoqués dans la partie théorie et les implémenter dans un algorithme de traitement de données,²¹ mais une calibration du VNA a néanmoins permis de faire apparaître les résonances souhaitées. Pour ce qui concerne le facteur de

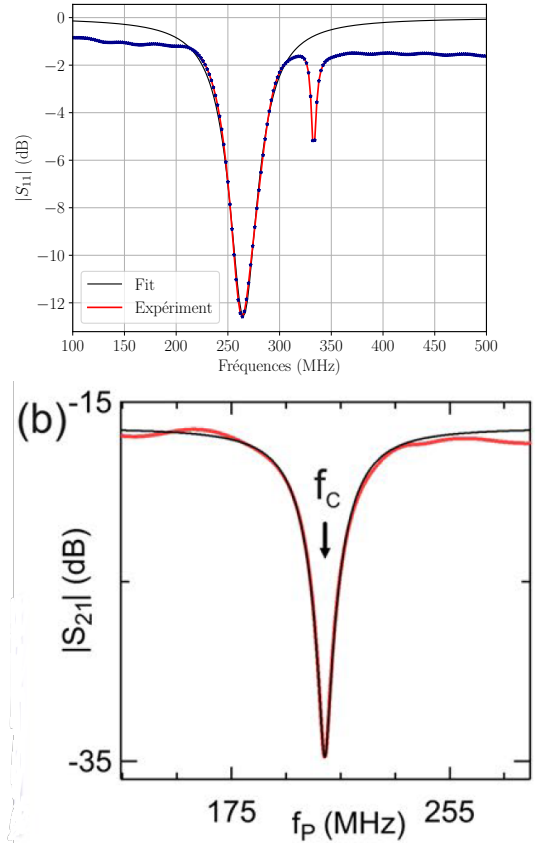


Fig. 11 (a) Graphe obtenu sur le VNA ZNL14 de la marque Rohde & Schwarz pour la mesure du coefficient de réflexion $|S_{11}|$ en fonction de la fréquence, pour notre système avec membrane, sous vide. Les points (et la courbe rouge) correspondent aux données mesurées. La courbe noire correspond au modèle donné pour le coefficient de réflexion r de l'équation 17. Les paramètres ajustés sont $\omega_{res} = 264.99 \pm 0.18$ MHz, $Q = 5.862$ (donné directement par le VNA), $\kappa_{ex} = 5.41 \pm 0.06$ et $\kappa_{loss} = 17.78 \pm 0.27$ obtenus par la fonction `curve_fit` du module Python `Scipy`. (b) Réflexion en fonction de la fréquence dans [11]. La courbe noire est un ajustement à un modèle de circuit.

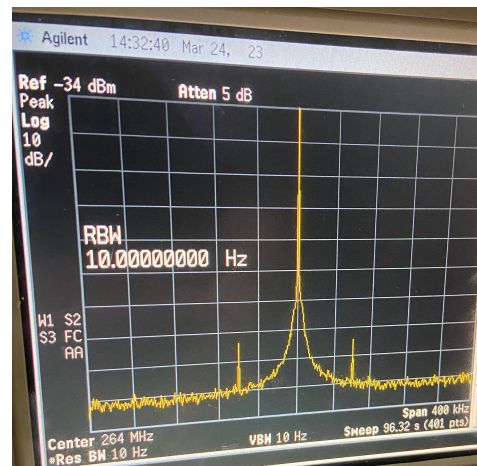


Fig. 12 Photographie des données obtenues à l'aide du Spectrum Analyzer E4405B de la marque Agilent pour une fréquence d'excitation mécanique de 30 kHz avec une fréquence de résonance à vide de 264 MHz.

qualité, qui nous permet d'estimer l'intensité du couplage entre la membrane et les électrodes, nous n'avons pas retrouvé les valeurs des simulations réalisées durant le projet, qui ne prennent pas en compte les pertes inévitables du milieu. Néanmoins nous remarquons que nous avons trouvé des valeurs de facteur de qualité assez proches de celles de l'article original [11]. Pour ce qui est de l'apparition des bandes latérales, nous constatons que la puissance relative des pics latéraux est significative de l'espace en fréquence entre $f_{\text{mec.}}$ et $f_{\text{in.}}$, la fréquence injectée. La suite logique de la manipulation aurait été de "cartographier" l'espace des phases pour caractériser le facteur de couplage visible à partir de l'intensité des bandes latérales.¹¹ Le facteur de couplage optomécanique est estimé à $\frac{g_{0,\text{exp.}}}{2\pi} \sim 345.5 \text{ Hz}$, sur la base des hypothèses et approximations précisées plus haut.

7. CONCLUSION

Ce projet expérimental a permis l'étude du couplage optomécanique d'une membrane de Silicium Nitride à une cavité radiofréquence composée d'un circuit LC. Pour ce faire, nous avons mis en place un dispositif expérimental inspiré d'une publication récente [11], et nécessitant la fabrication de plusieurs éléments (fabrication des électrodes, métallisation des membranes, conception du PC Board) ainsi que la combinaison de deux sources basses fréquences et d'une tension continue. Nous avons également observé le couplage optomécanique du système se traduisant par l'apparition de bandes latérales dans le spectre de puissance du signal.

D'un point de vue général, ce projet et cet article ont permis de présenter le domaine de l'opto-mécanique en cavité, à la fois d'un point de vue théorique et d'un point de vue expérimental.

REMERCIEMENTS

Nous souhaitons remercier Benjamin HUARD pour son accompagnement très chaleureux, sa générosité et pour toutes les connaissances transmises au cours de cette année. Nous souhaitons également remercier toute l'équipe de Quantum Circuits, avec une mention particulière pour Adria, Hector et Mattéo pour leur accompagnement précieux, souvent dans les moments les plus délicats. Enfin, un grand merci à Jacques MAROT pour son investissement et son aide tout au long du développement de ce projet expérimental.

RÉFÉRENCES

- (1) LILLER, W. Comet 1P/Halley, 1986, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lspn_comet_halley.jpg.
- (2) BRANDT, J. C. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **1968**, 6 (1), 267-286.
- (3) BRASSELET, E. *Nature Physics* **2016**, 12 (8), 725-725.
- (4) BAGCI, T.; SIMONSEN, A.; SCHMID, S.; VILLANUEVA, L. G.; ZEUTHEN, E.; APPEL, J.; TAYLOR, J. M.; SØRENSEN, A.; USAMI, K.; SCHLIESSER, A.; POLZIK, E. S. *Nature* **2014**, 507.
- (5) ASPELMEYER, M.; KIPPENBERG, T. J.; MARQUARDT, F. *Reviews of Modern Physics* **2014**, 86 (4), Publisher : American Physical Society, 1391-1452.
- (6) MIDOLO, L.; SCHLIESSER, A.; FIORE, A. *Nature Nanotechnology* **2018**, 13 (1), 11-18.
- (7) NOGUCHI, A.; YAMAZAKI, R.; ATAKA, M.; FUJITA, H.; TABUCHI, Y.; ISHIKAWA, T.; USAMI, K.; NAKAMURA, Y. *New Journal of Physics* **2016**, 18 (10), 103036.
- (8) FINK, J. M.; KALAEI, M.; PITANTI, A.; NORTE, R.; HEINZLE, L.; DAVANÇO, M.; SRINIVASAN, K.; PAINTER, O. *Nature Communications* **2016**, 7 (1), 12396.
- (9) PETERSON, R. W.; PURDY, T. P.; KAMPEL, N. S.; ANDREWS, R. W.; YU, P.-L.; LEHNERT, K. W.; REGAL, C. A. *Physical Review Letters* **2016**, 116 (6), 063601.
- (10) ZWICKL, B. M.; SHANKS, W. E.; JAYICH, A. M.; YANG, C.; BLESZYNSKI JAYICH, A. C.; THOMPSON, J. D.; HARRIS, J. G. E. *Applied Physics Letters* **2008**, 92 (10), 103125.
- (11) PEARSON, A. N.; KHOSLA, K. E.; MERGENTHALER, M.; BRIGGS, G. a. D.; LAIRD, E. A.; ARES, N. *Scientific Reports* **2020**, 10 (1).
- (12) DOLLEMAN, R. J.; HOURI, S.; CHANDRASHEKAR, A.; ALIJANI, F.; van der ZANT, H. S. J.; STEENEKEN, P. G. *Scientific Reports* **2018**, 8 (1), 9366.
- (13) NIELSEN, W. H. P.; TSATURYAN, Y.; MØLLER, C. B.; POLZIK, E. S.; SCHLIESSER, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, 114 (1), 62-66.
- (14) POMEAU, Y.; PIASECKI, J. *Comptes Rendus Physique* **2017**, 18 (9), 570-582.
- (15) KARASSOULOFF, T. Corrélations optomécaniques : étude du bruit quantique de pression de radiation, thèse de doct., 2016, p. 59-61, <http://www.theses.fr/2016PA066185/document>.
- (16) CAPELLE, T. Electromechanical cooling and parametric amplification of an ultrahigh-Q mechanical oscillator, Theses, Sorbonne Université, 2020, <https://hal.science/tel-03030362>.
- (17) MURCH, K. W.; MOORE, K. L.; GUPTA, S.; STAMPER-KURN, D. M. *Nature Phys* **2008**, 4 (7), 561-564.
- (18) CHAN, J.; ALEGRE, T. P. M.; SAFAVI-NAEINI, A. H.; HILL, J. T.; KRAUSE, A.; GRÖBLACHER, S.; ASPELMEYER, M.; PAINTER, O. *Nature* **2011**, 478 (7367), 89-92.
- (19) LU, C.-s. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1975**, 12 (1), 578-583.

-
- (20) MICROCHEMICALS Application Notes for photolithography with technical informations for photoresists, solvents, developers and etchants, https://www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html.
- (21) RIEGER, D.; GÜNZLER, S.; SPIECKER, M.; NAMBISAN, A.; WERNSDORFER, W.; POP, I. *Phys. Rev. Appl.* **2023**, *20*, 014059.

PLOMB ET BISMUTH, VOISINS MAIS PAS FRÈRES

EVA FOURNIAU, CÉLIAN TOFFIN

Le plomb est connu pour sa grande toxicité et son rôle clef dans les batteries électriques. Son voisin de droite dans le tableau périodique, le bismuth, est quant à lui méconnu. Cependant, il est l'objet de nombreuses recherches puisqu'il a des propriétés chimiques proches de celles du plomb, et le grand avantage de ne pas être aussi toxique. Dans cet article, nous explorons la production, la consommation, la toxicité ainsi que les usages dans des batteries de ces deux éléments.

1. INTRODUCTION

Bien que peu abondant dans la croûte terrestre (14 ppm,¹ le 36^e élément le plus abondant) le plomb est connu et utilisé depuis très longtemps : déjà utilisé à l'époque préhistorique, il serait le premier métal à avoir été fondu par l'homme autour de 7000 av. J.-C..² Cela pourrait notamment s'expliquer par son point de fusion bas.

Le bismuth, quant à lui, est encore moins abondant dans la croûte terrestre que le plomb (0.0085 ppm,³ le 70^e élément le plus abondant). Souvent confondu avec le plomb et l'étain, il a formellement été caractérisé comme un élément à part entière par le chimiste et pharmacien français Claude Geoffroy le Jeune en 1753.⁴

Le plomb, de symbole Pb, est de numéro atomique $Z = 82$. Le bismuth, de symbole Bi, se trouve juste à sa droite avec $Z = 83$ (Fig. 1).

Tableau Périodique des Éléments

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les éléments classés par numéros atomiques. Les éléments du plomb (Pb, Z=82) et du bismuth (Bi, Z=83) sont mis en évidence en rouge. Le tableau inclut également les symboles des éléments et leurs numéros atomiques.

Fig. 1 En rouge, emplacement du plomb et du bismuth dans la classification périodique.

Le plomb dont le nom vient du latin *plumbum*⁵ occupait une place importante dans l'alchimie où il était consi-

déré comme le plus ancien des sept métaux planétaires, classification dans laquelle il était associé avec la planète Saturne.⁶

Le bismuth, dont l'étymologie originelle reste incertaine, vient de l'allemand *Wismut*.⁵ Il possède également un symbole alchimique bien que son importance en tant qu'élément alchimique était bien moindre que celle du plomb et encore partiellement inconnue.⁶

2. GÉNÉRALITÉS SUR LE BISMUTH ET LE PLOMB.

2.1. Quelques propriétés générales comparées

Le bismuth est un métal cassant, blanc et brillant, d'après une des premières descriptions qui en a été faite.⁷ Le plomb quant à lui est un métal gris très mou, malléable. Il a une dureté de 1.5 sur l'échelle de Mohs.⁸ Le bismuth est plus dur que le plomb, mais reste assez mou comparé aux autres métaux avec une dureté de 2.5.⁹ En comparaison, le titane a une dureté de 6.¹⁰

Le plomb a pour configuration électronique : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Le bismuth a un électron de plus, sa configuration électronique est donc : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$. Les degrés d'oxydation atteignables par le plomb sont : -I, -II, -IV, +I, +II, +III, +IV (-II et +I étant moins stables). Ceux du bismuth sont tous ceux entre -III et +V (-II, -I, +I et +II étant moins stables). On voit donc qu'ils ont des propriétés comparables. Les degrés d'oxydations possibles donnent notamment des propriétés d'oxydoréduction, ce qui est utilisé dans la mise en œuvre des batteries.

Le plomb est connu pour sa température de fusion basse, 327.50°C,⁸ ce qui lui a valu une utilisation en tant que fusible par exemple. Le bismuth a, quant à lui, une température de fusion encore plus basse : 271.3°C.⁹

2.2. Production et recyclage

En 2022, la production minière mondiale de bismuth était d'environ 20 kt (globalement stable depuis 4 ans), dont 80 % assurés par la Chine¹¹ ce qui lui vaut d'être classé comme matière première critique par de nombreux pays et organisations supranationales tels que l'Union Européenne, les États-Unis ou encore l'Australie.¹²⁻¹⁴ Dû à sa présence généralement très faible dans les roches, le bismuth est exploité comme co- ou sous-produit de l'extraction d'autres métaux tels que le tungstène ou le plomb, avec une seule mine en Chine l'exploitant comme minerai principal.¹¹

La tendance prévisionnelle table sur une augmentation de 4 à 5 % par an en demande, principalement dû à son développement dans l'industrie pharmaceutique.

Son taux de recyclage était quasiment nul en 2020 (< 1 %).¹²

En décembre 2019, son prix au kilogramme était de 5.51 USD, contre 22.49 USD en décembre 2014.¹⁵

Pour le plomb, sa production minière mondiale en 2022 s'élevait à 4 500 kt (en léger déclin depuis 2013¹⁶), dont 45 % assurés par la Chine.¹¹ Il n'est néanmoins pas considéré comme matière première critique.

Sa consommation mondiale en 2022 était d'environ 12 300 kt (assez stable depuis 2017)¹⁷ ce qui fait qu'environ les 2/3 du plomb consommé étaient issu du recyclage. En Europe en 2022, 75 % du plomb était recyclé.¹² L'industrie états-unienne des batteries plomb-acide annonce même un taux de recyclage de plus de 99 %.¹⁸

Le prix moyen au kilogramme en 2021 était de 2.2 USD, avec une baisse prévisionnelle de 10 % d'ici à 2024.¹⁹

2.3. Le plomb et le bismuth dans notre vie quotidienne

L'usage actuel principal du plomb est la fabrication de batteries plomb-acide, qui représente plus de 86 % de la consommation mondiale de plomb de 2019.²⁰ Il a néanmoins de nombreux autres usages tels que la confection de protections anti-radiations, d'alliages à bas points de fusion, anciennement de la plomberie (abandonné du fait de sa toxicité), des balles de chasses éponymes, de matériel de base pour les joints des vitraux (Fig. 2),²¹ anciennement de pigment blanc sous sa forme de dioxyde de plomb PbO_2 (là aussi remplacé du fait de sa toxicité) ou encore pour le verre flint sous sa forme de monoxyde de plomb PbO .¹

En ce qui concerne le bismuth, son usage est beaucoup plus restreint. Néanmoins, on peut autociter quelques exemples d'utilisation³ : dans des alliages à bas points de fusion utilisés par exemple comme fusibles électriques, sous sa forme oxydée Bi_2O_3 en tant que pigment jaune pour des usages cosmétiques et en peinture ou encore comme substituant moins toxique à Pb_3O_4 pour la confection de "Dragon's eggs" en pyrotechnie,²³ sous la forme d'oxychlorure de bismuth $BiOCl$ en tant que pigment "blanc perle", ou encore sous sa forme de sous-salicylate de bismuth comme anti-acide et antidiarrhéique commercialisé sous différents noms, par exemple le nom de marque Pepto-bismol®.²⁴



Fig. 2 Photo d'un vitrail de Chagal à la cathédrale de Metz.²²

3. UNE MOTIVATION AU REMPLACEMENT DU PLOMB : SA TOXICITÉ

Cette partie se base principalement sur l'étude de Kumar, *et al.* [25].

3.1. Toxicité pour l'humain

Le plomb, classé cancérogène probable, et considéré comme le second métal le plus toxique après l'arsenic, peut avoir de nombreuses conséquences sur l'humain. Il peut se trouver sous forme inorganique ou organique, toutes deux étant toxiques. Ainsi, l'empoisonnement au plomb serait à lui seul responsable de près de 0.85 % de l'Espérance de Vie Corrigée de l'Incapacité en 2019 (EVCI en français, DALYs en anglais : indicateur de l'impact des maladies ; correspond au nombre d'années en bonne santé perdues, soit dû à un décès prématuré (YLLs), soit dû à une invalidité (YLDs)).^{26,27}

De son côté, bien qu'appartenant également aux métaux lourds, le bismuth est considéré comme ayant une très faible toxicité, aussi nous nous concentrerons ici sur celle du plomb. Pour néanmoins brièvement comparer, une quantité ingérée considérée comme toxique pour un hu-

main de 70 kg est d'environ 1 mg pour le plomb, contre 15 g pour le bismuth.²⁸ Au contraire, le bismuth aurait un intérêt médical pour ses propriétés antibactériennes ainsi qu'anticancéreuses (dans des complexes).^{28,29}

3.1.1. Voies de contamination

Le plomb peut pénétrer l'organisme humain par différents moyens. Tout d'abord, il peut être présent dans l'air sous forme de poussières. L'essence plombée en fut une grande cause, mais est néanmoins aujourd'hui bannie pour l'automobile, bien qu'existant encore pour l'aviation. Les peintures au plomb ou encore un sol pollué en sont une autre source.

Cependant, le processus majoritaire d'absorption du plomb se fait à travers l'ingestion de terre contaminée ou encore par la consommation d'eau ou d'aliments contaminés, aussi bien les fruits et les légumes que le bétail. Dans le cas des enfants en bas âge, le plomb peut également transiter de la mère à l'enfant au travers de l'allaitement.

3.1.2. Effets sur l'organisme

Bien qu'il ait été observé que le plomb a une utilité physiologique lorsque présent sous forme de traces, notamment pour l'activité enzymatique cellulaire, de faibles concentrations en plomb dans l'organisme suffisent à provoquer de graves problèmes de santé.

Tout d'abord le plomb, une fois absorbé par l'intestin, va se lier à l'hémoglobine des globules rouges afin de venir s'accumuler dans les viscères (poumons, foie, reins, cerveau, etc) et dans les os. Ce processus peut entraîner une anémie.

La demi-vie du plomb est estimée à 40 jours dans les tissus mous, 35 jours dans le sang, et peut rester jusqu'à 30 ans dans les os. Cette demi-vie serait néanmoins beaucoup plus importante chez l'enfant. De plus, le taux d'absorption du plomb via de l'eau contaminée est aussi bien plus grand chez l'enfant : pouvant être proche de 50 %, contre 3 à 10 % chez l'adulte.

La majorité du plomb dans notre corps (80 à 95 % chez l'adulte et les trois quarts chez l'enfant) se trouve dans nos os et dans nos dents. Là, il prend la place du calcium, ce qui se traduit par une réduction de la densité minérale osseuse, qui peut amener à de graves conséquences en cas d'une forte contamination.

La majorité des morts imputables à un empoisonnement au plomb sont dues à des problèmes cardio-vasculaires, principalement des coronaropathies, AVC, et cardiopathies hypertensives.³⁰ Le plomb peut aussi provoquer des pathologies chroniques au foie, avoir de graves effets sur les reins mais aussi sur le système nerveux central, pouvant entre autres être à l'origine de dépressions, pertes d'appétit et de libido, pertes de mémoire, délires, voire mener au coma.

La toxicité du plomb ne se limite néanmoins pas à cela puisqu'il affecte la majorité de notre organisme : il réduit la synthèse protéique, peut causer des problèmes d'infertilité, mener à des fausses couches, des problèmes digestifs, une perte d'audition,...

Les enfants sont particulièrement sujets à l'empoisonne-

ment au plomb, qui peut provoquer chez eux des problèmes de développement cognitif, une puberté retardée, et une partie de symptômes communs avec les adultes tels qu'une perte d'appétit, une anémie, une perte d'audition, un changement comportemental, etc.

De plus, différents facteurs sont à prendre en compte : l'âge comme vu précédemment, la période de l'année (saisonnalité due aux conditions météorologiques mais aussi à l'industrie responsable de rejets), le taux de calcium et de fer dans notre organisme (des carences pouvant entraîner une absorption plus aisée du plomb) ou encore évidemment les doses ingérées et la durée d'exposition.

De même, certaines régions du monde sont plus touchées que d'autres, avec en tête l'Afghanistan, le Yémen, et le Soudan (Fig. 3).

3.1.3. Traitements possibles

On peut déjà signaler que certaines mesures ont permis une progression vers une pollution au plomb plus limitée, telles que l'interdiction des essences plombées, l'interdiction du plomb dans les bouteilles de vins ou encore pour souder les boîtes de conserves. Bien sûr le meilleur traitement reste la prévention de la pollution au plomb de l'environnement et donc de l'humain, ainsi que de meilleures protections pour ceux travaillant directement à son contact, tel que dans les usines de recyclage de batteries au plomb.

Cependant, dans le cas d'une intoxication aiguë au plomb, des traitements sont nécessaires. Un traitement possible contient des agents chélatants tels que du dimercaprol, de l'EDTA calcium sodium, et du succimer (DMSA). Leur efficacité reste cependant largement controversée.^{32,33} Le traitement le plus efficace reste l'identification et la neutralisation des sources d'intoxication au plomb.

3.2. Toxicité pour l'environnement

Concernant le bismuth, il est considéré comme très faiblement toxique par rapport au plomb. De plus, la consommation mondiale de bismuth étant plus de 600 fois inférieure à celle du plomb, les risques de contamination importante sont nettement plus faibles. Ainsi, on se concentrera sur le plomb pour cette partie.

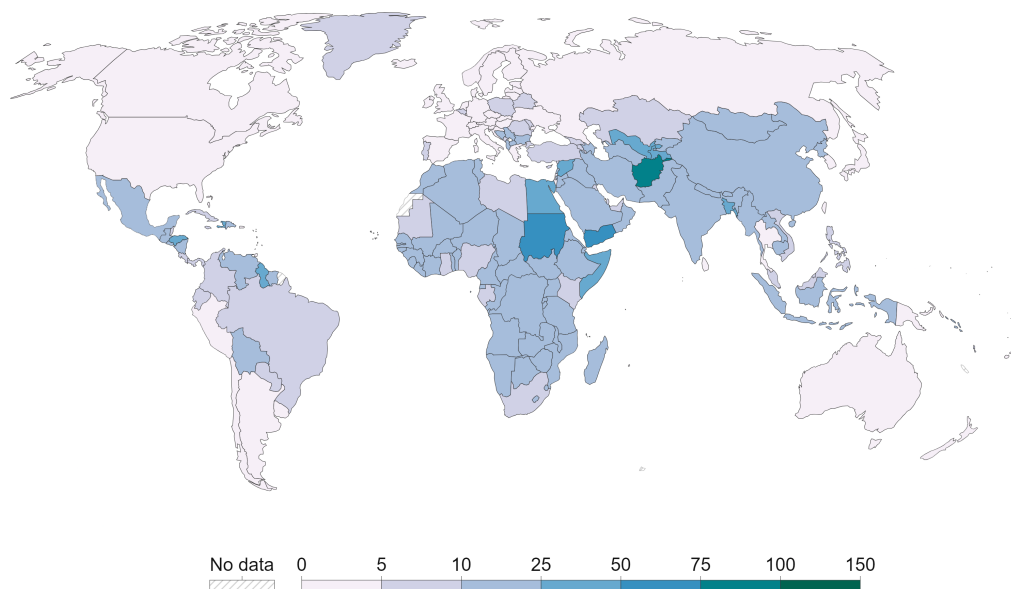
3.2.1. Sources de contamination

La contamination de l'environnement au plomb peut être d'origine naturelle (1200 t/an pour l'activité volcanique,³⁴ l'érosion géologique dont l'importance dépend de la région considérée et de ses roches,³⁵ etc). Néanmoins, la contamination anthropologique est de loin la plus importante. Celle-ci a lieu via la combustion du charbon, le mauvais recyclage des batteries au plomb, les déchets miniers, les anciens tuyaux au plomb, ou encore les émissions des industries métallurgiques.

En 2010, la contamination anthropologique au plomb est estimée à 3560 kt, pour une consommation légèrement en dessous de 10 000 kt. Cette contamination se fait principalement sous la forme de PbSO₄ (42,5 %), PbO₂ (12,6 %) et PbS (8,3 %). On peut néanmoins noter des améliorations au cours du temps puisqu'en 1930, sur 1 kg de plomb raffiné, 0,88 kg était finalement émis dans

Death rate from lead exposure, 2019

Death rates are measured as the number of deaths per 100,000 people.



Data source: IHME, Global Burden of Disease (2019)

OurWorldInData.org/lead-pollution | CC BY

Note: Death rates are age-standardize, which assumes a consistent age structure across countries and time.

Fig. 3 Nombre de morts prématurées dues à un empoisonnement au plomb, en 2019. Tiré de [31].

l'environnement, contre 0.37 kg en 2010, permettant ainsi aux émissions de plomb de rester globalement stables entre 1970 et 2010 alors même que la consommation a plus que doublé.³⁶

Les plantes absorbent le plomb sous forme dissoute dans le sol via leurs racines. De nombreux facteurs contrôlent la biodisponibilité des différentes espèces du plomb.

Un facteur très important est le pH du sol : plus le pH est acide, plus le plomb est facilement adsorbé (donc biodisponible). De même, le potentiel rédox du sol est inversement proportionnel à la solubilité du plomb. On peut encore citer la texture du sol, les minéraux qui le composent, ou encore la matière organique présente.

De plus, la concentration en plomb va dépendre de la nature de la plante. Ainsi, les céréales de culture vont avoir une concentration en plomb comprise entre 0.1 et 1 mg/kg, là où des fruits tels que les oranges, les citrons ou encore les raisins vont avoir des concentration entre 20 et 30 mg/kg. Une espèce se démarque : la betterave à sucre, avec une concentration mesurée allant jusqu'à 150 mg/kg.

3.2.2. Effets sur les plantes

Une fois le plomb absorbé par les racines de la plante, il peut se diffuser dans celle-ci via différents mécanismes, néanmoins 95 % du plomb absorbé va s'accumuler dans ses racines.

Le plomb va avoir de nombreux effets sur les plantes, qui dépendent entre autres du temps d'exposition, de la concentration en plomb, de la nature de la plante et de l'étape de développement à laquelle celle-ci se trouve.

On peut citer comme effets un stress oxydant responsable de la synthèse d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) pouvant mener à la peroxydation de lipides, des ruptures de membranes cellulaires, des dégâts aux protéines et à l'ADN ou encore une inhibition de la photosynthèse et de la production d'ATP.

Pour lutter contre, la plante va notamment pouvoir faire appel à des enzymes antioxydantes, des assimilations contrôlées d'autres métaux, ou encore de la complexation.

3.2.3. Traitements possibles

Les traitements de décontamination du plomb sont assez nombreux, aussi bien physiques que chimiques et biologiques, et peuvent donc couvrir une large gamme de situations.

Dans les traitements physiques on a par exemple la vitrification, un procédé au cours duquel on soumet le sol à des fortes températures afin de le transformer en une masse vitreuse dans laquelle le plomb est piégé. Ce procédé est coûteux (donc inapplicable à grande échelle) mais efficace sur le long terme. Il a par exemple été appliqué sur des déchets de céramiques riches en plomb, ainsi que pour des déchets miniers d'anciennes mines de mercure, d'argent et de plomb en Espagne.

On a également des traitements électrolytiques. Ils sont applicables sur des sols avec de faibles mouvements d'eau souterrains, et requièrent assez peu de temps et d'énergie. Les deux principales limites à ces techniques sont l'hétérogénéité du sol ainsi que la profondeur sur lequel le traitement est applicable.

Pour ce qui est des approches chimiques on a la stabilisation chimique. Ce processus vise à réduire la mobilité et la bioaccessibilité des métaux lourds grâce à de nombreux agents immobilisants (biochar de riz, biochar de blé, coquilles d'huîtres, oxydes de manganèse avec du calcaire, roches phosphatées, ...). Ce procédé est simple, rapide, peu cher. L'immobilisation du plomb se fait selon les cas par adsorption, précipitation, échanges d'ions, ainsi que complexation. Néanmoins, le plomb reste dans le sol et il faut donc s'assurer de la durabilité dans le temps du procédé employé.

Une autre technique est la solidification visant à encapsuler le plomb dans un matériau à haute intégrité structurale, par exemple des ciments d'aluminates de calcium. Cette technique est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse, et résistante dans le temps.

Enfin, on peut également mettre en place un lavage du sol avec notamment des agents chélatants qui vont ainsi transférer le plomb du sol à la phase aqueuse de lavage. Ce procédé est rapide et a l'avantage d'enlever le plomb du sol de façon permanente. Une efficacité de 73 % a par exemple été atteinte avec de l'EDTA comme agent chélatant. Néanmoins, leur utilité pratique peut être questionnée au vu des changements de propriétés du sol que cela entraîne, avec également une perte de nutriments. En outre, se pose la question du coût des produits chimiques utilisés ainsi que de leur propre toxicité pour l'environnement, avec également la génération d'eaux de lavage contaminées.

Une troisième voie est la voie biologique. Par exemple la phytoremédiation consiste à utiliser les propriétés hyper-accumulatrices de plomb afin de pouvoir l'extraire du sol. Cette méthode est *a priori* peu coûteuse, non invasive, et respectueuse de l'environnement. Le plomb peut ainsi être extrait de sols faiblement à moyennement contaminés, sur des profondeurs correspondant à celles des racines des plantes utilisées.

Selon le même principe, on peut également utiliser des bactéries. Des résultats de 99.5 % d'extraction du plomb ont par exemple été obtenus avec *Aspergillus niger* sur des sédiments contaminés, grâce à un processus de bio-lxiviation (oxydation d'éléments chimiques minéraux par des micro-organismes). On peut aussi mixer les deux dernières méthodes avec des bactéries rhizosphériques. Des modifications génétiques peuvent aussi être utilisées pour développer certains mécanismes métaboliques et augmenter l'expression de gènes et d'enzymes capables de biore-médiation.

Enfin, l'utilisation des nanotechnologies constitue une autre voie possible. En effet, de part leur grande surface libre, les nanoparticules peuvent être des candidates de choix pour adsorber d'importantes quantités de plomb. Couplées à des bioaccumulateurs pouvant absorber ces nanoparticules, cette méthode peut se révéler très efficace.^{37,38}

3.3. Propriété de dépollution du bismuth

En plus de ne pas être toxique, contrairement au plomb, le bismuth a des propriétés dépolluantes (Fig. 4).

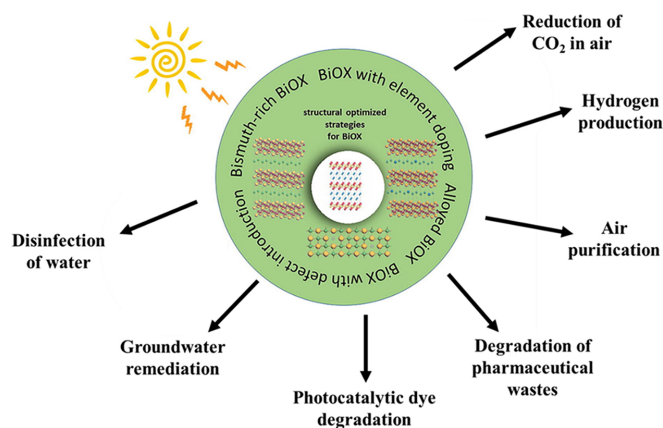


Fig. 4 Les différents usages de photocatalyseurs à base de bismuth pour de la dépollution. Tiré de [39].

Parmi les photocatalyseurs à base de bismuth, une famille a été particulièrement étudiée : les oxohalogénures de bismuth (BiOX avec X = Cl, I, Br). Ces composés sont des semi-conducteurs qui peuvent être mis sous la forme de nanomatériaux (aussi bien 1D que 2D et 3D).⁴⁰ Leurs propriétés photocatalytiques^{39,40} (Fig. 4) leur permettent par exemple de dégrader des polluants aquatiques, tels que des teintures produites par les industries textiles, en dioxyde de carbone et en eau à travers des réactions rédox. De même, ils peuvent réduire photocatalytiquement les NOx (pour NO et NO₂, polluants gazeux très courants). Ils peuvent également être utilisés pour de la désinfection de l'eau en générant *in situ* des espèces réactives de l'oxygène ERO qui vont pouvoir interagir avec les bactéries présentes dans l'eau et conduire à leur mort. Enfin, ils pourraient même être utilisés pour de la production d'hydrogène selon un mécanisme type électrolyse de l'eau. Des voies d'amélioration et de spécification de ces composés sont en outre l'objet de recherche.⁴⁰ Un des paramètres que ces recherches étudient est notamment la largeur de la bande interdite (band gap en anglais). Les procédés utilisés sont nombreux. On peut par exemple citer des BiOX enrichis en bismuth, tel Bi₂₄O₃₁Br₁₀ pour lequel la bande de conduction se trouve décalée vers de plus hautes énergies pour permettre le craquage de l'eau (séparation de l'eau en dioxygène et dihydrogène). On peut aussi introduire des défauts de surface contrôlés qui jouent également sur la séparation de charge et les sites actifs de catalyse, ou recourir à du dopage avec des éléments métalliques comme non métalliques, voire à des hétérojonctions (jonction entre deux semi-conducteurs différents).

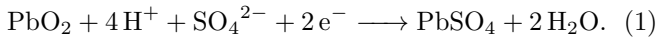
4. LES BATTERIES AU PLOMB ET AU BISMUTH

4.1. Les batteries au plomb

Gaston Planté est considéré comme l'inventeur des accumulateurs au plomb. En effet, c'est lui qui eu le premier l'idée de tirer partie de la réversibilité de la réaction entre le plomb et l'acide sulfurique pour fabriquer un accumulateur rechargeable, dès 1859. Son accumulateur fut utilisé dans les voitures et les trains, et pesait plus de 100 kg ! La batterie plomb-acide actuelle fonctionne toujours selon le même principe.⁴¹

4.1.1. Principe de fonctionnement

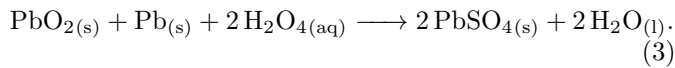
Le principe d'un accumulateur au plomb est de stocker de l'énergie chimique, puis de la transformer en énergie électrique (l'inverse pendant la recharge de la batterie). La batterie plomb-acide fonctionne grâce à une réaction d'oxydoréduction. Les batteries plomb-acide sont composées d'une électrode de plomb, d'une électrode d'oxyde de plomb (PbO_2) et d'acide sulfurique, qui est l'électrolyte. On se place dans la convention où le courant va de l'électrode positive à la négative. On a alors que l'électrode positive est celle de dioxyde de plomb. En décharge on a la demi-équation :



À l'électrode négative (celle en plomb) on a :



L'équation de décharge de la batterie, issue de [42], est alors :



On voit que l'eau intervient dans cette équation. Durant la charge de la batterie les couples du plomb sont en compétition avec les couples de l'eau. Il peut y avoir dégagement d'oxygène à l'électrode positive et d'hydrogène à l'électrode négative.⁴²

En pratique, une batterie est composée d'un contenant, de ses deux électrodes accrochées à un support conducteur et d'un électrolyte liquide, l'acide sulfurique ici. Ce dernier a une concentration de quelques moles par litres, qui peut varier selon les performances voulues pour la batterie.⁴³ Il y a aussi des séparateurs pour éviter que les électrodes se touchent, et des connexions électriques vers un circuit extérieur (Fig. 5).⁴⁴

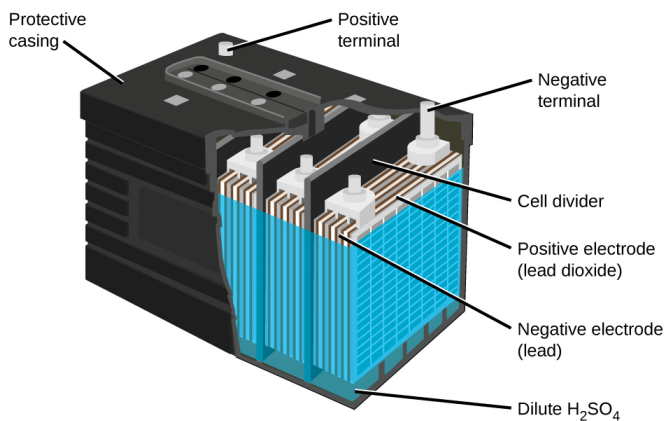


Fig. 5 Schéma d'une batterie plomb acide. Tiré de [45].

Il existe trois technologies principales pour les accumulateurs au plomb⁴² : ouvert, avec maintenance nécessaire pour ajuster le niveau d'électrolyte ; étanche avec évent pour limiter la montée en pression ; électrolyte gel pour améliorer la durée de vie. Le dernier système est cependant plus coûteux. On retrouve ces trois technologies organisées de deux façons différentes : empilement d'électrodes positives et négatives alternées et séparées par un isolant ; ou électrodes et séparateur isolant bobinés.

4.1.2. Performances

Un paramètre essentiel pour une batterie est sa tension, qui est donnée par : $V = V_{OC} + I \times R$, où V_{OC} est la tension à vide (*Open-Circuit voltage* en anglais), R est la résistance interne, et I le courant de charge ou décharge. Ce dernier est positif pendant la charge et négatif pendant la décharge. La résistance interne est variable et dépend de nombreux paramètres tels que la capacité, le courant, la température.⁴⁴

En général, un accumulateur au plomb a une tension à vide mesurée expérimentalement de 2.11 V par cellule. Cette valeur est différente de la valeur calculée (2.13 V), à cause d'effets relativistes tels que l'augmentation du pouvoir oxydant de $\beta\text{-PbO}_2(s)$ (une de ses structures cristallines), ou le couplage spin-orbite du plomb métallique.⁴⁶ Un accumulateur a également une densité massique d'énergie comprise entre 20 et 30 Wh/kg.⁴²

Un autre paramètre clef est la capacité de stockage (ce n'est pas la même chose que la capacité électrique). La capacité (de stockage donc) d'une batterie, c'est la quantité d'énergie qu'elle peut délivrer après une charge complète à un courant de décharge, une température et une tension d'arrêt donnés. On la mesure en ampère-heure (A.h).⁴⁷

On définit une capacité comme C_{td} , où td est le temps durant lequel la batterie délivre de la puissance. On a ainsi qu'une batterie de capacité $C_{10} = 50 \text{ A} \cdot \text{h}$ peut délivrer $50/10 = 5 \text{ A}$ pendant 10 heures. On définit alors une capacité nominale de la batterie, qui selon les domaines peut être C_{10} , C_{20} , ...

La loi de Peukert ($C_{td} = I^k \times td$ où k est la constante de Peukert et td le temps de décharge) décrit qu'il n'y a pas de linéarité entre le temps de décharge et le courant de décharge (pour $C_{10} = 50 \text{ A} \cdot \text{h}$ on a 5 A délivrés pendant 10 h mais pas 2.5 A pendant 20 h). En effet, la capacité dépend du courant de décharge car celui-ci influence la vitesse de consommation de l'électrolyte et donc sa concentration. Or, si le courant est trop élevé, il peut arriver que la concentration diminue plus vite que le phénomène de diffusion des ions. Or, c'est la diffusion des ions qui permet l'apport d'acide sulfurique à l'électrode, ce qui est essentiel pour que la réaction ait lieu. On atteint alors le niveau de décharge plus vite qu'avec un courant plus faible.⁴⁸

La capacité permet de définir des grandeurs caractérisant l'état de charge de la batterie. Tout d'abord l'état de charge (*State Of Charge* en anglais) :

$$SOC = 1 - \frac{Q}{C} \quad (4)$$

où $Q = I \times t$ est la quantité de charge délivrée au temps t , et où C est la capacité de la batterie. C'est la part d'énergie restante de la batterie comparativement à son état complètement chargé. On peut aussi définir la profondeur de décharge (*Depth Of Discharge* en anglais) : $DOD = \frac{Q}{C}$. C'est cette fois-ci l'énergie perdue par la batterie comparativement à son état complètement chargé.⁴⁹

Les performances des accumulateurs au plomb sont assez mauvaises en comparaison des autres technologies

(lithium-ion par exemple). Cependant, ceux-ci présentent un bon rapport performance-prix, ce qui explique leur utilisation massive.⁵⁰

Les batteries au plomb sont connues pour avoir une durée de vie assez limitée. La fin de vie d'une batterie est caractérisée par une perte de capacité, et plus rarement par une perte de tension. La perte de capacité cause une incapacité de fournir l'énergie nécessaire à l'opération d'intérêt. La perte de tension cause une incapacité de fournir la puissance nécessaire à l'opération. Il existe plusieurs causes naturelles principales à ce vieillissement : la corrosion de l'électrode positive (transformation du plomb métallique Pb en oxyde de plomb PbO_x), la perte d'eau de l'électrolyte et la sulfatation. La première cause une diminution de la puissance et de la capacité de la batterie car elle réduit la surface disponible de l'électrode. La deuxième génère une diminution de la conductivité de l'électrolyte, ce qui cause une perte de puissance. De plus, comme l'électrolyte est un des réactifs, sa dégradation impacte inévitablement les performances de la batterie. Il faut noter que la corrosion met en jeu l'eau de l'électrolyte, elle participe donc à sa diminution, avec les phénomènes de diffusion. La sulfatation consiste en l'apparition de sulfate de plomb ($PbSO_4$) sur les électrodes. Ce phénomène apparaît à chaque décharge et disparaît à chaque recharge. Cependant, il arrive que le sulfate de plomb cristallise sous une forme qui ne peut plus être dissoute lors de la charge, ce qui cause une perte de capacité et de puissance puisque le sulfate de plomb recouvre l'électrode. De plus, même quand il est dissous lors de la charge, de l'énergie est "gâchée" dans ce processus. Il y a aussi des causes de vieillissement dues à une mauvaise utilisation de la batterie : la charger ou décharger au-delà d'un certain seuil (ce qui causerait la corrosion des électrodes) ou la soumettre à des températures trop hautes (à haute température, le fonctionnement de la batterie est meilleur mais son vieillissement est plus rapide).⁴⁷

4.1.3. Recyclage

Comme on l'a vu précédemment, le plomb est toxique pour l'environnement et la santé humaine. De plus les batteries au plomb contiennent de l'acide sulfurique, lui aussi toxique. Ainsi, il est primordial d'être en capacité de recycler ces composés dans les batteries plomb-acide. Les électrodes des vieilles batteries sont sulfatées, donc le plomb est en partie sous la forme $PbSO_4$, ce qui engendre des besoins spécifiques pour son recyclage.

Les deux méthodes de recyclage les plus utilisées sont la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie.

La pyrométallurgie consiste à soumettre la vieille batterie à de très hautes températures (1100°C–1300°C), afin de récupérer le plomb des électrodes et de le désulfurer. Deux techniques existent.⁵¹

La première s'opère en une étape, c'est la plus simple existante. La batterie est écrasée puis brûlée, puis les composants sont séparés. Les dérivés de plomb, sous forme de pâte, (PbO_2 , PbO , $PbSO_4$) sont ensuite traités pour en extraire le plomb métallique.⁵² On peut ajouter du plomb pur à la batterie lors du processus, afin d'augmenter la pureté du plomb extrait. Cependant cette technologie laisse

s'échapper des particules de plomb et de dioxyde de soufre, ce qui est dangereux pour l'environnement. De plus, elle ne permet pas de récupérer tout le plomb des électrodes, et une partie est perdue.⁵¹

La deuxième technologie⁵¹ a été proposée pour éviter la libération de dioxyde de soufre causée par la première méthode. Elle s'opère en deux étapes : d'abord la désulfuration, puis la récupération du plomb. Le sulfate de plomb est converti en carbonate de plomb (par exemple) grâce à un agent désulfurant, comme $NaCO_3$. Ensuite, on récupère le plomb de la même façon que pour la méthode en une étape.

Un des enjeux de développement de ces techniques est la réduction de la température de travail, et donc de l'énergie consommée. Cela est envisageable car la température de pyrolyse des pâtes de plomb créées par le processus peut être réduite par conversion chimique, en transformant le plomb métallique en carbonate de plomb par exemple. On arrive ainsi à passer d'une combustion à 800°C à seulement 357°C.⁵³

L'hydrométallurgie quant à elle consiste à électrolyser le plomb directement en phase solide, en utilisant de la soude comme électrolyte.⁵¹ Cette technique permet des conditions de travail moins drastiques que la pyrométallurgie. Cependant, elle libère également des dérivés de soufre.⁵¹

D'autres technologies plus récentes et plus complexes ont été développées, permettant d'avoir moins de rejets polluants et/ou un meilleur taux de plomb récupéré. C'est le cas par exemple de l'hydrométallurgie par réduction indirecte du plomb : le plomb est d'abord désulfuré puis électrolysé ; ou encore la combinaison de la pyrométallurgie et de l'hydrométallurgie.⁵¹

4.2. Le bismuth dans les batteries

Les batteries ayant un fort intérêt industriel (voitures électriques, transition énergétique, ...), de nombreuses recherches sont menées sur ce sujet et certaines incluent le bismuth. Ainsi, on présentera ici deux exemples possibles d'utilisation du bismuth dans les batteries.

4.2.1. Du bismuth dans des batteries au lithium

En 2021 les batteries lithium-ion occupaient près de 50 % des parts de marché du secteur des batteries, là où les batteries plomb-acide comptaient pour un peu moins de 40 % des parts de marché. De plus, les prévisions à court terme estiment une croissance bien plus rapide de la taille du marché des batteries lithium-ion que celle des batteries plomb-acide : multipliée par environ 5 pour les batteries au lithium d'ici à 2030 contre par environ 3 pour celles au plomb⁵⁴ (Fig. 6).

Ainsi, les batteries lithium-ion sont prédominantes sur le marché des batteries, et cela risque de continuer avec l'extension de celui-ci due au développement des véhicules électriques. Leur développement est donc un enjeu industriel majeur.

Actuellement l'électrolyte dans les batteries lithium-ion est communément composé de sels de sodium dissous

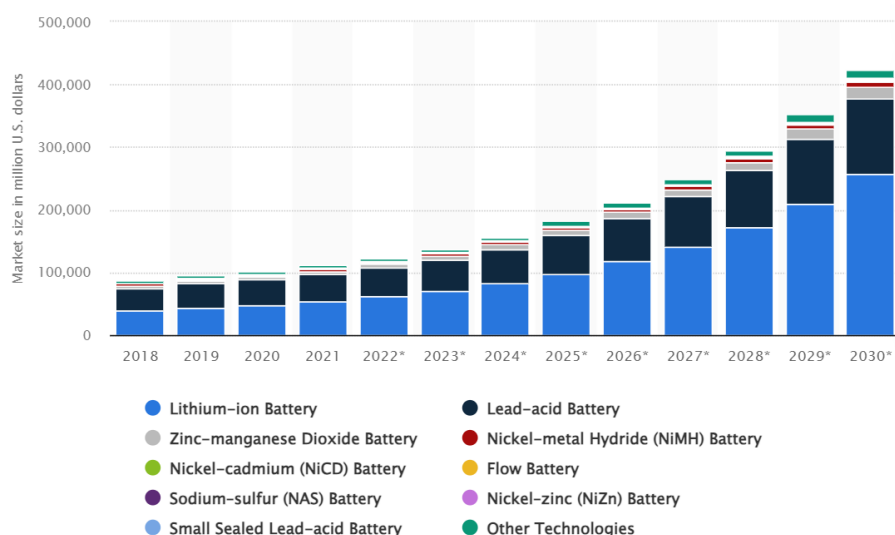


Fig. 6 Taille du marché mondial des batteries entre 2018 et 2021, avec des prévisions jusqu'à 2030, classé par technologies. Tiré de [54].

dans un solvant organique liquide.⁵⁵ Néanmoins, il existe des batteries à électrolyte solide et de nombreuses recherches ont lieu sur ces technologies. En effet, dans le cas des batteries lithium-ion, un tel électrolyte permettrait entre autre de réduire l'inflammabilité des batteries, augmenter leur tension, ou encore allonger leur durée de vie.⁵⁶

C'est dans ce contexte que des recherches ont par exemple été menées sur un tampon à base de bismuth dans une batterie lithium-ion à électrolyte solide (Fig. 7).

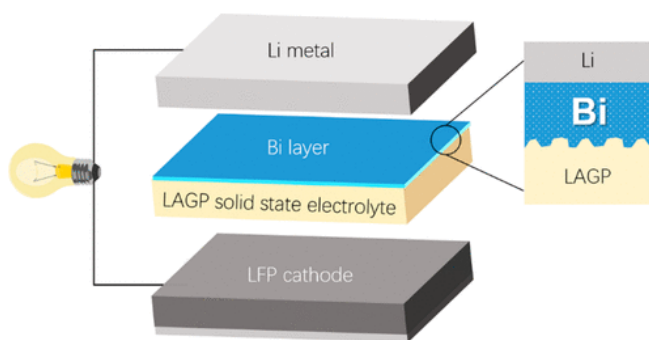


Fig. 7 Schéma de la batterie au lithium étudiée. Tiré de [57].

L'électrolyte solide étudié ici est LAGP pour $\text{Li}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Ge}_{3/2}\text{P}_3\text{O}_{12}$. Une couche mince d'environ 20 nm d'épaisseur de bismuth amorphe a été déposée sur l'électrode de lithium métallique et LAGP.

Cette couche mince a permis d'augmenter grandement les performances de la batterie, notamment en stabilisant l'interface LAGP/Li. Elle permet entre autres de nettement augmenter sa cyclabilité, d'éviter la réduction de Ge^{4+} en Ge^{2+} à cette même interface, ou encore d'augmenter la capacité initiale de charge et de décharge.

Pour quelques données plus quantitatives on peut par exemple citer une diminution de la résistance interne de la batterie de $1.25 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 80 h de cycles charge/décharge à $3663 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 300 h de cycles à la même densité surfacique de courant, une augmentation de la ca-

pacité de 40 Ah/g après 20 cycles à 140 mAh/g après 120 cycles, ou encore une préservation de la surface de l'électrode de lithium qui est autrement totalement fracturée après 80 h de cycles à 30°C et 0.1 mA/cm².⁵⁷

4.2.2. Batteries potassium-ion à anode de bismuth

Les batteries potassium-ion pourraient devenir une alternative aux batteries lithium-ion, notamment du fait d'une abondance crustale près de 900 fois plus élevée pour le potassium que pour le lithium.⁵⁸ Des recherches pour les cathodes de telles batteries ont par exemple présenté le bleu de Prusse comme prometteur. C'est dans ce contexte que d'autres recherches se sont penchées sur le bismuth comme matériau anodique.

Ainsi, il a par exemple été montré qu'un électrolyte d'une concentration de 5 mol/L augmentait les performances d'une telle batterie par rapport à une concentration de 1 ou 7 mol/L.

L'anode ici étudiée est un nanocomposite bismuth/carbone, et l'électrolyte est du bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de potassium (KTFSI) dans du di(2-méthoxyéthyl)éther (Diglyme).

Une concentration de 5 mol/L de cet électrolyte permettrait, entre autres, d'améliorer les performances de la batterie, par exemple en augmentant sa capacité spécifique, sa cyclabilité, tout en conservant les capacités de stockage en ions potassium K^+ de l'anode.⁵⁹

4.3. Conclusion

Finalement, au vu du quasi-monopole du couple de batteries lithium-ion et plomb-acide, il semble assez peu probable qu'une batterie au bismuth émerge et prenne une forte importance dans ce marché à court et moyen terme. Néanmoins, le bismuth pourrait par exemple être utilisé pour augmenter les performances des batteries lithium-ion, parallèlement au maintien de l'usage des batteries au plomb au moins à moyen terme.

5. CONCLUSION

Malgré leurs propriétés chimiques proches, nous avons vu que les effets sur la santé et l'environnement du bismuth et du plomb sont pratiquement opposés : le plomb est extrêmement toxique là où le bismuth ne l'est pas du tout, et peut même être utilisé pour de la dépollution. De plus, dans le domaine industriel des batteries, les technologies associées à ces deux éléments sont très différentes. Le bismuth restera probablement limité à une utilisation en amélioration de batteries basée sur d'autres technologies (telles que lithium-ion), tandis que le plomb promet de rester présent sur le marché au moins à moyen terme. Malgré tout, les technologies "dopées" au bismuth pourraient bien remplacer les technologies basées sur le plomb à long terme. Soulignons néanmoins qu'étant donné leurs abondances différentes, et le fait qu'ils soient sous-produits d'extraction l'un de l'autre, le bismuth ne prendra jamais une place aussi prépondérante que celle qu'a le plomb.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. Secordel Bruno, Mme. Albela Belen et M. Bonneviot Laurent pour leur suivi et leurs conseils. Merci également à AliENS pour leur super version d'overleaf sans limite de poids de compilation, sans laquelle rédiger cet article aurait été bien plus compliqué. Merci enfin à nos camarades Marian et Eliot, ainsi qu'à nos parents et à Basile Giguët pour leur relecture et leurs critiques.

RÉFÉRENCES

- (1) The Element Lead - Jefferson Lab Science Education, <https://web.archive.org/web/20220123023420/https://education.jlab.org/itselemental/ele082.html>.
- (2) RICH, V., *The International Lead Trade*; Woodhead Publishing : 2014.
- (3) The Element Bismuth - Jefferson Lab Science Education, <https://web.archive.org/web/20220128004157/https://education.jlab.org/itselemental/ele083.html>.
- (4) WEEKS, M. E. *J. Chem. Educ.* **1932**, 9 (1), 11.
- (5) REY, A., *Dictionnaire historique de la langue française*; Dictionnaires Le Robert : 2010.
- (6) The Element Lead - Periodic Table : Alchemy Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/periodic-table/alchemy/82/lead>.
- (7) FONTENELLE, B. d.; MAIRAN, J.-J. D. d.; GRANDJEAN DE FOUCHY, J. P.; CARITAT, J.-A.-N. d., *Sur le Bismuth*; ACADÉMIE DES SCIENCES, éd.; J. Boudot : 1753.
- (8) Plomb - L'élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/plomb/>.
- (9) Bismuth - L'élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/bismuth/>.
- (10) Titane - L'élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/titane-2/>.
- (11) *Mineral Commodity Summaries 2024*; U.S. Geological Survey.
- (12) EUROPEAN COMMISSION - DIRECTORATE-GENERAL FOR INTERNAL MARKET, INDUSTRY, ENTREPRENEURSHIP AND SMEs; BLENGINI, G. A.; EL LATUNUSSA, C.; EYNARD, U.; TORRES DE MATOS, C.; WITTMER, D.; GEORGITZIKIS, K.; PAVEL, C.; CARRARA, S.; MANCINI, L.; UNGURU, M.; BLAGOEVA, D.; MATHIEUX, F.; PENNINGTON, D. *Study on the EU's list of critical raw materials (2020) - Final report*.
- (13) PETTY, T. R., *Final List of Critical Minerals 2018*; 97; Office of the Federal Register : 2018; t. 83, p. 23295-23296.
- (14) Australia's Critical Minerals List and Strategic Materials List - Critical Minerals Office, <https://www.industry.gov.au/publications/australias-critical-minerals-list-and-strategic-materials-list>.
- (15) *2019 Annual Report*; 5N Plus.
- (16) Mine production volume of lead worldwide from 2010 to 2023 - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/264871/production-of-lead-worldwide/>.
- (17) Consumption volume of refined lead worldwide from 2013 to 2023 - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/892288/global-lead-consumption/>.
- (18) VAULT CONSULTING FOR BATTERY COUNCIL INTERNATIONAL *National Recycling Rate Study*; Battery Council International, 2023.
- (19) Average prices for lead worldwide from 2014 to 2025 - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/675876/average-prices-lead-worldwide/>.
- (20) Distribution of lead consumption worldwide in 2019, by end-use - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/891778/distribution-of-global-lead-consumption-by-end-use/>.
- (21) GOSSELIN, B., *Filière française du vitrail et interdiction du plomb in JO Sénat du 27/10/2022 ; Question écrite n°01616 - 16e législature*; Direction de l'information légale et administrative.
- (22) ONNOLA Verrière de Marc Chagall de la cathédrale Saint-Étienne de Metz <https://flic.kr/p/KXFHqN>.
- (23) PERRINO, C.; TIWARI, S.; CATRAMBONE, M.; TORRE, S. D.; RANTICA, E.; CANEPARI, S. *Atmos. Pollut. Res* **2011**, 2 (4), 418-427.
- (24) Bismuth Subsalcylate - DrugBank online, <https://go.drugbank.com/drugs/DB01294>.
- (25) KUMAR, A.; M.M.S., C.-P.; CHATURVEDI, A. K.; SHABNAM, A. A.; SUBRAHMANYAM, G.; MONDAL, R.; GUPTA, D. K.; MALYAN, S. K.; KUMAR, S. S.; A. KHAN, S.; YADAV, K. K. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, 17 (7), 2179.

- (26) Disability-adjusted life years (DALYs) - World Health Organization, <https://web.archive.org/web/20240729044954/https://www.who.int/data/gho/indicator-metadata-registry/imr-details/156>.
- (27) *The public health impact of chemicals: knowns and unknowns - data addendum for 2019* ; World Health Organization, 2021.
- (28) YANG, N. ; SUN, H. *Encyclopedia of Environmental Health* **2011** , 414-420.
- (29) KOWALIK, M. ; MASTERNAK, J. ; BARSZCZ, B. *Curr. Med. Chem.* **2019**, *26* (4) , 729-759.
- (30) XU, T. ; LIN, K. ; CAO, M. ; MIAO, X. ; GUO, H. ; RUI, D. ; HU, Y. ; YAN, Y. *BMC Public Health* **2023**, *23* (1) , 1121.
- (31) Death rate from lead exposure - IHME, Global Burden of Disease, 2019, <https://ourworldindata.org/grapher/death-rate-lead-exposure>.
- (32) GRACIA, R. C. ; SNODGRASS, W. R. *Am. J. Health-Syst. Pharm.* **2007**, *64* (1) , 45-53.
- (33) MCKAY, C. A. *J. Med. Toxicol.* **2013**, *9* (4) , 339-343.
- (34) PATTERSON, C. C. ; SETTLE, D. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51* (3) , 675-681.
- (35) WU, W. ; QU, S. ; NEL, W. ; JI, J. *Chemosphere* **2021**, *262* , 127897.
- (36) LIANG, J. ; MAO, J. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22* (9) , 7129-7138.
- (37) PRAKASH, P. ; SMITHA, C. *Pollutants* **2023**, *3* (3) , 360-380.
- (38) HIDANGMAYUM, A. ; DEBNATH, A. ; GURU, A. ; SINGH, B. N. ; UPADHYAY, S. K. ; DWIVEDI, P. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2023**, *20* (10) , 11693-11718.
- (39) NAGENDRAN, S. ; SIVASUBRAMANIAN, P. ; CHANG, J.-H. ; SHEN, S.-Y. ; NAYAK, A. K. ; KUMAR, M. in *Bismuth-Based Materials for Environmental Remediation* ; IOP Publishing : 2022.
- (40) WANG, Z. ; CHEN, M. ; HUANG, D. ; ZENG, G. ; XU, P. ; ZHOU, C. ; LAI, C. ; WANG, H. ; CHENG, M. ; WANG, W. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *374* , 1025-1045.
- (41) PIRE, B. Gaston Planté (1834-1889) Encyclopædia Universalis France, <https://www.universalis.fr/encyclopedie/gaston-plante/>.
- (42) MARTINET, S. *Techniques de l'ingénieur Innovations technologiques* **2012**, base documentaire : TIP958WEB. (ref. article : in203) .
- (43) RUETSCHI, P. *Journal of Power Sources* **1977**, *2* (1) , 3-120.
- (44) ACHAIBOU, N. ; HADDADI, M. ; MALEK, A. *Journal of Power Sources* **2008**, *185* (2) , 1484-1491.
- (45) FLOWERS, P. ; ROBINSON, W. R. ; LANGLEY, R. ; THEOPOLD, K. , *Chemistry* ; OpenStax : 2015 ; chap. 17.5.
- (46) AHUJA, R. ; BLOMQUIST, A. ; LARSSON, P. ; PYYKKÖ, P. ; ZALESKI-EJGIERD, P. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *106* (1) , 018301.
- (47) PICCIANO, N. Battery aging and characterization of nickel metal hydride and lead-acid batteries, thèse de doct., The Ohio State University, 2007, <https://kb.osu.edu/server/api/core/bitstreams/982a61b6-34b9-593f-8499-375926e5be25/content>.
- (48) ARRIGONI, A. , *Installations photovoltaïques autonomes* ; Aldeau : 2015 ; chap. Capacité des batteries acide-plomb.
- (49) ACHAIBOU, N. ; HADDADI, M. ; MALEK, A. *Energy Procedia* **2012**, *18* , 538-544.
- (50) COUPAN, F. Stockage pour les énergies renouvelables : évaluation et modélisation de la batterie plomb-acide, thèse de doct., Université de Guyane, 2017, <https://theses.hal.science/tel-01567049v1>.
- (51) LI, M. ; LIU, J. ; HAN, W. *Waste Management & Research* **2016**, *34* (4) , 298-306.
- (52) GOMES, L. ; PONTE, M. ; BRUM, I. ; PONTE, H. ; FORTERSKI, E. **2022** , sous la dir. d'EVEN3, XXII CONEMI.
- (53) ZHU, X. ; YANG, J. ; GAO, L. ; LIU, J. ; YANG, D. ; SUN, X. ; ZHANG, W. ; WANG, Q. ; LI, L. ; HE, D. ; KUMAR, R. V. *Hydrometallurgy* **2013**, *134-135* , 47-53.
- (54) Size of the global battery market from 2018 to 2021, with a forecast through 2030, by technology - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/1339880/global-battery-market-size-by-technology/>.
- (55) LI, Q. ; CHEN, J. ; FAN, L. ; KONG, X. ; LU, Y. *Green Energy & Environment* **2016**, *1* (1) , 18-42.
- (56) PING, W. ; YANG, C. ; BAO, Y. ; WANG, C. ; XIE, H. ; HITZ, E. ; CHENG, J. ; LI, T. ; HU, L. *Energy Storage Materials* **2019**, *21* , 246-252.
- (57) HU, F. ; LI, Y. ; WEI, Y. ; YANG, J. ; HU, P. ; RAO, Z. ; CHEN, X. ; YUAN, L. ; LI, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (11) , 12793-12800.
- (58) SHA, M. ; LIU, L. ; ZHAO, H. ; LEI, Y. *Energy & Environmental Materials* **2020**, *3* (1) , 56-66.
- (59) ZHANG, R. ; BAO, J. ; WANG, Y. ; SUN, C.-F. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (29) , 6193-6198.

INTRODUCTION À LA GÉNÉRATION DE HAUTES HARMONIQUES

CLARA L. GARCIA

La génération des hautes harmoniques dans les gaz est un phénomène physique qui a suscité un intérêt considérable dans la communauté scientifique et a permis la réalisation d'impulsions ultracourtes de hautes énergies. Cet article propose une introduction à la génération de hautes harmoniques en présentant deux modèles utilisés pour la décrire : le Three Step Model et le modèle de Lewenstein.

1. INTRODUCTION

Dans les années 1980, le développement de lasers intenses à impulsions courtes a ouvert la voie à des intensités lumineuses de l'ordre de $10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, soit plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celles des lasers continus jusqu'alors accessibles. De nouveaux phénomènes hautement non-linéaires, issus de l'interaction entre les atomes et le champ électrique, ont alors été observés, parmi lesquels le processus de génération de hautes harmoniques (*High Harmonic Generation* "HHG").

La génération de hautes harmoniques s'appuie sur un phénomène surgissant lors de la focalisation d'une impulsion laser brève ($\sim \text{fs}$) et de forte intensité sur un jet de gaz atomique. Il en résulte l'apparition d'un peigne d'harmoniques impaires dans le domaine extrême ultraviolet (XUV). L'amplitude de ce spectre harmonique obtenu peut être décrite en trois zones (Fig. 1) :

- Aux ordres les plus faibles, on retrouve les harmoniques issues de l'optique non-linéaire dont l'intensité diminue exponentiellement avec la non-linéarité ;
- Cette zone est suivie d'un plateau où les harmoniques ont une intensité comparable, et qui correspond à une contribution non-perturbative de l'optique hautement non-linéaire ;
- Enfin, vient une zone de coupure (*cutoff*) où l'intensité des harmoniques chute très rapidement.

La première observation d'harmoniques générées dans un gaz a été rapportée par McPherson *et al.* en 1987 [1] avec la production de six harmoniques à partir d'un laser à impulsion picoseconde de longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$. Un an plus tard, un spectre de 33 harmoniques est obtenu par M. Ferray *et al.* à partir d'un laser Nd :YAG à impulsion de 30 ps et longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ [2].

Le processus de génération de hautes harmoniques a soulevé de nombreux questionnements. En effet, ne pouvant pas être expliqué par la théorie de l'optique non-

linéaire, ni par la théorie des perturbations, de nombreux modèles ont cherché à capturer l'essence du phénomène prenant place lors de cette interaction entre lumière et matière.

Cet article propose une introduction aux deux modèles principaux utilisés pour expliquer la génération de hautes harmoniques dans les gaz : le modèle semi-classique à trois étapes (*Three Step Model*),^{3,4} et le modèle quantique de Lewenstein [5]. Le propos de l'article est centré autour de l'interaction d'un seul atome-électron avec le champ laser, la réponse globale du milieu macroscopique n'étant pas développée ici.

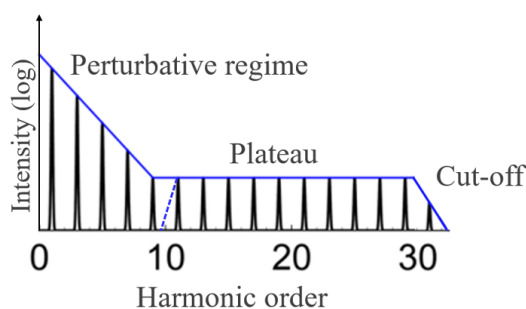


Fig. 1 Schéma de principe d'un spectre HHG typique. Les premières harmoniques subissent une décroissance puis atteignent un plateau. Au niveau du plateau, les harmoniques ont une intensité comparable. Enfin, à partir d'une certaine énergie E_{cutoff} l'intensité des harmoniques décroît brutalement.

2. UN MODÈLE SEMI-CLASSIQUE : *THREE STEP MODEL*

Le *Three Step Model*, développé par Kulander (Kulander *et al.*, 1993 [3]) et Corkum (Corkum *et al.*, 1993 [4]), constitue une description semi-classique simple mais extrêmement féconde de la génération d'harmoniques d'ordre

élevé dans les gaz atomiques. Le modèle prend en compte un champ laser intense, polarisé linéairement, et de fréquence relativement basse, qui interagit avec un électron d'un atome.

Le processus se décompose en trois étapes fondamentales comme illustré en figure 2 :

1. **Ionisation par effet tunnel** : Aux maxima du champ laser, celui-ci déforme le potentiel atomique ressenti par les électrons dans l'atome. Les électrons les moins liés peuvent alors s'échapper par effet tunnel ;
2. **Excursion dans le continuum** : Quand un électron est éjecté, il arrive dans le continuum avec une vitesse nulle. Il est alors accéléré par le champ oscillant, acquérant une énergie cinétique E_{kin} ;
3. **Recombinaison** : Lorsque le champ électrique change de signe, l'électron peut changer de direction, et peut dans certains cas retourner à proximité de l'ion parent où il est recombéné radiativement. Il libère alors un photon harmonique d'énergie $h\nu = I_p + E_{\text{kin}}$, avec I_p le potentiel d'ionisation de l'atome.

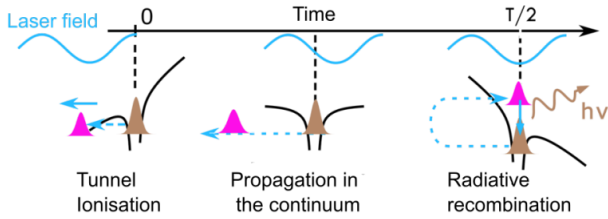


Fig. 2 Illustration du *Three Step Model*. À $t = 0$, l'électron s'échappe de l'atome par effet tunnel. Il est ensuite propagé dans le continuum, avant de revenir à proximité de l'ion parent et d'être recombéné radiativement à $t = T/2$, T étant la période du laser. Tiré de [6].

Le processus se répète à chaque demi-cycle optique $T/2$.

Le *Three Step Model* repose donc sur un processus intrinsèquement quantique : l'ionisation d'un atome par effet tunnel et l'émission d'un photon par recombinaison radiative de l'électron ionisé. Bien que le champ électrique et la propagation du paquet d'ondes électronique soient traités de manière classique, nous allons voir que les prédictions obtenues par le *Three Step Model* sont très proches des observations expérimentales.

2.1. Prédictions du modèle

En considérant le champ électrique incident : $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$, avec E_0 l'amplitude et ω_0 la fréquence du champ, un électron émis par un atome à un temps $t = t_i$ évolue dans le continuum selon l'équation de Newton :

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (1)$$

En posant comme conditions initiales $\mathbf{x}(t_i) = 0$ et $\dot{\mathbf{x}}(t_i) = 0$, on obtient :

$$\mathbf{x}(t) = \frac{\mathbf{E}_0}{\omega_0^2} [(\cos(\omega_0 t_i) - \cos(\omega_0 t)) + (\omega_0 t - \omega_0 t_i) \sin(\omega_0 t_i)]. \quad (2)$$

Ainsi, le processus est déterministe : à un instant d'ionisation donné correspond à une énergie précise à un moment précis de recombinaison.

2.1.1. Une énergie photonique maximale

L'énergie cinétique de l'électron dans le continuum s'exprime :

$$E_{\text{kin}}(t) = 2U_p (\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t_i))^2, \quad (3)$$

avec $U_p = e^2 E_0^2 / 4m\omega_0^2$ l'énergie ponderomotrice, qui est l'énergie moyenne acquise par une particule chargée lorsqu'elle est repoussée par un champ électromagnétique oscillant.

Lors de la recombinaison radiative (step 3), l'énergie du photon émis correspond à $E_{h\nu} = E_{\text{kin}}(t_r) + I_p$, avec t_r le temps de recombinaison. Un calcul classique permet de montrer que sous ces conditions, l'énergie cinétique maximale gagnée par l'électron au cours de son excursion dans le continuum correspond à $E_{\text{kin,max}} = 3.17 U_p$.

L'énergie correspondant à l'harmonique la plus élevée est :

$$E_{\text{cutoff}} = 3.17 U_p + I_p. \quad (4)$$

Cette relation permet d'expliquer la chute d'intensité des harmoniques (*cutoff*) au-delà d'une certaine énergie. La nature du gaz utilisé modifie donc le spectre harmonique : un gaz rare léger, correspondant à une énergie d'ionisation I_p élevée, permet d'obtenir des harmoniques plus élevées. Cette loi de coupure du spectre est en accord avec les observations expérimentales.

2.1.2. Deux types de trajectoires distinctes

Pour une énergie cinétique donnée, la résolution du système d'équations :

$$\begin{cases} (\cos(\omega_0 t_r) - \cos(\omega_0 t_i)) + (\omega_0 t_r - \omega_0 t_i) \sin(\omega_0 t_i) = 0, \\ (\sin(\omega_0 t_r) - \sin(\omega_0 t_i))^2 = \frac{E_{\text{kin}}(t)}{2U_p}, \end{cases} \quad (5)$$

aboutit non pas à une, mais à deux trajectoires distinctes.

Pour une même énergie cinétique, deux trajectoires sont possibles : une trajectoire dite courte et une trajectoire dite longue.

Ces deux types de trajectoires ont des propriétés spatiales et spectrales différentes. De nombreux travaux ont permis de démontrer expérimentalement l'existence de longues excursions dans le continuum en comparaison à des excursions plus courtes,⁷⁻⁹ confirmant ainsi cette prédiction.

2.1.3. Harmoniques impaires

Les trois étapes du *Three Step Model* se produisent deux fois à chaque cycle optique du champ laser. Dans le domaine fréquentiel, cela correspond à une séparation entre harmoniques de deux fois l'énergie du photon incident. Les harmoniques sont ainsi soit paires soit impaires.

On peut alors remarquer que dans un milieu centrosymétrique, pour une solution $(\omega_0 t_i, \omega_0 t_r)$, $(\omega_0 t_i + p\pi, \omega_0 t_r + p\pi)$ est aussi une solution avec p un entier. Ainsi, il est possible de noter $x_m(\omega t) = (-1)^p x_{p=0}(\omega t - p\pi)$. Ainsi, les harmoniques sont émises à chaque demi-cycle, avec une alternance de phase de π entre deux émissions successives. Dans un milieu centro-symétrique, cette alternance entraîne l'annulation des composantes paires et la production exclusive d'harmoniques impaires.

Dans un milieu centro-symétrique, le processus de génération de hautes harmoniques n'émet que des harmoniques impaires.

2.2. Limites du *Three Step Model*

Le *Three Step Model* permet ainsi de trouver et d'expliquer qualitativement certaines propriétés de la génération de hautes harmoniques. Néanmoins, il ne fournit pas d'informations quantitatives sur les propriétés temporelles et spectrales des harmoniques émises. Cette approche semi-classique ne tient pas non plus compte des effets quantiques pouvant survenir au cours du processus de génération de hautes harmoniques tels que la diffusion quantique des paquets d'ondes, les interférences quantiques, etc.

Pour prendre en compte ces effets, un modèle quantique de l'interaction atome-champ est donc nécessaire. L'interaction peut être décrite de manière non perturbative par résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.^{10,11} Une telle résolution numérique est cependant très longue, justifiant un modèle simplifié, reposant sur l'approximation de champs forts : le modèle de Lewenstein.

3. TRAITEMENT QUANTIQUE DE L'ÉLECTRON : MODÈLE DE LEWENSTEIN

Le modèle de Lewenstein, proposé en 1994 [5], constitue une description quantique du processus de génération d'harmoniques dans le cadre de la *Strong-Field Approximation* (SFA). Ce formalisme retrouve les résultats du *Three Step Model* tout en les justifiant à partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. La SFA repose sur trois hypothèses principales :

1. L'électron, une fois ionisé, est traité comme une onde libre décrite par un état de Volkov, évoluant uniquement sous l'influence du champ laser ;
2. L'interaction de l'électron avec l'ion résiduel est négligée pendant la propagation dans le continuum ;
3. Seul l'état fondamental de l'atome est pris en compte (les autres états liés sont ignorés).

Ces approximations sont valables lorsque le paramètre de Keldysh¹²

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}, \quad (6)$$

est inférieur ou proche de 1, ce qui correspond au régime tunnel. Ici I_p est l'énergie d'ionisation et U_p l'énergie

pondéromotrice moyenne acquise par une charge dans un champ laser d'amplitude E_0 et de fréquence ω_0 .

3.1. Équation de Schrödinger et dipôle atomique

L'évolution de la fonction d'onde s'écrit dans la jauge longueur :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}(t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t),$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel atomique et $\mathbf{E}(t)$ le champ laser polarisé linéairement. Le dipôle atomique, responsable de l'émission d'harmoniques, s'écrit dans le formalisme de Lewenstein :

$$\mathbf{d}(t) = -i \int_0^t dt' \int d\mathbf{p} \mathbf{d}^*(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) \mathbf{E}(t') \cdot \mathbf{d}(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t')) \times e^{-iS(\mathbf{p}, t, t')/\hbar} a(t') + \text{c.c.},$$

avec l'action quasi-classique :

$$S(\mathbf{p}, t, t') = \int_{t'}^t \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(\tau))^2}{2m} + I_p \right] d\tau.$$

Définitions des variables :

- $\mathbf{A}(t)$: potentiel vecteur du champ laser, lié à $\mathbf{E}(t)$ par $\mathbf{E}(t) = -\frac{d}{dt} \mathbf{A}(t)$;
- $\mathbf{p}$: moment canonique (variable d'intégration) ;
- $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | g \rangle$: élément dipolaire entre l'état fondamental $|g\rangle$ et un état de continuum de vecteur d'onde $\mathbf{k}$;
- $a(t')$: amplitude de survie de l'état fondamental, tenant compte de la déplétion ;
- I_p : potentiel d'ionisation de l'atome.

On retrouve dans cette équation les trois étapes du *Three Step Model* : (i) l'ionisation par effet tunnel (terme en $\mathbf{E}(t')$), (ii) la propagation dans le continuum (phase accumulée S), et (iii) la recombinaison avec l'ion parent (terme en $\mathbf{d}^*(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t))$).

3.2. Conditions de point-col et trajectoires quantiques

Pour extraire les contributions dominantes, on applique la méthode du point-col (*saddle-point*) aux intégrales. Les conditions stationnaires sont :

1. Stationnarité en impulsion :

$$\mathbf{p}_{st} = -\frac{1}{t - t'} \int_{t'}^t \mathbf{A}(\tau) d\tau;$$

2. Condition d'ionisation :

$$\frac{(\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t'))^2}{2m} + I_p = 0.$$

Cette équation implique que l'instant d'ionisation t' est en général complexe, ce qui reflète la nature quantique de l'effet tunnel ;

3. Condition de recombinaison :

$$\frac{(\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t))^2}{2m} = q\hbar\omega - I_p,$$

qui relie l'énergie accumulée par l'électron à l'ordre harmonique q .

Ces équations prédisent l'existence de deux familles de trajectoires (courtes et longues) au niveau du plateau harmonique, qui fusionnent près du *cutoff* (Fig. 3).

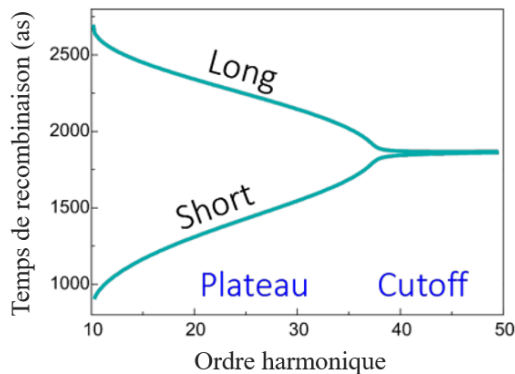


Fig. 3 Temps de recombinaison en fonction de l'ordre harmonique. Au niveau du plateau, deux trajectoires, longues et courtes, coexistent et se rejoignent dans la zone de cutoff. Tiré de [6].

3.3. Prédiction et coupure spectrale

Le modèle de Lewenstein permet de retrouver la loi de coupure :

$$E_{\text{cutoff}} \approx I_p + 3.17 U_p,$$

mais il prédit aussi la présence d'harmoniques légèrement au-delà de cette limite, avec une intensité fortement réduite, en raison de la coalescence des trajectoires courtes et longues en une trajectoire complexe unique. Par ailleurs, le développement en série de Fourier du dipôle montre que, dans un milieu centro-symétrique, seules les harmoniques impaires sont présentes, en accord avec les observations expérimentales.

3.4. Limites du modèle

Bien que très puissant et largement utilisé, le modèle de Lewenstein présente certaines limites :

- L'interaction Coulombienne entre l'électron et l'ion résiduel est négligée, ce qui peut fausser les prédictions pour certaines trajectoires longues ;
- Les effets multi-électroniques et les états liés excités ne sont pas pris en compte ;
- La SFA suppose un champ monochromatique de durée longue devant la période optique, ce qui limite son application pour les impulsions très brèves.

Ces limitations ont conduit au développement d'approches améliorées, comme la SFA corrigée par le potentiel coulombien ou des simulations numériques directes de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE).

4. CONCLUSION

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) est un phénomène non linéaire où l'interaction entre un champ laser intense et un atome produit des photons dans le domaine XUV. Ce processus, découvert à la fin des années 1980 a conduit à l'émergence de la physique attoseconde. Le *Three Step Model* fournit une description semi-classique intuitive : il met en évidence le rôle de l'ionisation tunnel, de la propagation de l'électron dans le continuum, puis de sa recombinaison radiative avec l'ion parent. Il prédit notamment la loi de coupure $E_{\text{cutoff}} \approx I_p + 3.17 U_p$, ainsi que l'existence de deux types de trajectoires (courtes et longues), en accord avec les observations expérimentales. Le modèle de Lewenstein, en adoptant une approche quantique fondée sur la *Strong-Field Approximation*, permet de justifier et de généraliser ces résultats. Il décrit le dipôle atomique responsable de l'émission harmonique, introduit les temps complexes liés à l'ionisation tunnel, et met en évidence le rôle crucial de la phase électronique. Ce formalisme rend également compte du dédoublement des trajectoires au sein du plateau, et explique la présence possible d'harmoniques au-delà du cutoff classique. Ensemble, ces deux modèles — l'un semi-classique et l'autre quantique — constituent les piliers théoriques de la compréhension de la HHG. Ils ont permis non seulement d'interpréter les premières expériences, mais aussi de guider le développement de nouvelles sources cohérentes dans l'XUV et de trains d'impulsions attosecondes. Aujourd'hui, la génération d'harmoniques d'ordre élevé demeure un domaine de recherche extrêmement actif. Les modèles sont progressivement enrichis afin d'inclure des effets jusqu'alors négligés : interaction électron-ion au-delà de la SFA, contributions multi-électroniques, réponse collective du milieu, ou encore quantification du champ incident et du rayonnement émis. De tels raffinements ouvrent la voie à une compréhension toujours plus fine du processus de HHG, et à l'exploration de phénomènes quantiques ultrarapides tels que l'intrication lumière-matière ou la dynamique électronique corrélée dans les atomes et les molécules.

REMERCIEMENTS

Cet article est extrait d'un rapport que j'ai rédigé dans le cadre du cours d'Optique Quantique, enseigné par Perola Milman en 2023. Je souhaite tout d'abord la remercier pour ce cours que j'ai beaucoup apprécié. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers Vincent Lorient, qui m'a fait découvrir le fascinant domaine de la physique attoseconde et m'a introduit le concept d'HHG. Enfin, je souhaite remercier l'équipe du JPCE pour tout le travail remarquable accompli. J'ai été heureuse de faire partie de l'équipe d'édition et je suis ravie de voir le journal perdurer année après année. J'encourage vivement tous les lecteurs à s'engager dans cette belle aventure, vous ne le regretterez pas !

RÉFÉRENCES

- (1) MCPHERSON, A. ; GIBSON, G. ; JARA, H. ; JOHANN, U. ; LUK, T. S. ; MCINTYRE, I. A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K. *JOSA B* **1987**, *4* , 595-601.
- (2) FERRAY, M. ; L'HUILLIER, A. ; LI, X. F. ; LOMPRES, L. A. ; MAINFRAY, G. ; MANUS, C. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **1988**, *(3)* .
- (3) KULANDER, K. C. ; SCHAFER, K. J. ; KRAUSE, J. L. in *Super Intense Laser Atom Physics*, PIRAUX, B., L'HUILLIER, A., éd., 1993, p. 95-110.
- (4) CORKUM, P. B. *Physical Review Letters* **1993**, *71* (13) , 1994.
- (5) LEWENSTEIN, M. ; BALCOU, P. ; IVANOV, M. Y. ; L'HUILLIER, A. ; CORKUM, P. B. *Physical Review A* **1994**, *49* (3) , 2117-2132.
- (6) RUCHON, T. *High Harmonic Generation and Attosecond Light Pulses, An introduction for newcomers* .
- (7) LYNGBÅ, C. ; GAARDE, M. B. ; DELFIN, C. ; BELLINI, M. ; HÄNSCH, T. W. ; L' HUILLIER, A. ; WAHLSTRÖM, C.-G. *Physical Review A* **1999**, *60* .
- (8) LEE, D. G. ; SHIN, H. J. ; CHA, Y. H. ; HONG, K. H. ; KIM, J.-H. ; NAM, C. H. *Physical Review A* **2001**, *63* .
- (9) MERDJI, H. ; KOVAČEV, M. ; BOUTU, W. ; SALIÈRES, P. ; VERNAY, F. ; CARRÉ, B. *Physical Review A* **2006**, *74* .
- (10) KRAUSE, J. L. ; SCHAFER, K. J. ; KULANDER, K. C. *Physical Review Letters* **1992**, *68* (24) .
- (11) RAE, S. C. ; BURNETT, K. ; COOPER, J. *Physical Review A* **1994**, *50* .
- (12) KELDYSH, L. V. *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **1964** .

Directeur de publication : Pierre PAJUELO
Dépôt légal : Décembre 2025
ISSN : 2492-0568

Imprimé au service reprographie de l'École Normale Supérieure de Lyon
15 parvis René Descartes, 69007 Lyon.
