



**ACTES DU COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA  
NANOTECHNOLOGIE  
PROCEEDINGS OF NANOTECHNOLOGY  
INTERNATIONAL COLLOQUIUM**



**11-12 Avril 2018, Hôtel PANORAMA  
Antananarivo-Madagascar**



## SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	4
I. LES DISCOURS D'OUVERTURE.....	5
<b>Stratégie de création et de développement d'un laboratoire de recherche à partir de zéro dans un pays en voie de <i>sous développement</i> et application à deux cas concrets : Physique Nucléaire (LPNPA-Madagascar et INSTN-Madagascar) et MicroNanotechnologie (CORANANO- Madagascar) .....</b>	<b>17</b>
<b>Pollution environnementale par le cyanure et potentialités de bioremédiation et apport de la nanotechnologie.....</b>	<b>48</b>
<b>Matériau composite à base d'argile et de TiO<sub>2</sub> pour le traitement des eaux usées.....</b>	<b>64</b>
<b>« L'imagerie sans lentille : vers une instrumentation Haute Résolution, Grand Champ, portable et faible coût » .....</b>	<b>71</b>
<b>La théorie de la fonctionnelle de la densité et ses applications en nanotechnologie .....</b>	<b>80</b>
1-Généralités et Introduction.....	80
Figure 4 : Processus itératif utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham.....	90
Tableau 1 : exemples de quelques logiciels implémentant actuellement la DFT .....	93
Références .....	95
<b>Le graphène, un nanomatériau aux multiples attributs : applications pour le stockage électrochimique.....</b>	<b>105</b>
<b>Du sable au système PV :le photovoltaïque basé sur le Silicium.....</b>	<b>114</b>
<b>Chemically Engineered Nanoparticles, Nanorods and Nanotubes for Water, Sensing and Other Applications.....</b>	<b>116</b>



**Mineral beneficiation as a sustainable source of nanomaterials and their application in various nano-enabled technologies.....117**

**Synthesis of Carbon nanostructures from Coal flys ash .....119**

**Enhancement of g-C3N4 conducting capacity by Polyxometalate (H3PMo12O40) functionalization .....121**

**IV. COMMUNICATION AFFICHEE ..... 129**

**Polymorphism detection on M4 Maize (ZeaMays (L.)) lines putative mutants tolerant to Striga Asiatica (L.) kuntze in Madagascar ..... 130**

*Abstract* ..... 130

Introduction ..... 130

Material and methods ..... 131

Discussion ..... 136

Conclusion..... 136

Acknowledgments ..... 136

References ..... 137

**V. LE COMITE D'ORGANISATION ..... 139**

**VI. MEDIAS ..... 142**

**2.LES ECHOS PRESSE..... 144**

**VII. PHOTOS MARQUANTES DU COLLOQUE INTERNATIONAL ..... 163**



## INTRODUCTION

Ces dernières années, la nanoscience et la nanotechnologie ont connu un développement remarquable grâce à leurs performances et à leur transversalité.

Actuellement, la nanotechnologie prend une place très importante dans plusieurs domaines tels que la santé, l'agriculture, l'environnement, l'agro-alimentaire, l'énergie, ...

Depuis 2013, la Commission Raelina Andriambololona pour la nanotechnologie (CORANANO), le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESUPRES) et l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN) ont déjà effectué plusieurs actions afin de promouvoir et s'approprier la nanotechnologie au service de Madagascar.

Pour concrétiser tout cela, un colloque international sur les nanotechnologies a été organisé les 11 et 12 Avril 2018 à l'Hotel PANORAMA- Antananarivo Madagascar. Cet évènement intitulé NANOMADA 2018 est le début de la promotion de la nanotechnologie à Madagascar.

Chaque colloquant a donc effectué une présentation afin de mieux comprendre les différentes perspectives offertes par la Nanotechnologie à Madagascar. Il y a eu 13 Communications orales et une Communication affichée durant cet évènement. Les différentes présentations ont été suivies de débats et de séances de questions-réponses.



# I. LES DISCOURS D'OUVERTURE



## Discours du Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

### **Madame Marie Monique RASOZANANIERA**

*Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

« Votre Excellence, Monsieur le Premier Ministre, Chef du Gouvernement,  
Monsieur le Ministre auprès de la Présidence chargé de l'Agriculture et de l'Élevage,  
Monsieur le Ministre auprès de la Présidence chargé des Mines et du Pétrole,  
Monsieur le Ministre des Affaires Étrangères,  
Monsieur le Ministre de la Santé Publique,  
Monsieur le Ministre de l'Eau,  
Mesdames et Messieurs les Représentants des organismes internationaux et pays amis,  
Monsieur le Directeur Régional de l'Agence Universitaire Francophone,  
Monsieur le Directeur du PAGESUPRE, Coopération française,  
Monsieur le Président Exécutif de la CORANANO,  
Monsieur le Directeur Général de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires,  
Chers partenaires scientifiques et amis de la MINATEC, du C.E.A de France, de l'Université de Grenoble Alpes, de l'INES, de l'UNESCO, de NANOAFNET NANOSciences, du MINTEK d'Afrique du Sud,  
Chers participants,  
Excellences, Mesdames et Messieurs,

Je tiens tout d'abord à remercier Son Excellence, Monsieur le Premier Ministre, en mon nom personnel et au nom du Comité d'organisation, d'avoir bien voulu répondre positivement à ma demande de patronage de cet événement NANOMADA 2018. Je vous en suis infiniment reconnaissante !

Le moment tant attendu est enfin arrivé ! En effet, cet événement aurait dû se passer au mois de novembre de l'année dernière, mais en raison des risques sanitaires de l'époque, ledit événement a dû être reporté pour ce mois-ci. Et nous voilà enfin réunis. C'est pourquoi, je tiens à remercier publiquement tous les formateurs et colloquants, ainsi que les participants à l'école d'Été sur les



Nanosciences pour leur compréhension, en particulier ceux qui viennent de l'extérieur et qui ont dû négocier le report de leurs vols respectifs, parfois au prix de douloureux sacrifices. D'autant plus que les formateurs ont rempli leur mission à titre de bénévolat. Cela marque une réelle détermination de leur part à aller de l'avant dans notre coopération, en particulier avec le MINATEC avec lequel nous avons signé une convention de partenariat il y a trois ans, où j'étais accompagnée du Directeur Général de l'INSTN-Madagascar de l'époque, le professeur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, qui est toujours le Président Exécutif de la CORANANO. Je n'oublie pas non plus de citer le MINTEK d'Afrique du Sud avec lequel mon ministère a signé une convention de partenariat. Thank you so much ! Les mots me manquent pour vous remercier tous. Encore une fois, mille mercis ! Je tiens en particulier à remercier l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires en la personne de son Directeur Général, le Professeur RAJAOBELISON Joel, à qui j'ai confié la responsabilité de l'organisation et la coordination de l'évènement NANOMADA 2018. Il a pleinement rempli sa mission et je le félicite ainsi que toute l'équipe de l'INSTN-Madagascar, sans oublier tous les membres du comité d'Organisation qui comprend les Représentants des Ministères, Centres de Recherches et Universités impliqués.

Je ne saurais oublier l'appui financier de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) et celui du PAGESUPRE de la Coopération Française qui a gracieusement accepté la prise en charge de la publication des Actes du Colloque International sur les Nanotechnologies.

Cet évènement NANOMADA 2018 cadre tout à fait avec la Stratégie Nationale de la Recherche Scientifique qui a été élaborée par mon ministère, où nous privilégions le partenariat win-win. Ledit évènement en est un témoignage flagrant du bien-fondé de ladite Stratégie. En outre, il est maintenant tout à fait déplacé de dire que la Recherche « plane dans les nuages » et que les chercheurs restent dans leur tour d'ivoire, déconnectés de la réalité, car si nous prenons l'exemple de la recherche sur les nanotechnologies, les résultats de recherche ont des impacts directs sur la vie de tous les jours, dans de nombreux domaines tels que la santé avec l'apparition future de nanomédicaments plus efficaces pour traiter le cancer, les techniques de l'information et de la communication avec des appareils nettement plus performants, les matériaux de structures dotés de propriétés améliorées et originales. D'ailleurs, nous vivons déjà la nanotechnologie à l'heure actuelle avec l'apparition sur le marché de téléphones avec puce nano, de nanotextiles antitaches, de nanhuiles anticholestérol, etc... Pour vous confirmer que la Recherche est sans conteste le « moteur du développement » par les innovations et créations qu'elle apporte et qui révolutionnent notre mode de vie. Cet évènement NANOMADA marque notre entrée dans l'ère de la révolution scientifique et technologique du 21<sup>ème</sup> siècle.

Je souhaite pour terminer plein succès au colloque international sur les nanotechnologies et bon retour dans vos pays respectifs à tous les participants et colloquants étrangers ! Je vous remercie de votre attention. »



**Discours du Président Exécutif  
de la CORANANO, Fondateur  
et Directeur Général de  
l'INSTN (1992-2017)**

**Professeur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA,**  
*Président Exécutif de la CORANANO*  
*Fondateur et Directeur Général de l'INSTN (1992-2017)*

« Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs, cher(e)s ami(e)s

Madame le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, Professeur RASOAZANANERA Marie Monique, Président d'honneur de la CORANANO,

Tout d'abord, je voudrais souhaiter la bienvenue à nos invités qui sont venus se joindre à nous à l'occasion de l'Ecole d'Eté NANOMADA 2018 et au « *Premier Colloque International sur la micro-nanotechnologie pour le développement durable à Madagascar* ».

Beaucoup d'entre vous ont assumé personnellement leur voyage ; c'est un signe d'amitié que nous apprécions beaucoup. Nous en mesurons l'importance ainsi que votre désir de nous aider dans cette nouvelle voie de recherche dans laquelle notre pays va s'engager.

Permettez-moi de nommer personnellement les Professeurs Robert BAPTIST du CEA-LETI MINATEC, Professeur Gérard BIDAN du CEA-DRF, INAC, Professeur Raymond CAMPAGNOLO, CEA-LETI, MINATEC, Dr. Jean Patrice RAKOTONIAINA, du CEA-LITEN, Dr. Heriniaina Julien RABARISON du CEA-LETI, Professeur Mohamed CHAKER de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INSR-Canada), Dr. Gebhu NDLOVU du MINTEK, South Africa, Dr. Lucky SIKHwivhilu du MINTEK, South Africa, Dr. Hela KAROUI, Enseignante – Chercheur à l'Institut International d'Ingénierie des Eaux et de l'Environnement (Burkina Faso), Dr. Natasha ROSS, researcher from University of Western Cape, South Africa.

Bienvenue dans notre pays que j'espère vous considérerez comme le vôtre. Welcome in our country.

Mes souhaits de bienvenue s'adressent aussi tout naturellement à tous les participants.

Ataoko bango tokana ny fiarahabana antsika mpizaika malagasy-

En tant que Président Exécutif de la CORANANO, je voudrais exprimer ici publiquement mes sincères remerciements à Madame le Président d'honneur de la CORANANO, Mme le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, Professeur RASOAZANANERA Marie Monique pour son soutien sans faille qu'elle a apporté au développement de la micro-



Nanotechnologie. Nous lui devons en grande partie aujourd'hui la joie et la fierté de tenir ce colloque International dans l'histoire de notre pays car elle a été là pour diffuser et faire connaître la micro-nanotechnologie auprès de nos décideurs politiques.

Bien entendu, je voudrais rendre hommage à tous mes compagnons de route de l'INSTN-Madagascar dirigés par Messieurs le Directeur Général, Professeur RAJAOBELISON Joël et ses trois directeurs, Dr.HDR, SOLOFOARISINA Wilfrid Chrysante, Dr. HDR, RABESIRANANA Naivo et Dr. ZAFIMANJATO Radaorolala, ainsi que mes fidèles collaborateurs devenus des amis pour moi. Last but not the least, je citerai Dr. Hery ANDRIANIAINA qui s'est dévoué à la CORANANO depuis sa conception. Si j'en oublie qu'ils veuillent bien me pardonner.

Nous nous sommes lancés ensemble dans la grande aventure de la nanotechnologie. Madagascar entend trouver sa place dans ce mouvement innovateur et promoteur. L'enjeu est énorme et enthousiasmant mais aussi difficile.

Je peux dire grosso modo que la micro-nanotechnologie est un prolongement du nucléaire ou plus exactement une retombée de la recherche sur les propriétés semi-conductrices de la silice.

En 2000, le marché mondial de la nanotechnologie se montait à 40 milliards de US\$. Actuellement, on estime à plusieurs centaines de milliards de US \$. Le département de la Science et de la Technologie de l'Inde a investi 20 millions de US \$ entre 2004-2009 pour la Science et la Technologie des nanomatériaux. Le budget du Brésil pour la nanoscience pendant la période 2004-2007 s'élevait à 25 millions de US \$ et environ 300 scientifiques travaillaient dans les nanotechnologies.

L'Afrique du Sud, la Thaïlande, le Chili, l'Argentine, le Mexique se sont engagés dans la nanotechnologie. A l'heure actuelle, des milliers de produits de consommation courante contiennent des nanoparticules (cosmétiques, vêtements, crèmes solaires, etc.).

Les nanomatériaux sont utilisés dans les secteurs suivants : automobiles, espace, produits pharmaceutiques, chimie, produits de beauté, défense, électronique et communications, énergie, environnement, alimentation, sport, etc.

Plusieurs centaines de nanomatériaux sont déjà présents sur le marché : le noir de carbone, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), le nano argent pour ses propriétés antibactériennes et fongicides, les nanotubes de carbone à parois multiples, le dioxyde de Silice (SiO<sub>2</sub>), etc.

Ici à Madagascar, nous avons depuis 2013 une compagnie indienne utilisant les nanomatériaux pour le revêtement de nos routes.

Madagascar possède et exporte ces matières premières. C'est la raison déterminante pour laquelle, l'INSTN et la CORANANO ont commencé sous ma direction personnelle, l'étude de la nanoscience et de la nanotechnologie dès 2011 et ont organisé en 2013 le Premier Colloque national sur le thème « *La nanotechnologie et les jeunes scientifiques malgaches* » dont le prolongement est ce Colloque International ». Notre retard est flagrant, et le parcours est ardu. Mais comme dit un proverbe malgache « *Tsy misy mafy tsy laitra ny zoto.* », l'équivalent malgache de : « *à cœur vaillant, rien d'impossible.* » Pour terminer, en 2011, le mot nanotechnologie était presque inconnu chez nous. En 2018, nous avons organisé ce « *premier Colloque International sur la micro-nanotechnologie pour le développement durable de notre pays* », suite logique du Premier Colloque National, « *la MicroNanotechnologie et les jeunes scientifiques malgaches* » en 2013.

Voilà Mesdames et Messieurs, le pas qui a été fait. Et nous sommes certains que les jeunes malgaches s'engageront dans cette nouvelle aventure du 21<sup>ème</sup> siècle, comme le nucléaire a été la conquête de l'humanité du début du 20<sup>ème</sup> siècle. Je vous remercie pour votre patience. »



## Discours du Directeur Général de l'INSTN-Madagascar

### **Professeur RAJAOBELISON Joël**

*Directeur Général de l'INSTN-Madagascar*

« Monsieur le représentant du Premier Ministre, Chef du Gouvernement,  
Madame le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique,  
Monsieur le représentant du Ministre auprès de la Présidence chargé de l'agriculture  
et de l'Elevage,  
Monsieur le représentant du Ministre auprès de la Présidence chargé des Mines et du Pétrole,  
Monsieur le représentant du Ministre des Affaires Etrangères,  
Monsieur le représentant du Ministre de la Santé Publique,  
Monsieur le représentant du Ministre de l'Eau,  
Mesdames et Messieurs les représentants des organismes internationaux et les ambassades,  
Monsieur le Directeur Régional de l'Agence Universitaire Francophone,  
Monsieur le Directeur du PAGESUPRE, Coopération française,  
Monsieur le Président Exécutif de la CORANANO,  
Chers formateurs, colloquants et participants,  
Excellences, Mesdames et Messieurs en vos rangs et protocoles respectifs,

L'INSTN-Madagascar a été chargé par notre ministère de tutelle de l'organisation matérielle et de la Coordination de l'évènement NANOMADA 2018 en collaboration avec la CORANANO. Après de nombreuses péripéties que nous connaissons tous, c'est maintenant chose faite, la première école d'été sur les Nanosciences touche à sa fin. Cette Ecole nous a beaucoup appris pour ne citer que :

- La fabrication de molécules à l'aide de nanoscope, ou en d'autres termes microscope nanométrique
- Les nanotubes de carbone pour la détection
- La caractérisation des nanocristaux pour la diffractométrie



- Le stockage de l'énergie
- Les nanoparticules utilisées dans l'imagerie médicale, le diagnostic et la thérapie des tumeurs cancéreuses
- Le dépôt de films minces par la méthode du Plasma, sans oublier l'outil essentiel du nanochercheur qui est le contrôleur ARDUINO !

Messieurs les formateurs du CEA, du MINATEC de Grenoble, de l'INES et du Canada, soyez assurés que nous ferons bon usage des connaissances acquises et que nous les exploiterons pour monter de futurs projets de recherche en comptant sur la collaboration de vos institutions respectives.

Les participants sont venus des quatre coins de l'île, de l'Université de Fianarantsoa, de l'Université de Tuléar, de l'Université d'Antsiranana, de l'Université d'Antananarivo, du CNRIT, de l'OMNIS, de l'INSTN-Madagascar et du MESUPRES.

Composés de professeurs, de maîtres de conférence, d'assistants, d'étudiants, d'économiste, de biologistes, de physiciens et de chimistes, les participants ont fait preuve d'une grande motivation, Ils étaient présents et au complet même le samedi.

Notons que l'Ecole d'Eté Nanomada 2018 vise également à préparer les participants au Colloque International qui a pour objectifs l'échange d'expérience, le transfert de technologie, la collaboration, le développement de nouveaux axes de recherche pour les laboratoires et les Centres de Recherches Nationaux.

Nous adressons également nos sincères remerciements à l'Agence Universitaire de la Francophonie et au PAGESUPRE qui nous ont permis de mener à bien cet évènement NANOMADA 2018.

Un grand merci également à l'Etat Malgache et au MESUPRES pour leur encadrement et soutien, notamment sur le plan administratif et protocolaire.

Et « the last but not the least », merci infiniment au Professeur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, Président Exécutif de la CORANANO qui a été l'initiateur de la Nanotechnologie à Madagascar, recevez notre sincère gratitude !

Excellence, Mesdames et Messieurs, merci de votre attention ! »



## II. PROGRAMME DU COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA MICRO NANOTECHNOLOGIE



*"La Micro-Nanotechnologie pour servir le développement durable de Madagascar"*

*11-12 Avril 2018, Hôtel PANORAMA, Antananarivo, Madagascar*

	ACTIVITES	INTERVENANTS
<i>11 Avril 2018</i>		
09.00 – 10.30	Ouverture Officielle <i>(Maître de cérémonie : Pr RABESIRANANA Naivo)</i>	MESUPRES – COMITE D'ORGANISATION
10.30-10.45	<i>Pause-café</i>	
10.45-12.15	<p style="text-align: center;">SESSION PLENIERE</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <u>TALK-1</u> : " <i>Stratégie de création et de développement d'un laboratoire de recherche à partir de zéro dans un pays en voie de SOUS-DÉVELOPPEMENT et application à DEUX CAS CONCRETS : Physique Nucléaire (LPNPA-Madagascar et INSTN-Madagascar) et MicroNanotechnologie (CORANANO - Madagascar)</i> "  <b>Pr. RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA</b>, Président Exécutif de la CORANANO, Fondateur et Directeur Général de l'INSTN (1992-2017)</li> <li>- <u>TALK-2</u> : " <i>Impact des nanosciences et nanotechnologies sur notre vie moderne: conditions pour leur mise en œuvre</i> " ; <b>Pr. BAPTIST Robert</b>, Conseiller Scientifique, CEA-LETI, MINATEC</li> <li>- <u>TALK-3</u> : " <i>Plasma-Based Materials Synthesis and Etching for Device Fabrication</i> "  <b>Pr. CHAKER Mohamed</b>, Co-directeur du Laboratoire International en Science et Technologies des Plasma, Institut national de la recherche scientifique (INRS)</li> </ul>	
12.15-14.00	<i>Pause Déjeuner</i>	



14.00-16.30	<p align="center"><b>Thématique-1 : Nanotechnologie et Energie</b> (Président de séance : <b>Pr BAPTIST Robert</b>)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>COM-1</b> : " Du sable au système PV : le photovoltaïque basé sur le Silicium" ; <b>Dr. RAKOTONIAINA Jean Patrice</b>, Responsable des Affaires Européennes et Internationales, CEA-LITEN</li> <li>- <b>COM-2</b> : " Le Graphène un nanomatériau à tout faire ? les applications pour le stockage de l'énergie" <b>Pr. BIDAN Gérard</b>, Conseiller Scientifique, CEA-DRF, INAC</li> <li>- <b>COM-3</b> : " Photoélectrode en TiO<sub>2</sub> nanostructuré : vers le développement de batteries photo-rechargeables" <b>Dr. ANDRIAMIADAMANANA Christian</b>, Maître de Conférence en Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo</li> <li>- <b>COM-4</b> : "Transition Metal Alloy-Modulated Lithium Manganese Oxide Nanosystem for Energy Storage and Conversion in Lithium-Ion Battery Cathodes" <b>Dr. Natasha Ross</b>, Researcher at SensorLab, Chemistry Department, University of the Western cape, South-Africa</li> </ul>	COMITE SCIENTIFIQUE COMITE D'ORGANISATION COLLOQUANTS PARTENAIRES
16.30-16.45	<b>Pause-café</b>	
16.45-18.15	<p align="center"><b>Thématique-2 : Nanocaractérisation</b> (Président de séance : <b>Dr ZAFIMANJATO Radaorolala</b>)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-<b>COM-5</b> : "L'imagerie sans lentille : vers une Instrumentation Haute Résolution, Grand Champ, portable et faible coût", <b>Pr. CAMPAGNOLO Raymond</b>, Conseiller Scientifique, CEA-LETI, MINATEC</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>-<b>COM-6</b> : "la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et ses applications en nanotechnologie" <b>Dr.RANAIVOSON Tokiniaina</b>, Chercheur du Département de Physique Théorique, INSTN-Madagascar</li> </ul>	

12 Avril 2018		
09.00 – 11.00	<p align="center"><b>Thématique-3 : Micro &amp; Nanostructures</b> (Président de séance : <b>Pr. RABESIRANANA Naivo</b>)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>COM-7</b> : "Mineral beneficiation as a sustainable source of nanomaterials and their application in various nano-enabled technologies", <b>Dr.NDLOVUGebhu</b></li> <li>- <b>COM-8</b> : "Synthesis of Carbon Nanostructures from Coal fly ash", <b>Dr.MUCHINDU Munkombwe</b></li> <li>- <b>COM-9</b> : "Les procédés de fabrication des composants microélectroniques en salle blanche", <b>Dr. RABARISON Heriniaina Julien</b></li> </ul>	COMITE SCIENTIFIQUE COMITE D'ORGANISATION COLLOQUANTS PARTENAIRES
11.00-11.15	<b>Pause-café</b>	

11.15 – 13.15	<p style="text-align: center;"><b>Thématique-4 : Nanotechnologie et Environnement</b> (Président de séance : <b>Pr. RAJAOBELISON Joël</b>)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>COM-10</b> : "Matériau composite à base d'argiles et de TiO<sub>2</sub> pour le traitement des eaux usées ", <b>Dr. ANDRIANANINARIVELO Mahandrimanana</b></li> <li>- <b>COM-11</b> : " Chemically Engineered Nanoparticles, Nanorods and Nanotubes for Water, Sensing and Other Applications", <b>Dr. Lucky Sikhwivhilu</b></li> <li>- <b>COM-12</b> : " Potentialités de la bioremédiation dans des zones d'extraction aurifère en Afrique Subsaharienne : Cas du Burkina Faso", <b>Dr. KAROUI Hela</b></li> </ul>	
13.15-14.30	<i>Pause Déjeuner</i>	
14.30 – 15.30	<p style="text-align: center;"><i>Session Spéciale : Collaboration et Partenariat</i>Panelistes :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Pr. RAMIARISON Claudine</b> (Directeur Général de la Recherche Scientifique)</li> <li>- <b>Pr. BAPTIST Robert</b> (Conseiller Scientifique CEA)</li> <li>- <b>Pr. RAJAOBELISON Joël</b> (Directeur Général de l'INSTN Madagascar)</li> </ul>	
15.30-16.00	<b>CLOTURE DU COLLOQUE</b>	<b>MESUPRES/CORANANO/P ARTENAIRES</b>



### III. LES COMMUNICATIONS ORALES



## **Stratégie de création et de développement d'un laboratoire de recherche à partir de zéro dans un pays en voie de *sous développement* et application à deux cas concrets : Physique Nucléaire (LPNPA-Madagascar et INSTN-Madagascar) et MicroNanotechnologie (CORANANO- Madagascar)**

**RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA**

*Professeur Titulaire de Classe Exceptionnelle*

*Fondateur et Directeur Général de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucleaires (1992-2017)*

*B.P. 4279 - Antananarivo 101 – Madagascar*

### **Abstract**

The research about the semi-conducting properties of silicon has led to tremendous technological advancements of microelectronics. It is an example of what may happen when science and technology meet market needs.

Some countries have missed this opportunity and are trying to catch up on the missed lessons. But the panel offered by new nanotechnology fields (nano-biotech, strategic nanomaterials, nanosystems, nanoenergy, nanomedicine, nanoelectronics, ...) are so large that each country has to study which nanotechnologies are adequate for its own sustainable development.

It is obvious then that the scenario adopted by a country is not necessarily adaptable by another country without scrutinizing.

When a country wants to set up new education and research programs conducting to the transfer of new technology to industry, a long term technological vision must be used. This is the reason why many developed and developing countries are investing a lot in nanotechnologies.

For instance, India's Department of Science and Technology invested \$ 20 million between 2004 – 2009 for their Nanomaterials Science and Technology Initiative. In Brazil, the budget for nanoscience during the period 2004 – 2007 is about US\$ 25 million and about 300 scientists are working in nanotechnology. The South African Nanotechnology Initiative (<http://www.sani.org.za>) is a national network of academic researchers in many areas of nanotechnologies. Thailand, Chile, Argentina, Mexico are involved in nanotechnology research too. Through US National Nanotechnology Initiative (NNI), the US government invests \$ 1.2 billion US in 2007. National Science Foundation (NSF) in USA has estimated that the nanotechnology potential world market in 2005 is about 3 billion s US dollars.



So if a country would like to get involved in the “nanotechnology race”, it is to be well defined what development does mean.

## Introduction

Notre communication est la synthèse de deux de nos publications utilisant la même approche dans le cas de la Physique Nucléaire et de la nanotechnologie :

« La création et le développement de l’INSTN »,

Communication sur invitation au Colloque 605 : « Enseignement des Sciences dans divers espaces francophones : obstacles, défis et possibilités d’une science en français au 21<sup>ème</sup> siècle et au-delà » 12-13mai 2009, Université d’Ottawa, Canada. » organisé par l’Association francophone pour le savoir (Acfas).

« Nanotechnology possibilities in a developing country »

Invited talk during the « Panel discussion on the Deliverable and Effectiveness of the Technical Cooperation Program in Africa, Wednesday 28<sup>th</sup> September 2016, Vienna, Austria, RAF 0046 -9006-01, 27<sup>th</sup> Meeting of AFRA».

Nous pensons que les idées émises en 2009 restent d’une brûlante actualité.

Nous décrivons la stratégie commune utilisée dans la partie en français et nous donnons ensuite les applications dans le cas de la Physique Nucléaire (en français) et de la nanotechnologie (en anglais).

Le développement, la science et la technologie.

## Définition du développement

Etablissons tout d'abord ce que nous entendons par développement. Le mot, à cause de son utilisation répandue et de l'intérêt qu'il a suscité, est quelque peu galvaudée ; mais la réalité qu'il recouvre n'en est pas pour autant transparente et se trouve très souvent surdéterminée par des passions politiques.

Les références que nous prenons, pour lointaines qu’elles apparaissent, n’en sont pas moins d’actualité et montrent la permanence du problème.

Après la seconde guerre mondiale, on a désigné par le qualificatif de "sous-développés" les pays *"qui ne peuvent par eux-mêmes et en raison de leurs structures mentales, économiques, sociales et politiques, augmenter substantiellement et durablement leur produit national brut"* [1]. La connotation péjorative de l'expression lui a fait préférer celle de "pays en voie de développement" ou « pays en développement » sans que la nature du problème en soit modifiée.

Si nous prenons la contre-proposition du sous-développement, nous pouvons dire que le concept traditionnel du développement, selon les économistes occidentaux, est donc lié à l'augmentation annuelle du produit national brut (PNB) et des revenus par tête d'habitant, et a été très longtemps interprété en termes de croissance. On a ainsi divisé le monde en



pays développés (PD) et en "pays en voie de développement" (PVD) à faible croissance. L'accent est mis sur le développement économique alors que le développement social et la répartition des revenus passent au second plan. Ainsi, dit M. Robert MAC NAMARA en 1973 (début de citation) : *"Le produit national brut (PNB) est un indice de la valeur totale des produits et services résultant d'une économie, il n'a jamais été question qu'il soit une mesure de leur distribution. Comme dans un pays en voie de développement, 40p. 100 de la population reçoivent 75p. 100 de tous les revenus nationaux, une augmentation du PNB est essentiellement un indice de bien-être de ce groupe à haut revenu. Elle ne dit rien sur ce qui arrive pour les 60p. 100 pauvres qui ne reçoivent collectivement que 10 à 15p. 100 du revenu national total"*. (fin de citation).

De même, affirme la déclaration de Cocoyoc (octobre 1974, [2])(début de citation) : *"Actuellement, au moins les trois quarts du revenu mondial, des investissements et des services et presque toutes les recherches dans le monde entier sont dans les mains d'un quart de son peuple."*

*L'espoir que le nouvel ordre international apporté par la Charte des Nations Unies améliorerait la vie de toute la famille humaine a été largement déçu. Il s'est avéré impossible de respecter les limites inférieures que constitue la satisfaction des besoins fondamentaux de l'homme. Au contraire, les hommes affamés, malades, sans abri et analphabètes sont plus nombreux aujourd'hui qu'au moment de la création des Nations Unies.*

*Bien qu'il y ait eu des progrès spectaculaires de la croissance matérielle, il reste toujours des problèmes demeurés insolubles : le malaise généralisé des jeunes, la persistance de la misère, l'agression contre l'environnement, la frustration du Tiers-Monde qui en est à se demander si au concept même du développement, fondé sur l'efficacité, ne devrait pas se substituer celui de la libération, axée sur la justice sociale et la création d'un homme nouveau"*. (fin de citation).

Il est alors apparu une autre conception du développement. Il a été constaté qu'une croissance économique n'implique pas nécessairement un progrès social, du moins si nous nous référons à de meilleures conditions de vie matérielle pour la grande partie des gens. L'accent est mis non plus sur les choses ou les comforts matériels mais sur les hommes.

En 1985, Madagascar à l'instar de plusieurs PVD a pris comme stratégie de développement **de ne compter que sur ses propres forces** ("self reliance " en anglais, " djoutché " en Corée du Nord). Malheureusement, elle n'a été qu'un slogan politique sans lendemain.

Si nous faisons le bilan de nos possibilités, nous devons reconnaître que nous n'avons pas de capitaux (ou peu). En revanche, nous avons un fort **potentiel humain**. Aussi, l'homme doit-il être le fondement, l'agent et la fin de toute croissance, de tout progrès.

L'accent est mis sur le développement "de tout homme et de tout de l'homme " et non sur le matériel, ce dernier devenant la conséquence du premier. Ainsi pour nous, le sous-développement est surtout un **sous-développement intellectuel**. Aussi, pour établir une



stratégie de lutte contre le sous-développement, faudra-t-il d'abord nous battre contre le sous-développement intellectuel par une large circulation des informations et une formation systématique des hommes.

Cet ordre de priorité n'est pas à notre avis suffisamment souligné car la plupart des PVD, soumis aux contraintes urgentes de tous les jours, font passer en dernière position l'éducation de leur peuple au profit d'investissements à rentabilité immédiate (comme par exemple la **monoculture industrielle**) ou à rentabilité nulle (par exemple en armement, on a constaté que les plus grands acheteurs de matériel de guerre sont hélas ! les pays les plus pauvres). Bien entendu, la conséquence est claire, le retard du développement ne fera que s'accroître au fil des années. L'écart entre les pays pauvres et riches se creuse dangereusement et la dépendance des premiers par rapport aux seconds s'affirme, au point qu'au lieu de parler de pays sous-développés ou (euphémisme) de pays en voie de développement, on parle de **pays en voie de sous-développement !!!** Et l'aboutissement inéluctable de cette voie, si nous ne l'arrêtons pas, est la génération perpétuelle de conflits et de guerre.

On a proposé comme solution la notion d'un "**nouvel ordre économique mondial**", soit !, mais qui ne verrait la vanité de ce projet qui ne serait qu'à ranger parmi les vœux pieux de la politique, s'il n'était précédé et **accompagné d'un nouvel ordre mondial de développement intellectuel et scientifique** comme facteur de développement harmonieux de "tout homme et de tout de l'homme". Dès lors, il n'y a de **développement que de l'homme, par l'homme et pour l'homme**

C'est délibérément que nous n'avons pas ajouté l'adjectif "technologique" car la technologie n'est un progrès que si elle est considérée comme moyen et non comme fin de l'activité humaine, que si elle est assortie d'un développement scientifique, intellectuel et moral, au risque de dégénérer en barbarie. C'est d'ailleurs une question d'**éthique : respect et valorisation de la dignité de l'homme.**

### **Rôle de la science et de la technologie dans le développement**

Nous prendrons comme axiome la nécessité de la Recherche Scientifique (R.S.) pour tous les pays, y compris et surtout les pays du Tiers Monde.

La Science et la Technologie ont apporté des transformations radicales et rapides de l'environnement humain. La Science permet de connaître les lois naturelles. La Technologie permet de contrôler la nature et d'agir sur elle. Nous voyons ainsi le rôle et la place de la Science et de la Technologie. Mais ce n'est pas uniquement par les bouleversements des conditions de vie qu'elles ont excellé. Elles ont changé aussi la **manière de penser** par l'utilisation de la méthode expérimentale et par la façon de raisonner (l'esprit scientifique est rationnel par excellence).

Mais nous savons également que toute augmentation de notre **pouvoir d'agir et de transformer** constitue une augmentation de notre pouvoir **de détruire**, non seulement la **nature** qui est la condition de notre survie, mais encore **l'homme lui-même** qui joue



souvent le rôle d'un apprenti-sorcier. La Science et la Technologie, pour être au service de l'homme qui les a créées, exigent que les hommes puissent les maîtriser par leurs connaissances et leur capacité et ainsi qu'ils puissent faire les choix raisonnables et raisonnés, que le développement de tout l'homme et de tout de l'homme implique. A la révolution scientifico-technologique doit succéder la révolution **éthique et humaniste** comprenant bien entendu **la protection de l'environnement**.

La **Science**, en tant que connaissance, est **universelle**, elle est **une**. La Technologie est **multiple**, elle peut être **nationale**. Il ne peut y avoir de science malgache, russe, chinoise, américaine, française.

Il est angoissant de constater le fossé qui ne fait que se creuser entre les PVD et les pays développés. Si, le rapport concernant le produit national brut par habitant des 30 pays les plus industrialisés et de 23 pays les moins développés, représentant chacun d'eux 24 % de la population mondiale était de 25 à 1 en 1978, le rapport des dépenses consacrées à l'Education est encore plus grand ; il est respectivement de 75 à 1 [6] [7]. Et ce rapport ne s'est guère amélioré depuis.

En effet, si nous considérons le processus historique des pays industrialisés avancés, force est d'admettre que les changements apportés par le développement (tel qu'il a été défini par les économistes occidentaux) n'ont pas apporté le bonheur aux hommes sans parler du problème écologique qui met en question la survie de l'humanité ; la justice sociale est en crise. Si le PNB a augmenté, si le revenu par tête d'habitant s'est accru, la **répartition a été mal faite**. Le développement a profité à une infime proportion de la population au détriment de la majorité. Le défaut vient de ce que l'on a négligé l'essentiel, "**l'homme**", en face du résultat, c'est-à-dire l'argent et la richesse ; l'homme a été transformé en instrument. Une révolution culturelle est nécessaire qui consiste à **mettre la Science et la Technologie au service de l'homme et non l'homme au service de la Science et de la Technologie** dans une perspective de développement réel tel que l'homme en soit le fondement, l'agent et la fin.

### **Transfert de la science et de la technologie. Développement endogène**

Abordons maintenant le rôle des technologies importées sur le développement national.

Les PVD ont l'avantage de pouvoir bénéficier des expériences et des technologies des pays avancés sans avoir à en faire les frais. C'est ce qu'on appelle "**le transfert de la Science et Technologie des pays développés aux pays en voie de développement**". Cependant, nous devons prendre quelques précautions car les conditions sociologiques, sociales, économiques ne sont pas les mêmes. Les pays avancés ont des capitaux et peu de mains d'œuvre tandis que nous, pays sous-développés, nous avons beaucoup de mains d'œuvre et peu (pour ne pas dire pas du tout) de capitaux.

De même, il suppose que nous ne devons pas imiter simplement ce qui se fait à l'étranger. Nous **devons créer notre propre potentialité technologique et scientifique**.



Sans cette potentialité et sans spécialistes, nous ne serons jamais capables d'apprécier les technologies qui existent ailleurs ; nous ne serons jamais capables de les faire fonctionner, d'en assurer la maintenance, de les réparer, de les comprendre, de les trier, de les adapter, de les absorber, de leur substituer des technologies nouvelles conformes à nos besoins et à nos réalités. L'importation **inconsidérée** de certaines techniques modernes est catastrophique au plan financier, socioculturel, écologique.

Le développement doit donc être **ENDOGENE**, venant du pays, de son peuple et non un développement **exogène**, dépendant de l'extérieur. Certains PVD basent leur développement agricole sur la monoculture industrielle pour vendre et exporter à l'extérieur. Des investisseurs étrangers proposent dans certains PVD des cultures de jatropha, de maïs, de palmiers à grande échelle pour les transformer en biocarburants; les devises étrangères obtenues sont alors utilisées pour l'achat et l'importation de produits de première nécessité. Si cette solution est attrayante et rentable à court terme, elle met ces pays à la merci des pays pourvoyeurs sur deux plans : sur le plan exportation d'abord, puis sur le plan importation de produits manufacturés. Nous affirmons qu'une telle procédure n'est qu'un travesti du développement. Un développement **rapide** risque de n'être qu'un **slogan politique**, un écran de fumée cachant de gros problèmes.

Nous tenons à dire et à redire que le développement **endogène**, qui consiste à ne compter que sur ses propres forces (self-reliance), ne signifie pas, d'après nous, refus de toute aide extérieure. Au contraire, c'est l'utilisation harmonisée de cette aide extérieure pour renforcer, pour amplifier le développement dans le sens qui semble le plus adapté pour le pays.

Et retrouvons alors cet aphorisme classique qui dit **qu'une aide doit nous aider à nous passer d'aide** et nous ajouterons volontiers ces 3 autres :

- une coopération a été utile lorsqu'elle est rendue inutile,
- le professeur a bien fait son travail quand son élève n'a plus besoin de lui,
- affirmer son humanité, c'est s'aider soi-même et aider les autres à devenir des hommes.

A travers ce nouvel ordre socio-économico-culturel, c'est en fait **une nouvelle éthique** qu'il s'agit de promouvoir qui fait de l'homme le centre des préoccupations. Le développement intellectuel et scientifique en est sans doute la voie royale. Nous répétons : le développement ne peut être que **développement de l'homme, par l'homme et pour l'homme** pour avoir des chances d'être **durable**.

### Une expérience vécue

Nous allons rapporter l'exemple vécu du **Laboratoire de Physique Nucléaire et de Physique Appliquée (L.P.N.P.A.) de la Faculté des Sciences d'Antananarivo-Madagascar**, laboratoire qui a été créé en 1976 à partir de zéro, c'est-à-dire **aucun budget alloué, sans un centimètre carré de laboratoire, sans techniciens, sans étudiants, dans un milieu indifférent voire hostile, dans une discipline « mal aimée »**,



le nucléaire, **sauf la volonté d'un professeur spécialiste en Physique Théorique des Hautes Energies.**

Après la révolution de Mai 1972 à Madagascar, plusieurs enseignants expatriés, essentiellement français, sont partis sans être remplacés. Ainsi, le nombre de professeurs a diminué alors que celui des étudiants n'a cessé d'augmenter d'une année à l'autre. En 1976, le Service de Physique était amené à envisager la fermeture de l'année de maîtrise (la 4<sup>e</sup> année Physique-Chimie PC 4) que nous avons ouverte en octobre 1969. C'est devant cette situation grave que nous avons ouvert le **premier enseignement de 3<sup>ème</sup> Cycle de Physique**, Option Physique Nucléaire, Physique Théorique et Physique Appliquée, le **premier dans l'histoire de Madagascar, contre l'avis unanime du service de Physique**, mais avec la bénédiction du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Cette course en avant s'est révélée payante car en 1988, on a constaté que 43% du personnel enseignant-chercheur du Service de Physique de la Faculté des Sciences d'Antananarivo ont été formés par le L.P.N.P.A.

Trois années après que nous ayons commencé la formation post-maîtrise locale, devant le succès obtenu par notre laboratoire, des collègues qui ont été parmi les premiers, soit à nous décourager, soit à être réticents voire à s'opposer à notre projet, nous ont imités en ouvrant d'autres enseignements spécialisés de 3<sup>ème</sup> Cycle en Physique. **Ce revirement est, à notre humble avis, le résultat le plus positif de notre expérience.**

Le succès obtenu a amené le gouvernement malgache à transformer le L.P.N.P.A en Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Madagascar-INSTN) en 1992, en lui donnant une stature nationale et en le dotant de l'autonomie administrative et financière que nous avons demandée depuis huit ans.

Nous avons posé les principes d'un développement endogène ; mais ce faisant nous n'entendons pas nous cantonner au niveau de la théorie.

### **Difficultés rencontrées**

Nous avons été confrontés à trois types de difficultés :

- 1) outre la difficulté propre à la Physique Nucléaire qui ne manque pas d'effrayer les uns et rebuter les autres,
- 2) il a fallu vaincre l'incompréhension, sinon l'hostilité du public et même des responsables ou des collègues de l'Université,
- 3) et ce, dans des conditions matérielles peu stimulantes : insuffisance de budget, infrastructure inexistante, etc.

Mais ces circonstances nous ont permis d'apprécier à la fois la nécessité et la rentabilité d'un développement **endogène** voire **autogène**.

Tout d'abord, dans le cas spécifique de Madagascar, nous ne rapporterons pas ici les raisons qui nous ont poussés à considérer l'intérêt du développement de la Physique Nucléaire à



Madagascar car nous les avons citées dans notre publication intitulée : "**Problème du développement et Physique Nucléaire à Madagascar**" parue en **1978**. [3]

Toutefois, soulignons que les pays sous-développés n'ont pas besoin de suivre le processus qu'ont emprunté les pays avancés pour se développer ; sinon le fossé les séparant ne fera que se creuser davantage au fil des ans. Ils doivent profiter des erreurs faites et des succès obtenus par les pays développés. Pour rattraper le retard technologique, il y a la solution du "**grand bond**". Seul, l'homme est capable de transcender le temps et l'espace par son savoir et faire l'économie de l'histoire. Dans le domaine technologique surtout, il faut envisager sans effroi de "**sauter de la charrette à bœufs au Boeing 747**" sans passer par le chariot, la bicyclette, la machine à vapeur, le moteur à explosion, l'avion à hélices.

Ils ne doivent pas non plus se cantonner dans une imitation de ce qui a été fait à l'extérieur, mais adopter puis adapter et ensuite créer une activité qui est propre au génie du peuple.

### **Principes adoptés**

Nous allons présenter les cinq principes qui nous ont guidés pour la mise sur pied du L.P.N.P.A. en **partant de zéro**.

- *Premier principe.*

**Une Université sans recherche faillit à sa véritable fonction et manque sa finalité propre qui est d'être le creuset des connaissances et de la culture.**

- *Second principe.*

**L'Université n'est pas une tour d'ivoire. Par son coût social et financier, elle doit contribuer au développement non seulement culturel, mais aussi économique du pays par le biais de la recherche qui y est effectuée et des connaissances qu'elle diffuse.**

- *Troisième principe.*

**La formation de nos enseignants de l'Université et de nos chercheurs doit être autant que faire se peut LOCALE pour qu'ils soient directement en contact avec les réalités locales et qu'ils les assument entièrement. Cette formation locale doit être structurée de telle sorte qu'elle ait un effet d'entraînement au niveau des hommes et des investissements.**

Cette condition n'exclut évidemment pas la coopération interuniversitaire qui ne doit pas être, à son tour, un néocolonialisme intellectuel. Une ambiguïté plane toujours du fait de la langue d'enseignement, le français. Le gouvernement malgache a adopté il y a quelques années 3 langues officielles : le malgache, le français et l'anglais. Mais cette introduction de l'anglais ne résout pas le problème.

- *Quatrième principe.*

**Interdisciplinarité.** Elle n'enlève pas à un laboratoire sa spécificité, mais permet d'assurer une plus grande efficacité par la convergence des moyens financiers, matériels et humains. Une synergie est nécessaire autant pour pallier l'insuffisance des moyens



que dynamiser les énergies individuelles et les structures déjà existantes. L'éparpillement conduit à l'inefficacité et devient criminel.

- *Cinquième principe.*

**La recherche entreprise ne doit pas être imposée de l'extérieur, mais doit obéir à un processus de développement endogène, conçue, menée et dirigée par les gens compétents du pays pour résoudre à la fois tant au plan fondamental que pratique, technique et technologique les problèmes inhérents à l'économie et à la vie socioculturelle du pays.** Les rapports avec l'étranger deviennent alors une **vraie collaboration** et non **une mise sous-tutelle** et encore moins **une aliénation**. Ceci rend primordiale la **coopération Sud-Sud et régionale** mutuellement avantageuse comme nous l'avons souligné dans la référence [8].

Ces principes, une fois posés, ouvrent la voie à d'immenses possibilités. De même, bien qu'ils nous paraissent valables en général, ils tendent à être **des absolus** dans le cas d'un PVD **isolé** tant du point de vue géographique que celui de la communication en général.

Nous voudrions souligner **qu'il n'est pas possible de traiter de façon générale le cas des PVD car chaque pays est un cas particulier**. Il est dès lors certain que chaque pays doit trouver lui-même la solution à ses propres problèmes en faisant appel au **génie et à la créativité de son peuple**. C'est dans cette optique que nous plaçons le problème spécifique de la Physique Nucléaire dans le cadre général du développement de Madagascar.

## **La physique nucléaire et le développement endogène du L.P.N.P.A**

### **- Les difficultés de la formation locale et leurs solutions**

La nécessité de la Physique Nucléaire et des applications des techniques nucléaires au développement n'est pas évidente pour beaucoup de gens, surtout parmi ceux qui prennent les décisions au plan politique. Mais ils ne sont pas les seuls à convaincre. La résistance vient autant du grand public ignorant, que des universitaires eux-mêmes jaloux de leur spécialité et peu ou mal formés dans le domaine de la physique nucléaire.

A titre d'exemple, toute envie mise à part, des professeurs d'Université dont l'un a fait sa thèse de doctorat d'Etat en Optique et l'autre en Physique Théorique Moléculaire soutiennent que la Physique Nucléaire Expérimentale n'est pas utile dans les PVD car elle demande des équipements très coûteux et très sophistiqués que peuvent se procurer seuls les pays avancés. Le changement de mentalité qui relève d'une véritable conversion n'est pas, nous le voyons, d'ordre simplement intellectuel mais **éthique**.

La peur de la radioactivité entretenue par le souvenir toujours vivace d'Hiroshima et de Nagasaki, par les incidents ou accidents dans les centrales nucléaires (Three Miles Island, Tchernobyl,...) n'est pas non plus facilement surmontable. Une éducation et une information transparente et honnête sont plus que nécessaire à tous les niveaux.



### *Une information honnête*

Certains arguments contre la Physique Nucléaire sont pertinents, mais nombreux sont ceux qui viennent d'une mauvaise information. Aussi, la première étape d'une action **positive** est-elle l'information la plus large, la plus objective et honnête possible par les médias (radio, télé, conférences publiques, expositions). Nous devons montrer les différents aspects de la Physique Nucléaire : les bombes nucléaires, les applications des techniques nucléaires dans divers domaines, en Médecine, en agriculture, dans l'industrie. Il faut mettre l'accent sur les possibilités nucléaires qui peuvent être directement appliquées au développement économique du pays.

### *Etablissement des programmes d'enseignement. Stratégie de la tache d'huile*

La deuxième tâche stratégique consiste dans l'élaboration d'un programme à très court terme (un ou deux ans) qui puisse être immédiatement appliqué au développement économique du pays (par exemple, analyse des minerais, destruction d'insectes nuisibles par stérilisation nucléaire, etc.) Ce programme doit être supporté par une **éducation universitaire** en Physique Nucléaire de façon que s'établisse une relation permanente à **double courant entre la recherche de base et la recherche appliquée**. Une recherche appliquée non soutenue par une recherche de base est vite stérile et une recherche fondamentale sans application pratique peut être décourageante à cause de son long terme.

Comment avons-nous établi notre programme ? Le programme d'enseignement ne doit pas être fixé une fois pour toutes : une partie doit être changée d'une génération à l'autre. Ce programme évolutif se subdivise en deux parties A et B.

La partie A, fixe, donne la connaissance de base (par exemple des compléments de Mécanique quantique, sur la structure de la matière, une introduction à la Physique du Solide, aux techniques de mesure, etc.).

La partie B change d'une génération à la suivante de façon qu'on puisse introduire des techniques nucléaires (par exemple la fluorescence X, l'analyse des minerais, l'activation neutronique,...) sur la base à la fois fondamentale et appliquée.

Le programme B', introduit après le programme B, est relié au premier B. Par exemple, si le programme B est l'analyse radiométrique avec un détecteur Ge(Li) ou un détecteur Si(Li), alors le programme B' comporte l'étude des détecteurs à semi-conducteur sous l'optique de la Physique du Solide de sorte que le nouveau programme enseigné, tout en renforçant le premier, en élargit aussi le champ d'application en permettant l'introduction d'autres techniques ou d'autres branches scientifiques (par exemple les applications des semi-conducteurs au problème énergétique : les cellules photovoltaïques).

Normalement, les meilleurs étudiants seront les leaders dans chaque branche scientifique ainsi progressivement introduite.

Nous appelons cette organisation la "**stratégie de la tache d'huile**".



## - Les difficultés socio-économiques

Nous citerons brièvement d'autres difficultés dont l'examen mériterait plusieurs pages.

### *Le salaire*

Le pouvoir d'achat des enseignants des PVD ne cesse de baisser, entraînant une **déconsidération sociale très préjudiciable** au profit d'autres catégories d'emploi (comparaison avec pilotes). Pour pouvoir survivre, beaucoup sont obligés soit d'assurer un nombre considérable d'heures complémentaires de cours, soit d'avoir une autre activité. Il n'est pas rare de voir dans les PVD des enseignants de l'Université ou des chercheurs de centres de recherche abandonner leurs travaux pour entreprendre des activités rémunératrices et socialement valorisantes à cause de l'argent [élever des cochons ou des poules, cultiver des cannes à sucre, du maïs, du coton, exporter des produits du pays (langoustes, haricots, produits artisanaux,...), exploiter des lignes d'autobus, être des chauffeurs de taxi-brousse, etc.]. Ou bien, ils s'engagent dans des activités « **politiques** » qui leur rapportent considération, influence et immunité.

### *Hémorragie intellectuelle.*

Devant les difficultés économiques des PVD, il n'est pas possible de recruter tous les étudiants formés (chômage intellectuel). D'où la tentation très forte des étudiants à "dénicher une bourse **par tous les moyens**" pour aller continuer leurs études à l'extérieur, créant une hémorragie intellectuelle.

Il faut aussi noter l'attitude de certains (et heureusement pas tous !...) laboratoires des pays développés confrontés à la désertion de l'Université par leurs étudiants autochtones qui, mieux payés par les secteurs privés, boudent les bourses de recherche égales à 1,5 ou 2 fois le SMIG. Ces laboratoires favorisent alors, parfois avec la complicité de certains enseignants nationaux, l'hémorragie intellectuelle en attirant les étudiants des PVD sous forme d'octroi de bourses, qui bien que de montant inférieur ou égal au S.M.I.G. sont considérées par ces derniers comme étant le "Pérou". On les fait travailler sur des sujets intéressant le laboratoire d'accueil dans des conditions certainement meilleures que celles qu'ils ont quittées. Les meilleurs étudiants sont sollicités à rester définitivement. Ceux qui reviennent au pays après quelques années (2 à 4 années) avec un diplôme délivré par l'Université, sont confrontés à des difficultés auxquelles ils n'ont pas été habitués. Le résultat est nocif pour le pays pour deux raisons :

- ils créent une sorte **d'injustice** à l'égard de ceux qui, restés au pays préparant leur diplôme dans des conditions plus difficiles, mettent plus de temps pour arriver à leur fin ;
- ceux qui, rentrés au pays, sont découragés devant le fait – fréquent - que "**la moindre panne devient une montagne**" ou ne font plus aucune recherche, se contentant de monter en grade par ancienneté ou bien encore ne pensent qu'à partir définitivement à l'extérieur à la première occasion.



### *Les difficultés techniques et leurs solutions*

En plus de tous ces aspects, nous avons aussi les problèmes techniques. **Nous ne devons négliger aucun d'entre eux**, même le plus simple, car il peut être le grain de sable qui bloquera tout le système, et c'est l'échec. Le problème est toujours délicat dans un domaine comme le nucléaire où la technologie est toujours de pointe et rapidement obsolète, -donc est coûteuse et pose un problème de maintenance -ou doit être remplacée rapidement. Nous allons proposer quelques solutions.

### *Pénurie en devises étrangères*

**La pénurie en devises étrangères ne permet ni l'achat de nouveaux matériels, ni même celui des pièces de rechanges essentielles.**

### *Communication*

Les difficultés de communication se ressentent à tous les niveaux. Les informations scientifiques arrivent - quand elles arrivent - avec de gros retard (en moyenne une ou deux années). Bien sûr, il y a la possibilité de l'expédition des publications par avion, mais beaucoup d'institutions scientifiques reculent devant le coût élevé des frais postaux aériens actuels.

La solution **internet** existe, mais le coût des communications est très élevé, hors de portée des salaires même des professeurs d'Université.

### *Pénurie de pièces de rechange*

**Bien sûr, le système « D » existe toujours mais quand il s'agit de technologies de pointe, il s'avère très limité et même dangereux.**

### *Solutions*

Nous pouvons surmonter ces difficultés techniques par le biais des relations bilatérales ou multilatérales. Depuis quelques années, plusieurs universités et de grands laboratoires des pays avancés s'intéressent de plus en plus aux difficultés des PVD. Nous devons profiter de cette ouverture.

Mais la **coopération ne signifie pas assistance** : l'échange doit se faire à double sens de sorte que chaque partie tire profit de la collaboration, sinon l'assistance apparaît vite comme une nouvelle forme exécrationnelle de domination scientifique et culturelle.

La **formation locale** de techniciens et d'électroniciens pour la maintenance des appareils, pour la conception et la construction locale d'éléments courants, s'avère être de première nécessité pour la motivation du personnel.

La formation autogène - Stratégie de formation de formateurs locaux.

Maintenant abordons la formation des spécialistes locaux à l'Université.



En premier lieu, posons que la revalorisation de la recherche dans les Universités de PVD est une condition préalable qui implique que les professeurs ne soient pas écrasés par leurs charges d'enseignement et qu'on prenne comme critères d'avancement la productivité et le dynamisme et non uniquement **l'ancienneté**, et parfois le "**clientélisme**".

Sur le plan psychologique, il est très difficile de demander à quelqu'un de "**faire de la recherche pour la recherche**" sans compensation personnelle. Aussi, est-il nécessaire d'avoir une **stratégie de formation de formateurs**.

Si, au début, l'intervention de professeurs étrangers enseignant aux plans théorique et pratique autant que possible est nécessaire au démarrage d'un travail de recherche durant leur visite à court (quatre semaines) ou à moyen terme (3 à 6 mois), après leur départ, il faut instituer **l'auto-éducation**. Cette dernière signifie que la (n-1)<sup>ème</sup> génération d'étudiants participe à la formation de la n-<sup>ème</sup> génération dans la formation où elle a été spécialement formée et réciproquement. Cette formation **auto-suffisante et endogène** peut se faire au moyen de **séminaires internes**. Bien entendu, nous avons besoin de l'intervention de spécialistes étrangers pour contrôler les connaissances ainsi acquises et donner une nouvelle impulsion pour d'autres directions de recherche.

Nous avons institué une fois par semaine, le « **S.I.R.A.** » (**Séminaire Interdiscipline RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA**) pour permettre aux chercheurs d'affronter les critiques de façon positive, de les mettre en contact avec les chercheurs d'autres disciplines en vue d'une collaboration future. SIRA signifie sel en malgache car nous voulons être « **le sel de la terre** ». Nous devons avouer que son démarrage a été très pénible. En effet, à cause du petit nombre au début, les chercheurs ont été obligés de faire plusieurs exposés dans l'année alors que les activités de recherche ne sont ni comptabilisées ni payées.

Il subsiste un obstacle qu'il faudra surmonter : c'est la **question budgétaire de l'édition** des travaux exposés.

L'impact psychologique de cette auto-formation est double: la **stimulation personnelle** et surtout la **création de "l'esprit d'équipe"** dont la carence est un des freins au développement. Nous ne cessons de souligner que "sans esprit d'équipe", il n'est pas possible de faire de la bonne recherche. Il y a un défaut observé surtout parmi les chercheurs débutants ou mal formés: ils préfèrent travailler tout seuls car ils ont peur que leurs camarades ne leur "volent" leurs idées qu'ils n'osent pas d'ailleurs mettre à l'épreuve. Ils cachent leurs résultats, et fuient toutes discussions.

Dans un PVD, **la compétition sur les sujets de recherche parallèles est inadmissible**. Nous voyons souvent dans les PVD plusieurs groupes de recherche travaillant sur le même sujet et utilisant la même technique et qui ne cherchent aucun contact les uns avec les autres. Nous avons constaté que différents bailleurs de fond soit imposent des conditions inacceptables soit méconnaissent les situations réelles sur la base d'expertise biaisée ou trop rapide. Quelle perte énorme de matières grises, de moyens financiers !... La moisson est grande dans le PVD et ce sont les travailleurs qui manquent. Nous avons vu aussi



**plusieurs** bailleurs de fonds financer la **même** recherche confiée à **différents** groupes locaux de chercheurs, créant une **compétitivité malsaine**.

Le laboratoire d'Université doit se transformer en laboratoire de recherche ou en institut de recherche. En effet, un professeur d'Université, à cause de ses charges d'enseignement, ne peut être qu'un chercheur à temps partiel. Le développement rapide du laboratoire exige la présence de chercheurs à temps plein. Mais le lien entre l'Université et cet institut de recherche doit être très étroit car il doit contribuer à la formation **LOCALE** à la fois des enseignants de l'Université et des chercheurs. La vocation des enseignants des universités est de participer obligatoirement à l'enseignement des jeunes étudiants en les faisant contribuer par exemple à leurs travaux de recherche. Mais cet enseignement doit être allégé (1 à 2 heures par semaine). Il y a donc deux catégories : les chercheurs-enseignants et les enseignants-chercheurs.

### **Résultats obtenus au L.P.N.P.A. [13] [14] [15]**

Nous allons rapporter les résultats obtenus pendant les premières douze années qui ont été déterminantes pour sa transformation en Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires en utilisant la stratégie du développement endogène. Nous ne pensons faire offense à qui que se soit si nous avouons que **nous n'avons pas reçu toute l'aide que nous aurions pu espérer**.

Bien plus, nous n'en apprécions que davantage le soutien en matériel et la contribution de divers collègues venus de l'étranger qui ont accepté de mettre à notre disposition leur savoir et leur expérience, et qui néanmoins, **se sont pliés de bonne grâce à nos exigences**.

L'aide reçue provient surtout de l'ancien Ministère Malgache de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MENSUP RES) et du Ministère de l'Enseignement Supérieur ensuite, de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (A.I.E.A.) par l'intermédiaire de son programme régulier d'assistance, et pendant un certain temps du Ministère Français de la Coopération, (Direction des Relations Universitaires Internationales) et de l'UNESCO.

Si en 1976, il n'y avait rien, ou presque rien, comme nous l'avons dit plus haut, en 1988, l'aide **TOTALE REÇUE** a représenté quelques centaines de milliers de dollars US, une quarantaine d'experts, et une trentaine de bourses extérieures de courte (1 à 2 mois) et de moyenne (3 à 6 mois) durée.

En 2008, le bilan est nettement positif. Depuis quelques années, les autorités universitaires malgaches ont constaté que l'âge moyen des professeurs d'Université est de 55 ans. Quand ils vont partir tous à la retraite dans 5 ans, le problème de la relève va se poser de façon cruciale. Devant cet état de fait, elles ont décidé de créer l'Ecole Doctorale Interdiscipline de Madagascar (EDIM) avec le support de l'Agence Universitaire de la Francophonie (A.U.F). Dans un rapport, cette dernière a constaté que la discipline où le problème de la relève ne se pose pas est la Physique. C'est le résultat de notre initiative d'avoir ouvert en 1976 le premier enseignement de Troisième Cycle de Physique Nucléaire, de Physique



Appliquée et de Physique Théorique dont le succès a décidé plusieurs collègues de Physique d'ouvrir d'autres spécialités comme nous l'avons déjà fait remarquer.

### Supériorité de l'approche endogène du développement

Il existe une solution très simple quand le temps manque et qu'on est pressé de former très vite des physiciens nucléaires : c'est d'établir une assistance bilatérale et/ou multilatérale à très long terme avec des apports extérieurs considérables en moyens financiers et humains.

Cette approche exogène a l'avantage de la rapidité et de l'efficacité immédiate mais tôt ou tard, elle crée une situation de **dépendance onéreuse** à tous les points de vue. En particulier, vu son coût très élevé, il n'est pas sûr qu'après le départ des experts et des consultants, le programme puisse continuer à moins que l'approche endogène que nous proposons en assure le relais.

L'un des principaux avantages de la stratégie endogène est la meilleure utilisation des possibilités financières et humaines. Son inconvénient est qu'il est long à faire démarrer. Son décollage prend du temps. Mais une fois engagé, le mouvement s'accélère avec le temps : le nombre de chercheurs augmente vite ; les limites sont alors d'ordre financier.

Dans l'approche endogène, la chance pour que le projet continue en donnant satisfaction après le départ des consultants et des experts est nettement plus grande que dans l'approche exogène si le projet est mené, dirigé par une équipe locale, bien entraînée et motivée.

Nous terminons en insistant : le paramètre le plus important pour le succès du programme réside dans la **FORMATION HUMAINE** et non pas seulement dans les investissements matériels.

Nous avons résumé en 1980 notre expérience dans ce que nous avons appelé les « **dix commandements** » de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires » donnés ci-dessous car pour nous, **c'est d'éthique et d'humanisme qu'il s'agit**.

### LES DIX COMMANDEMENTS DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES NUCLEAIRES (MADAGASCAR-INSTN)

- 1-ne compter que sur **ses propres forces**,
- 2-rechercher la **collaboration** et la coopération mais refuser l'assistance,
- 3-allier la **rapidité** à la **qualité**,
- 4-montrer d'abord ses capacités pour **mériter** une aide quelle qu'elle soit,
- 5-viser dans tous ses actes l'**excellence**,
- 6-agir en **professionnel** et non en amateur,
- 7-être toujours à la hauteur de la **confiance** des autres,
- 8-garder à l'esprit la devise de l'I.N.S.T.N. qui figure sur son logo:  

**"Le nucléaire pour la paix, la protection de l'environnement et le développement durable."**
- 9-développer la **solidarité** et même l'esprit de famille entre tous les membres de l'I.N.S.T.N.,



10-pratiquer la formule qu'Einstein ne désavouerait pas:  **$E=mc^2$**

c'est-à-dire:                    **E** pour            **Efficacité**  
    **m** pour            **Motivation**

le premier **c** pour            **Compétence**

le deuxième    **c** pour            **Communication**

Ainsi, l'**efficacité** est le produit de la **motivation**, de la **compétence**, et de la **communication**.



## The interest of research in Nanotechnology

The research about the semi-conducting properties of silicon has led to tremendous technological advancements of microelectronics. It is an example of what may happen when science and technology meet market needs.

Some countries have missed this opportunity and are trying to catch up on the missed lessons. But the panel offered by new nanotechnology fields (nano-biothech, strategic nanomaterials, nanosystems, nanoenergy, nanomedecine, nanoelectronics, ...) are so large that each country has to study which nanotechnologies are adequate for its own sustainable development

It is obvious then that the scenario adopted by a country is not necessarily adaptable by another country without scrutinizing

When a country wants to set up new education and research programs conducting to the transfer of new technology to industry, a long term technological vision must be used. This is the reason why many developed and developing countries are investing a lot in nanotechnologies.

For instance, India's Department of Science and Technology invested \$ 20 million between 2004 -2009 for their Nanomaterials Science and Technology Initiative. In Brazil, the budget for nanoscience during the period 2004-2007 is about US\$ 25 million and about 300 scientists are working in Nanotechnology. The South African Nanotechnology Initiative (<http://www.sani.org.za>) is a national network of academic researchers in many areas of nanotechnologies. Thailand, Chile, Argentina, Mexico are involved in nanotechnology research too. Through US National Nanotechnology Initiative (NNI), the US government invests \$1.2 billion USin 2007. National Science Foundation (NSF) in USA has estimated that the nanotechnology potential world market in 2015 is about 3 trillions US dollars.

## Nanotechnology

Nanotechnology is one of the most rapidly developing technologies today. All experts agree that like nuclear technology, genetic technologies, biotechnology and information technologies before it, nanotechnology will sooner or later have an enormous impact on societies and human life. We are on the verge of a **new technological revolution**.

It is striking that several developing countries are investing heavily in nanotechnology. Countries such as China, India, Brazil, South Africa, Mexico, Thailand, the Philippines, Chile, and Argentina have extensive research programs in this area in order to strengthen their capacity and sustain economic growth. Madagascar is lagging far behind compared to these developing or emerging countries.

Nanotechnology is defined as "the study, design, creation, synthesis, manipulation and application of functional materials, devices and system through control of matter at the



nanometer scale (1- 100 nanometers, one nanometer being equal to the billionth of meter:  $10^{-9}$  m), that is at the atomic and molecular levels and the exploitation of novel phenomena and properties of matter at that scale”[16]

There are ten top nanotechnologies with greatest potential to benefit the developing world listed by development experts [16]. They are ranked as:

Energy storage, production and conversion (examples of photovoltaic cells and organic light emitting devices based on quantum dots of carbon nanotubes, etc.)

Agricultural productivity enhancement (examples of application to dosage of water and fertilizers for plants, nanomagnets for removal of soil contaminants, etc.)

Water treatment and remediation (examples of nanomembranes for water purification, desalination and detoxification,  $TiO_2$  nanoparticles for the catalytic degradation of water pollutants, etc.)

Disease diagnosis and screening,

Drug delivery systems (examples of nanocapsules, liposome, etc.)

Food processing and storage (example: nanocomposites for plastic film coatings used in food packaging, etc.)

Air pollution remediation (example of  $TiO_2$  nanoparticle- based photocatalytic degradation of air pollutants in self-cleaning systems, etc.)

Construction

Health monitoring

Vector pest detection and control

These top ten nanotechnologies may be correlated with the United Nations Millennium Development Goals.

### Nanotechnology in Africa

Some African countries, like *Nigeria, Kenya, Senegal, Swaziland, Ghana, Tanzania* express their interest with nanotechnology issue, but still so far largely at academic level.

The Annual Report for the Common Market for Eastern and Southern Africa (*COMESA*) for the year 2011, highlights achievements of *COMESA* in 2011 and reviews the impact of world trade on Africa in general, and the *COMESA* region in particular. [17]

The 19 member countries of the *COMESA* (namely *Burundi, Comoros, Djibouti, D.R.Congo, Egypt, Eritrea, Ethiopia, Kenya, Libya, Madagascar, Malawi, Mauritius, Rwanda, Seychelles, Sudan, Swaziland, Uganda, Zambia, Zimbabwe*), closed their summit, ‘*Harnessing science and technology for development*’ in 2011, by urging the promotion and utilization of nanotechnology and science, given its application in various key areas such as medical treatment. [18]



Through an initiative created in 2005 in Trieste-Italy under the patronage of the *Abdus Salam ICTP*, *UNESCO*, *IAEA*, *TWAS* and the *ICS-UNID*, and supported by several international agencies, some countries have benefited the assistance from the *NANOsciences AFrican NETwork (NANOAFNET)* and were able to setting up and to launch initiatives in the emerging field of nanosciences and nanotechnology to strengthen their capacity to address their needs. [19]

*South Africa*, for example, has nanotechnology research initiatives directed towards its usefulness in supporting mineral and metallurgical activities, which are economically very important for them.

The *South-African Nanotechnology Initiative* is a national network of academic researchers involved in areas such as nanophase catalysts, nanofiltration, nanowires, nanotubes, and quantum dots.

In 2007, the National Centre for Nano-Structured Materials (*NCNSM*) was created, as part of the implementation of *Government's National Nanotechnology Strategy*. The Centre is hosted by the *Council for Scientific and Industrial Research (CSIR)* in Pretoria as one of its Emerging Research Areas. The *NCNSM* is one of two Nanotechnology Innovation Centres created by Government to play a leading role in the development of this research area in the country, as well as the development of South African nanotechnology researchers and scientists.

The *NCNSM* will focus on the development of new materials using nanotechnology, and on the applications of nanotechnology in the manufacturing, water and health sectors. The *NCNSM* also plays an important role in making available expensive and high-tech instrumentation used in nanotechnology research, to other researchers in South Africa, whether from higher education institutions, government institutions or private firms. The Centre strives to be a top-class integrated nanostructured materials R&D centre taking the leader in the industrialisation of science. Its objectives are to:

conduct leading research into the design, modelling and synthesis of nanomaterials with targeted properties and various possible applicationseffectively disseminate the outcomes of its research activitiesfacilitate the application of its research outputs and outcomes in support of national priorities and needs andmake a meaningful contribution to strengthening the national science base and developing strategic human capital and human resources.

Ultimately, the Centre aims to promote science and technology within relevant industries to enhance their competitiveness for social impact. [20]

The *MINTEK Nanotechnology Innovation Centre (MINTEK-NIC)* is the second Nanotechnology Innovation Centre, and was established in 2007 by the government through the Department of Science and Technology (*DST*) and is based at *MINTEK*. The *MINTEK-NIC* will focus on the fields of sensors, biolabels and water nanotechnology. It is a national facility compounds of three **Science Councils** (*MINTEK*, *Medical Research*



Council and Water Research Commission) and three **University nodes** (University of Johannesburg, Rhodes University and the University of the Western Cape). The Centre is aimed at addressing national priorities highlighted by the national nanotechnology strategy in line with the national system of innovation. The Centre focuses on a number of issues, including the development of research platforms, promoting collaborative networks, addressing human capital development and bridging the “innovation chasm”. [21]

The *MINTEK-NIC* focuses on the R&D of various nanostructured materials or nanominerals and their applications in health (diagnostics & therapeutics) and water (treatment & analysis). This entails the design and development of nano-based sensor prototypes (optical and electrochemical), nanoparticle-based targeted drug delivery systems, and nanocomposite systems for water treatment. In addition, MINTEK hosts world class infrastructure/equipment to undertake research, development, prototyping and scale up in nanoscience and technology. [22]

Through the DST/MINTEK NIC, collaborative networks have been established locally, allowing various universities such as the University of Western Cape, Rhodes University and the University of Johannesburg undertaking and coordinating research activities in biolabels, sensors and water respectively. Specifically, the activities of NIC focus on the R&D of various nanostructured materials or nanominerals and their applications in health (diagnostics, therapeutics), water (monitoring and remediation) and other related fields.[22]

This basically entails the development of various nanostructured materials as semi-commercial products which are further used as therapeutic systems or tools. Importantly, the nanomaterial systems are used for the development of rapid point-of-care (POC) diagnostic prototypes (either optical or electrochemical) and to enhance the performance of membrane systems for water treatment [22].

In 2013, the UNESCO and the South African Commission, the University of South Africa “UNISA” and the National Research Foundation of South Africa (via one of its national facilities: iThemba LABS), initiated the *UNESCO UNISA Africa Chair in Nanosciences & Nanotechnology* (U2ACN2). [23]

The mission and vision of the U2ACN2 is to instigate and coordinate [25]:

- (i)a continental dynamic in nanosciences and nanotechnology through significant capacity-building,
- (ii)a robust continental human capital mobility involving Higher Education Institutions in Africa and partner institutions in the North,
- (iii)cement the several fragmented African national efforts in nanotechnology in addition of addressing urgent *societal needs in the water, energy and health* sectors via pragmatic nano-solutions.

## Nanotechnology in Madagascar



The government of Madagascar decided in 2013 to start the design of a project concerning the applications of nanotechnology for the sustainable development of the country. This project was officially begun with the creation of a National Commission for Nanotechnology called CORANANO (**CO**mmission **R**aelina **A**ndriambololona pour la **NANO**technologie). This Commission was set up by the Ministry of higher education and scientific research with the ministerial order 6221/2013-MESupReS, under the honorary Presidency of the Minister himself. The main mission assigned to the CORANANO is the creation of a laboratory of micro and nanotechnology within the INSTN-Madagascar.

The first meeting of the CORANANO was held on 15 April 2013 at the Ministry of higher education and scientific research headquarter. During this meeting, it was decided by the participants that all national research centers must work together in performing activities for the development of nanoscience and nanotechnology in the country [26].

Several activities were carried out to inform the public, students and scientific community and other policy makers on the high potentialities of nanotechnology for the socio-economic development of the country.

Steps have been made to find contacts with partners who already have some advance in the field. Thanks to the collaboration with the Embassy of Indonesia, it was made possible for a member of CORANANO to participate in the 2013 International Workshop on Nanotechnology (IWON 2013) conference untitled "Transferring Nanotechnology Concept Towards Business Outlook", which was held in Indonesia, to present the program initiated by Madagascar on Nanotechnology.

In 2013, the CORANANO, TWAS-Chapter Madagascar and INSTN-Madagascar initiate the First National Workshop on Nanotechnology about the topic "Nanotechnology and young researchers in Madagascar" with the partial financial support of TWAS-ROSSA.[26]

In 2014, a cooperation agreement was signed between the MINATEC Nanolab Consortium (Grenoble) and a delegation of CORANANO led by the Honorable Minister of Higher Education and Scientific Research.

In 2015, several ministerial departments joined the project, leading to the creation of an Interministerial Committee:

Ministry of higher education and scientific research /CORANANO/ National research centers

Ministry of Agriculture/FOFIFA

Ministry of Health

Ministry of Energy

Ministry of Water, Hygiene and Sanitation

*Ministry at the Presidency in charge of Strategic Resources and the National Mines and Strategic Industries Office (MPRS/OMNIS)*

Ministry of Industry and Partnerships



Several interministerial meetings have designed and established the national projects.

The Madagascar national project on nanotechnology is centered on the establishment of a national research center to develop micro-nanotechnological solutions for the current socio-economical problems and to assist the country in its sustainable development. After many meetings of the Interministerial Committee led by the CORANANO, it has been decided that during the next four to six years, five main topics will be developed:

Topic 1: Nanotechnology and food industry

Topic 2: Nanotechnology and valorization of medicinal plants

Topic 3: Nanotechnology, mineral exploration and petroleum research

Topic 4: Nanotechnology and energies (solar technologies)

Topic 5: Nanotechnology and ethics

The main objectives are

- Setting up of research infrastructure adapted to the era of nanotechnology to address the malagasy socio-economic needs.
- Valorization of local resources and available intellectual capacities.
- Creation of "start-up" preventing brain drain of malagasy researchers.

The expected results are

- Setting up of a clean room which will be adapted for the development of nanotechnological processes.
- Availability of human resources trained in nanotechnology on the topics interesting the country.
- Availability of at least two post-projects productions and services Business-plan and "start-up".

The organization is to establish a project in the framework of the Interministerial Committee led by the CORANANO under the tutelage of the Ministry of higher education and scientific research. A partnership was signed with the MINATEC Nanolab Consortium (Grenoble) for technology transfer and the installation of the clean room.

It was decided that a feasibility study phase will be conducted to determine the type of the appropriate clean room and the needed materials and equipment for the main first four chosen topics. More explicitly, the following three phases have been identified:

### **1<sup>st</sup> phase-Setting up of the clean room and skills strengthening**

- Feasibility study and installation of the clean room by MINATEC Nanolab Consortium
- Training and skills strengthening

### **2<sup>nd</sup> phase – Research and protocol test in laboratory**

- Research and Development activities
- Research of partnerships

### **3<sup>rd</sup> phase –Promotion and popularization of results**



- Development of Business Plan
- Vulgarization of results and production

*We would like to stress that our proposition to develop nanoscience and nanotechnology will be included in AFRA and IAEA programmes. Then, training courses and/or workshops on nanotechnology will be organized within these two programmes .*

### Conclusion. Nanoethics. The Pugwash Spirit

What do mean Nanoethics and the Pugwash spirit ?

Nanoethics or the study of nanotechnology's ethical and social impact has not to be neglected [25][26]. All the errors that have been done for nuclear science and technologies development have not to be repeated.

Many Ethics commissions of Science and Technology exist at international and national levels. They have to look for the advantages and mainly the risks entailed by nanotechnology utilization.

One important risk is the **military use of nanotechnology**. As in the case of the military utilization of nuclear sciences and technology, we may adopt what we call "the Pugwash spirit ". What does it mean ? [27]

The Pugwash movement arose during the Cold War as a result of the actions of several of nuclear scientists who had contributed, in different ways, to the development of the atomic bombs of Hiroshima and Nagasaki.

It began with an appeal made by Bertrand RUSSELL on 23 December 1954 in a BBC broadcast entitled "Man's Peril". This appeal had considerable repercussions and led to the "Russell-Einstein manifesto", read by RUSSELL on 9 July 1955 at a press conference presided by Professor Joseph ROTBLAT.

(start of quotation) *"Most of us are not neutral in feeling, but, as human beings, we have to remember that, if the issues between East and West are to be decided in any manner that can give any possible satisfaction to anybody, whether communist or anti-communist, whether Asian or European or American, whether White or Black, then these issues must not be decided by war. We should wish this to be understood, both in the East and in the West.*

*There lies before us, if we choose, continual progress in happiness, knowledge, and wisdom. Shall we, instead, choose death, because we cannot forget our quarrels? We appeal, as human beings, to human beings: **Remember your humanity and forget the rest.** If you can do so, the way lies open to a new Paradise; if you cannot, there lies before you the risk of universal death. "* (end of quotation).

The manifesto received a large amount of media coverage: The public realized that scientists had left their laboratories, their "ivory towers" to take an active role in world affairs.



The three main subjects for discussion of the first “**Pugwash Conference on Science and World Affairs** were

the risks arising from the use of atomic energy in times of peace and in times of war, nuclear weapons control, the social responsibility of scientists.

Since 1957, therefore, following the Russell-Einstein manifesto, scientists from around the entire world (North, South, East and West) have attended Pugwash Conferences on Science and World Affairs - all seeking solutions to the crucial problems facing humanity. They are especially hoping to find ways to maintain global peace, beyond any borders or ideological barriers, ever conscious of the fact that “*we are members of the species man, whose continued existence is in doubt*”.

The idealism of the project needs little pointing out but this is not a flaw. The people we term "realists" are mistrustful of those they would call "idealists" because, for the former, idealists are ineffective people living in the midst of abstract ideas that have nothing to do with reality. Yet this very idealism is really only a sense of vision and a nobility of spirit. We can confirm that Pugwash Conferences have been enormously effective, and remain so to this day. Indeed, most of the major political decisions taken on the global scale, perhaps even the greater part of them, have their origins in the Pugwash movement thanks to the authority of its declarations and the influence and personal commitment of its participants. As examples, we could quote the end of the Cold War, treaties and conferences on disarmament, partial nuclear test ban treaties, treaties on the military use of air space and oceans, controls on the development and use of chemical and bacteriological weapons, the end of the war in Vietnam, the holding of the Special Session of the United Nations General Assembly on Disarmament, the United Nations Conference on Science and Technology, etc...

We should like to quote the words of Prof. Joseph ROTBLAT himself in 1967.

**(start of quotation)** " *The success of the Pugwash conference is the result of resolute efforts of a group of scientists, determined to retain an independent and unbiased outlook, and anxious to build and consolidate international understanding and co-operation. The Pugwash Conference has shown that it is possible to apply the scientific approach, which has proved so successful in science and technology, to problems which are only indirectly related to science. They have shown that even when dealing with highly controversial matters, it is possible to tell truth without being abusive, to be candid without trying to embarrass, provided that there is common approach based on scientific objectivity*" **(end of quotation)**.

By awarding the Nobel Prize to Professor Joseph Rotblat and the Pugwash movement in 1995, the Committee undoubtedly wished to reward and bring to light the tireless efforts carried out over the past 40 years by this nuclear physicist, and by scientists around the world, in the interests of nuclear disarmament and world peace. However, we believe this prize has a greater symbolic value. It brings to enlight the beneficial aspect arising from



the peaceful uses of nuclear energy - an aspect often overlooked by the general public, who only sees its military uses for the purposes of mass destruction.

Similarly, if we look for the profound origins of war, we can see that war does not exist in isolation but is, instead, the result of an imbalance in the world, resulting in conflicts.

Disarmament, whether global or total, is not an end in itself. It will not provide the solution for world peace. And the absence of war does not necessarily signify peace, because as long as there are inequalities in the world at all levels, as long as there are rich countries with an overabundant share and poor countries without even the minimum subsistence level, as long as social inequalities remain, there can be no peace. The poor will always take what belongs to the rich in order to survive since, for them, it is a question of life or death. And to protect themselves, the rich in turn will keep trying to kill the poor and the vicious circle is obtained.

So we need to look for a solution elsewhere. The solution is in the development problem. Development should be understood in the sense of "*the development of all men and the whole man*" and not in the sense of things, nor of an increase in the gross national product (GNP), as had been thought a few decades ago, since the GNP does not measure the real distribution of income but only the increase in overall income, which can mask the **worsteconomic and social inequalities**.

We have to **learn how to share**. This is neither a way to clear one's conscience nor a question of generosity or altruism. This is a necessity, we might even say a **vital need**, because if we do not share what we have of our own free, others will take it by force since for them it is a question of life or death. So let us learn to share: there is a place for everyone on God's earth and we should try to find the solution to our problems **peacefully and collectively**.

This idea is not a new one. It is the basic premise of most of the great moralists and **non-belligerent** religions and is obviously one of the consequences of Christian thought, where the commandment to love one's neighbour is considered to be as important as the love one has to have for God himself.

*"Love the Lord your God with all your heart and with all your soul and with all your mind". This is the first and greatest commandment. And the second is like it: "Love your neighbour as yourself" (Matthew 22: 37-39).*

## REFERENCES

- [1] Th. Suavet (1973). Dictionnaire économique et social. Initiation économique. Les éditions ouvrières, Paris (13).
- [2] Chagula, Feld, Parthasarathi (1975). Pugwash Conference on self-reliance, Dar-ès-Salam (p.307), New Delhi: Aukur Publishing House.
- [3] Raelina Andriambololona (1978). Problème du développement et Physique nucléaire à Madagascar, Ann. de l'Univ. Mad. Série Sc. Nat. et Math. n°15 (pp. 125-135). Antananarivo



- [4] Raelina Andriambololona (1978). Sciences fondamentales et Sciences Appliquées. Les difficultés en recherche scientifique dans les pays en voie de développement. Ann. de l'Univ. Mad. Série Sc. Nat. et Math. n°15 (pp. 117-124). Antananarivo
- [5] Raelina Andriambololona (1975).- Recherche - Technologie et Développement, (fascicule en distribution limitée éditée par le Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences, Université de Madagascar, Antananarivo.
- [6] Organisation des Nations-Unies (1979). Bureau de statistique-Annuaire Statistique, 1978, O.N.U. New York.
- [7] UNESCO (1980). Annuaire statistique de l'Unesco, 1978-1979, Paris.
- [8] Raelina Andriambololona (septembre-octobre 1986). Science, Technologie et Coopération Sud-Sud. International foundation for development alternative, IFDA, dossier 55, (pp. 29-40). Nyon, Suisse.
- [9] Raelina Andriambololona. (1-5 June 1981). Starting from zero of a Nuclear and Applied Physics Laboratory in Faculty of Sciences in Antananarivo, Madagascar. Contribution to IAEA's Technical Committee on Research and Teaching Nuclear sciences at Universities in developing countries, Phase I (Argonne National Laboratory), Illinois, USA.
- [10] Raelina Andriambololona (5-8 October 1982). Evolution of Nuclear Applied Physics Laboratory in Faculty of Sciences in Madagascar University - Contribution to the consultants' meeting on Research and Teaching in Nuclear Physics at Universities in developing countries, Vienna, Phase II.
- [11] Raelina Andriambololona (7-10 Sept. 1983). "Some psychological and technical aspects in starting nuclear research in remote areas" - Contribution to the International Atomic Energy Agency (I.A.E.A.)'s Advisory group on National Programmes on Applied Nuclear Physics, Sacavem meeting, Lisbon, Phase III.
- [12] Reports on consultant's meeting in Nuclear Physics, Research and Teaching Nuclear Sciences at Universities in developing countries IAEA Technical Document (IAEA TEC DOC - 257) Vienna
- [13] Raelina Andriambololona (Mars 1983). De la formation des formateurs (enseignants-chercheurs, chercheurs-enseignants) à l'Université des PVD. Rapport d'activité au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, Antananarivo.
- [14] Raelina Andriambololona (Athenne, Septembre 1986, Vienne 1987). Quinze années d'expérience d'enseignement et de recherche en Physique Nucléaire à l'Université de Madagascar, International Symposium on the impact and significance of nuclear research in developing countries, page 207.
- [15] Raelina Andriambololona (Mars 1983).- Rapport concernant le D.E.A. de Physique Nucléaire et de Physique Appliquée. Rapport à l'UNESCO du programme PNUD-UNESCO MAG 79-002. Rationalisation de l'Enseignement.
- [16]. Salamanca-Buentello, F Persad DL, Court EB, Martin DK, Daar AS, Singer PA, Nanotechnology and the developing world. PLOS, Med 2(6): e 97, DOI: 10.1371/journal.pmed.0030097
- [17] "Big continent and tiny technology: Nanotechnology and Africa", <http://www.pambazuka.org/security-icts/big-continent-and-tiny-technology-nanotechnology-and-africa>
- [18] "Nanotechnology in a Developing Country – Applications and Challenges", Prof. Babajide Alo, Ph.D University of Lagos, Nig,
- [19] COM-NANOAFNET NEWSLETTER 2014.pdf



- [20] “About CSIR”, <http://www.csirnano.co.za/about-us/>
- [21] “Nanotechnology”, MINTEK, <http://www.mintek.co.za/technical-divisions/advanced-materials-and/nanotechnology/>
- [22] “The DST/Mintek Nanotechnology Innovation Centre (NIC)”, <http://www.nic.ac.za/>
- [23] COM-U2ACN2 NEWSLETTER 2015-1.pdf
- [24] UNESCO UNISA AFRICA CHAIR IN NANO 2014-2015 Bi-annual.pdf
- [25] F.Allhoff and P.Lin “What’s so special about Nanotechnology and Nanoethics”, International Journal of Applied Philosophy, 2.2, 20 (2) :179-190, 2006.
- [26] CORANANO –First National Workshop on “Nanotechnology and young researchers in Madagascar”, Malagasy Academy, Antananarivo, Madagascar, 8-9 nov 2013
- [27] Raoelina Andriambololona, How can we harness nuclear energy for the development of a country. Invited talk during the Seminar for African states on the non-proliferation of nuclear weapons: the role of safeguards agreements and additional protocols, International Atomic Energy Agency and United Nation Regional Centre for Peace and Disarmement in Africa, Johannesburg, South Africa, 24-27 june 2002.

**ANNEX**

**CV of Professor Raoelina Andriambololona**

Professor RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA is a member of the National Liaison Office (NLO) of IAEA-Madagascar project and Founding Director General of the Madagascar National Institute of Science and Nuclear Technologies (I.N.S.T.N-Madagascar.). He is the Executive President of the **COMmission Raoelina Andriambololona pour la NANOTEchnologie (CORANANO).**

**He is fellow of the Academy of Science for developing countries (TWAS), International Centre for Theoretical Physics ICTP (Trieste-Italia), founding Vice-President of African Academy of Science (A.A.S., Nairobi-Kenya), and was member of the Steering Committee of the Pan African Pugwash Group (Cairo, Egypt), fellow of the New York Academy of Science, member of the Académie Nationale des Arts, des Lettres et des Sciences - Madagascar, founding member of the Comité Malgache d’Ethique pour la Science et la Technologie (CMEST), founding President of TWAS-Chapter Madagascar. He is also member of many scientific societies (American Physical Society, European Physical Society, Société Française de Physique , International Radiation Protection Association, ...)**



## « Plasma Based Materials Synthesis and Etching for Device Fabrication »

**ChakerMOHAMED**

*Institut National de la Recherche Scientifique*

*Energie, Matériaux et Télécommunications,*

*1650 Blvd.Lionel-Boulet, Varennes (Qc) J3X1S2 Canada*

### *Abstract*

Innovation in materials science and engineering resides in our ability to design new materials with tailored properties (electrical, optical, magnetic, etc.) by controlling their nanostructure. One of the most powerful means to uniquely arrange matter at such scale is to use plasmas due to their unique ability to provide simultaneously a variety of particles such as ions, neutral atoms and radicals, and photons. In this presentation, we will focus on both synthesis of advanced materials by Pulsed Laser Deposition (PLD) and plasma etching of multicomponent oxide. PLD is a versatile technique for the synthesis of thin films, nanostructured materials and nanoparticles of a large variety of materials. It allows an excellent control of material stoichiometry and density, and of nanoparticle size. In this presentation, we will give a few examples of advanced materials synthesized by PLD in our research group and that shows the versatility of this technique for the development and the tailoring of novel materials with unique functional properties. Then, we will focus on two specific materials in the form of thin films, namely calcium-barium niobate (CBN) and vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ).

Calcium barium niobate ( $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) in the form of thin film is a promising material for integrated electro-optical (EO) device applications, due to its unique EO properties (EO coefficient of 130 pm/V) and high Curie temperature (above 250°C). We successfully used PLD to grow high quality CBN epitaxial thin films on various substrates (MgO and NSTO). These films show both low surface roughness and out-of-plane lattice parameters comparable to that of CBN bulk material. An advanced patterning method using a nickel hard mask and a chlorine inductively coupled plasma was also developed. Combining PLD grown films and patterning, waveguides with smooth and nearly vertical sidewalls were fabricated and characterized. This overall work represents a significant step towards the integration and the potential use of CBN films for high performance electro-optical waveguide modulators.

Vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) is a “smart” material that undergoes a reversible insulator-to-metal transition (IMT), characterized by a dramatic increase of both its conductivity and reflectivity in infrared and terahertz (THz) ranges of wavelengths when the temperature is increased above 68°C. In a series of studies, our group has investigated the physics governing the IMT of  $\text{VO}_2$  thin films and explored new application opportunities. For example, we demonstrated that by incorporating  $\text{VO}_2$  films in an appropriate multilayer structure, it was possible to achieve  $\text{VO}_2$ -based smart coatings responding to the temperature by adapting their thermal emittance to radiate more heat at high temperature and less at low temperature. This behavior is quite

interesting for application as smart radiator device (SRD) for the passive thermal control of microsattellites and as energy efficient windows.

**Keywords** : plasma, thin films, nanomaterials, synthesis, etching

<h3>Plasma-Based Materials Synthesis and Etching for Device Fabrication</h3> <p>Mohamed Chaker Professor, INRS-EMT Tier 1 Canada Research Chair in Plasmas applied to micro- and nanomanufacturing</p> <p>NanoMADA 2018 Antananarivo, April 11-12, 2018</p> <p>Centre - Energie Matériaux Télécommunications INRS</p>	<h3>INRS Centre - Energie Matériaux Télécommunications</h3> <p>Antananarivo...Merci !</p>	<h3>INRS Centre - Energie Matériaux Télécommunications</h3> <p>Montréal ...</p>
<h3>INRS Centre - Energie Matériaux Télécommunications</h3> <p>Varenes, QC</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Advanced materials and nanotechnologies</li> <li>Ultrafast photonics</li> <li>Renewable energy</li> <li>Telecommunications</li> </ul> <p><b>INRS-EMT :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>\$14 million/year operating budget</li> <li>Research infrastructure &gt; \$100 million</li> <li>40 professors</li> <li>50 professionals, associates &amp; technicians</li> <li>50 postdoctoral fellows</li> <li>200 Master &amp; PhD students</li> </ul>	<h3>INRS Centre - Energie Matériaux Télécommunications</h3> <p>infrastructure of Nanostructures and Femtoscience</p> <p>Nano-femto science</p> <p>Laboratory of micro and nanofabrication Ultra small</p> <p>Advanced Laser Light sources Ultra fast</p> <p>Nanoscience/Nanotechnologies (52 MS) Femtoscience/Femto-nanotechnologies (48 MS)</p>	<h3>LMN infrastructure: clean room</h3> <p>Lithography</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Si on photo with a photo mask</li> <li>UV mask aligner</li> <li>UV nano-imprint</li> <li>e-Beam (V88 UHR EWF)</li> </ul> <p>Etching</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Chlorine ICP</li> <li>Fluorine ICP</li> <li>Deep Silicon ICP Etcher</li> </ul>
<h3>LMN infrastructure: laboratories</h3> <p>Plasma deposition systems (PLD, PECVD, sputtering, DBD)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Thin films: metals, oxides, nitrides, carbides Nanotubes, Nanoparticles, etc.</li> </ul> <p>Characterization tools</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>AFM/STM</li> <li>XPS</li> <li>SEM/EDX</li> <li>XRD</li> <li>Raman spectroscopy &amp; photoluminescence</li> <li>Ellipsometry</li> <li>Optical microscopy</li> <li>Etc.</li> </ul>	<h3>Functional materials</h3> <p>Processing</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>synthesis approach (physical, chemical, ...)</li> <li>starting materials</li> <li>temperature</li> <li>pressure</li> <li>...</li> </ul> <p>Structure</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>molecular formula</li> <li>chemical composition</li> <li>crystal structure and symmetry</li> <li>grain size</li> <li>...</li> </ul> <p>Functional properties</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>permeability</li> <li>resistivity</li> <li>refractivity</li> <li>...</li> </ul> <p>Applications</p>	<h3>Thin Film/nanomaterial Deposition</h3> <p>Physical processes</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Evaporation: Thermal, E-beam</li> <li>Sputtering: DC, RF, Magnetron, Reactive</li> <li>Pulsed laser deposition</li> <li>Spray: Flame, Plasma</li> </ul> <p>Chemical processes</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Chemical Vapor Deposition (CVD): Thermal, MOCVD, PECVD</li> <li>Plating: Electroplating, Electroless</li> <li>Sol gel</li> </ul> <p>Molecular Beam Epitaxy</p>
<h3>Pulsed Laser Deposition</h3> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ultraviolet (UV) light (~200 nm - 400 nm)</li> <li>Pulsed laser beam (ns and less)</li> <li>High energy (&gt; 1 J/cm<sup>2</sup>)</li> <li>1 to 100 Hz repetition</li> <li>Optics: UV windows, mirrors, beam splitters</li> <li>Vacuum chamber, pumps and gauges: High vacuum standard equipment</li> <li>Gas flow: Oxygen</li> <li>Target manipulation: Rotation</li> <li>Substrate holder and heater</li> </ul>	<h3>Pulsed Laser Deposition</h3> <ul style="list-style-type: none"> <li>Laser ablation of the target material and creation of a plasma</li> <li>Plasma dynamics (atoms, ions, electrons, molecules, clusters, droplets)</li> <li>Deposition of the ablation material on the substrate</li> <li>Nucleation and growth of the film on the substrate surface</li> </ul>	<h3>Achievements at LMN-INRS</h3> <ul style="list-style-type: none"> <li>Laser-produced plasmas for materials synthesis</li> <li>Comprehensive approach encompassing:             <ul style="list-style-type: none"> <li>plasma studies with its modeling</li> <li>characterization of the materials microstructure (morphology, composition, chemical bonding, etc.)</li> <li>investigation of the macroscopic properties (electrical, optical, mechanical, etc.) of these materials</li> </ul> </li> <li>We successfully deposited various thin films, including Au, Pt, Ir, Rh, a-C, SiC, TiC, AlN, CN, GaN, TiO<sub>2</sub>, NiN, CoN, VO<sub>2</sub>, PLZT, BST, STO, SBT, and SmNiO<sub>3</sub>, as well as nanomaterials, such as Au, Pt, Pt-Au, Pt-Sn, Ge and Si nanoparticles.</li> <li>→ Electro-optical materials (Ca,Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>)</li> <li>→ Strongly Correlated Oxides (VO<sub>2</sub> and SmNiO<sub>3</sub>)</li> </ul>
<h3>MIT in strongly correlated oxides</h3> <p>Strong interest in condensed matter science to unravel the mechanism of metal-insulator transition (MIT) in strongly correlated oxides</p> <p>Growing interest for devices applications</p>	<h3>Vanadium dioxide: a model MIT system</h3> <p>Balance of Peierls-type lattice instability and Multi-type electron-electron correlations drives VO<sub>2</sub> in a critical regime</p> <p>Insulating state: Monoclinic structure a = 5.25 Å b = 4.54 Å c = 5.38 Å β = 122.85°</p> <p>Metallic state: Tetragonal structure a = 4.56 Å c = 2.85 Å</p> <p>T<sub>MIT} = 68 °C</sub></p> <p>Large variations in the electrical resistivity and optical properties across the MIT</p>	<h3>A photoinduced metallic phase of monoclinic VO<sub>2</sub></h3> <ul style="list-style-type: none"> <li>RPLD-grown polycrystalline VO<sub>2</sub> films initially in the "low temperature" monoclinic phase are subject to optical (800nm) excitation with 35 fs laser pulses.</li> <li>Probe electron pulse interacts with the sample at a fixed delay time to extract information about the structural phase transition (SPT)</li> <li>Probe IR laser beam (λ = 5 μm) interacts with the sample at a fixed delay time to extract information about the metal-insulator transition (MIT)</li> <li>By scanning delay times, one may follow the excited dynamics of the SPT and MIT</li> </ul> <p>V. Morrison et al. Science 346, 445 (2014) in collaboration with B. Slawick (McGill University)</p>

### A photoinduced metallic phase of monoclinic VO<sub>2</sub>

The fastest SPT dynamics that occurs in ~300 fs corresponds to the relaxation of the vanadium atomic positions towards their equilibrium tetragonal (high temperature) phase position

At excitation fluences below 9 mJ/cm<sup>2</sup>, a photo-induced transition to a state with metal-like Mid-IR optical properties is observed (see inset), while the lattice remains in the monoclinic (low temperature) symmetry (hatched region).

→ Separation of the MIT from the SPT

V. Morisson et al., Science 346, 445 (2014)

### Control of VO<sub>2</sub> growth

VO<sub>2</sub> polymeric material family with various crystalline symmetries and electronic structures.

Thin films of VO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> Coexistence of VO<sub>2</sub> (M) and VO<sub>2</sub> (B) phases

VO<sub>2</sub> (M) phase  
Monoclinic  
 $a_0 = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 4.54 \text{ \AA}$   
 $c_0 = 5.58 \text{ \AA}$ ,  $\beta_0 = 122.65^\circ$   
Abrupt (MIT at  $T = 68^\circ \text{C}$  accompanied by an hysteresis and a structural change towards a rattle structure

VO<sub>2</sub> (B) phase  
Monoclinic  
 $a_0 = 12.03 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 3.69 \text{ \AA}$   
 $c_0 = 6.42 \text{ \AA}$ ,  $\beta_0 = 106.6^\circ$   
Smooth phase transition  
( $110^\circ \text{C} < T < 30^\circ \text{C}$ ) accompanied by a small hysteresis and a slight  $a_0$ ,  $c_0$ ,  $V^{\text{IV}}$  bond distance

Study the mechanism governing the coexistence of VO<sub>2</sub> (M) and VO<sub>2</sub> (B) phases

Combine their unique properties to develop novel electronic materials with tunable properties

Lee et al., Sci. Rep. 4, 9621 (2015)

### Control of VO<sub>2</sub> growth

Natural growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B)

Structural, morphological and electrical properties of VO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> thin films with thickness ranging from 3 to 38 nm

Above a critical thickness (L), there is strain relaxation and formation of defects and dislocations, which modifies the surface morphology of the VO<sub>2</sub> (B) film and further leads to the emergence of VO<sub>2</sub> (M) phase and the coexistence of VO<sub>2</sub> (B) and VO<sub>2</sub> (M) phases

N. Emond et al., submitted to Scientific Reports (2018)

### Control of VO<sub>2</sub> growth

Induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B)

Possibility to induce these changes by modifying the surface properties of VO<sub>2</sub> (B) films?

Methodology: Surface treatment (using an argon plasma) on half of a 5 nm-thick VO<sub>2</sub> (B) film followed by the deposition of a 5 nm-thick VO<sub>2</sub> (M) film on the whole surface of the film.

Modification of the properties of the film deposited on the treated surface:  
↑ RMS roughness, ↓ intensity VO<sub>2</sub> (B) (001) peak and emergence of the VO<sub>2</sub> (M) phase, as observed while  $t = 1$ .

N. Emond et al., submitted to Scientific Reports (2018)

### Control of VO<sub>2</sub> growth

Mechanism governing the induced growth → XPS Analysis

Strong potential for the fabrication of VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M) heterostructures at the nanoscale and for the design of tunable metamaterials

Larger amount of oxygen vacancies at the surface promotes the growth of the VO<sub>2</sub> (M) phase

N. Emond et al., submitted to Scientific Reports (2018)

### MIT in samarium nickelate thin films

#### Objectives

- Grow high-quality epitaxial SmNiO<sub>3</sub> thin films on lanthanum aluminate and strontium titanate substrates
- Probe the effects of epitaxial strain on the structural, electrical and infrared optical properties of SmNiO<sub>3</sub> thin films
- Lattice mismatches
  - SmNiO<sub>3</sub> unit cell can be described by a pseudo-cubic unit with  $a_{pc} = 3.799 \text{ \AA}$
  - Lanthanum aluminate (001) substrate: -0.26% (compressive strain)
  - Strontium titanate (001) substrate: +2.7% (tensile strain)

### MIT in SmNiO<sub>3</sub> thin films

#### Structural and morphological properties of SmNiO<sub>3</sub> thin films on LaAlO<sub>3</sub> (LAO)

Theta-2 Theta diffractograms and  $\omega$  scans of SmNiO<sub>3</sub> thin films on LAO substrates with different film thicknesses (SNO<sup>20</sup> = 8.5 nm, SNO<sup>16</sup> = 16 nm and SNO<sup>63</sup> = 63 nm)

Topographic AFM images of SmNiO<sub>3</sub> thin films on LAO substrates: (a) 8.5 nm, (b) 16 nm and (c) 63 nm

Epitaxial growth on LAO (001)  
Observation of atomic terraces (roughness from 0.2 to 0.4 nm)

B. Torris et al., Scientific Reports 7, 40915 (2017) in collaboration with J. Morlot (Université de Montréal)

### MIT in SmNiO<sub>3</sub> thin films

#### Structural and morphological properties of SmNiO<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> (STO)

Theta-2 Theta diffractograms and  $\omega$  scans of SmNiO<sub>3</sub> thin films on STO substrates with different film thicknesses (SNO<sup>20</sup> = 8.5 nm, SNO<sup>16</sup> = 16 nm and SNO<sup>63</sup> = 63 nm)

Topographic AFM images of SmNiO<sub>3</sub> thin films on STO substrates: (a) 8.5 nm, (b) 16 nm and (c) 63 nm

Epitaxial growth on STO (001)  
Observation of atomic terraces for SNO<sup>16</sup> (roughness = 0.3 nm) and 3D morphology for SNO<sup>63</sup> (roughness = 2.3 nm)

B. Torris et al., Scientific Reports 7, 40915 (2017)

### MIT in SmNiO<sub>3</sub> thin films

#### Structural and morphological properties of SmNiO<sub>3</sub> thin films on STO

(a)-(c) Reciprocal lattice maps around (103) Bragg reflections of SmNiO<sub>3</sub> films grown on SrTiO<sub>3</sub>

Lattice parameters of SmNiO<sub>3</sub> thin films as a function thickness

B. Torris et al., Scientific Reports 7, 40915 (2017)

### MIT in SmNiO<sub>3</sub> thin films

#### Electrical resistivity of SmNiO<sub>3</sub> thin films on LAO (a) and STO (c) substrates

For SNO on LAO,  $T_{MI} = 381 \text{ K}$ ,  $383 \text{ K}$ , and  $370 \text{ K}$  for SNO<sup>8</sup>, SNO<sup>16</sup>, and SNO<sup>63</sup>, respectively. For SNO on STO,  $T_{MI} = 394 \text{ K}$ ,  $406 \text{ K}$ , and  $404 \text{ K}$  for SNO<sup>8</sup>, SNO<sup>16</sup>, and SNO<sup>63</sup>, respectively

B. Torris et al., Scientific Reports 7, 40915 (2017)

### Potential applications of the MIT in VO<sub>2</sub>

From Yang et al., Annu. Rev. Mater. Res. (2011)

### All-optical near-IR spatial light modulator

- Switching mechanism: photo-excitation
- Selective spectral band removal (~50 nm spectral bandwidth) in NIR can be achieved by focusing the pump laser at a specific location

P. Ahn et al., Optics Comm. 286, 23 (2013) in collaboration with A. Hoch (Université de Montréal)

### Infrared microbolometer

W-doping:  
 ↓ Transition temperature ( $T_{MI}$ ):  $T_{MI} \downarrow$  by 13.6 °C per 1 at% of W doping  
 ↓ Hysteresis width (ΔT)  
 ↑ Temperature range over which the transition occurs ( $\Delta T_{MI}$ )  
 ↓ Amplitude resistance change across the phase transition (ΔR)

Microbolometer based on multilayer structure (MLS)

N. Emond et al., Appl. Phys. Lett. 107, 143507 (2015)

### TCR of the infrared microbolometer

Calculated TCR of 30.4%/°C of the MLS is quasi-linear between 22°C and 42°C

$TCR = d(\ln(R))/dt$

High and constant TCR for the MLS is the consequence of an advantageous combination of MIT features of W<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> films:

- 1) High ΔR and low ΔT of VO<sub>2</sub> film
- 2) Small ΔH, high ΔT, lower  $T_{MI}$  and lower R for W-doped VO<sub>2</sub> films

N. Emond et al., Appl. Phys. Lett. 107, 143507 (2015)

### Applications of VO<sub>2</sub>: Smart windows and Smart Radiator Devices (SRD) for microsatellites

- Spacecrafts are subjected to large external temperature swings [-150°/+150°C]
- Internal temperature must be regulated over -30 to 30°C
- Efficient thermal control of spacecraft is crucial for spacecraft missions to succeed.

SRD requirements

- ✓ Solar absorptance < 0.3
- ✓ High temperature Emittance ( $\epsilon_{HT}$ ) > 0.7
- ✓ Low temperature Emittance ( $\epsilon_{LT}$ ) < 0.5
- ✓ Switching temperature near room temperature
- ✓ Large stability (Delta Emittance,  $\Delta \epsilon_{HT} = \Delta \epsilon_{LT} < 0.05$ )

### Smart Radiator Devices for microsatellites

For insulating VO<sub>2</sub>, the structure is an IR-reflector → Low emittance

For metallic VO<sub>2</sub>, the structure is a reflection interference filter → High emittance

A. Houdouail, M. Chaher, E. Houdouail, "Thermally variable emittance device and method for making the same" - US 89082582, United States, delivered on December 9, 2014

### Smart Radiator Devices for microsatellites

#### Optimization of the emittance performance

W(2.1 at%) doped VO<sub>2</sub> radiator:  
 $\epsilon_L = 0.38$ ,  $\epsilon_H = 0.81$  and  $T_M = 31^\circ \text{C}$

✓ Tunability demonstrated on thick Al substrate, thin Al layer/quartz and thin Au layer/quartz

A. Houdouail et al., Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 117, 494 (2013) in collaboration with E. Houdouail (MPC)

### Effects of gamma irradiation on VO<sub>2</sub> films

VO<sub>2</sub> films were exposed to  $\gamma$  irradiation with doses from 3 to 100 kGy

Disordered regions caused by irradiation  
 ✓ Weak effect on Thz transmission  
 ✓ Small decrease of electrical resistivity and of  $T_{MI}$

I.G. Modibo et al., Appl. Surf. Sci. 411, 271 (2017) in collaboration with M. Maaza (Themba Labs, Cape Town)

<h3>VO<sub>2</sub>-based novel THz devices</h3> <h4>Temperature-dependent THz transmission</h4> <p>Hysteresis loop of <math>T_{THz}</math> at 0.8 THz</p> <p><math>P_{O_2}</math> dependent <math>\Delta H</math> and <math>\Delta A</math></p> <p>Narrow <math>\Delta H</math> / Small <math>\Delta T</math> / Large <math>\Delta A</math> → Quick response, Good for sensing applications</p> <p>Large <math>\Delta H</math> → Memory and storage related applications</p> <p><small>N. Emond et al. Appl. Surf. Science 376, 377-383 (2016) in collaboration with T. Chah</small></p>	<h3>Modulated scattering technique at THz frequencies</h3> <p>Modulated scattering technique in the THz domain enabled by current actuated vanadium dioxide switches</p> <p>Proposed THz VO<sub>2</sub> modulated scatterer  <math>L=2\mu m, W=4\mu m, L_s=300\mu m, W_s=400\mu m</math></p> <p>DC characterization of VO<sub>2</sub> switch, THz measurements setup, THz signal, Scattering pattern at 0.32 THz with 10<sup>5</sup> cycles averaging</p> <p><small>W.A. Vitale et al. Scientific Reports 7, 42546 (2017) in collaboration with A.M. Ionescu (EPFL, Lausanne)</small></p>	<h3>Conclusion</h3> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ PVD is a versatile technique which allows (i) excellent stoichiometry and (ii) use of reactive gases for the fine control of chemical composition. It was successfully exploited for the synthesis of electro-optical materials and of metal-to-insulator transition materials.</li> <li>✓ CBN thin films were synthesized epitaxially on MgO with good uniformity using PVD. Promising EO properties were demonstrated. An advanced etching process was developed for the fabrication of optical devices. CBN was also synthesized with good quality on Si via an MgO buffer layer, opening the way to CBN-based EO devices on Si platform.</li> <li>✓ CBN films were also synthesized on MgO substrate using an industrial RF sputtering reactor.</li> <li>✓ By combining breakthrough Ultrafast Electron Diffraction and state-of-the-art Ultrafast IR Transmissivity measurements, we were able to demonstrate a "photoinduced metallic phase of monoclinic VO<sub>2</sub>".</li> <li>✓ VO<sub>2</sub> thin films were successfully applied to the development of spatial light modulators.</li> <li>✓ VO<sub>2</sub>- and doped VO<sub>2</sub>-based multilayer structure is also promising for the development of highly sensitive uncooled microbolometers.</li> <li>✓ VO<sub>2</sub> and W-doped VO<sub>2</sub> thin films were successfully incorporated into multilayer smart structures that allow a temperature-dependent emittance switching for applications in passive thermal control for microbolometers near room temperature.</li> <li>✓ VO<sub>2</sub> films were also characterized in the THz frequency range. They exhibit promising characteristics for the development of THz devices.</li> </ul>
<h3>Acknowledgments</h3> <ul style="list-style-type: none"> <li>• N. Emond (PhD)</li> <li>• F. Feharaki (PhD)</li> <li>• P. Ndione (PhD)</li> <li>• B. Torrisi (PhD)</li> <li>• S. Vigne (PhD)</li> <li>• A. Hendaoui (PDF)</li> <li>• N. Hossain (PDF)</li> <li>• E. Mortyay (PDF)</li> </ul>	<p><b>Misaotra</b> 10000 Avenue de la Science Québec, QC G1V 2A9</p>	



## Pollution environnementale par le cyanure et potentialités de bioremédiation et apport de la nanotechnologie

**Hela KAROUI, L.C.RAZANAMAHANDRY**

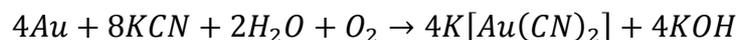
*Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement. Institut 2iE*

*Rue de la Science*

*01 BP 594 - Ouagadougou - Burkina Faso*

### *Contexte et Enjeux*

En Afrique subsaharienne, on assiste à une prolifération des sites miniers et de l'exploitation artisanale de l'or. Au Burkina Faso, l'activité minière a connu un essor sans précédent ces dernières années et l'or est devenu le premier produit d'exportation devant le coton (AFP, 2010). Mais cette exploitation de l'or aussi bien industrielle qu'artisanale s'effectue en utilisant des produits toxiques comme le cyanure. Plusieurs cas de pollution des eaux par le cyanure ont été rapportés en Afrique de l'Ouest dont celui de 2001 au Ghana (Anane, 2001) et de 2011 dans la région du Sahel au Burkina Faso (Sanou, 2011). L'activité d'orpaillage se fait sur plusieurs étapes : Le fonçage (trou) pour l'extraction des minerais, le concassage (activités généralement réservée aux femmes et aux enfants), le broyage suivie de la phase lavage et l'amalgamation et à la fin la cyanuration. La théorie prévoit l'utilisation de 2kg de KCN pour une tonne de boue selon la réaction



Pourtant, des enquêtes ont permis d'estimer l'utilisation du cyanure à 10 fois plus supérieur et que la quantité de cyanures utilisés est de l'ordre de 20kg/semaine/site. En effet, le cyanure est utilisé sur tous les sites d'orpaillage, indépendamment de leur durée d'existence, de leur situation vis-à-vis de l'administration (site clandestin ou site avec permis d'exploitation) ou de leur zone géographique d'implantation (zone aride au Nord ou zone humide et végétalisée au Sud).

Cette situation soulève de nombreuses questions dont celle de la préservation de la santé humaine et animale, de l'environnement et des ressources naturelles des effets néfastes du cyanure. L'atteinte de cet objectif passe par l'évaluation du niveau de pollution des eaux et des sols par le cyanure et le développement de procédés de traitement. Parmi les procédés existants, la biorémediation demeure la plus prometteuse à cause de son large spectre d'action et des sous-produits générés (Patil and paknikar, 2000).

Dans ce cadre s'inscrit notre étude qui tend à contribuer à une exploitation aurifère responsable « *Pollution environnementale par le cyanure et potentialités de bioremédiation dans des zones d'extraction aurifère en Afrique Sub-Saharienne: cas du Burkina Faso* »

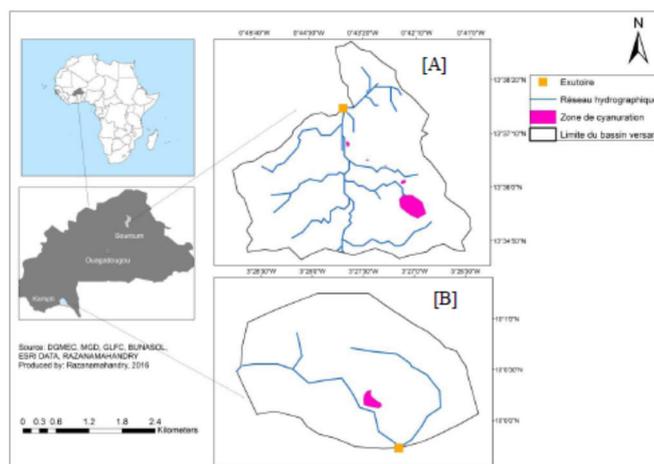
Cela revient à

- Comprendre la chaîne d'orpaillage et estimer les quantités de produits chimiques utilisés à chaque phase du processus sur les sites d'orpaillage
- Déterminer l'état de la contamination des ressources en eau et du sol par le cyanure;
- Rechercher les micro-organismes dégradant les cyanures et les conditions optimales de cette dégradation
- Comment lier la nanotechnologie pour de meilleur résultat

### Méthodologie

L'étude s'est déroulée sur deux sites d'orpaillage que sont Zougnazagmiline et Galgouli (figure 1). Ils étaient choisis en tenant compte des critères suivants: l'accessibilité au comptoir, l'accessibilité aux puits, la qualité des référents, l'infrastructure du site, l'accessibilité à la zone de cyanuration, l'ouverture des référents, la taille, l'âge, la structuration et la sécurité du site et le type de climat.

- ✓ Le site de Zougnazagmiline est géographiquement localisé à la longitude de 0,717° et à la latitude de 13,633°. Il se situe dans le département de Bouroum qui se trouve à 250 Km aux environs de Ouagadougou. Il appartient à la province du Namentenga et à la région Centre Nord du Burkina Faso
- ✓ Le site de Galgouli se situe à la longitude -3,479 ° et à la latitude 10,021 ° près de la frontière de la Côte d'Ivoire. Il est localisé dans le département de Kampti aux environs de 450 Km de Ouagadougou, situé dans la province du Poni, et dans la région Sud-ouest du Burkina Faso



**Figure 1 : Localisation des sites d'orpaillages de [A] Zougnazagmiline et de [B] Galgouli**

Le suivi de la pollution en cyanure a été fait pendant 2 ans : les années 2015 et 2016 sur les deux sites d'études respectifs et pendant deux (02) saisons que sont : la saison sèche (SS) et la saison pluvieuse (SP). Des points de prélèvement ont été échantillonnés. Les résultats ont été traités par la méthode de régression Linéaire LR développé par l'EWAEAG

((Razanmahandry et al. 2018). Des bactéries dégradeurs de cyanures ont été isolés de ces échantillons et des tests de biodégradation du cyanure libre et cyanure complexe ont été effectué en milieux liquide (Razanmahandry 2017).

## Résultat

### ➤ *Etat de pollution en cyanure*

La ressource en eau et sol dans la zone d'orpillage de Zougnazagmiline et de Galgouli est contaminée par le cyanure libre (CNL) forme la plus toxique du cyanure (voir Tableau 1 et 2).

A Zougnazagmiline pendant la SS, la concentration maximale en CNL dans l'eau dépasse de trois (03) fois de la valeur guide établie par l'OMS et appliquée au Burkina Faso (eau potable: 0,07 mg L<sup>-1</sup> ; eau agricole 0,1 mg L<sup>-1</sup>).

**Tableau 1 : Suivre de pollution des Eaux souterraines et de surface sur les deux sites**

		2014	2015	2016
Zougnazagmiline	Eaux de surfaces : [CNL] (mg L <sup>-1</sup> )	0- 0,024	0- 0,0112	0,0118 - 0,0394
	Eaux souterraines : [CNL] (mg/L)	0- 0,007	0- 0,00039	0,0085 -0,0497
Galgouli	Eaux de surfaces : [CNL] (mg L <sup>-1</sup> )	0- 0,024	0,023 – 0,078	0,003-0,022
	Eaux souterraines : [CNL] (mg L <sup>-1</sup> )	0,01- 0,10	0,007 - 0,0016	0,002-0,017

**Tableau 2 : Suivre de pollution des sols sur les deux sites**

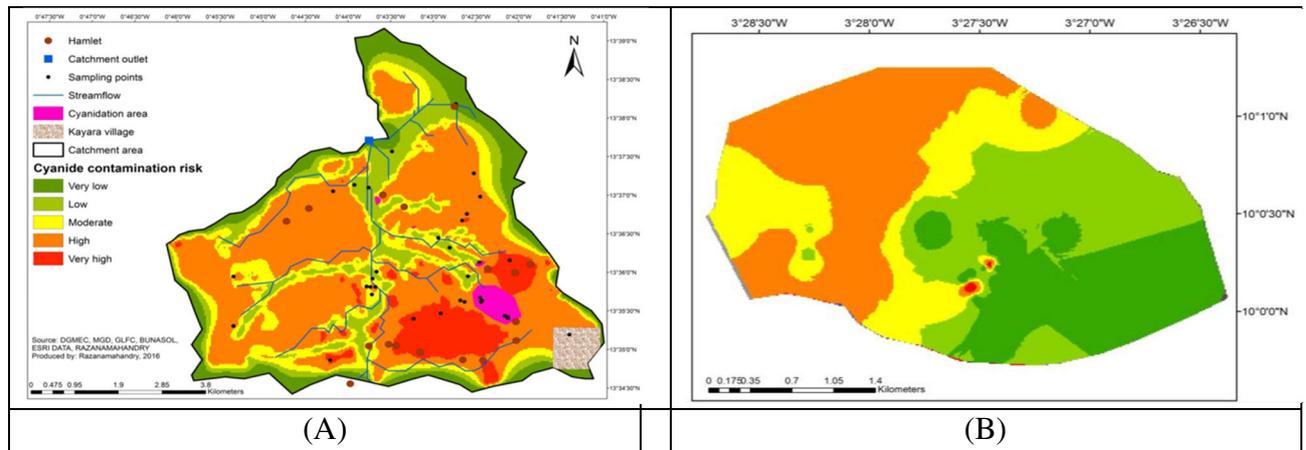
		Zougnazagmiline	Galgouli
[CNL] <sub>(max)</sub> (mg Kg <sup>-1</sup> )	2014	<0.2	<0.2
	SS 2015	0.9	2.13
	SP 2015	0.8	0.9
	SS 2016	6.5	9.79
	SP 2016	4.23	6.63

Dans le sol, elle dépasse de 40 fois sur les deux sites les valeurs normes (dans le sol agricole = 50 mg kg<sup>-1</sup>). Pendant la période pluvieuse, la valeur guide est respectée. La contamination en cyanure dans l'eau et dans le sol au niveau du site de Zougnazagmiline est plus marquante que celle du site de Galgouli.

### ➤ *Etude de la Dynamique du cyanure*

L'objectif de l'étude de la dynamique est d'expliquer les comportements du cyanure ainsi que son évolution. Les cyanures sont mobiles durant la saison sèche (SS) et la saison pluvieuse (SP). En plus de l'endroit source de la pollution constitué par la zone de

cyanuration, ils se trouvent également dans des zones éloignées tels que l'exutoire du bassin versant, la zone de fonçage et s'infiltrent jusqu'à certaines profondeurs du sol. La méthode RL est utilisée pour expliquer la relation entre une variable observée ou dépendante avec une ou plusieurs variables indépendantes appelées également variables explicatives (Li et al. 2015). Dans cette présente étude, la concentration en cyanure mesurée présente la variable observée et les facteurs environnementaux et physico-chimiques des sols représentent les variables indépendantes. L'application de ce modèle aux deux sites a permis d'obtenir les cartes de risques suivantes



**Figure 2 : Risque et exposition à la contamination en Cyanure : (A) à Zougnazagmiline (CNL) et (B) à Galgouli (CNT)**

En conclusion nous pouvons donc dire que : les ressources en eaux et sols dans les zones d'orpaillage de Zougnazagmiline et de Galgouli sont donc contaminées par les deux (02) formes de cyanure que sont le cyanure libre (CNL) et le cyanure total (CNT) avec des concentrations dépassant la valeur guide de l'OMS appliquée au Burkina Faso. Ces cyanures sont mobiles durant la saison sèche (SS) et la saison pluvieuse (SP). En plus de l'endroit source de la pollution constitué de la zone de cyanuration, ils se retrouvent également dans des zones éloignées tels que l'exutoire du bassin versant, la zone de fonçage et s'infiltrent jusqu'à certaines profondeurs du sol. Ces différents endroits forment les zones cibles pour appliquer une bioremédiation futur des eaux et de sol contaminés par les cyanures.

### ➤ *Biodégradation*

Un consortium des bactéries indigènes extrait des échantillons prélevés sur les sites d'orpaillage de Zougnazagmiline et de Galgouli a montré leur capacité à dégrader les cyanures à l'échelle de laboratoire, avec un taux d'abattement de 99 % pendant 24 h pour le cyanure libre (CNL) et pendant 120 h pour le cyanure total (CNT). En plus de leur capacité à dégrader le cyanure ces bactéries supportent également la variation des conditions de pH (neutre, acide et base) et sont moins exigeantes en types de nutriments d'où leur potentialité avérée.

Pourtant lorsqu'on regarde la pollution déjà présenté l'effet de ces bactéries n'est pas visible sur les sites. Ceci peut être lié au fait que (i) les bactéries dégradateurs sont minoritaires ; (ii) quelque chose inhibe leurs action. Il est donc nécessaire de résoudre ce problème. La nanotechnologie présente une bonne opportunité pour y arriver.

Kumari et Singh (2016) ont résumé l'action des nanoparticules pour l'amélioration des rendements pour une décontamination effective des sols (figure 3). Il en ressort plusieurs techniques assez prometteuses comme l'immobilisation avant une bio-augmentation ou la nano-fertilisation.

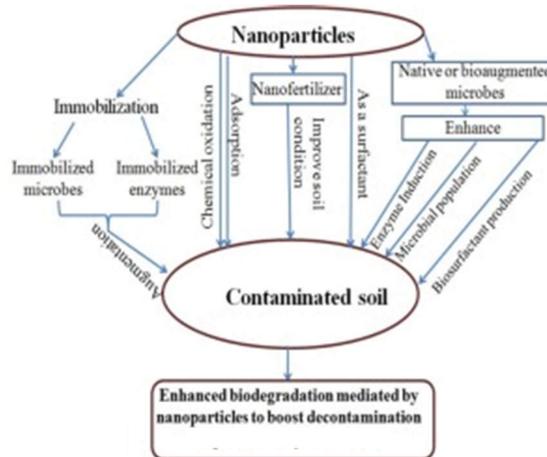
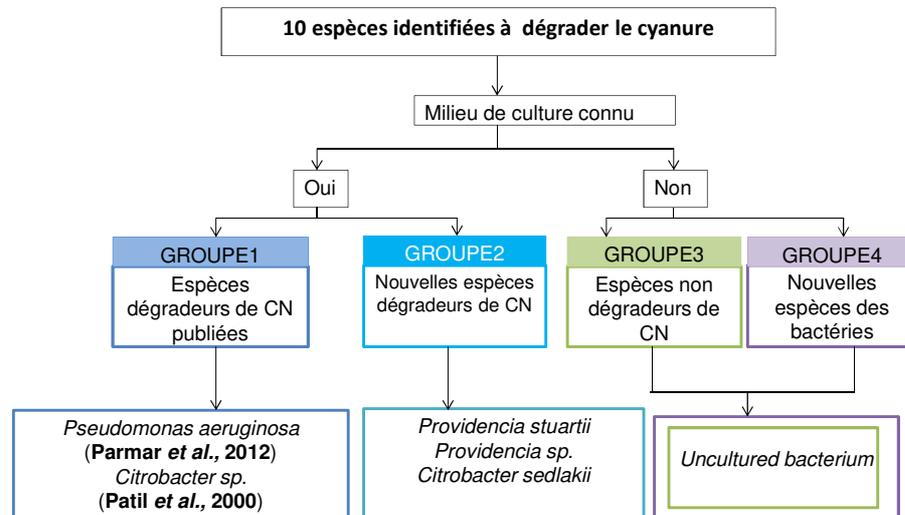


Figure 3 : L'action des nanoparticules pour l'amélioration du rendement de la contamination

Pour cela, nous avons commencé par des travaux d'isolation des bactéries du consortium isolé pour leurs identification a donné Trente-cinq (35) isolats en fonction de : (i) la provenance (site de Zougnazagmiline ou de Galgouli), (ii) du type d'échantillon (eau ou sol), (iii) de la saison et l'année de collecte (Saison sèche ou saison pluvieuse, année 2015 ou 2016), et (IV) les formes de regroupement des colonies des espèces dans la boîte de pétri. L'identification a montré quatre groupes. Dans le premier nous trouvons le *Pseudomonas aeruginosa* (il a été rapporté par **Parmar et al. (2012)** comme une espèce présente dans le sol capable de dégrader le cyanure) et le *Citrobacter* sp dont **Patil & Paknikar (2000)** ont également montré la faculté à dégrader le cyanure total, notamment les cyanure métalliques. Le seconds groupe est formé par les : *Providencia sp. Strain BAB-6345*, *Providencia stuartii Strain Bp-40* et *Citrobacter sedlakii strain D5* dont aucune étude n'a montré leur faculté à dégrader le cyanure. Les deux derniers groupes sont formés de nouvelles bactéries qui peuvent être soit tolérantes au cyanure soit dégradateurs de cyanure.



**Figure 4 : Identification des bactéries dégradeurs de cyanure**

### Conclusion

Les résultats de cette étude permettent de suggérer un certain nombre de mesures pour la limitation de la pollution dans les sites miniers artisanaux. Pour l'orientation future de la recherche suite à cette étude, il est suggéré de :

- Etudier la biodégradation du cyanure dans la matrice sol aussi bien à l'échelle de laboratoire que sur terrain.
- Approfondir l'analyse moléculaire et d'isoler l'espèce la plus performante du consortium. Identifier l'enzyme utilisée pour dégrader les cyanures. Cette enzyme doit être connue et maîtrisée pour mieux contrôler la prolifération et l'inactivation de la bactérie utilisée pour la technique de la bioremédiation appliquée à l'échelle sur terrain.
- Développer le bio-mining pour extraire l'or.

### Bibliographie

- AFP (2010) Burkina: la production d'or a plus que doublé en 2009 (26 09 2010). (<http://www.jeuneafrique.com/actu/20100326T110543Z20100326T110538Z/burkina-la-production-d-or-a-plus-que-double-en-2009.html>) dernière visite 23 Novembre 2011.
- Anane M. (2001) Ghana: Cyanide spill worst disaster ever in West Africa. Environment News Service, October 24, 2001.
- Kumari and Singh (2016). A review on multifaceted application of nanoparticles in the field of bioremediation of petroleum hydrocarbons. *Ecological Engineering* Vol 97, Pages 98-105
- Li, Z., Wang, E., Ou, J., & Liu, Z. (2015). International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences Hazard evaluation of coal and gas outbursts in a coal-mine roadway based on logistic



regression model. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 80, 185–195.

- Parmar, P.;Soni, A.;Vyas, K., Desai, P. V. (2012). Isolation and characterization of cyanide degrading bacterial strains from contaminated soil. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(4), 2006–2014.
- Patil, Y. ., & Paknikar, K. . (2000). Development of a process for biodegradation of metal cyanides from waste waters. *Process Biochemistry*, 35(10), 1139–1151
- Razanamahandry L. C.,(2017). Pollution environnementale par le cyanure et potentialités de la bioremédiation dans des zones d'extraction aurifère en Afrique Subsaharienne : Cas du Burkina Faso. Thèse Institut International d'Ingénierie de L'Eau et de L'Environnement
- Razanamahandry L. C., Andrianisaa H. A., Karoui H., Podgorskib J., Yacouba H. (2018). Prediction model for cyanide soil pollution in artisanal gold mining area by using logistic regression. *Catena*162) 40–50
- Sanou H. (2011) Pollution du barrage de Djibo: avant de nous sauver, l'orva nous tuer. Observateur Paalga 11 Août, 2011.



## Photoélectrode en TiO<sub>2</sub> nanostructuré : vers le développement de batteries photo-rechargeables

C. ANDRIAMIADAMANANA<sup>1\*</sup>, M. ANDRIANAINARIVELO<sup>1</sup>, C. LABERTYROBERT<sup>2</sup>,  
F. SAUVAGE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Université d'Antananarivo Faculté des Sciences Ankatso, Mention Procédés et Ecologie Industrielle, Route de l'université, Antananarivo 101, Madagascar, [Christ@Yahoo.fr](mailto:Christ@Yahoo.fr)

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Cnrs Umr 7574, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Collège de France, 11 Place Marcelin-Berthelot, 75321 Paris France

<sup>3</sup>laboratoire De Reactivité et Chimie des Solides, Cnrs Umr7314, Université Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu 80039 Amiens Cedex, France.

### Résumé

Les réactions électrochimiques à l'origine du stockage électrochimique de l'énergie étant principalement des réactions de surfaces, les matériaux d'électrodes présentant des surfaces spécifiques importantes sont des matériaux idéals. L'utilisation de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (anatase) a permis de mettre en évidence des réactions de photo-désinsertion d'ions Li<sup>+</sup>. L'exploitation de ce phénomène a par la suite permis de démontrer qu'il est possible de réaliser des batteries qui peuvent être rechargées uniquement par la lumière : des batteries photo-rechargeables.

**Mots clés :** Batterie photo-rechargeable, batterie au lithium, TiO<sub>2</sub> nanostructuré.

### Introduction

L'énergie et l'environnement constituent deux des principaux enjeux de notre ère, comme l'attestent les différentes organisations et conférences<sup>1</sup> organisées sur ces thématiques qui prennent de plus en plus d'ampleur. Jusqu'à aujourd'hui, plus de 80% des demandes mondiales d'énergies font appel à des énergies fossiles, qui sont indiscutablement les principales sources de dégradation de notre environnement. Cette dépendance à l'énergie fossile provient de son coût relativement faible, comparé à la plupart des technologies faisant appel à l'énergie renouvelable. En effet, comme l'a fait remarquer Nakata<sup>2</sup>, à travers son modèle économique de l'énergie, les trois principaux paramètres à prendre en compte sont : les ressources, le coût, et les contraintes environnementales. Ainsi, en dépit des conséquences néfastes des énergies fossiles sur l'environnement, tant que les ressources restent abondantes et les coûts accessibles, ceux-ci restent la principale source d'énergie. Cependant, ce dernier facteur étant

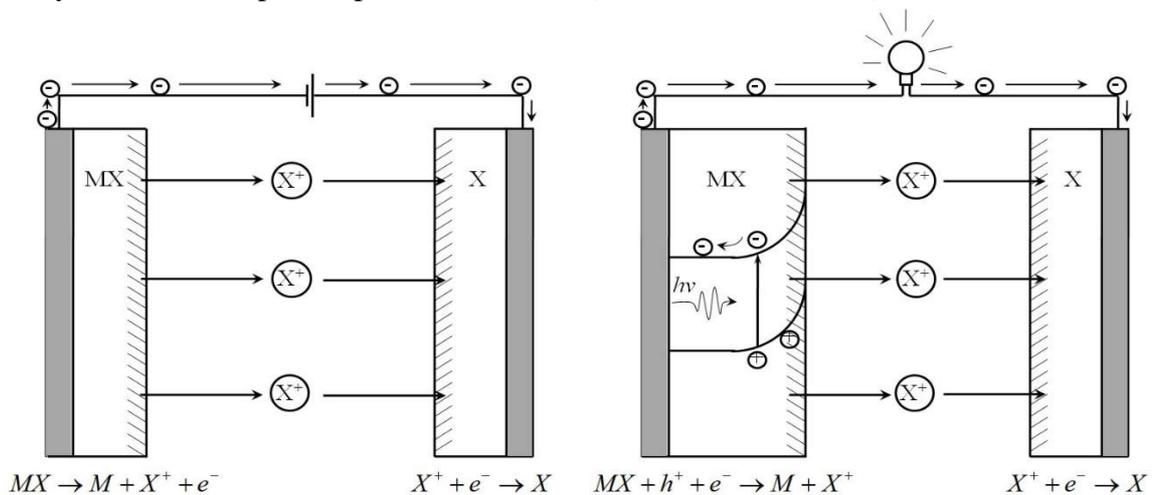
emmené à augmenter dans le futur, vu la diminution des réserves mondiales, les énergies renouvelables se développent de plus en plus.

Une des limitations les plus importantes des énergies renouvelables est liée à leurs intermittences, induisant un décalage entre le pic de production et celui de la demande. Différents moyens de stockage d'énergie sont mis en œuvre afin de s'affranchir de cette limitation, cependant ces moyens représentent des coûts qui nuisent à la compétitivité des énergies renouvelables.

Récemment, de nouveaux types de systèmes<sup>3,4</sup>, qui produisent de l'énergie, et qui la stockent dans le même dispositif ont vu le jour. Ces systèmes, appelés batteries photo-rechargeables, permettent de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique qu'ils peuvent délivrer à la demande. Dans cet article, nous discuterons des phénomènes de photo-recharge d'une batterie au lithium, photo-recharges qui ont été obtenus grâce à l'utilisation de photo-électrode à base de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés.

### Théories

Les batteries photo-rechargeables sont basées sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs comme matériaux d'électrodes. En effet, si dans les batteries classiques, les recharges sont réalisées par apport de courant d'un système extérieur, la photo-recharge exploite les porteurs de charges qui sont créés lors de l'absorption de photons par le semi-conducteur (Figure 1). Le concept est donc basé sur la photo-électrochimie, à la différence que dans les batteries photorechargeables, les porteurs de charges créés n'affectent que les degrés d'oxydation des couples rédox présents au sein du matériau d'électrode lui-même. Cette modification du degré d'oxydation est compensée par l'intercalation (ou la désintercalation) d'ions.



**Figure 1** : Représentation schématique d'une réaction de désinsertion induite électrochimiquement (à gauche) et photo-électrochimiquement (à droite).

Deux conditions doivent être satisfaites par les matériaux d'électrodes :

- Ils doivent être des matériaux semi-conducteurs pour pouvoir absorber de la lumière et générer les porteurs de charges (électrons et trous nécessaires aux réactions rédox).
- Ils doivent permettre l'insertion d'ions alcalins (Lithium dans notre cas).

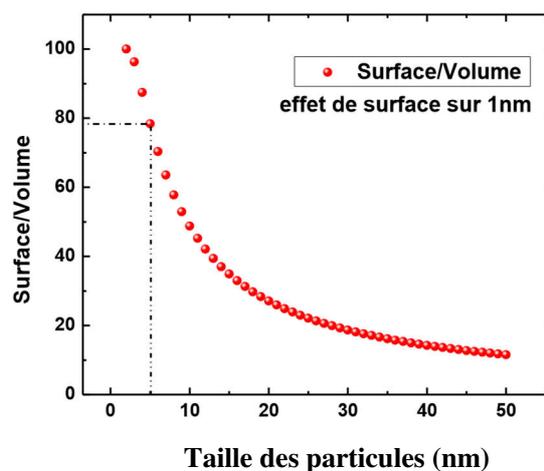
Pour la propriété semi-conductrice, comme au contact de l'électrolyte, la courbure de bande à la surface du semi-conducteur diffère selon sa nature ("n" ou "p"), il en va de même pour la réaction qui s'y produit :

- Pour un semi-conducteur de type "n", ce sont les trous qui migrent vers la surface. Ce seront donc des réactions d'oxydation qui s'y produiront par illumination du photoélectrode.
- Pour les semi-conducteurs de type "p", ce sont les électrons qui migrent vers la surface. Ce seront donc des réactions de réductions qui s'y produiront par illumination du photoélectrode.

Ramené aux réactions d'insertion et de désinsertion d'ions alcalins, on en déduit :



Les réactions d'insertions étant les réactions de surface, il est important d'avoir le maximum d'atome près de la surface. Pour cela la taille des particules joue un rôle très important. En effet, comme on peut l'observer sur la Figure 2, plus la taille des particules diminue, plus le nombre d'atome au voisinage de la surface augmente.



**Figure 2** : Evolution du rapport surface/volume en fonction de la taille des particules, considérant que l'effet de surface est prépondérant sur 1nm à partir de la surface des particules.

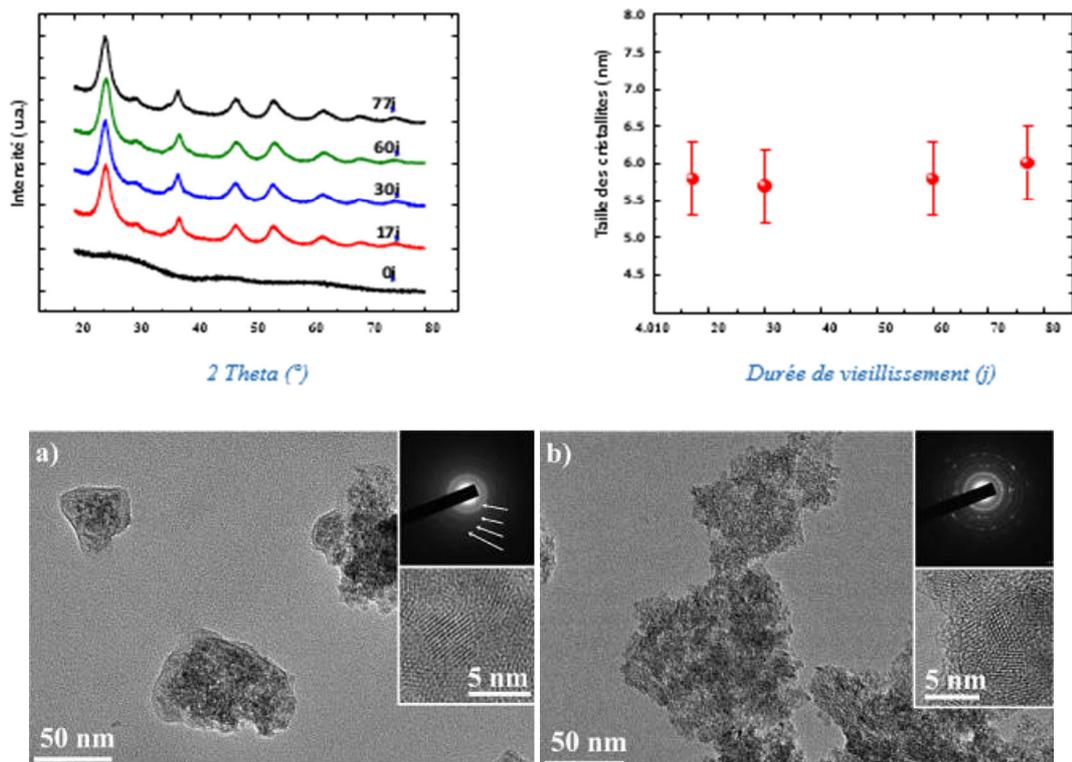
Sur cette figure, on peut observer que pour des nanoparticules de l'ordre de 5 nm, les atomes de surfaces constituent près de 80% des atomes des nanoparticules.

## Partie expérimentale

Dans le cadre de notre étude, le matériau d'électrode choisi est le  $\text{TiO}_2$  (anatase), car c'est un matériau semi-conducteur ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ) qui est très bien connu dans la littérature et qui peut insérer l'ion lithium ( $\text{Li}^+$ ). Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont été synthétisées à température ambiante selon le protocole décrit dans la littérature<sup>7</sup>. Ces nanoparticules ont été déposées sur un substrat en verre recouvert d'une couche transparente conductrice (FTO). Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en utilisant des cellules en verre transparentes en montage en deux électrodes et l'illumination des cellules a été réalisée au moyen de lampe halogène.

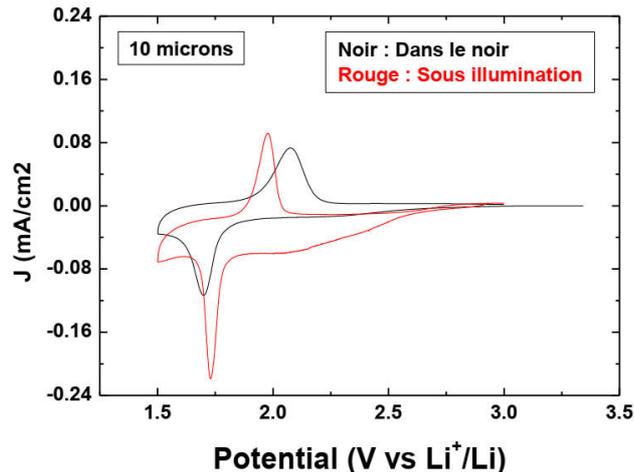
## Résultats et discussions

La caractérisation des matériaux obtenus par diffraction des rayons X a permis de déterminer que les particules obtenues sont constituées principalement de la phase anatase. L'application de la formule de Scherrer sur les pics de diffractions les plus intenses ont permis de déterminer que la taille moyenne des particules est de l'ordre de 6 nm, taille qui est confirmée par microscopie électronique à transmission à haute résolution (Figure 3). La taille des particules cristallisées n'évolue pas au cours du temps. Cependant, au début de la réaction, la fraction de matériau cristallisé est relativement faible et il existe une coexistence de phase amorphe et de phase cristallisée. La cristallisation n'est complète qu'au-delà de 60J.



**Figure 3** : Suivi par diffraction des rayons X et par Microscopie électronique à transmission à haute résolution de la cristallinité des particules de  $\text{TiO}_2$  en fonction du temps de synthèse. (a : au bout de 17j de synthèse et b : au bout de 60j).

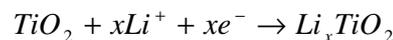
Après dépôt de ces nanoparticules sur un substrat de verre conducteur par impression sérigraphique, la comparaison des courbes obtenues par cyclage voltamétrique (Figure 4) de ces échantillons dans le noir et sous illumination a permis de mettre en évidence une différence importante au niveau des potentiels rédox et intensités de courants mis en jeu dans les réactions d'oxydo-réductions. La capacité croît en réduction et décroît en oxydation.



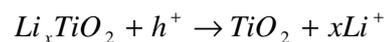
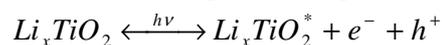
**Figure 4** : Cyclage voltamétrique d'une cellule constitué d'une couche de  $\text{TiO}_2$  de  $10\mu\text{m}$  d'épaisseur comme électrode positive et d'une feuille de lithium comme électrode négative. La vitesse de balayage est de  $0.5\text{ mV/s}$ .

Pour vérifier que le photo-courant observé provient réellement de l'insertion d'ion lithium, la même expérience a été réalisée dans un électrolyte qui ne contient pas d'ion susceptible de s'insérer au sein du  $\text{TiO}_2$  mais aucun photo-courant n'a été observé. Cela signifie que l'illumination de l'électrode  $\text{TiO}_2$  modifie les mécanismes d'insertions de l'ion  $\text{Li}^+$ . Pour l'expliquer, deux types de réactions antagonistes doivent être considérées :

- La réaction d'insertion induite par le potentiel qui est imposé



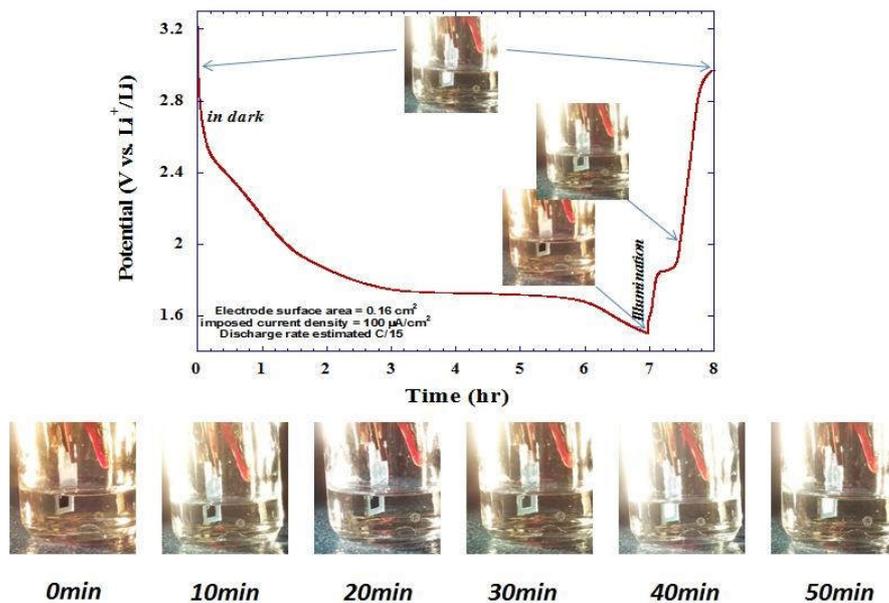
- La réaction de désinsertion induite par l'absorption de photon



Tout se passe comme si sites d'insertions de surfaces sont continuellement renouvelées à travers la désinsertion induite par l'absorption des photons. Cela se traduit par une augmentation du courant de réduction. Ces résultats sont en accord avec la littérature, dans lesquels, des phénomènes de photo-désinsertion ont également été rapportés avec  $\text{TiO}_2$ <sup>8</sup>.

Une étude visant à exploiter ce phénomène afin de recharger une batterie a été réalisée. Pour cela, des mesures galvanostatiques ont été réalisées sur une cellule identique. La cellule a tout

d'abord été déchargée dans le noir jusqu'à un potentiel de 1,5 V avant d'être exposée à la lumière (en circuit ouvert). Une recharge complète de la cellule a ainsi été observée au bout d'une heure, prouvant que le phénomène de photo-désinsertion peut être exploité afin de réaliser une batterie photo-rechargeable. Notons que la recharge n'a pas lieu si on n'illumine pas la photo-électrode. De plus, les cellules étant transparentes, l'évolution de la réaction peut être suivie visuellement à travers le changement de couleur du photo-électrode car  $Ti^{3+}$  dans  $Li_xTiO_2$  est caractérisé par une coloration bleu foncé alors que  $Ti^{4+}$  dans  $TiO_2$  est caractérisé par une couleur blanche (Figure 5).



**Figure 5** : Mise en évidence de la possibilité de recharger une batterie au lithium par la lumière, grâce au phénomène de photo-désinsertion de  $Li^+$  dans  $Li_xTiO_2$

Notons que ces résultats sont reproductibles et que 8 cycles de décharge/photo-recharge ont pu être réalisés sur une même cellule. Ces résultats sont très encourageants pour le développement de batteries photo-rechargeables, considérant qu'à ce jour, seuls Ng et al.<sup>9</sup> et Nguyen et al.<sup>10</sup> ont, à ce jour, rapporté des résultats comparables.

### Conclusions

Des nanoparticules de  $TiO_2$  (anatase) de l'ordre de 6 nm ont été synthétisées à température ambiante. La caractérisation de cellules électrochimique transparentes utilisant ces matériaux comme photo-anode a permis de mettre en évidence des phénomènes de photo-désinsertion de  $Li^+$ , par la seule action de lumière. Ces phénomènes ont par la suite été exploités pour démontrer qu'il est possible de réaliser des batteries qui peuvent être rechargées uniquement par la lumière : des batteries photo-rechargeables.



## Références

- [1] : J. E. Aldy, J. Ashton, R. Baron, D. Bodansky, S. Charnovitz, E. Diringer, T. C. Heller, J. Pershing, P. R. Shukla, L. Tubiana, F. Tudela and X. Wang, [http://stephenschneider.stanford.edu/Publications/PDF\\_Papers/EquityandClimate.pdf](http://stephenschneider.stanford.edu/Publications/PDF_Papers/EquityandClimate.pdf), 2015, 61-85.
- [2] : T. Nakata, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, 30, 417 - 475.
- [3] : W. Zhao, X-F. Wang, E. Zheng, Y. Wei, Y. Sanehira, and G. Chen, *Journal of Power Sources*, 2017, 350, 28-34.
- [4] : A. Paoletta, C. Faure, G. Bertoni, S. Marras, A. Guerfi, A. Darwiche, P. Hovington, B. Commarieu, Z. Wang, M. Prato, M. Colombo, S. Monaco, W. Zhu, Z. Feng, A. Vijn, C. George, G. P. Demopoulos, M. Armand and K. Zaghbi, *Nature communications*, 2017, DOI: 10.1038/ncomms14643.
- [5] : G. Betz, H. Tributsch and S. Fiechter, *Journal of The Electrochemical Society*, 1984, 131, 640-644.
- [6] : G. Betz, H. Tributsch and R. Marchand, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1984, 14, 315-322.
- [7] : Christian Andriamiadamanana, Christel Laberty-Robert, Moulay T. Sougrati, Sandra Casale, Carine Davoisne, Snehangshu Patra, and Frederic Sauvage, *Inorganic Chemistry* 53 (2014) 10129 -10139.
- [8] : A. Molinari, A. Maldotti, R. Amadelli, *Catalysis Today*, 2017, 281, 71-77.
- [9] : C. Ng, Y. H. Ng, A. Iwase and R. Amal, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 13421-13426.
- [10] : O. Nguyen, E. Courtin, F. Sauvage, N. Krins, C. Sanchez and C. Laberty-Robert, *Journal of Material Chemistry A*, 2017, 5, 5927-5933.



## Impact des nanosciences et nanotechnologies sur notre vie moderne : conditions pour leur mise en oeuvre

**Robert BAPTIST**

*Conseiller Scientifique CEA-LETI, MINATEC*

*Grenoble, France*

Après une courte introduction sur ces "nouveaux" domaines que sont les nanosciences et les nanotechnologies nous parlerons des programmes d'enseignement universitaire et de la recherche académique ou appliquée qui leur sont associées. L'importance des liens entre les diverses disciplines et la relation de cause à effet entre nanosciences et nanotechnologies sera illustrée au travers d'exemples tirés des champs de recherche en cours actuellement au sein de notre communauté scientifique à Grenoble. Quelques mots décrivant l'initiative du réseau NanoAndes en Amérique Latine et celle du consortium Minatec Nanolab™ élargiront notre vision et permettront de mieux explorer les champs du "possible".

**Keywords :** *Nanosciences, nanotechnologies, NanoAndes, Minatec Nanolab™*

FIRST INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON MICRO-NANOTECHNOLOGY

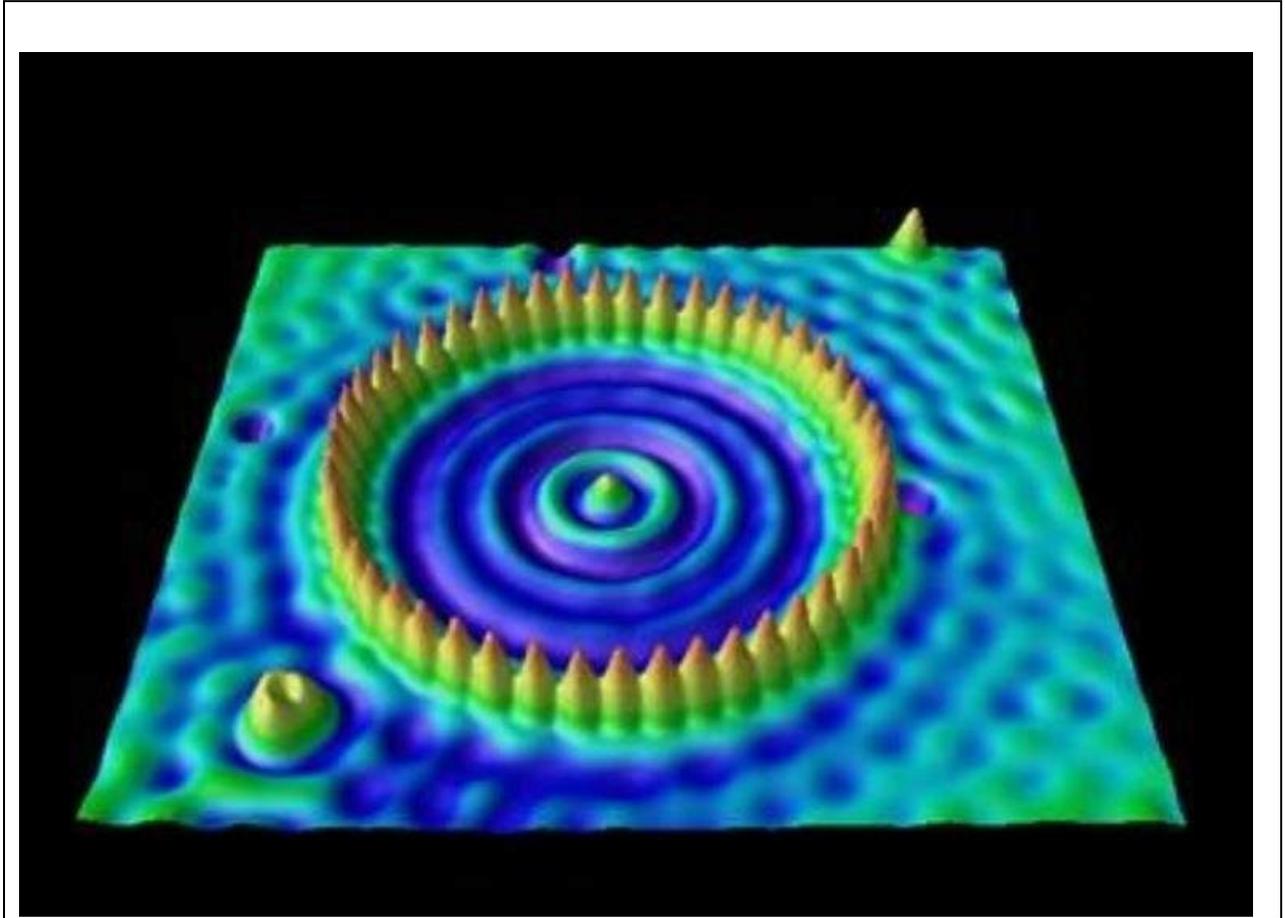
April 11-12 2018



**IMPACT DES NANOSCIENCES ET NANOTECHNOLOGIES SUR  
NOTRE VIE MODERNE: CONDITIONS POUR LEUR MISE EN  
ŒUVRE**

*Robert Baptist  
CEA-LETI, MINATEC  
Grenoble, FRANCE*







## **Matériau composite à base d'argile et de TiO<sub>2</sub> pour le traitement des eaux usées**

**M. ANDRINAINARIVELO<sup>1</sup>,**

*Maitre de Conférences A La Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo  
Mention Procédés Et Ecologie Industrielle*

**P. H. RAVELONANDRO<sup>2</sup>,**

*Professeur Titulaire à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo*

**R. RASOLOMAMPIANINA<sup>3</sup>,**

*Directeur de Recherche au Centre National de Recherche sur L'environnement Antananarivo*

**H. L. ANDRIAMIRINDRAMANANA<sup>4</sup>**

*Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo*

### **Résumé :**

L'objectif principal de cette recherche est de trouver un système capable de traiter les eaux usées urbaines tant au niveau de la qualité physico-chimique que bactériologique. Le matériau composite à base d'argile<sup>1</sup> et de particules de TiO<sub>2</sub><sup>2-3</sup> semble être efficace pour éliminer les pollutions des eaux usées urbaines: cas du lac Marais Masay. En effet, les analyses des



paramètres physico-chimiques<sup>4</sup> (pH, conductivité, MES, turbidité, taux de nitrite, de nitrate, de phosphate et de chlorure, la DCO et la DBO) et bactériologiques (ASR, coliformes fécaux, streptocoques fécaux et Escherichia Coli) ont permis d'apprécier la qualité des eaux traitées. Le modèle a diminué la quantité de la pollution physico-chimique de l'eau usée à la fin du traitement. Le pH est compris entre 6 et 9, la conductivité est réduite, elle passe de 429.33 à 273  $\mu\text{S/cm}$ , la turbidité est de 17.8 NTU, la MES varie de 12.5 mg/l. Les taux de nitrite et du phosphate sont de 0 mg/l. La DBO est inférieure à 50mg/l, la DCO est inférieure à 150 mg/l, toutes les valeurs respectent la norme de rejet. D'après ces résultats, 99,78% des germes Streptocoques fécaux, 99.64% des ASR, 97.84% coliformes fécaux, 98.43% Escherichia colis sont éliminés. Les paramètres microbiologiques et physico-chimiques révèlent que les eaux traitées sont qualitativement améliorées.

**Mots clés** : eaux usées urbaines, pollutions, traitement, matériaux composites

## Introduction

Sur l'ensemble du territoire, près de deux tiers de la population malgache n'ont pas accès à l'eau potable<sup>5</sup>.

Dans les zones rurales, cette proportion s'élève à plus de deux personnes sur trois. Un peu plus de la moitié de la population a accès à l'assainissement<sup>6</sup>.

La situation dans les écoles est encore plus critique: 79 % des écoles primaires des milieux ruraux ne disposent pas de point d'eau dans leurs enceintes, 35 % n'ont pas de latrines et seulement, près de 30 % des infrastructures existantes répondent aux standards.

Compte tenu de ces données statistiques, le problème de l'accès à l'eau potable reste encore un défi pour le pays. La population rurale (entre 75% à 80% de la population malgache) puise l'eau dans des endroits qui ne sont pas très propres. La source du fort taux de prévalence des maladies diarrhéiques provient de ces eaux sales (eaux de puits, eaux de rivière....).

Il existe actuellement différents types d'eaux usées à Madagascar: les eaux usées domestiques, les eaux usées industrielles, les eaux usées pluviales et les eaux usées agricoles. La plupart de ces eaux usées sont déversées sans traitement dans la nature malgré leurs fortes charges en polluants tant organique que minéral.

Compte tenu de ces contextes, la disponibilité d'un dispositif de traitement à la portée de tout le monde s'avère nécessaire. En effet, l'utilisation des produits locaux tels que l'argile pourrait être bénéfique pour la population.

Actuellement, il existe deux grands types de procédés sol-gel: le procédé sol-gel hydrolytique et le procédé sol-gel non hydrolytique. Le procédé sol-gel par la voie de la polymérisation minérale est l'un des aspects chimiques de la Polymérisation Sol-Gel par la voie Métallo-Organique. L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé solgel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques :  $M(\text{OR})_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn<) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné.

La polymérisation, par la voie hydrolytique, se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.



(1) Réaction d'hydrolyse (cas où  $X=H$ )



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée **sol**.

(2) Réaction de condensation (cas où  $X=M$ ).

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-OM. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

Dans cette étude, le précurseur de départ est le tétraisopropoxide de Titane ( $Ti(OiPr)_4$ ) ou *iPr* est le radical isopropyl de formule semi-développée  $(CH_3)_2CH-$  et de l'eau deionisée. Les argiles vertes et blanches ont été utilisées pour servir de support.

L'étude s'est fixée comme objectif principal d'apprécier l'efficacité de traitement d'un modèle à base d'argile et de  $TiO_2$ , en vue d'éliminer les pollutions des eaux usées urbaines.

## Méthode expérimentale

La préparation du matériau composite est divisée en deux étapes: la première étape consiste à synthétiser l'oxyde de titane par le procédé sol-gel hydrolytique dont le mécanisme réactionnel est résumé comme suit:

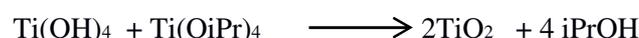
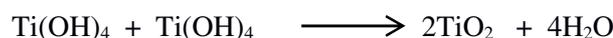
## Synthèse de l'oxyde de titane

Elle s'effectue en deux étapes:

- Etape d'hydrolyse



- Etape de condensation



## Synthèse du matériau composite

On prépare de l'argile sous forme d'un disque plein d'épaisseur 5mm, de diamètre 70 mm et dont la masse est environ de 11,33g, puis on la sèche dans un four 100°C au minimum. On l'active dans de l'acide chlorhydrique concentré pendant quelques minutes.

On pèse 0,2188g de poudre de dioxyde de titane que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique (30 ml) jusqu'à dissolution totale. On étale ensuite le sol sur la surface de l'argile bien préparée et on sèche l'ensemble dans un four environ 300 °C pendant 1 heure.

### Traitement des eaux usées

Le traitement s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à filtrer les eaux usées sur du papier filtre ou sur du sable fin afin d'éliminer les matières en suspension. La deuxième étape utilise le matériau composite (argile-TiO<sub>2</sub>) qui, placé au fond du bécher et en présence de lumière, élimine les polluants chimiques (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) et microbiologiques (Bactéries Anaérobies Sulfito-Réductrices, Streptocoques fécaux, les Coliformes fécaux, et l'Escherichia coli) après 1 heure de contact. Le volume total des eaux usées à traiter est environ 300ml.

### Résultats et discussions

Une étude comparative des résultats obtenus avant et après traitement des eaux usées est discutée dans ce paragraphe.

(03) trois échantillons d'eaux usées ont été étudiées et (01) échantillon traité. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

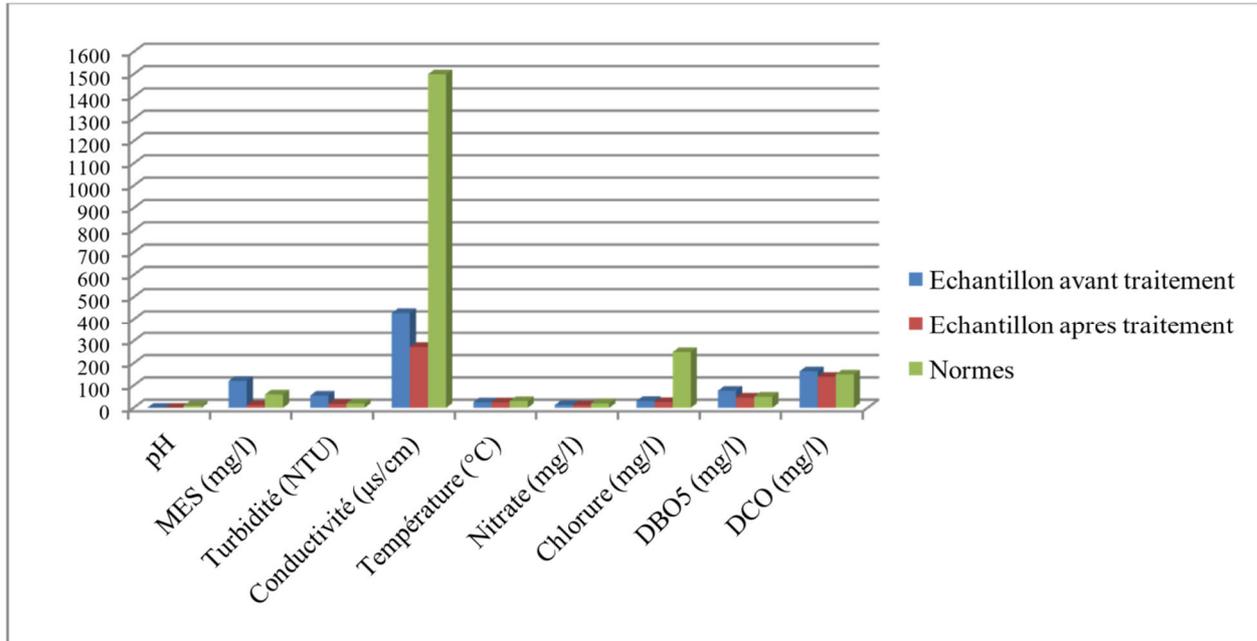
### Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques sont résumées dans le tableau ci-après :

**Tableau 1** : Analyses physico-chimiques des différents paramètres:

<b>Echanti</b> <b>Paramè</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>Moyenne</b>	<b>E4:</b> <b>Echantillon</b> <b>après</b> <b>traitement</b>	<b>Normes</b>
<b>pH</b>	7,66	7,46	7,30	7,47	6,62	6 < pH < 9
<b>MES (mg/l)</b>	153	100	110	121	12,5	< 60
<b>Turbidité (NTU)</b>	59	45,1	60,9	55	17,8	< 20
<b>Conductivité (µs/cm)</b>	495	476	317	429,33	273	< 1500µS/cm
<b>Température (°C)</b>	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	< 30°C
<b>Nitrate (mg/l)</b>	14,03	12,004	13,38	12,806	11,82	< 20
<b>Chlorure (mg/l)</b>	39,08	23,156	29,80	30,68	26,08	< 250

<b>DBO<sub>5</sub> (mg/l)</b>	70	80	80	76,67	46	<50
<b>DCO (mg/l)</b>	156,4	170,72	163,2	163,44	139,014	<150



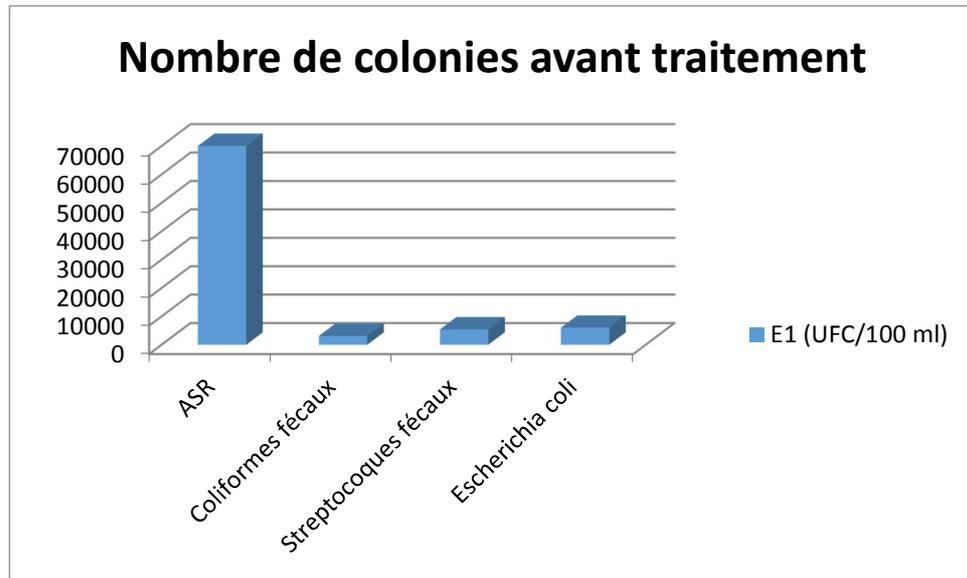
**Figure 1: Evolution des paramètres physico-chimiques**

D'après les résultats, On constate que la valeur moyenne de la MES de l'eau brute à analyser est supérieure à la valeur des Normes d'eau de rejet (<60mg/l) c'est-à-dire elle a une grande concentration. Elle est donc très riche en matières dissoutes et colloïdales. Après traitement, la valeur a diminué fortement car elle est de 12.5 mg/l. Cette diminution est confirmée par la valeur de la turbidité après traitement.

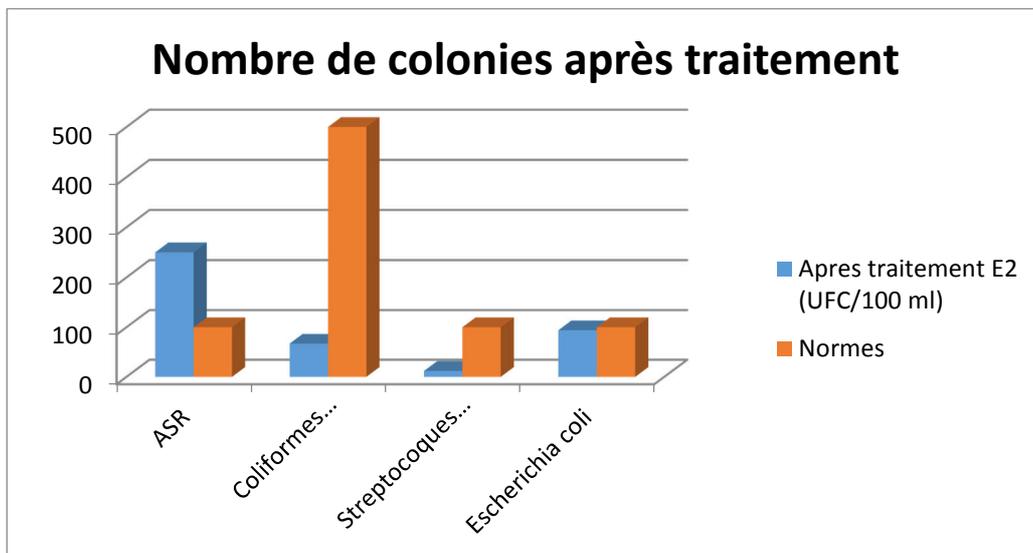
La valeur moyenne de pH de cette eau brute est autour de 7,47. Elle respecte la norme de l'OMS (6 <pH< 9). Les nitrates et les nitrites constituent un danger pour la faune et la flore lorsqu'ils sont en quantité trop importante. Les concentrations en nitrates et en nitrites de nos échantillons bruts n'ont pas dépassé la norme de qualité requise.

### Analyses microbiologiques

Les analyses microbiologiques effectuées sur différents types de microorganismes pathogènes ont montré l'efficacité du matériau composite. En effet, le nombre des germes (ASR, coliformes fécaux, streptocoques fécaux et Escherichia coli) après le traitement, a fortement diminué.



**Figure 2: Nombre de colonies avant traitement**



**Figure 3: Nombre de colonies après traitement**

## Conclusion

Les eaux usées sont des milieux particulièrement favorables au développement des microorganismes de tout genre, notamment les bactéries pathogènes et les virus. La composition microbiologique des effluents est extrêmement conditionnée par les modes de vies et les conditions sanitaires régionales.

L'étude est basée sur la diminution du taux de certaines molécules chimiques nocives pour la vie aquatique et l'élimination des bactéries de ces eaux usées. Elle nous a permis de mettre en



évidence l'efficacité du traitement par l'utilisation du matériau composite formé par l'argile et les nanoparticules de dioxyde de titane capable de dépolluer les eaux usées.

## Bibliographie

1 ANDRIANAINARIVELO MAHANDRIMANANA\*, RANAIVOSON JOSEPH (2013) Physico-Chemical Analysis for different Types of Clays Soils in the Areas of Analamanga, Itasy and Vakinankaratra International Journal of Materials and Chemistry, 3(5): 99-105

1 LATROCHE M., BROHAN L., MARCHAND R, TOURNOUX M (1989) J Solid St Chem 81, 78

1 CARP O, HUISMAN, C.L, AND RELLER, A (2004) Photoinduced Reactivity of Titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, 32, 33-177

1 RAZAFITSIFERANA THEOPHILE, ANDRIANAINARIVELO MAHANDRIMANANA, RAZANAMPARANY Bruno (2014)

Physicochemical Analysis of the Water of Ampombilava Lake in the District of Nosy Be Madagascar, Journal of Resources and Environment, 4(2): 86-94

<sup>1</sup>Base de Données (2005) - Direction de l'Eau Potable et de l'Assainissement – Ministère de l'Energie.

1 EPM 2005 : L'accès à l'assainissement fait référence à l'accès à des toilettes modernes et traditionnelles



## « L'imagerie sans lentille : vers une Instrumentation Haute Résolution, Grand Champ, portable et faible coût »

**Raymond. CAMPAGNOLO**  
*Conseiller Scientifique Cea-Leti, Minatec*  
*Grenoble, France*

### *Résumé*

Le développement récent de capteur d'images, en technologie CMOS, de grande surface et de très haute résolution pour un coût maîtrisé a permis l'émergence d'un nouveau type d'imagerie dit sans lentilles (Lensless Imaging en anglais). Paradoxalement, le principe mis à œuvre dans ce type de microscopie a été imaginé, en 1948, par Dennis Gabor l'inventeur de l'holographie. Nous décrivons la méthode employée pour former l'image finale qui doit être traitée par un algorithme approprié. Nous montrerons des exemples d'applications de cette technique permettant de visualiser des cellules, des bactéries, des virus et des nano particules sur un grand champ avec une instrumentation peu encombrante. Par ces caractéristiques originales, ce type d'équipement ouvre la voie à une instrumentation portable faible coût pour un déploiement au plus près des besoins dans des régions éloignées d'infrastructures lourdes.

**Mots-clés :** *Imagerie sans lentille, microscope sans lentille, imagerie temps réel, holographie*

*“Lensfree imaging : Towards high resolution instrumentation with large field of view and low cost”*

*Par : C.P. Allier, S. Vinjimore Kesavan, Y. Hennequin O. Cioni, F. Momey, T. Bordy, L. Hervé, J.-G. Coutard, S. Morel, A. Berdeu, F. Navarro, J.-M. Dinten, R. Campagnolo, CEA, LETI, MINATEC Campus, Technologies for Healthcare and Biology division, F-38054 Grenoble, France, Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France*

### **Abstract**

Lensfree imaging is an emerging microscopy technique based on in-line holography as invented by Gabor in 1948. Albeit the existence of the method since decades, the recent development of digital sensors, helped the realization of its full potential. Over the recent years, innovations and improvements in CMOS imaging technology design and fabrication have allowed to decrease the pixel pitch down to  $\sim 1\mu\text{m}$  and the number of pixels has dramatically increased up to 250 million of pixels. As a result, the performance of lensfree microscopy, which features a bare CMOS sensor without any magnification optics, have tremendously increased while keeping the design simple, robust, and at a reasonable low cost. The detection ability improved from  $10\mu\text{m}$  (cell) in 2009, to  $1\mu\text{m}$  (bacteria) in 2010, down to  $100\text{nm}$  beads in 2012, paving the way to the detection of viruses in 2013.



**Keywords:** CMOS imaging technolog, lensfree microscopy, bio-imaging

## Introduction

Biology is the study of life, its structure, evolution and origin. Research is continuously developing imaging methods to better understand the structure and function of biological systems. Efforts during the last century to develop the methods of microscopy have pushed the boundaries in terms of resolution, sensitivity, and specificity. The introduction of the electron microscope (1930) allowed for the first time probing sub-micron objects. Photographic sensors (1970) allowed the acquisition of digital images and effective implementation of image processing. More recently the use of a fluorescent protein, GFP (1992), has introduced a new paradigm in cellular imaging. But despite our ability to peer through increasingly powerful and complex microscope, many questions are yet to be answered, e.g. in oncology and morphogenesis. Today, thanks to the new CMOS imaging technology (up to 250 million of pixels, down to 0.8 $\mu$ m pixel pitch) it is possible to build a new microscope, without eyepieces, and draw new perspectives again. In this paper we propose a new framework for bio-imaging based on lensfree microscopy which features only a bare CMOS sensor without any magnification optics, and a LED illumination. Our proposal can be summarized in a set of four guidelines and criteria:

-Multiscale: Life handles different orders of dimensions, ranging from basics units, i.e. ADN (<10nm), viruses (20-500 nm), bacteria (1-3  $\mu$ m) and cells (5-30 $\mu$ m) to more complex system like tissues and small organisms. Observing one dimension only is thus restrictive as it prevents us from accounting the interactions between the different dimensions, e.g. between tissue and cells, between bacteria and viruses. The new imaging modality must allow the simultaneous observation of at least two dimensions.

-Large field of view: Obviously one cannot argue observing biology with a restricted portion of view and hence low statistics. We do consider that the field of view must be larger than 20 mm<sup>2</sup>. This criterion is defined by the dimension of an image featuring e.g. 10,000 cells. Further the imaging modality must allow 3D capture to embrace biology complexity. At first the ability to grab a volume of 100mm<sup>3</sup> will be disruptive in comparison with any other techniques.

-Live capture: Life is about movement and change, and so the acquisition must be real-time. Many phenomena occur in the order of minutes (e.g. cell motility, bacteria growth, etc.), but there are many that lasts much longer, in the order of hours up to weeks. As a compromise: we require the frame-rate to be smaller than 10 minutes and the movie duration to extend more than 24 hours.

-Simple, small and cheap: We want to spread the new microscopy at a large scale. This guideline is thus a prerequisite that cannot suffer from any compromise.

One will not doubt about the relevance of the proposed framework but its feasibility. Not any microscopy technique satisfactory tucks the four mentioned guidelines. Even taken separately, the guidelines strongly redefine bio imaging as we know it today. For instance, compound (lens-based) microscope is meant to observe a tiny portion of view (<1mm<sup>2</sup>) featuring at most hundreds of cells within a focal plane. At large magnification, very few cells are visible. So in order to gain additional information, microscopy makes use of multiple refinements (raster

scan, fluorescence, time-lapse, super-resolution, etc.). But clearly this is at the price of larger cost and complexity and the fourth guidelines ‘simple, small and cheap’ is not fulfilled. In this paper we demonstrate the capabilities of lensfree microscopy to fulfill most if not all of the guidelines.

### Detection of bacteria and viruses

Lensfree imaging has attracted a lot of attention for cell monitoring due to its very large field of view with microscopic resolution, compact setup (Fig. 1), easy implementation and image quality when reconstructing holographic data [1–5]. However, imaging small objects, like bacteria (~1 μm) and further viruses (~100 nm), has proven be difficult, as these objects usually do not diffract enough light to be detected when into aqueous buffers. We discovered in 2009 that the use of thin wetting film after the sample dry-up results into the self-assembling of microlenses that strongly amplifies the signal of micro and nano biological objects

[6][7][8]. Something we like to call ‘optofluidics at the bottom’. Hence creating a thin wetting film transferred the challenge from detecting the object itself to detecting the effect of the microlenses that formed onto the objects. This allowed us to increase the signal to noise ratio of bacteria detection up to 100 and dramatically enhanced the detection efficiency up to 70% [9] (Figs. 1 and 2). Next, in collaboration with the Ozcan Group (UCLA), we achieved the detection of single viruses as small as 100 nm, again without compromising the large field of view of 25mm<sup>2</sup> and overall simplicity [10]. These breakthrough paved the way for simple bacterial and viral load assays.

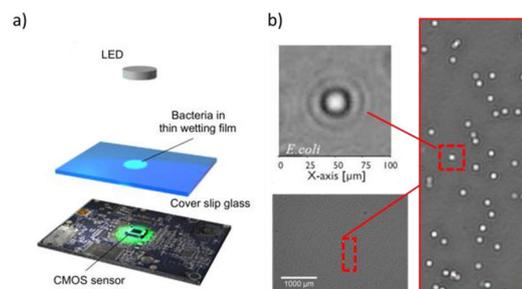


Fig. 1.(a) Schematic of the thin wetting film lensfree imaging setup for the detection of bacteria.

(b) Image of a sample containing E.Coli bacteria recorded in the presence of a thin wetting film of DI water. An 11μl droplet has been evaporated to form a ~7mm in diameter thin wetting film. The FOV of the CMOS sensor is 24 mm<sup>2</sup>. 1700 bacteria are detected using a pattern matching algorithm.

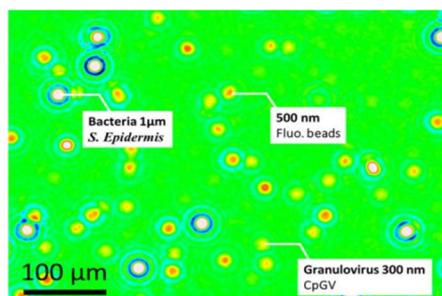


Fig. 2. Detection of Granulovirus (300 nm), beads (500 nm) and bacteria (1 $\mu$ m) by means of thin wetting film lensfree microscopy

### Video lensfree microscopy of cell culture

Majority of modern-day microscopic techniques focuses on increasing resolution which, is achieved at the expense of cost, compactness, simplicity, and field of view. The substantial decrease in the field of observation limits the visibility to a few single cells at best. Therefore, despite our ability to peer through the cells using increasingly powerful optical instruments, fundamental biology questions remain unanswered at mesoscopic scales. A global view of cell population with significant statistics both in terms of cell numbers, space and time is necessary to understand the dynamics of cell biology, taking in to account the heterogeneity of the population and the cell-cell variability. By focusing on simplicity, cost, feasibility, field of view, and time-lapse in-incubator imaging, we developed a lensfree video microscope based on digital in-line holography [11–13].

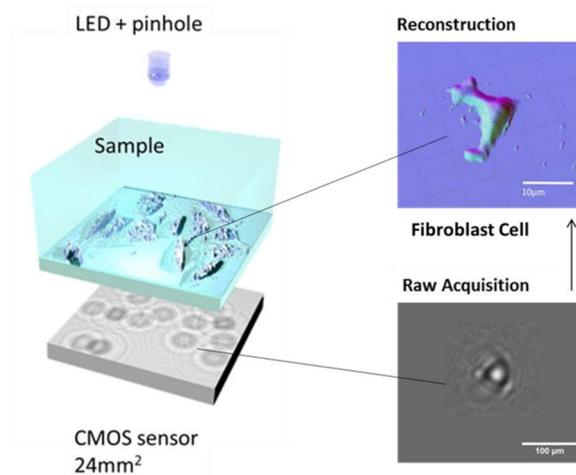


Fig. 3. Experimental setup of the Lensfree video microscope. A CMOS image sensor is used for image acquisition and an LED and a 150  $\mu$ m pinhole for illumination (5 cm above the image sensor). The CMOS image sensor is put in contact with the Petri dish and records the holographic patterns resulting from the interference between the partially coherent incident light and the light scattered by the cells. An holographic reconstruction algorithm is then used to recover the image of the cell from the recorded interference pattern.

In a typical experiment, the lensfree video microscope is placed inside the cell incubator and the culture dish containing the cells is placed on top of the lensfree video microscope (Fig. 3a). This lensfree imaging setup does not acquire an image of the cell but a holographic interference pattern formed by the interference of the semi-coherent light scattered by the cell and the light passing directly from the source to the image sensor. A reconstruction algorithm is then used to recover the overall shape of every cell and their precise location from the interference holographic patterns (Fig. 3b and Fig. 4).

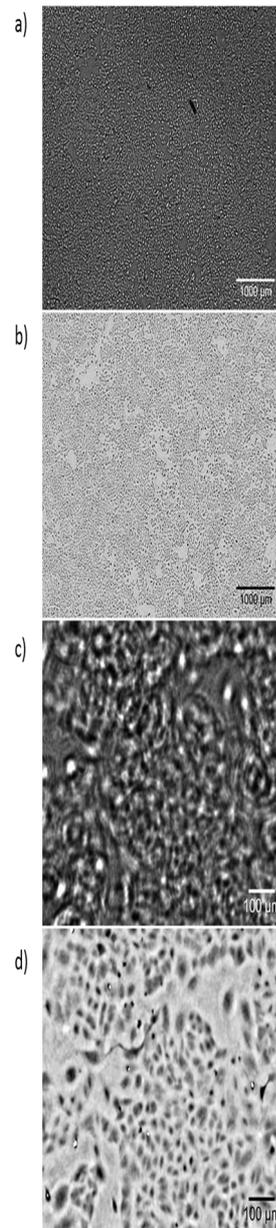


Fig. 4.(a) Raw acquisition of a culture of A549 cells. The field of view is 29.4 mm<sup>2</sup> and the pixel pitch 1.67µm. (b) Holographic reconstruction of the recorded interference image. The results is a phase image which depicts the cells in dark gray over a light grey background. (c) and (d) are cropped image taken respectively in (a) and (b). In (d), ultimately one can distinguish all single cells (dark grey), their size and their density. After cell segmentation, we have determined the number of cells to be approximately 21.000 images simultaneously by the lensfree microscopy setup..

The holographic reconstruction is based on a phase retrieval algorithm as described in [14], [15]. The resolution of the reconstructed image of 2 to 3 µm yet allows to distinguish single cell and their micrometric features (Fig .4d). The obtained reconstructed phase image is further used to perform e.g. cell counting and cell segmentation up to a density of 20.000 cells

per field of view (FOV). And different devised metrics i.e. number of cells in the FOV (field of view), percentage of occupied surface, cellsubstrate adhesion, cell length, cell area and cell aspect ratio, can be measured as described in [11], [16]. Hence, lensfree video microscopy opens up new horizon to cell culture monitoring, by being able to capture the kinetics of thousands of cells simultaneously directly inside the incubators (Fig. 5). Applications are in the realms of high-throughput drug screening and fundamental biology.

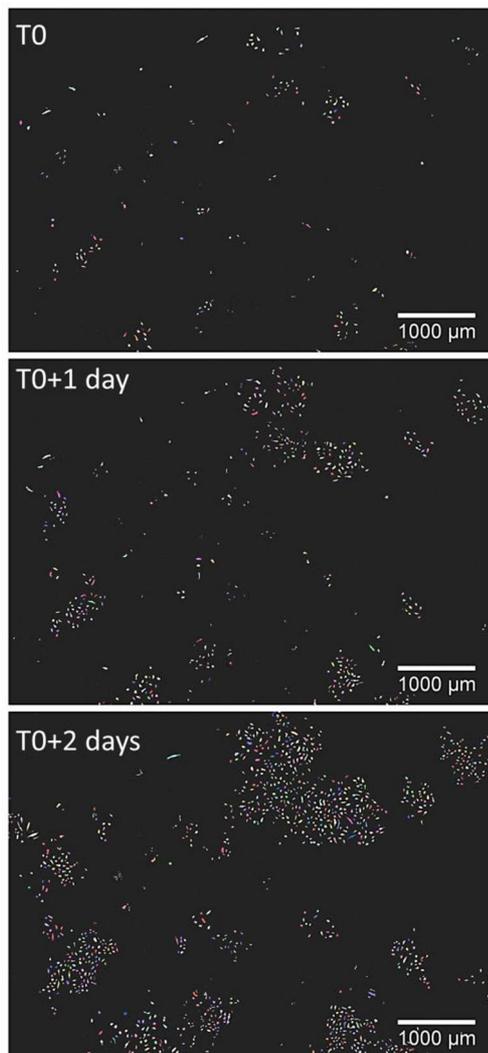


Fig. 5. Time lapse image of a cell culture of HUVECs cells recorded by lensfree video microscopy over several days. The cells are labelled in color after processing a cell tracking algorithm that allows to follow every single cell within a large population of 200- 2000 cells depending on the time of the capture.

### Lensfree imaging of tissue slide

Pathologist examination of tissue slides provides insightful information about a patient's disease. Traditional analysis of tissue slides are performed under a binocular microscope by pathologists. The pathologist can zoom in or out and look into details at the cellular level. However, the field of view is narrowed when using a 20x or 40x objective, and since it is a

visual examination, no image is recorded. Digital slide scanners allow tissue image recording, but this costly device is not used in all pathology laboratories. Moreover, microscope and digital slide scanners require stained tissues. Staining takes several hours, which delays the pathologist examination. We developed a simple cost-effective lensfree imaging method to record 2-4 $\mu$ m resolution wide-field (10 mm<sup>2</sup> - 5 cm<sup>2</sup>) images of stained and unstained tissue slides (Fig. 6).

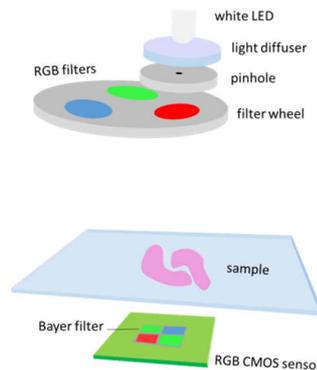


Fig. 6. Time lapse movie showing the entanglement of two primary HUVEC cells in an orbital movement. The cells tracking is performed over 14 hours, with 20 minutes frame rate. The images shows the segmented cells and cell trajectories, both centered on the centroid of gray cell. (b) The summation of the two cells outlined shows the orbital motion with a radius of approximately 70  $\mu$ m.

Our lensfree imaging setup is as follows: the tissue slide is illuminated with a semi-coherent light source, like a white light fiber-coupled led going through a 20nm bandwidth color filter. We used three color filters with 480nm, 542nm and 610nm central wavelengths. A 150  $\mu$ m pinhole acts as a secondary source and controls the source spatial coherence. The pinhole is located about 5 cm away from the tissue sample, and the tissue slide is set up as close as possible to the sensor (about 300 $\mu$ m). The sensor active area is 3.6mm x 2.7mm with 1.4 $\mu$ m square pixels. Since the sample is close to the sensor surface, this configuration is different from in-line digital holography microscopy, where the sample is in contact with the sensor. This configuration allows wide-field imaging over the whole sensor area. Motorized translation stages were used to move the slide parallel to the sensor plane, allowing scanning of the whole tissue slice, up to 5cm<sup>2</sup>. Multiple holograms are recorded with different wavelength illumination, and a multispectral algorithm is used to retrieve both amplitude and phase. Our method can be used to retrieve images of stained tissue slides (Fig. 7). For such absorbing object, the useful information is included in the modulus of the reconstructed complex field, as shown on Figure 7, and color images can be recovered.

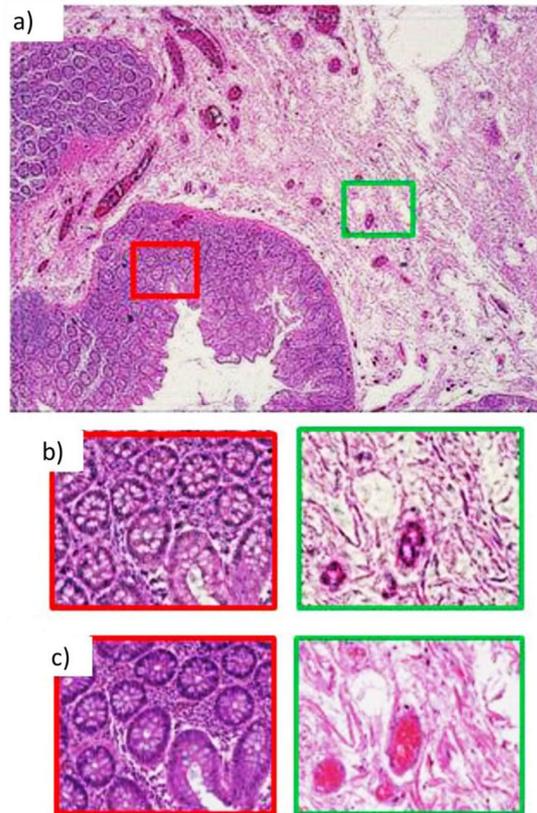


Fig. 7. Lensfree imaging of a stained intestine slide. RGB reconstructed magnitude from the multispectral reconstruction algorithm. (a) RGB reconstructed magnitude from the multispectral reconstruction algorithm, after color contrast adjustment. (b) Details from (a). (c) For comparison x20 microscope image. Of the region of interests shown in (b).

## Conclusion

In sum we have discussed a disruptive bio-physics imaging framework which favors statistics (10,000 cells at glance), dynamics (videos from days to weeks) and multiscale ability (from cell population to single cell, from minutes to hours observations). Lensfree microscopy takes advantage of the ongoing innovations in the realms of the CMOS imaging technology, so its performance will continue to improve drastically in a near future. And we argue that lensfree microscopy has the potential to be the new microscope that will fulfill most requirements of diagnostics, drug screening and fundamental Biology applications, e.g. sound statistics, label-free measurement, cost and ease of use.

## References

- [1] L. Repetto, E. Piano, and C. Pontiggia, "Lensless digital holographic microscope with light-emitting diode illumination," *Optics letters*, vol. 29, no. 10, pp. 1132–4, May 2004.
- [2] S. Seo, T.-W. Su, A. Erlinger, and A. Ozcan, "Multi-color LUCAS: Lensfree On-chip Cytometry Using Tunable Monochromatic Illumination and Digital Noise Reduction," *Cellular and Molecular Bioengineering*, vol. 1, no. 2–3, pp. 146–156, Aug. 2008.



- [3] S. Moon, H. O. Keles, A. Ozcan, A. Khademhosseini, E. Haeggstrom, D. Kuritzkes, and U. Demirci, "Integrating microfluidics and lensless imaging for point-of-care testing.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 24, no. 11, pp. 3208–14, Jul. 2009.
- [4] D. Tseng, O. Mudanyali, C. Oztoprak, S. O. Isikman, I. Sencan, O. Yaglidere, and A. Ozcan, "Lensfree microscopy on a cellphone.," *Lab on a chip*, vol. 10, no. 14, pp. 1787–92, Jul. 2010.
- [5] O. Mudanyali, C. Oztoprak, D. Tseng, A. Erlinger, and A. Ozcan, "Detection of waterborne parasites using field-portable and costeffective lensfree microscopy.," *Lab on a chip*, vol. 10, no. 18, pp. 2419–23, Sep. 2010.
- [6] C. P. Allier, G. Hiernard, V. Poher, and J. M. Dinten, "Bacteria detection with thin wetting film lensless imaging.," *Biomedical optics express*, vol. 1, no. 3, pp. 762–770, Jan. 2010.
- [7] O. Mudanyali, "Lensfree super-resolution microscopy using wetting films," *Optics express*, 19(18), 17378-17389.
- [8] Y. Hennequin, C.P. Allier et al. "Optical detection and sizing of single nanoparticles using continuous wetting films". *ACS nano*, 7(9), 7601-7609., 2013
- [9] V. Poher, C. P. Allier, J. G. Coutard, et al. "Lensfree in-line holographic detection of bacteria". In European Conferences on Biomedical Optics (pp. 808619-808619). International Society for Optics and Photonics. June 2011.
- [10] O. Mudanyali, E. McLeod, W. Luo, A. Greenbaum, et al. "Wide-field optical detection of nanoparticles using on-chip microscopy and self-assembled nanolenses", *Nature photonics*, 7(3), 247-254. 2013
- [11] S. V. Kesavan, F. Momey, O. Cioni, and N. Dubrulle, "High-throughput monitoring of major cell functions by means of lensfree video microscopy." *Scientific reports*, 4. 2014
- [12] M. E. Dolega, C. Allier, S. Vinjimore Kesavan, S. Gerbaud, F. Kermarrec, P. Marcoux, J.-M. Dinten, X. Gidrol, and P.-D. Nathalie, "Labelfree analysis of prostate acini-like 3D structures by lensfree imaging.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 49C, pp. 176–183, May 2013.
- [13] S. V. Kesavan, F. P. Navarro, et al., "Real-time label-free detection of dividing cells by means of lensfree video-microscopy". *Journal of biomedical optics*, 19(3), 2013
- [14] J. R. Fienup, "Phase retrieval algorithms: a comparison.," *Applied optics*, vol. 21, no. 15, pp. 2758–69, Aug. 1982.
- [15] L. Denis, C. Fournier, T. Fournel, and C. Ducottet, "Numerical suppression of the twin-image in in-line holography of a volume of micro-objects," *Measurement Science and Technology*, 19(7), 074004.
- [16] C. P. Allier, S. V. Kesavan, et al., "Video lensfree microscopy of 2D and 3D cultures of cells," In SPIE BiOS (pp. 89471H-89471H). International Society for Optics and Photonics. 2013



# La théorie de la fonctionnelle de la densité et ses applications en nanotechnologie

R. T. RANAIVOSON<sup>1</sup>, RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA<sup>1</sup>, H. RAKOTOSON<sup>1</sup>,  
H. ANDRIANIAINA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Département Informatique et Physique Théorique

<sup>2</sup>Département Instrumentation et Nanotechnologie

Institut National des Sciences et Techniques Nucleaires (INSTN-Madagascar)

BP 3907, Antananarivo101, Madagascar

## Résumé

Nous proposons dans ce travail de faire une présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de ses principales applications dans la nanotechnologie. Le contenu est principalement une brève description, une revue et brève synthèse de contenus de divers publications et documents scientifiques. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode basée sur la physique quantique et l'électromagnétisme qui permet d'étudier les structures négatoniques des systèmes composés de plusieurs atomes et d'en déduire leurs propriétés physico-chimiques. Combinée avec des méthodes de physique numérique, elle constitue la base de plusieurs méthodes de calcul *ab-initio* les plus efficaces et les plus utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres qui définissent les propriétés de divers matériaux et structures. Elle peut être en particulier appliquée dans l'étude des nanomatériaux et des nanostructures. Depuis sa première formulation par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham dans les années 1964-65, la théorie et les méthodes numériques associées ont bénéficié de diverses améliorations continues qui les ont rendues de plus en plus efficaces et applicables dans des domaines très variés. Notre exposé commence avec une introduction suivie d'une section concernant le formalisme de la dite théorie. Nous parlons ensuite des méthodes d'approximations, des diverses extensions du formalisme, des méthodes numériques utilisées dans les calculs pratiques et des applications dans les nanosciences et les nanotechnologies. Quelques logiciels les plus utilisés actuellement sont cités et décrits brièvement et l'exemple d'ABINIT est traité plus en détail.

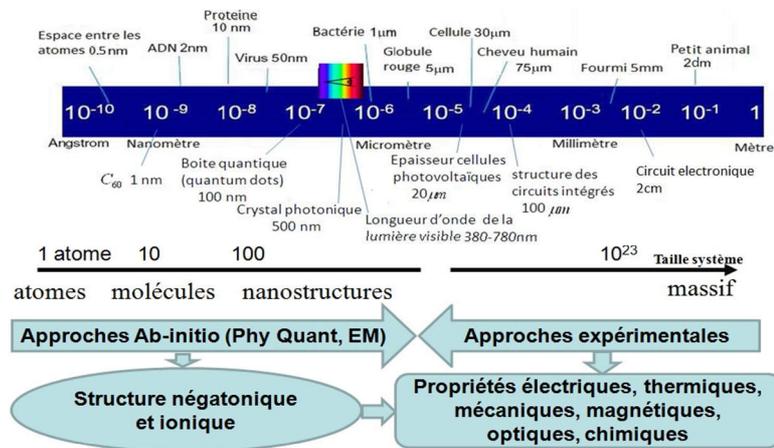
**Mots Clés:** *Théorie de la fonctionnelle de la densité, méthode ab initio, Nanotechnologie, Physique numérique, Physique quantique*

## 1-Généralités et Introduction

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques d'un système donné, on peut distinguer en général trois principales approches : la première purement empirique consiste à réaliser des observations expérimentales et des mesures pour avoir les valeurs des paramètres qui permettent de décrire les propriétés du système. La seconde semi-empirique consiste à introduire une modélisation théorique mais nécessite des études expérimentales pour ajuster les valeurs des paramètres de la modélisation. La troisième, l'approche *ab-initio*, consiste à partir des premiers principes (first principles), i.e les

lois fondamentales, et quelques caractéristiques de base définissant le système pour déterminer, expliquer ou prédire ses propriétés.

Les approches expérimentales se font en général du macroscopique vers le microscopique (approche Top-down) tandis que les approches ab-initio se font plutôt du microscopique vers le macroscopique (approche Bottom-up) puisque la démarche est de déduire les propriétés des systèmes complexes à partir des lois fondamentales régissant les constituants élémentaires de ces systèmes. Les méthodes expérimentales permettent en général d'avoir à partir des mesures effectuées les valeurs des paramètres qui caractérisent les systèmes. Dans les calculs ab-initio, la démarche consiste le plus souvent à déterminer d'abord les structures négatoniques et ioniques du système et d'en déduire ensuite les valeurs des paramètres caractéristiques (figure 1).



**Figure 1 : Echelles caractéristiques de différents systèmes physico-chimiques et comparaison des approches expérimentales et ab-initio.**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory) constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures négatoniques et propriétés des matériaux et systèmes physico-chimiques de tout genre en utilisant uniquement les lois de base de la physique quantique et de l'électromagnétisme (figure 1) et connaissant quelques paramètres comme les numéros atomiques des atomes constitutifs [1-89]. Les mises en pratique des méthodes ab-initio, comme celles basées sur la DFT, nécessitent en général des méthodes numériques avec des ressources informatiques adéquates. Ces méthodes peuvent donc être considérées comme étant dans le cadre de la physique numérique.

La DFT est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn [1], suivi de celui de Kohn et Sham [2]. W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998 [3]. La DFT permet d'aborder le problème de la structure négatonique des systèmes ions-négatons en utilisant comme principale quantité de base la densité négatonique [1-44]. Les méthodes ab initio de physique numérique basées sur la DFT ont permis d'avoir des résultats intéressants et difficiles, voir impossibles, à obtenir avec d'autres approches. L'application de ces méthodes et leurs extensions s'avèrent être particulièrement prometteuses pour les nanosciences et les nanotechnologies [45-84]. L'intérêt pour la DFT et ses applications en nanotechnologie sont de plus en plus croissants dans le monde entier (voir figure 2 et 3).

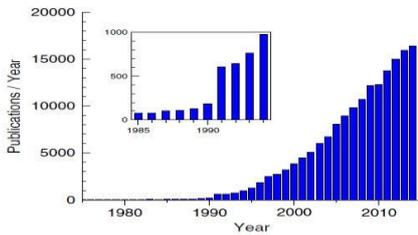


Figure 2 : Nombre de publications par an concernant la DFT [6]

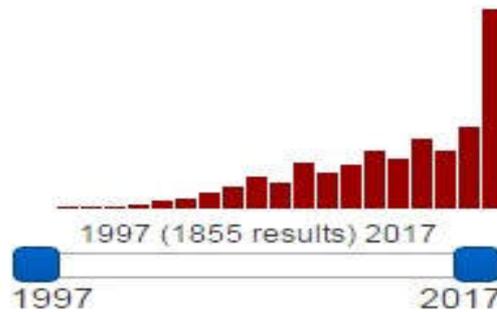


Figure 3 : résultat d'une recherche faite sur [www.worldwidescience.org](http://www.worldwidescience.org) avec les mots clés «density functional theory » et« nano»

Le but de ce travail est de donner un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de ses applications en nanotechnologie. Nous allons parler brièvement de la démarche générale utilisée en physique quantique non relativiste pour décrire la matière considérée comme un système ions-négatons. Nous présenterons le formalisme de la DFT et parlerons des implémentations numériques des méthodes de calculs basées sur cette théorie et des logiciels associés. Le cas du logiciel ABINIT [85-89] sera discuté plus en détail. Nous citerons quelques exemples d'applications de la DFT dans les nanosciences et les nanotechnologies.

## 2- Description quantique de la matière

### 2.1- Equation de Schrödinger pour un état stationnaire

Une quantité donnée de matière (molécules, matériaux, nanosystème, ...) est un système formé de  $N$  ions et  $den$  négatons.

Dans le cadre de la physique quantique non relativiste [90], un état stationnaire  $|\Psi\rangle$  de ce système peut être décrit par une fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \langle \vec{R}_I, \vec{r}_i | \Psi \rangle = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  vérifiant l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}_{tot}\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E_{tot}\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (2.1)$$

$\vec{R}_I, \vec{r}_i$  sont respectivement les coordonnées de l'ion  $I$  et du négaton  $i$ .  $\hat{H}_{tot}$  est l'opérateur hamiltonien du système et  $E_{tot}$  l'énergie totale du système. On a explicitement

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_{ions} + \hat{V}_{ion-ion}(\vec{R}_I) + \hat{T} + \hat{V}_{neg-neg}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{ion-neg}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (2.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{T}_{ions} = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} (\vec{\nabla}_{\vec{R}_I})^2 \quad \hat{V}_{ion-ion}(\vec{R}_I) = - \sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R}_I - \vec{R}_J\|} \\ \hat{T} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} (\vec{\nabla}_{\vec{r}_i})^2 \quad \hat{V}_{neg-neg} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \\ \hat{V}_{ion-neg} = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R}_I - \vec{r}_i\|} \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Notons que les expressions de  $\hat{V}_{ion-ion}$  et  $\hat{V}_{ion-neg}$  sont exactes si est seulement si les ions sont des noyaux atomiques nus.  $Z_I$  les numéros atomiques. Si les ions ne sont pas des noyaux atomiques nus, les potentiels électrostatiques autour d'eux sont modifiés par le cortège négatonique et on n'a plus exactement les expressions dans (2.3). Une approche pour aborder ce problème est l'introduction du concept de pseudo-potentiel [10, 33, 49, 53].

Notons que l'énergie totale  $E_{tot}$  du système peut aussi être prise comme égale à la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}_{tot}$  dans l'état  $|\Psi\rangle$ :  $E_{tot} = \langle \Psi | \hat{H}_{tot} | \Psi \rangle$ . L'énergie peut être alors considérée comme une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$ .

## 2.2- Approximations

La fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$  est une fonction à  $3(N+n)$  variables. L'équation (2.1) est difficile, voire pratiquement impossible, à manipuler. On introduit alors des approximations. Une approximation utilisée souvent est celle qui est connue sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born Oppenheimer. Elle est basée sur le fait que les masses des ions sont beaucoup plus grandes que celles des négatons ( $M_I \gg m_i$ ). On peut alors supposer approximativement que les négatons répondent quasi-instantanément aux positions des ions : ce qui permet de considérer les coordonnées de ces derniers comme étant des paramètres pour l'étude des mouvements des négatons. La fonction d'onde du système peut alors être écrite comme le produit d'une fonction d'onde ionique  $\Psi_{ions}(\vec{R}_I)$  et d'une fonction d'onde négatonique  $\psi(\vec{r}_i)$ :  $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \Psi_{ions}(\vec{R}_I)\psi(\vec{r}_i)$ . L'équation de Schrödinger du système est séparée en deux parties

$$\left\{ \begin{array}{l} [\hat{T} + \hat{V}_{neg-neg}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{ion-neg}(\vec{R}_I, \vec{r}_i)]\psi(\vec{r}_i) = E(\vec{R}_I)\psi(\vec{r}_i) \\ [\hat{T}_{ions} + \hat{V}_{ion-ion}(\vec{R}_I) + E(\vec{R}_I)]\Psi_{ions}(\vec{R}_I) = E_{tot}(\vec{R}_I)\Psi_{ions}(\vec{R}_I) \end{array} \right. \quad (2.4)$$

$E = E(\vec{R}_I)$  est l'énergie des négatons pour une configuration donnée des ions. C'est une valeur propre de l'opérateur hamiltonien négatonique  $\hat{H}$  qui est donné par

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{neg-neg}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{ion-neg}(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (2.5)$$

La détermination de la structure négatonique consiste en principe à trouver les valeurs possibles de  $E$  et les expressions des  $\psi(\vec{r}_i)$ . Mais vu le nombre des variables dans la fonction d'onde



multinégatonique  $\psi(\vec{r}_i)$ , d'autres approximations sont encore introduites pour aborder le problème. Les plus connues sont par exemple l'approximation de Hartree et celle de Hartree-Fock. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde multinégatonique est écrite comme produit de fonctions mononégatoniques. L'approximation de Hartree-Fock améliore celle de Hartree en tenant compte de la nature fermionique des négatons qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique [33]. Notons aussi que pour être plus réaliste il faut encore tenir compte des spins des négatons et des effets relativistes.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, on considère aussi le plus souvent le mouvement des ions comme approximativement classique : leurs coordonnées deviennent alors des simples paramètres classiques dans la dynamique quantique des négatons [33]. L'étude de la dynamique des ions en relation avec ceux des négatons est l'objet des théories de dynamique moléculaire dont l'une des formulations les plus connues est celle de Carr-Parinello [91, 92] dans laquelle les négatons sont traités avec la DFT. Des études concernant ce sujet peuvent être aussi trouvées dans les références [93- 95].

Une approche alternative à la résolution directe de l'équation de Schrödinger pour aborder le problème de la structure négatonique est d'écrire l'énergie  $E$  comme étant une fonctionnelle de la fonction d'onde :

$$E = E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.6)$$

et d'utiliser un principe variationnel pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn ont constaté qu'il est plus commode d'utiliser la variable-fonction densité négatonique  $\rho(\vec{r})$  au lieu de la fonction d'onde dans le cadre de ce calcul variationnel :  $E$  est alors considéré comme étant une fonctionnelle de la densité négatonique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

Cette constatation peut être considérée comme étant le point de départ de la DFT.

### 3- Formalisme de la DFT 3.1- Densité négatonique

La densité négatonique  $\rho(\vec{r})$  est le nombre de négatons par unité de volume au voisinage du point de coordonnée  $\vec{r}$ . Elle satisfait à des conditions de normalisation et de finitude

$$\begin{cases} \iiint \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = n \\ \lim_{r \rightarrow +\infty} \rho(\vec{r}) = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

$n$  étant le nombre total de négatons dans le système considéré. Elle peut être exprimée en fonction de la fonction d'onde multinégatonique  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  par la relation

$$\rho(\vec{r}) = n \iiint \dots \iiint |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_n \quad (3.2)$$

#### 3.1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1].

**Théorème 1 :** Le potentiel  $\hat{V}_{ion-neg} = \hat{V}_{ext}$  est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité négatonique. Si deux systèmes de négatons sont respectivement soumis à des potentiels  $\hat{V}_{ext1}$  et  $\hat{V}_{ext2}$  et possède la même densité  $\rho(\vec{r})$ , alors on a  $V_{ext1} - V_{ext2} = C^{te}$ . Il en résulte que la densité négatonique  $\rho_{ef}(\vec{r})$  de l'état fondamental détermine le potentiel  $\hat{V}_{ext}$  et toutes les propriétés du système (énergie, fonction d'onde, ...)

**Théorème 2 :** Il existe une fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe. Pour un potentiel et un nombre de négatons donné, l'énergie  $E_{min}$  de l'état fondamental du système minimise cette fonctionnelle, et la densité qui lui est associée correspond à la densité  $\rho_{EF}(\vec{r})$  de l'état fondamental.

$$E_{min} = E[\rho_{EF}(\vec{r})] = \text{Min}\{E[\rho(\vec{r})]\} \Leftrightarrow \left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_{EF}} = 0 \quad (3.3)$$

On écrit la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  sous la forme

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{neg-neg} + \hat{V}_{ions-neg} | \psi \rangle = \mathcal{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] + \iiint \rho(\vec{r}) v_{ions}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.4)$$

La fonctionnelle  $\mathcal{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{neg-neg} | \psi \rangle$  qui est indépendante du potentiel extérieur est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$\mathcal{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{T}_{ne}^{ind}[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iiint \iiint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.5)$$

Le premier terme,  $\mathcal{T}_{ne}^{ind}$ , est la somme des énergies cinétiques des négatons considérées comme des particules indépendantes. Le second terme est l'énergie potentielle d'interaction coulombienne (comme si la densité de charge des négatons se comporte comme une densité de charge classique). Le troisième terme  $\mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})]$  appelé énergie d'échange-corrélation corrige les approximations des deux premiers termes si on tient compte des natures fermioniques des négatons (échange) et des influences mutuelles de leurs mouvements (corrélations).

L'expression de  $E[\rho(\vec{r})]$  permet de constater que le système négatonique réel est formellement équivalente à un système auxiliaire constitué de particules indépendantes de même densité  $\rho(\vec{r})$  que ce système réel, d'énergie cinétique  $\mathcal{T}_{ne}^{ind}[\rho(\vec{r})]$  et d'énergie potentielle totale effective  $\mathcal{V}_{EFF}[\rho(\vec{r})]$

$$\mathcal{V}_{EFF}[\rho(\vec{r})] = \iiint \rho(\vec{r}) v_{ions}(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iiint \iiint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.6)$$

### 3.2- Equations de Kohn-Sham

Chaque particule, élément du système auxiliaire, se comporte comme étant une particule dans un potentiel extérieur  $v_{KS}(\vec{r})$  tel que

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{EFF}}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ions}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta \mathcal{E}_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.7)$$

Le premier terme  $V_{ions}(\vec{r})$  est le potentiel des ions. Le second terme est le potentiel d'interaction coulombienne des particules souvent noté  $V_H(\vec{r})$  et appelé potentiel de Hartree. Le troisième terme est le potentiel d'échange corrélation noté  $V_{XC}(\vec{r})$ .

Les potentiels, les fonctions d'ondes de ces particules et la densité correspondante satisfont aux équations de Kohn et Sham qui sont formellement équivalentes au principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Ces équations sont

$$\begin{cases} V_{KS}(\vec{r}) = V_{ions}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \\ [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})] \phi_a(\vec{r}) = \epsilon_a \phi_a(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_a^{occ} |\phi_a(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (3.8)$$

Les termes dans l'expression de  $V_{KS}(\vec{r})$  sont le potentiel  $V_{ions}(\vec{r})$  des ions, le potentiel d'interaction coulombienne  $V_H(\vec{r})$  entre négatons (potentiel de Hartree) et le potentiel d'échange corrélation  $V_{XC}(\vec{r})$ . Les expressions formelles de  $V_H(\vec{r})$  et de  $V_{XC}(\vec{r})$  sont

$$\begin{cases} V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}' \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \end{cases} \quad (3.9)$$

$V_{XC}(\vec{r})$  est formellement la dérivée fonctionnelle de  $\mathcal{E}_{XC}$  par rapport à  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie totale du système négatonique peut être écrite sous la forme [5, 10]

$$E = \sum_a^{occ} \epsilon_a - \iiint [\frac{1}{2} V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) + \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

Le problème dans la mise en œuvre de la DFT est l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}(\vec{r})$ , en d'autres termes l'évaluation de la fonctionnelle énergie d'échange corrélation  $\mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . Ce problème est résolu par l'introduction de diverses méthodes d'approximations justifiées par le fait que  $\mathcal{E}_{XC}$  est en général petit devant les autres termes intervenant dans l'expression de l'énergie. Cette approche limite toutefois l'efficacité de la DFT dans le cas des systèmes pour lesquels les effets d'échanges-corrélations sont très importantes et non locales.

### 3.3- Fonctionnelle énergie d'échange-corrélation

On ne connaît pas d'expression explicite exacte pour la fonctionnelle énergie d'échange-Corrélation  $\mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . Son étude et la recherche des meilleures approximations possibles constituent une branche active de la DFT [5, 11]. Parmi les principales approximations, on peut citer.

### 3.3.1 Les approximations de types LDA (Local Density Approximation)

La LDA est basée sur l'idée que certains systèmes comme les solides peuvent souvent être considérés comme limite du gaz de négatons homogènes pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. Dans cette approximation,  $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est de la forme.

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \iiint \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.11)$$

avec  $\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  choisi comme localement égal à celui d'un gaz de négatons homogène

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_{XC}^{gaz-hom}[\rho(\vec{r})] \quad (3.12)$$

$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  peut être écrit comme somme de deux termes : un terme d'échange  $\epsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  et un terme de corrélation  $\epsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (3.13)$$

L'expression de  $\epsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est connue analytiquement. Le terme  $\epsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  par contre ne possède pas une expression analytique connue. Toutefois, divers approches ont été déjà considérées pour trouver les meilleures fonctions analytiques [96]. La diversité des fonctions considérées ont conduit à l'introduction de diverses fonctionnelles LDA qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Une détermination, pour les calculs pratiques, de ce terme de corrélation a été aussi faite en utilisant des méthodes numériques de simulation de type Monte Carlo quantique [97, 98].

La LDA est particulièrement adaptée pour l'étude des systèmes plus ou moins homogènes. Elle est acceptable si le gradient de la densité est suffisamment faible. Elle permet, par exemple, de décrire la liaison covalente mais ne peut pas en principe être utilisée pour étudier les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont non négligeables. C'est le cas par exemple des systèmes dans lesquels les interactions de Van der Waals sont importantes. La LDA, par exemple, donne des valeurs non satisfaisantes pour la largeur de la bande interdite, elle sous-estime légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésions [3, 49, 99, 100].

### 3.3.2 Les approximations de types GGA (Generalized Gradient Approximation)

Dans le cas des approximations de types GGA [5, 49, 100, 101], la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme

$$\epsilon_{XC}^{GGA} = \iiint \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.14)$$

### 3.3.3 Les approximations de types Méta-GGA et Hybrides

Au-delà des GGA, il y a aussi d'autres types de fonctionnelles comme, par exemple, les Meta-GGA qui introduisent des dépendances de  $\epsilon_{XC}$  par rapport au laplacien de la densité ou par rapport à l'énergie cinétique [53, 102,103] et les fonctionnelles hybrides qui sont des combinaisons de fonctionnelles de différents types [53, 104]

Les principales fonctionnelles utilisées en DFT sont dénommées avec des acronymes provenant de leurs origines. Il y a, par exemple, la fonctionnelle GGA connue sous l'acronyme PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [101] et la fonctionnelle hybride B3LYP (Becke, trois paramètres, Lee-Yang-Parr) [105]. Cette fonctionnelle hybride B3LYP s'écrit [53]

$$\epsilon_{XC}^{B3LYP} = \epsilon_{XC}^{VWN} + a_0(\epsilon_{XC}^{HF} - \epsilon_{XC}^{VWN}) + a_x(\epsilon_X^{Becke88} - \epsilon_X^{VWN}) + a_c(\epsilon_C^{LYP} - \epsilon_C^{VWN}) \quad (3.15)$$

avec  $a_0 = 0,20$ ;  $a_x = 0,72$  et  $a_c = 0,81$ .  $\epsilon_{XC}^{VWN} = \epsilon_X^{VWN} + \epsilon_C^{VWN}$  est un LDA (Vosko-Wilk-Nusair),  $\epsilon_{XC}^{HF}$  est une fonctionnelle d'échange-corrélation de type Hartree-Fock (HF),  $E_X^{Becke88}$  est une fonctionnelle d'échange GGA introduit par Bethe en 1988 et  $\epsilon_C^{LYP}$  est une fonction de corrélation GGA (Lee-Yang-Parr).

A part les hybrides qui sont des combinaisons de HF, LDA et GGA, il y a aussi d'autres types d'hybrides appelées les méta-hybrides qui peuvent décrire des propriétés plus ou moins compliquées (transfert de charge, cinétique, faible interaction métallique, ...) [53][106]

### 3.4- Résolution des équations de Kohn-Sham

On résout les équations de Kohn-Sham numériquement par itération. L'algorithme est schématisé dans la figure 4:

i) On choisit une densité négatonique initiale  $\rho_0(\vec{r})$ , par exemple

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{I=1}^N \rho_I(\vec{r} - \vec{R}_I) \quad (3.16)$$

avec  $\rho_I(\vec{r})$  la densité négatonique autour du  $I^e$  ion seul et choisi comme origine des coordonnées.

ii) On détermine le potentiel de Kohn-Sham  $v_{KS}(\vec{r}) = v_{KS}[\rho_0(\vec{r})] = v_{ions}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r})$

•  $v_{ions}(\vec{r})$  est la somme des potentiels ioniques centrés sur chaque ion

$$v_{ions}(\vec{r}) = \sum_{I=1}^N v_I(\vec{r} - \vec{R}_I) \quad (3.17)$$

avec  $v_I(\vec{r})$  le potentiel autour du  $I^e$  ion seul et pris comme origine des coordonnées. Si les ions sont des noyaux atomiques nus,  $v_I$  est le potentiel coulombien

$$v_I(\vec{r} - \vec{R}_I) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (3.18)$$



Mais si les ions sont des noyaux avec leurs cortèges négatoniques (les négatons de cœur), les potentiels électrostatiques autour d'eux sont modifiés par ces cortèges ; il faut alors faire appel à des méthodes tenant compte de ce fait comme les méthodes basées sur le concept de pseudopotentiel [10, 33, 49,53]. Une autre méthode très connue qui possède des similarités avec les méthodes de pseudopotentiels mais qui possède des avantages par rapport à ces derniers est la méthode PAW (Projected Augmented Wave) [31, 49, 107,108] qui est implémentée, par exemple, dans le logiciel ABINIT [85-89].

- Le potentiel de Hartree  $\nabla_H(\vec{r})$  peut être évalué directement à partir de l'intégrale (3.9) ou à partir de l'équation de Poisson

$$\vec{\nabla}^2 \nabla_H(\vec{r}) = -e \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (3.19)$$

- Le potentiel d'échange-corrélation  $\nabla_{XC}(\vec{r})$  est donné à partir de l'énergie d'échange corrélation  $\mathcal{E}_{XC}$  par la deuxième relation dans (3.9)

iii) On résout la seconde équation de Kohn-Sham (3.8) donnant les fonctions  $\phi_{a1}$  et les valeurs propres correspondantes  $\epsilon_{a1}$ . Il existe diverses méthodes pour la résolution, chacune possédant leurs avantages et leurs inconvénients [5, 10, 33, 49].

Pour un système périodique, comme par exemple un solide cristallin, on peut faire une résolution dans l'espace réciproque en faisant un développement en onde plane PW (Plane Wave) en exploitant le théorème de Bloch. La résolution se fait alors dans l'espace réciproque [5, 10, 33, 49,109, 110]. **H. ANDRIANIAINA** Explicitement, le développement en onde plane s'écrit pour une fonction d'onde de Kohn-Sham

$$\phi_a(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c(\vec{k}, \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.20)$$

L'introduction de cette expression dans la deuxième équation de Kohn Sham (3.8) transforme cette dernière en une équation pour les coefficients  $c(\vec{k}, \vec{G})$  qu'on résout numériquement en introduisant une énergie de coupure pour avoir un nombre fini d'opérations [5, 10, 33, 49]. Le développement en onde plane peut aussi être utilisé pour les systèmes non périodique avec l'introduction du concept de super-cellule [10, 33]. Cette méthode est par exemple celle qui est implémenté dans le logiciel ABINIT [85-89].

A part les ondes planes, plusieurs autres types de fonctions peuvent aussi être utilisés [5, 33]. On peut citer par exemple l'utilisation de fonctions exponentielles, de fonctions gaussiennes, d'ondelettes et des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO).

Une méthode alternative qui n'utilise pas des développements sur des bases de fonctions est la résolution dans l'espace réel qui est basé sur des méthodes de différences finies et d'éléments finies [10, 33, 111-118]

iii) Une nouvelle densité  $\rho_1(\vec{r})$  est calculée à partir des  $\phi_{a1}$  via la troisième équation de (3.8)

- On teste l'autocoherence des résultats suivant un critère de convergence. Si le critère n'est pas encore satisfait on recommence le cycle (figure 4)

Les critères de convergence les plus utilisées sont basés sur la différence entre les énergies ou les densités correspondant à la  $\alpha^{eme}$  et  $(\alpha - 1)^{eme}$  itération

$$\left\{ \begin{array}{l} |E_\alpha - E_{\alpha-1}| < \eta_E \\ \text{ou} \\ \left| \iiint d^3\vec{r} [\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_{\alpha-1}(\vec{r})] \right| < \eta_\rho \end{array} \right. \quad (3.21)$$

$\eta_E$  et  $\eta_\rho$  étant les valeurs des tolérances (précisions) qu'on choisit dès le départ.

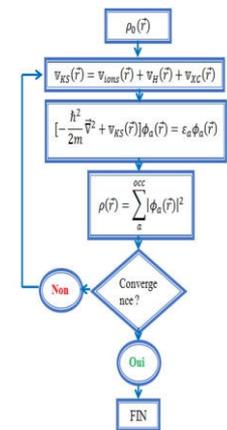


Figure 4 : Processus itératif utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham

La figure 5 présente une illustration de la seconde équation de Kohn-Sham avec les différentes approximations et méthodes utilisées pour traiter les différents termes intervenant dans cette équation.

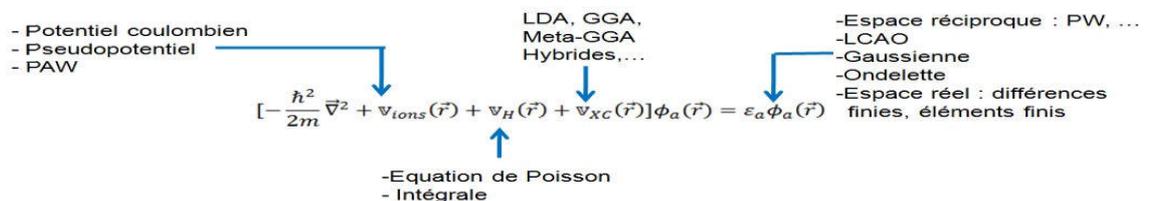


Figure 5 : Approximations et méthodes utilisées pour traiter les différents termes intervenant dans la seconde équation de Kohn-Sham

### 3.5- Extensions de la DFT

Depuis l'avènement de la DFT, plusieurs extensions ont été considérées pour améliorer la théorie et élargir son domaine d'application. Nous listons ci-dessus quelques exemples.

- Pour tenir compte du spin, on a défini comme variables-fonctions fondamentales deux densités négatives :  $\rho^\uparrow(\vec{r})$  et  $\rho^\downarrow(\vec{r})$  qui correspondent respectivement aux deux valeurs possibles de la



projection du spin d'un négaton. La théorie obtenue est la **SDFT**(Spin-DFT) [5, 11,119-121]. Les deux variables-fonctions  $\rho^\uparrow(\vec{r})$  et  $\rho^\downarrow(\vec{r})$  de la SDFT sont reliées avec la densité négatonique totale  $\rho(\vec{r})$  et la densité de magnétisation de spin  $\mu(\vec{r})$  par les relations

$$\begin{cases} \rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \\ \mu(\vec{r}) = \mu_B[\rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})] \end{cases} \quad (3.22)$$

$\mu_B$  étant le magnéton de Bohr. La SDFT est l'une des versions les plus utilisées de la DFT [5].

- La **CDFT** (Current-DFT) [5, 122-127] est la version de la DFT qui inclut l'étude des courants et leurs couplages avec des champs magnétiques.
- La **TD-DFT** (Time Dependent DFT) [5, 14, 35, 128-135] permet, entre autres, l'étude des états excités et des spectres ainsi que l'étude des systèmes se trouvant dans un champ électromagnétique comme le cas d'atomes soumis à l'action du champ intense d'un laser [133]. La formulation de la TD-DFT est basée sur le théorème de Runge-Gross qui généralise celui de Hohenberg-Kohn [128]
- La **RDFT**(Relativistic DFT) [5, 13, 22, 29-30, 37-38, 136-137] est l'extension de la DFT tenant compte des effets relativistes. La variable-fonction fondamentale dans la RDFT est le quadrivecteur densité de courant négatonique  $j^\mu$  ( $\mu = 0,1,2,3$ ).
- La **DFPT** (Density Functional Perturbation Theory) [86,87,138-141]: combine DFT et théorie des perturbations.
- **TCDF** (Two Component DFT) [86, 142-145]: permet d'étudier les positons et les négatons simultanément.

#### 4- Implémentations numérique de la DFT et logiciels associés

##### 4.1- Exemples de logiciels connus et méthodes associées

Le tableau 1 donne quelques exemples de logiciels implémentant numériquement la DFT. La première colonne contient les noms de ces différents logiciels qui sont pour la plupart des acronymes. Les significations de ces acronymes ainsi que les autres informations concernant un logiciel particulier peuvent être trouvées sur le site web correspondant donné dans la cinquième colonne du tableau.

La deuxième colonne indique les licences sous lesquelles chacun de ces logiciels est disponible : libre de type GPL (General Public Licence), libre, académique ou commercial.

La troisième colonne donne les méthodes de discrétisations utilisées : discrétisations dans l'espace réel qui est basé sur des méthodes de différences finies et d'éléments finies [10, 33, 111-118] ou



utilisation du développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham suivant des fonctions de bases. Les principales fonctions de bases utilisées sont les ondes planes (Plane waves : PW) [5, 10, 33, 49, 109, 110], les gaussiennes (GTO : Gaussian Type Orbitals) qui sont des types de fonctions introduit par S.F. Boys en 1950 [146] et qui sont particulièrement utilisées en chimie quantique [147-148], les orbitales atomiques (AO :AtomicOrbitals) , les ondelettes qui sont utilisées depuis environ une dizaine d'années [149-150] et la méthode LAPW (LinearizedAugmented Plane Waves) [151-157]. Certains logiciels comme GPAW et SAMSON combinent plusieurs types de méthodes. Quelques un de ces logiciels, comme ABINIT et SAMSON (Software for Adaptive Modeling and Simulation Of Nanosystems) sont présentés comme particulièrement efficace pour des utilisations dans les domaines des nanosciences et nanotechnologies [87].

La quatrième colonne donne le langage de programmation avec lequel le logiciel correspondant a été développé. On rencontre quatre principaux langages : fortran, C, C++ et Python.

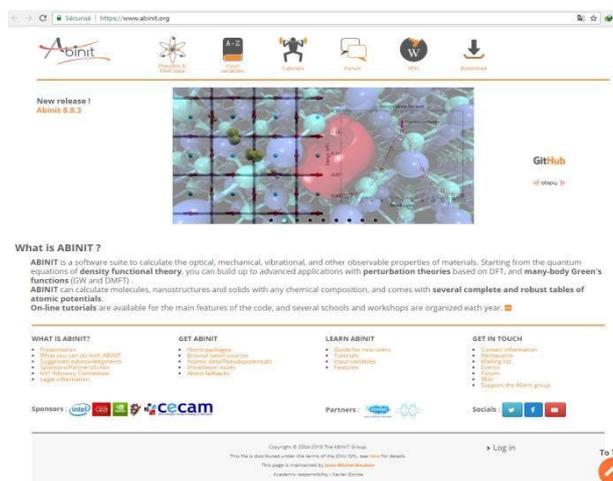
Logiciel	Licence	Méthodes de discrétisations / Bases	Langage	Site web
ABINIT	Libre, GPL	PW,	Fortran	<a href="http://www.abinit.org/">http://www.abinit.org/</a>
BigDFT	Libre, GPL	Ondelettes	Fortran	<a href="http://bigdft.org/Wiki/index.php?title=BigDFT_website">http://bigdft.org/Wiki/index.php?title=BigDFT_website</a>
CASTEP	Académique Commercial	PW	<u>Fortran</u>	<a href="http://www.castep.org/">http://www.castep.org/</a>
CONQUEST	Académique	Espace réel	<u>Fortran</u>	<a href="http://www.conquest.ucl.ac.uk/">www.conquest.ucl.ac.uk /</a>
CPMD	Académique	PW	<u>Fortran</u>	<a href="http://www.cpmc.org/">http://www.cpmc.org/</a>
CP2K	Libre, GPL	PW, GTO	Fortran	<a href="https://www.cp2k.org/">https://www.cp2k.org/</a>
CRYSTAL	Académique Commercial	GTO	Fortran	<a href="http://www.crystal.unito.it/index.php">http://www.crystal.unito.it/index.php</a>
DIRAC	Académique	GTO	<u>Fortran,C</u>	<a href="http://www.diracprogram.org/doku.php">http://www.diracprogram.org/doku.php</a>
EPW	Libre, GPL	PW	<u>Fortran</u>	<a href="http://epw.org.uk/Main/About">http://epw.org.uk/Main/About</a>
ErgoSCF	Libre, GPL	GTO	<u>C++</u>	<a href="http://www.ergoscf.org/">http://www.ergoscf.org/</a>
FLEUR	Libre	LAPW	<u>Fortran</u>	<a href="http://www.flapw.de/pm/index.php">http://www.flapw.de/pm/index.php</a>
GAMESS	Académique	GTO	<u>Fortran</u>	<a href="http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess">http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess</a>
Gaussian	Commercial	GTO	<u>Fortran</u>	<a href="http://gaussian.com/">http://gaussian.com/</a>
GPAW	Libre, GPL	PW, Espace réel, LCAO	<u>Python,C</u>	<a href="https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/">https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/</a>
HORTON	Libre, GPL	GTO	<u>Python,</u> <u>C++</u>	<a href="https://theochem.github.io/horton/">https://theochem.github.io/horton/</a>
JDFTx [158]	Libre,GPL	PW	<u>C++</u>	<a href="http://jdftx.org/">http://jdftx.org/</a>
Octopus	Libre,GPL	Espace réel	<u>Fortran ,C</u>	<a href="http://octopus-code.org/wiki/Main_Page">http://octopus-code.org/wiki/Main_Page</a>
Quantum ESPRESSO	Libre, GPL	PW	<u>Fortran</u>	<a href="http://www.quantum-espresso.org/">http://www.quantum-espresso.org/</a>

SAMSON	Libre	Multiple	<u>C++</u> , <u>Python</u>	<a href="http://www.samson-connect.net">http://www.samson-connect.net</a>
Siam Quantum	Libre, GPL	GTO	<u>C</u>	<a href="https://sites.google.com/site/siamquantum/">https://sites.google.com/site/siamquantum/</a>
SIESTA	Libre, GPL	LCAO	<u>Fortran</u>	<a href="https://departments.icmab.es/leem/siesta/">https://departments.icmab.es/leem/siesta/</a>
VASP	Académique Commercial	PW	<u>Fortran</u>	<a href="http://www.vasp.at/">http://www.vasp.at/</a>
WIEN2k	Commercial	LAPW	<u>Fortran</u> , <u>C</u>	<a href="http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html">http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html</a>

Tableau 1 : exemples de quelques logiciels implémentant actuellement la DFT

#### 4.2- ABINIT et XCrySDen

ABINIT est un logiciel implémentant la DFT qui permet de faire divers calculs dans les domaines concernés par la chimie, les sciences des matériaux, les nanosciences et les nanotechnologies (figure 6,[85-89]). ABINIT est sous licence libre de type GPL et est téléchargeable sur son site web officiel ([www.abinit.org](http://www.abinit.org)). La dernière version actuelle est 8.8.3. L'installation sur un système linux est relativement aisée. Le logiciel installé contient des tutoriels relativement faciles à utiliser. ABINIT peut générer des données pouvant être utilisé et exploité avec d'autres logiciels scientifiques comme Matlab ou Octave. Il peut aussi en particulier générer des fichiers pouvant être utilisés dans XCrySDen [159] qui est un logiciel libre (GPL) permettant de faire des représentations tridimensionnelles de structures atomiques. La figure 6 présente une capture d'écran d'une présentation d'ABINIT sur le site web officiel. Les capacités du logiciel sont listées dans la 7 qui représentent des tableaux extraits de [87]. La figure 8 présente une illustration de l'interface de XCrySDen [159].





List of capabilities of ABINIT, arising from basic DFT.

Capability	Methodology and entry point
Total energy, charge density and forces for finite systems (molecules, clusters, etc.)	PW + NCPP (using a supercell): doc/tutorial/lesson_1.html PAW (using a supercell): Section 3.1 WVL (open boundaries): Section 4.2 Open boundaries to treat the electrostatics for PW + NCPP and PAW: Section 4.3
Total energy, charge density and forces for periodic insulating systems (bulk solids, slabs, supercell, etc.)	PW + NCPP and PAW: doc/tutorial/lesson_3.html, and, for PAW, Section 3.1
Total energy, charge density and forces for periodic metallic systems (bulk solids, slabs, supercell, etc.)	PW + NCPP and PAW: doc/tutorial/lesson_4.html and, for PAW, Section 3.1
Geometry optimization or molecular dynamics	PW + NCPP, PAW and WVL: doc/tutorial/lesson_1.html and ionmov input variable (Broyden algorithm, viscous damping, Nosé thermostat, Langevin dynamics, etc.)
Stresses and primitive cell optimization	PW + NCPP, and PAW: doc/tutorial/lesson_3.html, with ionmov and optcell input variables (full optimization, uniform scaling, fixed volume optimization, fixed stress optimization, etc.)
Total energy, charge density, forces and molecular dynamics for high-temperature plasmas	PW + NCPP (local potentials only): Section 4.4
Macroscopic polarization (Berry phase)	PW + NCPP: doc/tutorial/lesson_ffield.html, PAW: Section 3.4
Periodic systems under finite electric field (Berry phase)	PW + NCPP: doc/tutorial/lesson_ffield.html
Collinear magnetization	PW + NCPP, PAW and WVL: doc/tutorial/lesson_spin.html
Non-collinear magnetization	PW + NCPP, PAW: doc/tutorial/lesson_spin.html
Antiferromagnetism	PW + NCPP, PAW and WVL: doc/tutorial/lesson_spin.html
Electric field gradients	PAW: Section 3.6
Mössbauer Isomer Shift	PAW: Section 3.6
Fermi contact interaction	PAW: Section 3.6
Positron lifetime	PW + NCPP, PAW: Section 4.1
Bader partitioning of density	PW + NCPP: doc/users/aim_help.html
Hirshfeld charges	PW + NCPP: doc/users/cut3d_help.html

Figure 6 : Présentation d'ABINIT sur le site web officiel [85]

List of capabilities of ABINIT, arising from basic DFT.

Table 2

List of approximations available with DFT.

DFT level of approximation	Availability and entry point
Local (Spin) Density Approximation (LDA)	PW + NCC, PAW, and WVL: 9 native ABINIT functionals, <code>ixcc</code> input variable; 16 Libxc functionals, Section 4.6
Generalized Gradient Approximation (GGA)	PW + NCC, PAW, and WVL: 10 native ABINIT functionals, <code>ixcc</code> input variable; 41 Libxc functionals, Section 4.6 (23 functionals for exchange, 8 functionals for correlation, 10 functionals for combined exchange and correlation)
LDA or GGA + U	PAW: Section 3.2
Hybrid functional	PAW: local PBE0, Section 3.3

See Chapter 8 of RM\_ES.

Table 3

List of basic capabilities of ABINIT, arising from the knowledge of Kohn-Sham (KS) electronic structure and from Time-Dependent Density-Functional Theory.

Capability	Methodology and entry point
KS electronic structure	PW + NCPP, PAW and WVL: doc/tutorial/lesson_1.html and doc/tutorial/lesson_3.html See Chapter 7 of RM_ES for the meaning of KS structure.
KS electronic Density of States	PW + NCPP: doc/tutorial/lesson_3.html PAW: Section 3.1
Atomic and angular momentum resolved KS electronic Density of States	PW + NCPP, PAW: doc/tutorial/lesson_3.html PAW: Section 3.1
Energy-resolved charge density, for Tersoff-Hamann approach to STM	PW + NCPP, PAW: <code>prstatm</code> input variable
Frequency-dependent optical and conductivity response	PW + NCPP: doc/users/conducti_manual.pdf or doc/tutorial/lesson_optic.html PAW: Section 3.5
Frequency-resolved non-linear optical response	PW + NCPP: doc/tutorial/lesson_optic.html
Wannier functions	PW + NCPP: doc/tutorial/lesson_wannier90.html
Excitation energies from Time-Dependent Density-Functional Theory	PW + NCPP, for finite systems only, no SPINOR: doc/tutorial/lesson_tddft.html and Section 6.6

Figure 7 : Les capacités d'ABINIT [87]

**XCrySDen** is a crystalline and molecular structure visualisation program aiming at display of isosurfaces and contours, which can be superimposed on crystalline structures and interactively rotated and manipulated. It runs on GNU/Linux.

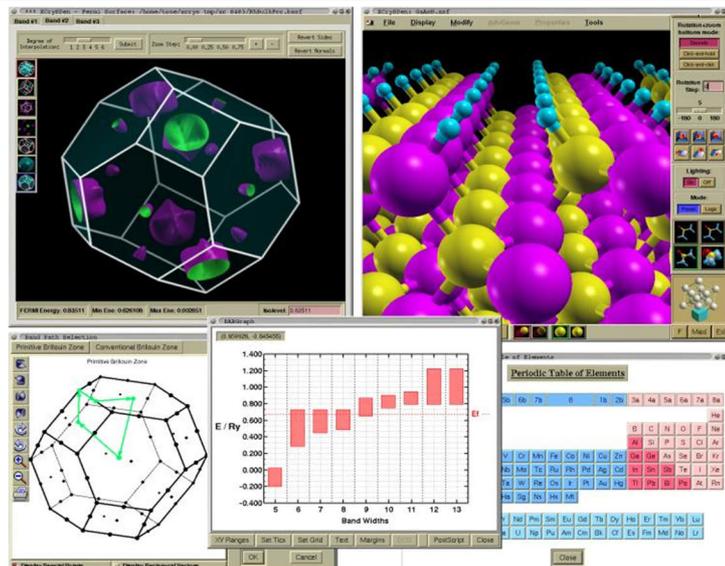




Figure 8 : Capture d'écran- illustration de l'interface de XCrySDen [159]

## 5-Applications dans les nanosciences et les nanotechnologies

Les méthodes de calculs ab-initio basées sur la DFT sont largement utilisées pour des calculs, modélisations et simulations dans les domaines des nanosciences et de nanotechnologies. Leurs utilisations sont de plus en plus croissantes dans le monde. Certains des logiciels du tableau 1 (ABINIT, SAMSON, ...) sont d'ailleurs présentés comme particulièrement dédiés et efficaces pour ce genre d'utilisation.

Les références [45-84] sont des exemples de travaux réalisés dans divers domaines en appliquant les méthodes basées sur la DFT. Les domaines concernéssont très variés, nous pouvons cités par exemples :

- Les modélisations et simulations des nanostructures [45- 48]
- La nanobiologie et la nanomédecine [56-59]
- La nanoélectronique et le photovoltaïque [64-72]
- L'étude du graphène, ses dérivées et les autres matériaux 2D [81-84]

## 6- Conclusion

Nous avons donné un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité : son formalisme, les extensions, les implémentations numériques, les logiciels associés, en particulier ABINIT, et les applications dans les nanosciences et la nanotechnologie.

La DFT et ses extensions sont en pleine évolution et vont certainement encore s'améliorer tant du point de vue fondamentale que appliquée avec le développement des nanosciences et des nanotechnologies.

L'existence des logiciels libres comme ABINIT et XCrySDen permettent de faire des modélisations informatiques dans les nanosciences et les nanotechnologies avec des couts relativement faibles. Cette opportunité est particulièrement intéressante pour le développement de l'enseignement et de la recherche dans un pays en voie de développement comme Madagascar.

## Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review, vol. 136, no. 3B, B864-B871, 1964.
- [2] W. Kohn, L.J Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, vol. 140, no. 4A, A1133-A1138, 1965
- [3] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals, Rev. Mod. Phys 71, 1253, October 1999
- [4] Jerzy Bernholc, Computational Materials Science: The Era of Applied Quantum Mechanics, Physics Today, September 1999
- [5] Klaus Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December, 2006



- [6] R. O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Reviews of Modern Physics*, volume 87, july–september 2015
- [7] J. Hafner, C. Wolverton, G. Ceder, Toward computational material design : The impact of Density Functional Theory on material research. *MRS Bull.*31, 681 (2006)
- [8] R.M. Martin, *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2004.
- [9] R.G , Parr , W.Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York ,1989
- [10] Fernando Nogueira, Alberto Castro, Miguel A.L. Marques, *A Tutorial on Density Functional Theory, A Primer in Density Functional Theory, Second Coimbra School on Computational Physics*, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [11] John P.Perdew, Stefan Kurth, *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century, A Primer in Density Functional Theory, second Coimbra School on Computational Physics*, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [12] Eberhard Engel, *Orbital-Dependent Functionals for the Exchange –Correlation Energy: A Third Generation of Density Functionals, A Primer in Density Functional Theory, Second Coimbra School on Computational Physics*, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [13] Reiner Dreizler, *Relativistic Density Functional Theory, A Primer in Density Functional Theory, Second Coimbra School on Computational Physics*, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), SSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [14] Miguel A.L. Marques, EberhardK.U.Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory, A Primer in Density Functional Theory, Second Coimbra School on Computational Physics*, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [15] Rex W.Godby, Pablo Garcia-Gonzalez, *Density Functional Theories and Self-energy Approaches, A Primer in Density Functional Theory, Second Coimbra School on Computational Physics*, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [16] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Eric Tea, SamyAlmosni, Alain Rolland, Cédric Robert, Jean-Marc Jancu, Charles Cornet, Claudine Katan, Jean-François Guillemoles, Olivier Durand, *Density Functional Theory Simulations of Semiconductors for Photovoltaic Applications: Hybrid OrganicInorganic Perovskites and III/V Heterostructures*
- [17] J.A.Pople, Nobel Lecture: Quantum chemical models, *Rev.Mod.Phys.*71, 1267 (1999)
- [18] [18]R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* , Springer, Berlin, 1990.
- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory* (John Wiley & Sons, New York, 2001).
- [20] R. O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [21] J. M. Seminario (Ed.), *Recent Developments and Applications of Modern DFT* (Elsevier, Amsterdam, 1996).
- [22] R. F. Nalewajski (Ed.), *Density Functional Theory I–IV*, Springer, Topics in Current Chemistry Vols. 180-183,1996.
- [23] V. I. Anisimov (Ed.), *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations: Beyond the Local Density Approximation*, Gordon & Breach, 1999



- [24] N. H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*, Academic Press, London, 1992.
- [25] B. B. Laird, R. B. Ross and T. Ziegler (Eds.), *Chemical Applications of Density Functional Theory*, American Chemical Society, 1996
- [26] D. P. Chong (Ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods*, Singapore, World Scientific, 1995.
- [27] D. Joulbert (Ed.), *Density Functionals: Theory and Applications*, Springer Lecture Notes in Physics Vol. 500, 1998
- [28] J. F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das (Eds.), *Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Plenum, New York, 1998.
- [29] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, Teubner, Leipzig, 1996
- [30] E. K. U. Gross and R. M. Dreizler (Eds.), *Density Functional Theory*, Plenum, New York, 1995.
- [31] Peter E. Blöchl, *Theory and Practice of Density-Functional Theory*, Institute for Theoretical Physics, Clausthal University of Technology, [arXiv:1108.1104](https://arxiv.org/abs/1108.1104)[cond-mat.other], 2011
- [32] Stefan Blügel, *Density Functional Theory in Practice*, Institut für Festkörperforschung Forschungszentrum Jülich GmbH, [www.coursehero.com/file/14293958/sb-pdf/](http://www.coursehero.com/file/14293958/sb-pdf/)
- [33] Yousef Saad, James R. Chelikowsky, Suzanne M. Shontz, Numerical methods for electronic structure calculations of materials, *SIAM Review*, 52(1), 3-54, 2010
- [34] J.P. Perdew, K Schmidt, *Density Functional Theory and Its Application to Materials*, p.1. American Institute of Physics, New York (2001)
- [35] M.A.L Marques, C.A Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E.K.U Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory*. Springer, Berlin Heidelberg, 2006
- [36] Yu-Chang Chen, Application of density functional theory combined with Lippmann-Schwinger equation to thermoelectric properties in atomic/molecular junctions from first principles, World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science Dubai, UAE, April 2015
- [37] P. Strange, *Relativistic Quantum Mechanics with Applications in Condensed Matter and Atomic Physics* Cambridge University Press, Cambridge, 1998
- [38] Sakir Erkoc, Relativistic Density Functional Theory Method: Applications to Autoionization States of Atoms, *Turk J Phys* 30 (2006), pages 231–243, 2006
- [39] Nicolas Onofrio. Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes, 2011
- [40] Maylis Orio. Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007
- [41] HiperSol: Modelling of interfaces for high performance solar cell materials, Photovoltaics and nanotechnology: from innovation to industry, The European Photovoltaics Clusters Edited by Sophia Fantechi, ISBN 978-92-79-16355-5, doi 10.2777/62871, 2011
- [42] R. Joubaud, O. Bernard, A. Delville, A. Ern, B. Rotenberg, P. Turq, Numerical study of density functional theory with mean spherical approximation for ionic condensation in highly charged confined electrolytes, *Physical Review E* 89, 062302 (2014)
- [43] Jinzhu Zhao, First-principles study of ferroelectricity in oxide superlattices, Thèse, Université Bordeaux I (Ecole Doctorale des Sciences Chimiques), Université de Liège (Ecole Doctorale de Physique), 2013



- [44] Simon Blackburn, Analyse des propriétés électroniques de supraconducteurs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité, Thèse, Université de Montréal, 2013
- [45] Serdar ÖĞÜT, First principles Modeling of Nanostructures, Turk J Phys 27, 2003
- [46] Antonio Aliano, Giancarlo Cicero, Ab Initio DFT Simulations of Nanostructures, 2012
- [47] N. Marzari, Realistic Modeling of nanostructures using density functional theory, MRS Bull.31: 681 , 2006
- [48] Antonio Aliano, Giancarlo Cicero, Ab Initio DFT Simulations of Nanostructures, B.Bhushqn (ed.), Encyclopedia of Nanotechnology, 2012
- [49] ChahiraHajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofilsemiconducteurs IIIV, Thèse INSA Rennes, 2014
- [50] Ali Kachmar, Etude par la théorie de la fonctionnelle de la densité et par la dynamique moléculaire Car-Parrinello des mécanismes de synthèse et d'isomérisation de nanomatériaux à base de polyoxométallatesfonctionnalisés,Thèse de Chimie Physique, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2008
- [51] Zenan Qi, Penghui Cao, Harold S. Park, Density functional theory calculation of edge stresses in monolayer MoS<sub>2</sub>, J. Appl. Phys. 114: 163508, 2013
- [52] PrabhatRanjan, Ajay Kumar, TanmoyChakraborty, Computational Study of Nanomaterials Invoking DFT based Descriptors, Environmental Sustainability: Concepts, Principles, Evidences and Innovations-ISBN:978-93-83083-75-6
- [53] Leonardo Andres Espinosa Leal, Theoretical Description of the Optical Properties of Nanostructures Within Time Dependent Density Functional Theory, PhD thesis, University of the Basque Country, 2013
- [54] Theory and Modeling in Nanoscience, Report of the May 10-11 ,2002, Workshop conducted by the Basic Energy Sciences and Advanced Scientific Computing Research, U.S. Department of Energy., 2002
- [55] Claudio Cazorla, The Role of Density Functional Theory Methods in the Prediction of Nanostructured Gas-Adsorbent Materials, arXiv:1502.01100v2 [cond-mat.mtrl-sci], 30 Mar 2015
- [56] M. Monajjemi,Densityfunctionaltheory(DFT) outlook of biological active site junction to singlewalled carbon nanotube,Federal Science Library - Canada, ISSN: 1996-0808 Volume 6 Issue 10, 2012
- [57] A.NooriTahneh, S.BagheriNovir, E.Balali, Density functional theory study of structural and electronic properties of trans and cis structures of thiothixene as a nano-drug, Journal of molecular modeling. Vol 23; Number 12, 2017
- [58] M. Monajjemi, T.Ardalan, H. SeyedHosseiniGhaheh, F. Mollaamin, Density functional theory (DFT) study of C<sub>7</sub> Si<sub>5</sub> Ge<sub>3</sub> cluster as a novel material for vitamin C nano carrier,Federal Science Library - Canada, Volume 5 Issue: 23, 2011
- [59] M. Monajjemi,Densityfunctionaltheory(DFT) outlook of biological active site junction to singlewalled carbon nanotube,Federal Science Library - Canada, ISSN: 1996-0808 Volume 6 Issue 10, 2012
- [60] M.Yoosefian, Z.Ansarinik, N. Etminan, Densityfunctionaltheorycomputational study on solvent effect, molecular conformations, energies and intramolecular hydrogen bond strength in different possible nano-conformers of acetaminophen,Journal of molecular liquids. Vol 213, 2016, 115-121 -- Elsevier Science B.V., Amsterdam. (pages 115-121) , 2016



- [61] Z.Du, N. H. de Leeuw, A combined density functional theory and interatomic potential-based simulation study of the hydration of nano-particulate silicate surfaces, *Surface science*. Vol 554, Number 2-3, 2004, 193-210, Elsevier Science B.V, Amsterdam, pages 193-210,2004
- [62] A. Shokui Rad, K.Ayub, A comparative density functional theory study of guanine chemisorption on Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, and B<sub>12</sub>P<sub>12</sub> nano-cages, *Journal of alloys and compounds*. VOL 672, 2016, 161-169 -- Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2016
- [63] A.S. Ghsemi, F. Ashrafi, Density Functional Theory (DFT) Study of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Adsorptions on HCapped (4,4) Single-Walled Carbon Nanotube, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 4(15): 2523-2528, ISSN: 2040-7467,2012
- [64] Lin Yan-Ming, Jiang Zhen-Yi, Hu Xiao-Yun, Zhang Xiao-Dong, Fan Jun, Miao Hui, Shang Yi-Bo, First-principles study of the electronic and optical properties of the (Y, N)-codoped anatase TiO<sub>2</sub>, *Photocatalyst*, Vol. 21, No. 3 (2012) 033103, 2012
- [65] Daniele Selli, Gianluca Fazio, Cristiana Di Valentin, Using Density Functional Theory to Model Realistic TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Their Photoactivation and Interaction with Water, *Catalysts* 2017, 7, 357; doi:10.3390/catal7120357, 2017
- [66] Yosuke Kanai, Zhigang Wu, Jeffrey C. Grossman, Charge separation in nanoscale photovoltaic materials: recent insights from first principles electronic structure theory, *Journal of Materials Chemistry* 20, p 1053-1061, 2010
- [67] Marco Bernardi, Jessica Lohrman, Priyank V. Kumar, Alec Kirkemünde, Nicola Ferralis, Jeffrey C. Grossman, Shenqiang Ren, Nanocarbon-Based Photovoltaics, [arXiv:1206.5042](https://arxiv.org/abs/1206.5042)[cond-mat.mtrlsci],2012
- [68] Guangsha Shi, First-Principles Calculations of Electronic, Optical, and Transport Properties of Materials for Energy Applications, Dissertation, Doctorate of Philosophy in Materials Science and Engineering and Scientific Computing, University of Michigan, 2017
- [69] Yosuke Kanai, Jeffrey C. Grossman, Role of Semiconducting and Metallic Tubes in P3HT/Carbon Nanotube Photovoltaic Heterojunctions: Density Functional Theory Calculations, *Nano Lett.*, 2008, Vol. 8, No. 3, p. 908-912, 2008
- [70] Corneliu I. Oprea, Petre Panait, Fania Cimpoesu, Marilena Ferbinteanu, Mihai A. Gîrțu, Density Functional Theory (DFT) Study of Coumarin-based Dyes Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Nanoclusters- Applications to Dye-Sensitized Solar Cells, *Materials* 2013, 6, p. 2372-2392, 2013
- [71] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, Alignment of the dye's molecular levels with the TiO<sub>2</sub> band edges in dye-sensitized solar cells: A DFT-TDDFT study. *Nanotechnology* 2008, 19, doi:10.1088/0957-4484/19/42/424002, 2008
- [72] Shityakov, Sergey; Roewer, Norbert; Förster, Carola; Broscheit, Jens-Albert., In Silico Modeling of Indigo and Tyrian Purple Single-Electron Nano-Transistors Using Density Functional Theory [Approach](https://arxiv.org/abs/1707.01219) 2017-07-01 NASA Astrophysics Data System (ADS), DOI: 10.1186/s11671-017-2193-7 Volume: 12 Issue: 1 Pages: 439
- [73] G. Brunello, et al., Density Functional Theory Study and Model Development on Pt Nano-Particles
- [74] Li Zhibing, Density functional theory for field emission from carbon nano-structures, *Ultramicroscopy*. Vol 159; part 2, Pages 162-172 -- Elsevier Science B.V., Amsterdam. Part 2; (pages 162-172) – 2015



- [75] M. Shabalín, D. Fuks, Density functional theory study of the influence of segregation of S or Fe impurities on electromigration in nano-grained copper interconnects, *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, Vol 117 Part 19, 2015
- [76] Nick Rübner-Papior, *Computational Tools and Studies of Graphene Nanostructures*, PhD, Technical University of Denmark, 2016
- [77] Paolo E. Trevisanutto, Markus Holzmann, Michel Côté, Valerio Olevano, Ab initio high-energy excitonic effects in graphite and graphene, *Physical Review B* 81, 121405 (R), 2010
- [78] Fanny Hiebel, Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio, Thèse, Spécialité : nanophysique, Université de Grenoble, 2011
- [79] Steven Demers, *Advanced Density Functional Theory Methods for Materials Science*, Thesis, Doctor of Philosophy, California Institute of Technology, Pasadena, California, 2014
- [80] Karim Elgammal, *Density Functional Theory Calculations of Graphene based Humidity and Carbon Dioxide Sensors*, Licentiate Thesis in Physics, Stockholm, Sweden, 2016
- [81] Marco Polini, Andrea Tomadin, Reza Asgari, A.H. MacDonald, Density-Functional Theory of Graphene Sheets, arXiv:0803.4150v1 [cond-mat.str-el], *Physical Review B* 78, 115426, 2008
- [82] J.L. Ren, L. Zhou, Z.C Lv, C. H. Ding, Y. H. Wu, H. C. Bai, Density functional theory studies on the nano-scaled composites consisted of graphene and acyl hydrazone molecules, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 137 (2016) 012018, 2016
- [83] M. Vanin, *Electronic and chemical properties of graphene-based structures : A density functional theory study*. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU), 2011
- [84] Qing Tang, Zhen Zhou, Zhongfang Chen, Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations, *WIREs ComputMolSci* 2015, 5:360–379. doi: 10.1002/wcms.1224, 2015
- [85] <http://www.abinit.o>
- [86] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneva, D. Caliste, M. Cote, F. Dahm, F. DaPieve, M. Delaveau, M. DiGennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D.R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. LeRoux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukacevic, A. Martin, C. Martins, M.J.T. Oliveira, S. Ponce, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A.H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A.A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, Recent developments in the ABINIT software package (2016)
- [87] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties, *Computer Phys. Comm.* 180, 2582-2615 (2009).
- [88] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan., A brief introduction to the ABINIT software package., *Z. Kristallogr.* 220, 558-562 (2005).



- [89] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan., First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. *Computational Materials Science* 25, 478-492 (2002).
- [90] Raoelina Andriambololona, *Mécanique quantique*, Collection LIRA, INSTN Madagascar, 1990
- [91] R.Car, M.Parrinelo, Unified approach for molecular dynamic and density functional theory, *Phys.Rev. Lett.*, 55 (1985)
- [92] G.Pastore, E.Smargiassi, F.Buda, Theory of ab initio molecular-dynamics calculations, *Phys.Rev.A*, 44 (1991)
- [93] M.C.Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A. Arias, J.D Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.*, 64 (1992)
- [94] W. Andreoni, A.Curioni, New advance in chemistry and material science with CPMD and parallel computing, *Parallel Comput.*, 26 (2000)
- [95] U. Rothlisberger, 15 year of Car-Parrinello simulations in physics, chemistry and biology, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, J. Leszczynski, ed., vol.6, World Scientific, 2001
- [96] J. P. Perdew et A. Zunger, "Correlation energy, structure factor, radial distributionfunction, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.," *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, 1981.
- [97] D. M. Ceperley et B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochasticmethod," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, 1980.
- [98] G. Ortiz et P. Ballone, "Self-interaction correction to density-functional approximations for manyelectron systems." *Physical Review B*, vol. 50, no. 3, 1994
- [99] DiolaBakayoko, *Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice*, *AIP Advances* 4, 127104 (2014)
- [100] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids," *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, 1996
- [101] J. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, 1997
- [102] J.P.Perdew, A Ruzsinszky, G.I. Csonka, L.A. Constantin, J. Sun, Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry. *Phys.Rev.Lett.*, 103:026403, Jul 2009
- [103] J.Tao, J.P.Perdew, V.N.Staroverov, G.E. Scuseria, Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys.Rev.Lett.*, 91:146401, Sep 2003
- [104] A.Seidl, A.Görling, P.Vogl, J.A. Majewski, M. Levy, Generalized Kohn-Sham schemes and the bandgap problem, *Phys. Rev. B*, 53:3764-3774, Feb 1996
- [105] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry* 98 (45):11623-11627, 1994



- [106] T. Yanai., D.P.Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the coulombattenuating method (cambb3lyp), *Chemical physics letters*, 393 (1):51-57,2004
- [107] Peter E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [108] Peter E. Blöchl, Clemens J. Först, Johannes Schimpl, The Projector augmented wave method: abinitio molecular dynamics with full wave functions, [arXiv:cond-mat/0201015](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0201015)[cond-mat.mtrl-sci] , *Bull. Mater. Sci.* 26, p33 (2003)
- [109] *Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley. ISBN0-471-14286-7, 1996*
- [110] J Ihm, Alex Zunger, Marvin L Cohen, Momentum-space formalism for the total energy of solids, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 12, 1979
- [111] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, Y. Saad, The Finite-difference pseudopotential method: Electronic structure calculations without a basis, *Phys. Rev. Lett.*, 72, pp. 1240–1243, 1994
- [112] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, AND Y. Saad, Higher order finite difference pseudopotential method: An application to diatomic molecules, *Phys. Rev. B*, 50, pp. 11355–11364, 1994
- [113] Y. H. Kim, I. H. Lee, R. M. Martin, Object-oriented construction of a multigrid electronic structure code with Fortran, *Comp. Phys. Comm.*, 131, pp. 10–25, 2000
- [114] T. Ono AND K. Hirose, Timesaving double-grid method for real-space electronic structure calculations, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999), pp. 5016–5019.
- [115] S. R. White, J. W. Wilkins, M. P. Teter, Finite-element method for electronic structure, *Phys. Rev. B*, 39, pp. 5819–5833, 1989
- [116] G. Zumbach, N. A. Modine, E. Kaxiras, Adaptive coordinate, real-space electronic structure calculations on parallel computers, *Solid State Commun.* 99, pp. 57–61, 1996
- [117] J.-L. Fattebert, J. Bernholc, Towards grid-based  $O(N)$  density-functional theory methods: Optimized nonorthogonal orbitals and multigrid acceleration, *Phys. Rev. B*, 62, pp. 1713–1722, 2000
- [118] T. L. Beck, Real-space mesh techniques in density functional theory, *Rev. Mod. Phys.*, 74, pp. 1041–1080, 2000
- [119] U. von Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol 5, issue 13, 1972
- [120] O. Gunnarsson, B.I.Lundqvist, Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism, *Phys. Rev. B* 13, Issue 10, May 1976
- [121] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58, 1980
- [122] G. Vignale and Mark Rasolt, Density-functional theory in strong magnetic fields, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2360, November 1987
- [123] G. Vignale, Mark Rasolt, Current- and spin-density-functional theory for inhomogeneous electronicsystems in strong magnetic fields, *Phys. Rev. B* 37, 10685 (1988) , June 1988
- [124] M. Ferconi , G. Vignale, Current-density-functional theory of quantum dots in a magnetic field, *Phys. Rev. B* 50, 14722(R), November 1994
- [125] P. Skudlarski, G. Vignale, Exchange-correlation energy of a three-dimensional electron gas in a magnetic field, *Phys. Rev. B* 48, 8547, September 1993
- [126] K. Capelle and E. K. U. Gross, Spin-Density Functionals from Current-Density Functional Theory and Vice Versa: A Road towards New Approximations, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1872 , March 1997



- [127] E. Orestes, T. Marcasso, K. Capelle, Density-functional calculation of ionization energies of current-carrying atomic states, *Phys. Rev. A* 68, 022105 – Published 13 August 2003
- [128] Erich Runge and E. K. U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.* 52, 997, March 1984
- [129] Robert vanLeeuwen, Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory, *phys. rev. lett.* 82, 3863, May 1999
- [130] M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross, Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1212, February 1996
- [131] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, G. teVelde, E. J. Baerends, Implementation of time-dependent density functional response equations, *Comp. Phys. Comm.* 118, pp 119-138, May 1999
- [132] E. Stratmann, G. E. Scuseria and M. J. Frisch, An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules, *J. Chem. Phys.* 109, 8218 (1998).
- [133] M. Lein, E. K. U. Gross, V. Engel, Intense-Field Double Ionization of Helium: Identifying the Mechanism, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4707, November 2000
- [134] K. Capelle, G. Vignale, B. L. Gyorffy, Spin Currents and Spin Dynamics in Time-Dependent Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* 87, 206403, October 2001
- [135] S. Botti, A. Schindlmayr, R. Del Sole, L. Reining, Time-dependent density-functional theory for extended systems, Report on Progress in Physics, Vol 70, No. 3, February 2007
- [136] A. H. MacDonald, S. H. Vosko, A relativistic density functional formalism, *J. Phys. C : Solid State Physic*, Vol. 12, No. 15, 1979
- [137] E. Engel, T. Auth, R. M. Dreizler, Relativistic spin-density-functional theory: Robust solution of single-particle equations for open-subshell atoms, *Phys. Rev. B* 64, 235126, November 2001
- [138] X. Gonze, Adiabatic density-functional perturbation theory *Phys. Rev. A* 52: 1096, August 1995
- [139] X. Gonze, Density-Functional Perturbation Theory : basics, Summer School on First Principles Calculations for Condensed Matter and Nanoscience, Santa Barbara, California, 2005
- [140] C. Audouze, F. Jollet, M. Torrent, X. Gonze, Projector augmented -wave approach to density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B* 73: 235101, 2006
- [141] C. Audouze, F. Jollet, M. Torrent, X. Gonze, Comparison between projector augmented-wave and ultrasoft pseudopotential formalisms at the density-functional perturbation theory level, *Phys. Rev. B* 78: 035105, 2008
- [142] R. M. Nieminen, E. Boronski, L. J. Lantto, Two-component density functional theory : Application to positron states, *Phys. Rev. B* 32 : 1377, 1985
- [143] E. Boronski, R. M. Nieminen, Electron-positron density functional theory, *Phys. Rev. B* 34: 3820, 1986
- [144] M. J. Puska, R. M. Nieminen, Theory of positrons in solids and on solid surfaces, *Rev. Mod. Phys.* 66 : 841, 1994
- [145] J. Wiktor, G. Jomard, M. Torrent, Two-component density functional theory within the projector augmented-wave approach: Accurate and self-consistent computations of positron lifetimes and momentum distributions, *Phys. Rev. B* 92: 125113, September 2015
- [146] S. F. Boys, *Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System*. *Proc. R. Soc. London A*. **200**: 542, 1950



- [147] H. Taketa, S. Huzinaga, K. O-hata, Kiyosi, Gaussian-Expansion Methods for Molecular Integrals, *Journal of the Physical Society of Japan*.21(11): 2313–2324, 1966
- [148] P.M.W. Gill, Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions, *Advances in Quantum Chemistry*. 25: 141–205, 1994
- [149] L. Genovese, A. Neelov, S. Goedecker, T. Deutsch, S. A. Ghasemi, A. Willand, D. Caliste, O. Zilberberg, M. Rayson, A. Bergman, R. Schneider, Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations, *Journal of Chemical Physics*, 129: 014109, 2008
- [150] S. Mohr, L. E. Ratcliff, P. Boulanger, L. Genovese, D. Caliste, T. Deutsch, S. Goedecker, Daubechies wavelets for linear scaling density functional theory, *Journal of Chemical Physics*, 140: 204110, 2014
- [151] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B* 12: 3060, 1975
- [152] D. D. Koelling, G. O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F: Metal Phys.* 5: 2041, 1975
- [153] E. Wimmer, A.J. Freeman, H. Krakauer, M. Weinert, Full-potential self-consistent linearized augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule, *Phys. Rev. B* 24: 864, 1981
- [154] M. Weinert, E. Wimmer, and A.J. Freeman, Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces, *Phys. Rev. B* 26:4571, 1982
- [155] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems", *Computer Physics Communications* 59: 399–415, 1990
- [156] S. Blügel, G. Bihlmayer, Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method, in *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* edited by J. Grotendorst, S. Blügel, and D. Marx, NIC Series Vol. 31, p. 85, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2006
- [157] M. Weinert, G. Schneider, R. Podloucky, J. Redinger, FLAPW: applications and implementations, *J. Phys.: Condens. Matter* 21, No. 8, January 2009
- [158] R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, K. A. Schwarz, D. Gunceler, Y. Ozhabe, T.A. Arias, JDFTx: Software for joint density-functional theory, *Software X* 6: 278–284, 2017 [159] <http://www.xcrysden.org/>



## Le graphène, un nanomatériau aux multiples attributs : applications pour le stockage électrochimique.

D. ARADILLA<sup>1</sup>, H. BANDA<sup>1</sup>, M. DELAUNAY<sup>2</sup>, L. DUBOIS<sup>1</sup>, F. DUCLAIROIR<sup>1</sup>,  
G. BIDAN<sup>3</sup>

Univ. Grenoble Alpes-CEA-CNRS, INAC (Institut Nanosciences Et Cryogenie) /<sup>1</sup>SYMMES,  
<sup>2</sup>PHELIQS et <sup>3</sup>DIR, F-38000  
Grenoble, France

Le graphène, nouvelle forme allotrope du carbone, découvert en 2004 a été projeté sur le devant de la scène scientifique après le prix Nobel 2010. Ce matériau cumule des propriétés physiques remarquables qui s'avèrent modulables grâce à une ingénierie moléculaire de fonctionnalisation que ne possèdent pas les équivalents minéraux. L'Europe a lancé en 2013 un Flagship doté d'un budget d'1 milliard d'Euros sur 10 ans, avec l'objectif de promouvoir les applications dans de nombreux domaines (électronique, spintronique, photonique, santé, énergie, matériaux composites...).

L'introduction générale au graphène comportera la présentation des principales propriétés physiques et de différents modes de préparation par voies physiques (exfoliation, dépôt par CVD, ...), ou chimiques, avec quelques méthodes de fonctionnalisation. Après une revue rapide des principaux domaines applicatifs, l'accent sera mis sur les applications pour l'énergie et son stockage électrochimique. Ce dernier point sera illustré au travers des travaux en cours à l'INAC (Institut Nanosciences et Cryogénie) sur la catalyse sans métaux nobles, les batteries Li-ion et les supercondensateurs.

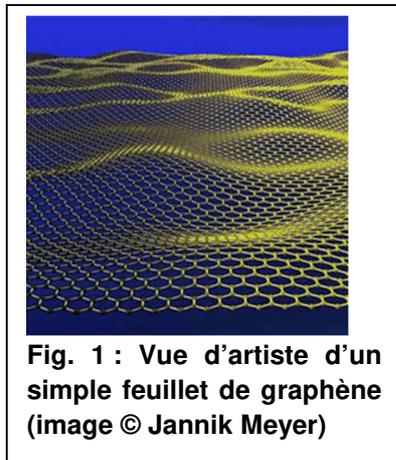
**Keywords :** Graphène, nanomatériau, préparation, fonctionnalisation chimique, stockage de l'énergie

### 1. Introduction

#### 1.1 Propriétés clés

Andre Geim et Konstantin Novoselov, prix Nobel 2010 pour leur découverte, ont bel et bien isolé des feuillets de graphène en 2004. On pensait que de tels feuillets, qui forment par leur empilement le graphite de nos mines de crayon, étaient physiquement impossibles à isoler car leur existence était en contradiction avec un résultat mathématique en physique du solide, cependant cette interdiction théorique ne s'applique pas si le réseau est parcouru d'ondulations (figure 1). C'est en effet le matériau le plus fin connu avec l'épaisseur d'un seul atome de carbone puisque constitué formellement d'un simple feuillet en deux dimensions (2D), composé d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal.

Le graphène cumule pléthore de propriétés exceptionnelles, beaucoup d'entre elles sont uniques et supérieures à celles d'autres matériaux (tableau 1). Citons une mobilité électronique (électrons de conduction au comportement à la fois quantique et relativiste) et une conductivité électrique et thermique des plus élevées, une résistance mécanique à la traction supérieure à celle de l'acier ou du Kevlar, une transparence correspondant à 85% de transmission en lumière visible pour un simple feuillet. Le graphène est théoriquement (i.e. : monofeuillet sans défaut, et de taille infinie) un matériau de gap (bande interdite) nul.



**Fig. 1 : Vue d'artiste d'un simple feuillet de graphène (image © Jannik Meyer)**

Le graphène présente une forte stabilité chimique tout en préservant la versatilité de modification chimique qu'offre les composés organiques. Enfin comme beaucoup de matériaux uniquement carbonés (nanotube de carbone et diamant) il présente une excellente compatibilité biologique.

**Tableau 1. Comparaison des propriétés physiques du graphène avec les nanotubes de carbone et le diamant.**

Propriétés	Nanotubes de carbone	Graphène	Diamant
Mobilité (cm <sup>2</sup> /Vs)	2300-3000	200 000	3500-400
Conductivité (□ <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-16</sup> (Isolant) <sup>i</sup>
Module d'Young (TPa)	0,8-1,3	0,5-1	1
Gap (eV)	MWNTs & met_SWNTs : 0 S-C_SWNTs : 0,4-2	0 (théorique) 1-2 déposé sur Ir	5,5

MWNTs = nanotubes de carbone multiparois; met\_SWNTs = nanotubes de carbone simple parois métalliques ; S-C\_SWNTs = nanotubes de carbone simple parois semi-conducteurs ; <sup>i</sup>, cependant le diamant fortement dopé au bore peut atteindre des conductivités de 10<sup>5</sup> □<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>.

Cependant, ce qui rend ce matériau vraiment unique est l'occurrence simultanée de ces propriétés. La commission Européenne lança en 2013 le « flagship graphene » doté d'un budget d'1 milliard d'Euros sur 10 ans dans le cadre des Technologies Émergentes du Futur (FET) afin d'anticiper et de répondre aux challenges scientifiques et technologiques de notre époque par une recherche multidisciplinaire à long terme avec les efforts de développements associés<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> A. Ferrari et al., "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid Systems", Nanoscale, 2015, 7, 4598.

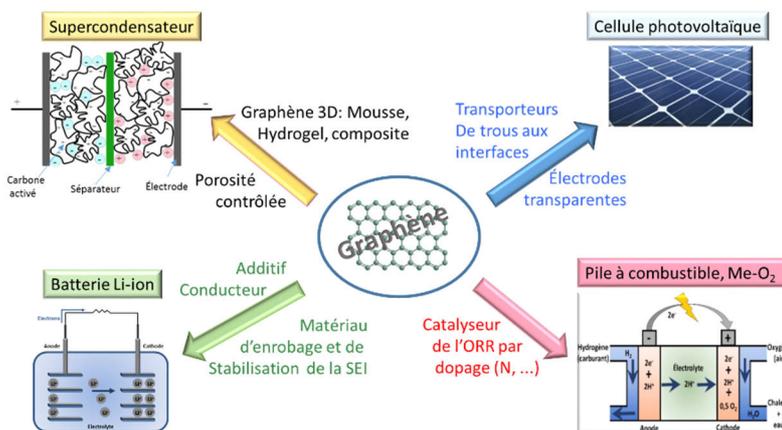
## 1. 2 Survol des applications potentielles

Parmi les applications potentielles en relation avec le développement de nouvelles technologies, citons les dispositifs électroniques à haute vitesse en graphène, potentiellement capables (à très long terme !) de détrôner les transistors en silicium, ouvrant la voie à des ordinateurs plus performants car plus rapides et plus petits. Des dispositifs sans déplacement de charge (spintronique) sont aussi envisagés. Cependant, le graphène est un matériau théoriquement de gap (bande interdite) nul, tandis que pour les applications en électronique, il faut ouvrir un gap, et en contrôler strictement la valeur. Pour ce faire différentes approches sont développées, citons : l'utilisation de bicouche de graphène, la fabrication de nano-ruban de largeur et orientation contrôlées, et le dopage moléculaire.

Les progrès spectaculaires sur le contrôle des propriétés électroniques du graphène ont aussi puissamment stimulé la recherche sur de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D). Les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition tels que MoS<sub>2</sub> (et ses cousins MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>...) sont apparues très récemment comme des nanostructures très prometteuses pour des applications variées à la fois dans le domaine de l'optique et de l'électronique.

L'association de fonctions pour la microélectronique avec d'autres fonctions au-delà des TICs (Technologies de l'information et de la communication) permet d'envisager des dispositifs flexibles ou des (bio)capteurs intégrés pour la santé, du fait de l'excellente biocompatibilité des dérivés du carbone.

Le mélange de graphène à un matériau plastique pour des teneurs de l'ordre du pourcent, rend ce matériau électriquement conducteur, augmente sa résistance thermique et mécanique (on sait que le graphène lui-même est 200 fois plus résistant que l'acier à la traction). D'intéressants matériaux résistants et légers composites au graphène devraient apparaître dans un avenir proche, avec des applications dans les satellites, les avions et les voitures. Le frein aux réalisations industrielles reste la mise en œuvre, avec les difficultés pour éviter la ségrégation de la charge en graphène, ainsi que le prix élevé et très variable (en fonction de la qualité) des dérivés du graphène avec un rapport qui peut être de 3 ordres de grandeurs



**Figure 2 :** Représentation schématique de l'utilisation des matériaux à base de graphène dans les systèmes pour le stockage (supercondensateurs, batteries Li-ion, Me-O<sub>2</sub>, ...) et la conversion (cellule photovoltaïque, piles à combustible). SEI = Solid electrolyte interphase ; ORR = Oxygen Reduction Reaction ; Me-O<sub>2</sub>= batteries Métal-air.



supérieur à celui des concurrents comme les fibres de renfort en carbone, dont le coût oscille entre 15 et 20 euros par kilo.

Le domaine des dispositifs pour le stockage et la conversion électrochimique de l'énergie et pour la conversion photovoltaïque suscite un effort de recherche des plus importants (figure 2)<sup>2</sup>.

Étant pratiquement transparent et aussi bon conducteur que le cuivre, le graphène peut servir à réaliser des électrodes transparentes pour les écrans tactiles, les panneaux lumineux et probablement les cellules solaires.

La forte conductivité électrique du graphène ( $\sigma = 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ), sa forte surface spécifique massique théorique ( $2620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour un mono feuillet), rendent ce matériau intéressant pour les applications dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, i.e. pour les supercondensateurs et les batteries. Ces travaux de R&D sont fortement stimulés par le contexte d'un développement énergétique soutenable pour l'environnement, c'est-à-dire impliquant une source primaire d'énergie renouvelable (solaire) ou/et des matériaux non stratégiques en terme d'approvisionnement ou de réserve minière. Enfin, le développement de transports urbains non-polluants favorise l'émergence des véhicules électriques incluant des batteries pour le stockage (véhicule totalement électrique ou véhicule hybride « plug in ») et des supercondensateurs pour l'économie d'énergie (équipement pour le « start & stop ») et la récupération de l'énergie au freinage.

## 2. Le graphène pour le stockage électrochimique de l'énergie

### 2.1 Synthèse et fonctionnalisation du graphène

Les différentes méthodes utilisées pour synthétiser des « graphènes » conduisent à des matériaux qui diffèrent notablement en terme de nombre et taille des feuillets, groupes fonctionnels en surface, défauts (incluant des trous dans le plan ou l'inclusion d'hétéroatomes dopants), et morphologie (orientation des axes cristallins par rapport au dispositif) (tableau 2). Il en découle des propriétés optiques et électroniques très variables :

Les applications dans le domaine de l'électronique requièrent du graphène sans défaut souvent mono- ou bi-feuillet déposé sur les substrats de la micro-électronique (wafer de silicium). L'ouverture d'un gap nécessite soit des dopages rigoureux, soit le contrôle de la largeur du ruban de graphène. L'exploitation des propriétés optiques est moins exigeante, mais nécessite néanmoins des empilements contrôlés de feuillets pour atteindre les transmissions optiques et conductivités électriques ciblées. Les quantités mises en œuvre sont très faibles. Il en va tout autrement dans le domaine des matériaux pour électrodes où la matière active doit pouvoir être produite à l'échelle industrielle de plusieurs dizaines de kilogrammes et pouvoir être fonctionnalisée aisément.

<sup>2</sup> J. Zhu, D. Yang, Z. Yin, Q. Yan and H. Zhang, "Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications", *Small*, 2014, 10, 3480; Y. dong, Z.-S. Wu, W. Ren, H.-M. Cheng, X. Bao, "Graphene: a promising 2D materials for electrochemical energy storage", *Sci. Bull.*, 2017, 62, 724.

**Tableau 2. Comparaison des principales méthodes de production du « graphène »**

		Avantages	Désavantages
<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="background-color: yellow; padding: 5px; writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Electronique</div> <div style="background-color: lightgreen; padding: 5px; writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Électrodes Transparentes</div> <div style="background-color: lightblue; padding: 5px; writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Composites, Stock-électr.</div> </div>	Exfoliation mécanique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bas coût et mise en œuvre facile</li> <li>- Pas d'équipement sophistiqué</li> <li>- Haute qualité sp2</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aléatoire et variable</li> <li>- Fastidieux, PAS d'industrialisation</li> </ul>
	synthèse totale (GNR) <sup>i</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gap reproductible (largeur)</li> <li>- Sans défaut sp3</li> <li>- Production à l'échelle industrielle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Long &amp; coûteux</li> <li>- Contrôle de paramètres: (poids moléculaire, solubilité, positionnement)</li> </ul>
	Croissance épitaxiale	<ul style="list-style-type: none"> <li>- production de film de large surface</li> <li>- Intégration &amp; industrialisation pour l'électronique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difficulté du contrôle de la morphologie</li> <li>- Procédé à haute température</li> </ul>
	Exfoliation (GIC <sup>ii</sup> & EG <sup>iii</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Haute qualité sp2</li> <li>- Dispersion aisée à manipuler</li> <li>- Fonctionnalisation en volume</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite des solvants organiques ou l'électrochimie</li> <li>- Quantités limitées</li> </ul>
	Oxyde de Graphène réduit (R-GO <sup>iv</sup> , CCG <sup>v</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapide et industrialisation aisée</li> <li>- Dispersion aisée à manipuler</li> <li>- Fonctionnalisation en volume</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite la stabilisation de la suspension colloïdale (réagrégation)</li> <li>- Réduction incomplète du GO</li> </ul>

<sup>i</sup>GNR = nanoruban de graphène ; <sup>ii</sup>GIC = Composés d'intercalation du graphite ; <sup>iii</sup>EG = Graphène exfolié ; <sup>iv</sup>R-GO = Oxyde de graphène réduit ; <sup>v</sup>CCG = Graphène converti chimiquement.

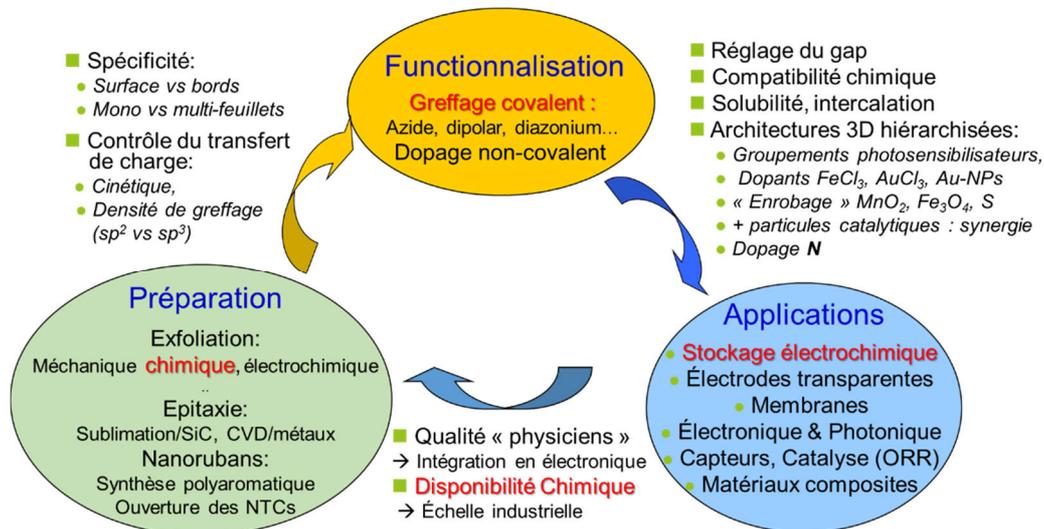
A cette production native de différents graphènes avec leurs propriétés spécifiques, s'ajoute la possibilité de fonctionnalisation<sup>3</sup>, i.e. : d'induire de nouvelles propriétés adaptées à l'application visée. Il y a donc là un triptyque où sont étroitement liées la méthode de préparation, le type de fonctionnalisation et l'application visée (figure 3).

La production chimique de graphènes dispersés en solution est principalement réalisée par l'oxydation du graphite naturel qui fournit de l'oxyde de graphite, GO, qui sera exfolié, généralement par sonication. Le GO est ensuite réduit chimiquement en R-GO (Reduced Graphene Oxide), usuellement par l'hydrazine pour régénérer la structure aromatique et retrouver une conductivité électronique. Les dispersions d'oxyde de graphène sont aisément manipulables et fonctionnalisables chimiquement afin que durant la phase de réduction on puisse éviter une réagrégation des feuillets due leurs fortes interactions pi-pi et qui redonnerait le graphite initial<sup>4,5</sup>. De plus, le greffage de fonctions chimiques, l'inclusion de nanoparticules, la substitution d'atomes de carbone par des atomes d'azote (dopage N) permettent d'induire des propriétés additionnelles.

<sup>3</sup> L. Dai, "Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage", Acc. Chem. Res., 2013, 46, 31.

<sup>4</sup> S. Gambhir, R. Jalili, D. Officer and G. Wallace, "Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication", NPG Asia Materials, 2015, 7, e186.

<sup>5</sup> N. Kumar, S. Gambarelli, F. Duclairoir, G. Bidan and L. Dubois, "Synthesis of high quality reduced graphene oxide nanosheets free of paramagnetic metallic impurities", J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 2789.



**Figure 3 : Schéma du triptyque reliant les méthodes de préparation, les voies de fonctionnalisation et les applications visées pour les matériaux à base de graphène.**

## 2. 2 Supercondensateurs

La matière active d'électrodes des supercondensateurs doit répondre à la double exigence d'une forte surface développée  $S$  (donc à des électrodes volumiques de porosité contrôlée<sup>6</sup>) et une faible résistance électrique pour atteindre des capacités et puissances élevées :

$$C = \varepsilon \frac{S}{d}; E = \frac{1}{2} C U^2; P(max) = \frac{U^2}{4(ESR)}$$

Avec  $\varepsilon$  = permittivité relative de l'électrolyte ;  $C$  = Capacité (F/g) ;  $S$  = surface développée accessible ( $m^2 g^{-1}$ ) ;  $U$  = tension maximale de charge (V) ;  $E$  = énergie stockée ( $mWh g^{-1}$  ou  $Wh/kg$ ) ;  $P$  = puissance maximale ( $mW g^{-1}$ ) ;  $ESR$  = Equivalent Series Resistance.

Les supercondensateurs commerciaux utilisent comme matière active des carbones nanoporeux<sup>7</sup> avec des porosités moyennes de  $1000-1500 m^2 g^{-1}$  et des capacités de l'ordre de  $100-150 F/g$ . Sur la base de la surface développée d'un simple feuillet de graphène, la capacité théorique d'un condensateur à double couche électrochimique EDLC (Electrical Double Layer Supercapacitors) ou supercondensateur est très élevée (e.g.:  $550 F/g$ ). Cependant, la réaggrégation ou « re-stacking » doit être entravée afin de conserver une surface développée accessible aux ions. Pour ce faire au CEA/INAC de Grenoble nous avons exploré

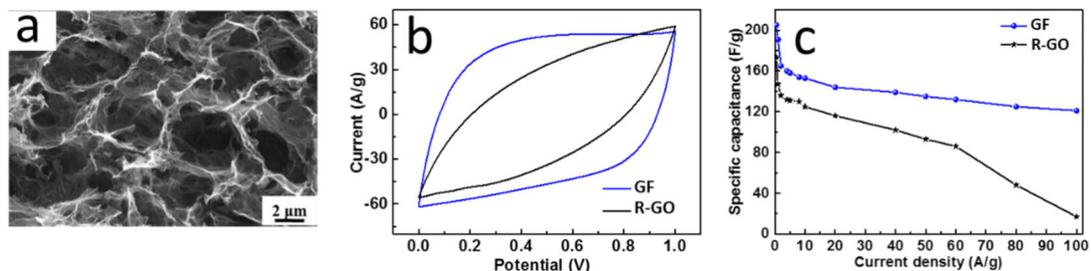
<sup>6</sup> B. Rotenberg, M. Salanne et P. Simon, « Vers des supercondensateurs plus performants. Quand expériences et simulations permettent d'élucider les mécanismes à l'échelle nanométrique », l'Actualité Chimique - décembre 2016 - n° 413, 48 ; C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor", J. Amer. Chem. Soc., 2008, 130, 2730.

<sup>7</sup> F. Béguin , V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors", Adv. Mater. 2014, 26, 2219.

deux voies d'élaboration du graphène avec une porosité contrôlée à dessein pour l'application aux supercondensateurs.

#### a) Les mousses de graphène

Les mousses de graphène (GF, Graphene Foam) présentent une structure tridimensionnelle (3D) poreuse (figure 4a) avec une forte surface développée qui fournit de l'espace pour le transport et le stockage des ions de l'électrolyte, tout en offrant un réseau de percolation électronique. Ces GF, seules ou associées à des matériaux pseudocapacitifs ou des polymères conducteurs électroniques ont permis d'atteindre des capacitances de l'ordre de  $1000 \text{ F g}^{-1}$  avec des cyclabilités atteignant le millier de cycles<sup>8</sup>. Cependant, la capacitance spécifique décroît rapidement avec la densité de courant due à la mauvaise conductivité électronique. L'assemblage de la structure gel est obtenu soit par traitement hydrothermal soit par réaction avec des diamines de solutions aqueuses de GO. Une étape supplémentaire de réduction du gel est nécessaire pour figer et rendre conductrice la structure 3D. Nous avons récemment montré qu'il était possible en une étape de synthèse d'utiliser l'hydrazine comme élément d'assemblage et de réduction simultanés ; les mousses obtenues atteignent de fortes conductivités jusqu'à  $1141 \text{ S/cm}$  et des capacitances de  $190 \text{ F/g}$  sous une densité de courant de  $0,5 \text{ A/g}$ . Par rapport au graphène R-GO, la mousse de graphène conserve une capacitance de  $123 \text{ F/g}$  sous un fort régime de  $100 \text{ A/g}$ <sup>9</sup> (figure 4).



**Figure 4 : a, image par microscopie électronique à balayage du réseau 3D de la GF ; comportements comparés du GF et R-GO : b, voltammétrie cyclique à 1000 mV/s; c, résilience aux fortes densités de courant <sup>9</sup>.**

#### b) Les voiles verticalement orientées de graphène (VGNs)

Une autre approche pour améliorer l'accessibilité aux ions de la surface de l'électrode consiste à faire croître directement le graphène en feuillets (voiles) orientés perpendiculairement à l'électrode. La synthèse classique lancée par J. Miller est menée par dépôt chimique en phase

<sup>8</sup> U. Patil, S. C. Lee, S. Kulkarni, J. S. Sohn, M. S. Nam, S. Han and S. Chan Jun, "Nanostructured pseudocapacitive materials decorated 3D graphene foam electrodes for next generation supercapacitors", *Nanoscale*, 2015, 7, 699.

<sup>9</sup> H. Banda, D. Aradilla, A. Benayad, Y. Chenavier, B. Daffos, L. Dubois, F. Duclairoir, "One-step synthesis of highly reduced graphene hydrogels for high power supercapacitor applications", *J. Power Sources*, 2017, 360, 538.

vapeur activé par plasma (PECVD)<sup>10</sup>. Nous avons développé une approche efficace par dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma sous résonance cyclotronique électronique (ECR-CVD) sur substrat de silicium fortement dopé. La forte directionnalité du champ favorise une croissance perpendiculairement à l'électrode (figure 5a). Ces électrodes assemblées en milieu liquide ionique délivrent des capacitances spécifiques de  $2 \text{ mF cm}^{-2}$ , avec une densité de puissance de  $4 \text{ mW cm}^{-2}$  et une valeur de la densité d'énergie de  $4 \mu\text{Wh cm}^{-2}$  sous  $4 \text{ V}^{11}$ . 80% de la capacitance initiale est conservée après 150 000 cycles de charge/décharge en régime galvanostatique. De plus, le procédé ECR-CVD permet d'atteindre un haut niveau de dopage N avec une teneur atomique maximale en azote de 17% plus élevée que le dopage N classique autour de 4-7%. Ce dopage N favorise les transferts électroniques, la conductivité et améliore les performances (figure 5 b)<sup>12</sup>.

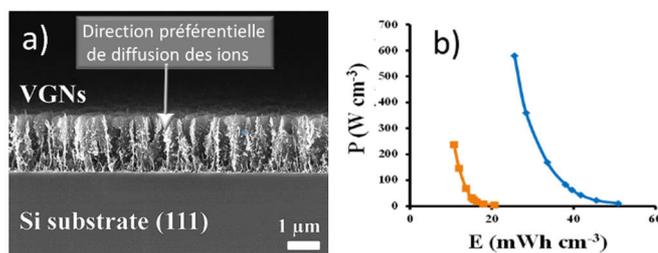


Figure 5: a), Image MEB d'une vue en coupe de VGNs déposés en 0,4h sur substrat silicium ; b), diagrammes de Ragone comparatifs du comportement électrochimique des VGNs natifs (orange) et après dopage N (bleu).

### 2. 3 Le graphène comme additif pour les électrodes silicium des batteries Li-ion

Les batteries Li-ion reposent sur l'utilisation d'anodes de graphite dans lequel les ions lithium s'insèrent entre les plans de graphène. Pour une lithiation complète, la capacité théorique est de  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ . Le silicium est un matériau alternatif des plus prometteurs qui stocke le lithium sous forme d'un alliage et offre une capacité théorique 10 fois supérieure. Cependant, l'augmentation considérable de volume (300%) conduit entre autre à des craquelures et une perte de l'intégrité mécanique et du contact électrique du matériau conduisant à une très faible cyclabilité. De nombreuses approches de stabilisation avec des additifs conducteurs, liants ou encore revêtements ou enrobages carbonés conducteurs ont été menées<sup>13</sup>. Nous avons montré que l'ajout de R-GO en mélange avec des nanoparticules de silicium induit une amélioration marquée des performances électrochimiques indépendamment des conditions de cyclage.

<sup>10</sup> H. Gao, J. Li, J. Miller, R. Outlaw, S. Butler, K. Lian, "a Solid-state electric double layer capacitors for ac line-filtering" *Energy Storage Mater.*, 2016, 4, 66.

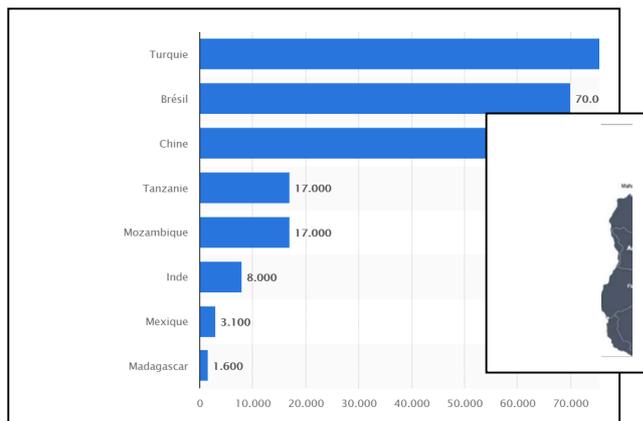
<sup>11</sup> D. Aradilla, M. Delaunay, S. Sadki, J.-M. Gérard and G. Bidan, "Vertically aligned graphene nanosheets on silicon using an ionic liquid electrolyte: towards high performance on-chip micro-supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 19254.

<sup>12</sup> D. Aradilla, M. Delaunay, M. Buhagiar, D. Aldakov, J. Faure-Vincent, H. Okuno, J.-M. Gérard and G. Bidan, "Plasma Heavily Nitrogen-Doped Vertically Oriented Graphene Nanosheets (N-VOGNs) for High Volumetric Performance On-Chip Supercapacitors in Ionic Liquid", *Current Smart Mater.*, 2018, 3, 1.

<sup>13</sup> X. Zuo, J. Zhua, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Chenga, "Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review", *Nano Energ.*, 2017, 31, 113.

Durant le cyclage sans limitation de capacité, des capacités à la décharge de 2000 mAh g<sup>-1</sup> sont conservées après 100 cycles (teneur en Si : 2,5 mg cm<sup>2</sup>)<sup>14</sup>.

### 3. Conclusion et perspectives



Le « graphène », au sens des chimistes, c'est à dire. : sous la forme d'agrégats limités à quelques feuillets d'extension micrométrique est exploitable pour les matériaux composites, la catalyse et le stockage électrochimique de l'énergie. Ce R-GO peut être facilement obtenu à partir d'un matériau naturel et abondant, le graphite. Pour réaliser cela le développement d'une chimie évolutive et durable est nécessaire pour faciliter la fabrication et la mise en œuvre au

niveau industriel. Madagascar possède des réserves de graphite importantes situées au 8<sup>ième</sup> rang mondial (figure ci-contre, gisements de graphite en 2017, et localisation de la mine Graphmada). A ce titre, l'annonce par la compagnie Bass Metals de l'entrée en production en 2018 de son projet de graphite Graphmada renforce les potentialités d'utilisation du graphène pour Madagascar<sup>15</sup>

<sup>14</sup>B. P. N. Nguyen , N. Kumar , J. Gaubicher, F. Duclairoir, T. Brousse, O. Crosnier, L. Dubois ,G. Bidan , D. Guyomard , and B.Lestriez, " Nanosilicon-Based Thick Negative Composite Electrodes for Lithium Batteries with Graphene as Conductive Additive", Adv. Energy Mater., 2013, 3, 1351.

<sup>15</sup> <https://www.agenceecofin.com/graphite/0404-55812-madagascar-le-projet-graphmada-produit-a-nouveau-du-graphite>

# Du sable au système PV : le photovoltaïque basé sur le Silicium

**J. P. RAKOTONIAINA**

*Europe And International Project Manager Département Des Technologies Solaires, Commissariat à l'énergie atomique etaux énergies alternatives 50, avenue du Lac Léman - F-73375 Le Bourget-Du-Lac*

Madagascar, avec un taux d'ensoleillement de 2500 kWh/an sur 360 jours par an, possède un potentiel énorme d'énergie solaire qui pour l'instant n'est que peu exploité.

Cette introduction au photovoltaïque basé sur le silicium couvrira les thèmes suivants :

- Le rappel du principe de la production d'énergie photovoltaïque ;
- Les avantages du silicium cristallin pour la production d'énergie photovoltaïque ;
- La carbothermie : la production du silicium métallurgique ;
- La purification du silicium ;
- La fabrication des lingots de silicium pour les applications photovoltaïques ;
- La fabrication des cellules solaires basées sur le silicium ;
- La réalisation des panneaux photovoltaïques jusqu'à leurs applications ;
- La certification des panneaux photovoltaïques.

<p><b>Enjeux socio-économiques du photovoltaïque : Importance du PV à base de silicium</b> Jean Patrice Rakotoniaina NANO MADA... first colloquium on nano technology, Antananarivo 11-12 avril 2016</p>	<p><b>Sommaire</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ PV: de l'électricité à partir du rayonnement solaire:             <ul style="list-style-type: none"> <li>❑ L'effet photovoltaïque</li> </ul> </li> <li>➢ Le Si PV : la chaîne de valeur             <ul style="list-style-type: none"> <li>❑ Assemblage</li> <li>❑ Certification</li> </ul> </li> <li>➢ PV Costs</li> <li>➢ Nano technologies for PV</li> <li>➢ Système PV autonome</li> <li>➢ Dimensionnement d'un système PV autonome</li> <li>➢ Le PV à Madagascar: Par ou commencer</li> </ul>	<p><b>LE SOLAIRE À MADAGASCAR WHAT FOR ?</b></p> <p>Taux d'ensoleillement : - Tuléar : 7.6 kWh/m<sup>2</sup>/jour - 2556 kWh/m<sup>2</sup>/an - Europe : 2 kWh/m<sup>2</sup>/jour</p>
<p><b>PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE</b></p>	<p><b>CARACTÉRISTIQUE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE</b></p> <p>Equation d'une diode éclairée <math>I = I_0(e^{qV/kT} - 1) - I_{ph}</math> <math>I_{ph}</math> = photo-courant <math>I_0</math> = courant de saturation Voc Rendement ETA = P<sub>Max</sub>/P<sub>IN</sub></p>	<p><b>Pourquoi le Silicium ?</b></p> <p><b>Intérêt du silicium cristallin</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Gap optimum (1,1 eV)</li> <li>✓ Matériau abondant et peu cher</li> <li>✓ Non toxique</li> <li>✓ Industrie de la microélectronique</li> <li>✓ Bonnes propriétés électroniques (durée de vie, mobilité des porteurs)</li> </ul> <p><b>Limitations du Silicium</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Faible coefficient d'absorption =&gt; forte épaisseur</li> <li>✓ Pas de possibilité de faire varier le gap</li> <li>✓ Limitation du rendement : 30%</li> </ul>
<p><b>PV Value Chains</b></p> <p>Technology based on silicon wafers:</p> <p>Trends: - Si-cells dominating the market - Strong competition from China - PV module manufacturers starting to enter EPC business to be more competitive</p>	<p><b>Costs: Module price evolution</b></p> <p>Silicon Shortage</p> <p>Module price underneath the 'learning curve', pressure on the margins In Parallel: ✓ Improvement of the Efficiency/Quality/Reliability</p> <p>An important part of the cost is driven by Material costs (70-80%) ➔ Silicon at the first place ➔ Metals ➔ Material for modules</p> <p>2017 → 0.32 \$/Wp</p>	<p><b>Cost trends in PV</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Module process: Si the highest cost within a module</li> <li>➔ First: material cost (Silicon, Copper ribbon, encapsulant)</li> <li>➔ Second: CAPEX of equipment/automation</li> <li>➔ Silicon receives the highest material price within a module (about 30%)</li> <li>➔ 10% for Poly-Si (Si-IF bag)</li> <li>➔ 20% for WEGG + Wetting</li> <li>➔ Cell process represents the lowest cost (25%)</li> <li>➔ First level CAPEX of equipments</li> <li>➔ Second level CAPEX (Silver paste)</li> </ul>





## Chemically Engineered Nanoparticles, Nanorods and Nanotubes for Water, Sensing and Other Applications

**L. SIKHWIVHILU**

*DST/Mintek Nanotechnology Innovation Centre, Advanced Materials Division, Mintek, Private, Bag X3015, Randburg, Johannesburg, 2125, South Africa*

The successful synthesis, modification and assembly of nanobuilding blocks such as nanocrystals, rods, and nanotubes of different materials have demonstrated the importance of chemical influence in materials synthesis and have generated great expectations for the future. Chemical nanotechnologies have played, in the past few decades, a major role in the convergence of life, physical and engineering sciences leading not only to simple collaboration among the disciplines but to a paradigm shift based on true disciplinary integration. Implications of chemistry as an innovation vehicle are now visible for knowledge leap forward in various sectors such as materials engineering for water, energy, health and security.

Inorganic nanostructures inherit promises for substantial improvements in materials engineering, primarily because of improved physical and mechanical properties resulting from the réduction of microstructural features by two to three orders of magnitude, when compared to the current engineering materials. This talk will give a roadmap on how chemically grown nanoparticles, nanorods, nanotubes, and nanocomposites of different metals and metal oxides open up new prospects of material properties, which can be transformed into advanced material technologies.

The areas of application will include water, gas sensing, health, etc.

## Mineral beneficiation as a sustainable source of nanomaterials and their application in various nano-enabled technologies

G. NDLOVU

*Mintek, 200 Malibongwe Drive, Randburg,  
Private Bag X3015  
South Africa*

Mineral beneficiation has evolved to become a value proposition for African countries rich in minerals and resources. Beneficiation is considered the next gold mine for resource-rich governments and largely forms part of the South African government's National Development Plan. More emphasis is on value addition on all the beneficiated minerals by finding novel applications of the minerals in nanotechnology. The use of nanomaterials in various industries is increasingly being seen as one way of gaining competitive advantage in the marketplace with an ever-increasing number of applications. Over the years, the advances in computing power and materials modeling, coupled with significant advances in characterization tools such as atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM), and greater interest in synthesis routes, have provided the additional factors that have enabled nanomaterials to be designed for specific purposes. It is this ability to design and characterize materials at the nanoscale that distinguishes modern nanotechnology from previous activities in materials science and chemistry.

The Department of Science and Technology's (DST) Nanotechnology Innovation Centre (NIC) in South Africa has conducted vast amount of scientific research aimed at transforming South Africa from a resource-based economy towards a knowledge-based economy using nanotechnology. The activities of the NIC focus on a number of issues, including the development of research platforms, encouraging and promoting the formation of collaborative networks, addressing human capital development and bridging the "innovation chasm" through the application of beneficiated nanominerals in health (diagnostics, gas sensors), water (monitoring and remediation) and as semi-commercial products.

**Keywords :** *Mineral beneficiation, nanotechnology, nanomaterials, materials modeling*

### MINERALS VALUE CHAIN

Exploration - Mining - Concentration - Hydrometallurgy & Biotechnology / Pyrometallurgy - Refining - Value Addition

CGS, CSIR, MINTEK

NIC

### Bottom-up approach

- Monodispersity
- Stable
- Range (2-50 nm)
- Functionality of choice
- Low toxic
- Water soluble

CuNPs (Sensors, H<sub>2</sub>O treatment), AuNPs (Sensors, Biotech), AuNRs (Sensors), AgNPs (Antibiotics)

NIC

### Top-down approach

- Total control of particle size, shape and distribution
- High Purity of material
- Reproducibility and stability
- TRL 3: Grassroots invention

NIC

### Blue-Sky Research (Growth and application of nanowires)

Catalysis: Au, Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

cluster formation, nucleation and growth, substrate

Dispersed Si nanowires

Applications: Sensors, Energy, Biotech

NIC

### Predictive modeling

- Virtualize experiments
- Predict landing sites
- Confirm experimental results
- Determine desorption enthalpies of CO
- Monitor gas sensing property of InPNWs (dNW current)

NIC

### Blue-Sky Research (Growth and application of nanowires)

Vapor-liquid-solid growth of nanowires

Au, In, P

Formation of Au droplet, Cluster Formation, Nucleation and Growth, Nanowire

Device fabrication

NIC

### Infrastructure

AFM

Other techniques: Electron, EPR, E-Beam Lithography

NIC

### ISO 3 Facility for Nano and Micro Fabrication

- Nanofabrication to support Development
- Students training
- Electronic measurements
- Water: Patterned polymer membranes
- Health: Microfluidics for improved bio-sensing

ISO 3 Cleanroom, Characterisation equipment

NIC

### NIC PRODUCTS

Applications in solar cells, photovoltaics, transistors, medical imaging, quantum computing

NIC

### Nanomaterials Innovation & Products Portfolio

#### Upscaling and mass production of nanomaterials

Micro/nanomaterials: Diversifying Commercial Use Products

NIC Silver: Diversifying Commercial Use Products

NIC

### Selected collaborations and industrial partners

University of Missouri, WRC, CSIR, TAIWAN, VUT, BITRI, BIUST, NRF, MRC, Army Research Lab (ARL)-USA, RAND WATER, UNISA, India, Copperbelt University, SAASTA, Air Force Research Laboratory (AFRL) - USA, BioFocus, DoH, GAITENG REFINERY, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

NIC

### Selected collaborations and industrial partners

University of Missouri, WRC, CSIR, TAIWAN, VUT, BITRI, BIUST, NRF, MRC, Army Research Lab (ARL)-USA, RAND WATER, UNISA, India, Copperbelt University, SAASTA, Air Force Research Laboratory (AFRL) - USA, BioFocus, DoH, GAITENG REFINERY, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

NIC



## Synthesis of Carbon nanostructures from Coal fly ash

**M. MUCHINDU**

*Mintek, Private Bag X3015, Randburg,  
Republic of South Africa*

Coal fly ash, an industrial by-product, is derived from coal combustion in thermal power plants. Eskom's coal-fired power stations consume  $\pm 120$  million tons of coal per annum, producing 25-million tons of ash, to supply the bulk of South Africa's electricity (1). A modern coal fired power station with a total output of 3 600MW will consume  $\pm 50\,000$  tons of coal every day. Depending on the coal quality, the heat and ash content, stations can produce  $\pm 17\,000$  tons of ash per day. If fly ash is not properly disposed of, it can cause water and soil pollution, disrupt ecological cycles and pose environmental hazards. The management of this fly ash has been a concern with various approaches for its beneficial use being investigated. Efforts are now being undertaken to recycle fly ash in concrete production, road base construction, soil amendment, waste water treatment, zeolite synthesis, and use as a filler in polymers (2). Due to significant carbon content fly ash is considered excellent source of carbon and as such appealing for use as precursor for various carbon materials in the nanometre range (3). Carbon nanomaterials have unique electrical, optical and mechanical properties make them very interesting for developing new generation of miniaturised, low-power, ubiquitous products used for applications in energy storage, automotive parts, boat hulls, sporting goods, water filters, thin-film electronics, coatings, actuators and electromagnetic shields (4-5). In this work, fly ash extracted carbon materials was used to synthesize carbon nanostructures using Chemical Vapour Deposition (CVD) method due its simplicity, low temperatures and suitability of the materials used. Preliminary results were characterised using the scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible absorption, x-ray diffraction and Raman spectroscopy.

**Keywords:** *Mineral Beneficiation, Coal Fly Ash, Nanotechnology, Carbon Nanomaterials*

### **References**

<http://www.eskom.co.za/news/Pages/Feb20.aspx>.

Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, J.H. Tang, L.Q. Ge, M.S. Xia, Y.Q. Xi, *Earth-Science Reviews* 141 (2015) 105-121.

C. Buzea, Ivan. I. P. Blandino, and K, Robbie, *Biointerphases* 2 (2007) MR17 - MR172.

H. Wang, B. Li, and J. Yang, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (6) (2017) 3661-3672.

M.F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* 339 ( 6119), (2013) 535-539.

**Characterisation of Coal Fly Ash**  
Munkombwe Muchindu  
First International Colloquium on Micro-Nanotechnology  
University of Antananarivo, Madagascar, 11-12 April 2014

### Outline

- Background
  - Coal
  - Coal Fly Ash
- Preliminary Results and Discussion
  - Total Carbon content
  - ICP-OES
  - XRF
  - XRD
- Conclusions
- Acknowledgement

### Coal

- Coal is a primary energy source that generates electricity.
- Over 100 million tons used annually.
- Hydrocarbon-rich fossil fuel resource.
  - Non-renewable energy resource.
- South Africa 5th largest producer of coal
  - Low grade coal due to mass and energy content

### Mineralogy and Chemistry of Coal

- Coal is a complex mixture of organic and inorganic constituents
  - Minerals were deposited along with plant materials during calcification
- Trace elements are strongly associated with these minerals.
- High ash coal contains more quartz (>10%)
- Carbonates predominate in low ash coal (<10%)

### Coal Fly Ash

- Coal fly ash an industrial by product of combustion in thermal power plants
  - About 25 mil tons produced annually
- Improper disposal are an environmental concern due to presence of toxic elements
  - Pb, Hg, V, Cr, Ni, Cd, etc

### Chemistry and Physical Composition of Coal Fly Ash

- Coal fly ash is a grey powder
  - Depending on Fe and unburnt C.
- Mostly alkaline, pH ranges from 1.2 -12.5.
- Major components are metallic oxides with varying contents of un-burnt carbon
  - SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CaO > MgO > K<sub>2</sub>O
  - Leaching of trace elements is threat to air, surface and ground water, soil and crop production
- Need to develop new recycling methods.

### Objectives

- Characterise coal fly ash.
- Isolate and extract carbon.
- Synthesis carbon nanostructures.

### Total Carbon content

- Untreated Fly Ash
  - Water
- Treated Fly Ash
  - Acetic Acid

Total Carbon Content (%)	Kelvin fly ash	Kriel fly ash
Water	6.9	0.7
60 mM Acetic Acid	7.3	0.9

### Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry(ICP-OES)

A trace-level, elemental analysis technique that uses the emission spectra of a sample to identify, and quantify the elements present.

### X-ray fluorescence (XRF)

A non-destructive analytical technique used to determine the elemental composition of materials.

Element	Kelvin	Kriel
Ca	4270	5280
Si	2070	1900
Fe	4120	175
Al	175	233
Ti	621	2292
Cr	732	1206
Mn	2292	720
Sr	720	1125
Zr	1125	1125
Ba	1125	1125

### X-ray Diffraction (XRD)

A non-destructive analytical technique which can yield the unique fingerprint of Bragg reflections associated with a crystal structure.

### Conclusions

- Total carbon for Kelvin fly ash was 6.9 % while kriel fly had 0.7% .
- ICP-OES had Pb and Al as leading major metals.
- Ca and Fe oxides were confirmed as the leading major elements detecting by XRF.
- XRD results confirmed the presence of crystalline minerals and non-crystalline aluminosilicate glass.
- Kelvin fly ash has sufficient carbon for the synthesis of carbon nanostructures
  - Other elements can also be extracted for mineral beneficiation.

### Acknowledgments

### Misaotra! Mercii! Thank you!

[www.mintek.co.za](http://www.mintek.co.za)  
[www.nic.ac.za](http://www.nic.ac.za)



## Enhancement of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> conducting capacity by Polyoxometalate (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) functionalization

N. WEST, K. OZOEMENA<sup>1</sup>, E. IWUOHA\*

*Sensorlab, University Of Western Cape, Bellville Cape Town, South Africa.*

*\*Centre for Scientific And Industrial Research,  
Pretoria, South Africa*

### *Abstract*

A hybrid PMo/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was constructed to promote electron and ion exchange for efficient energy storage conversion systems. The Polyoxometalate (POMs) encapsulated within carbon framework serve as reducing and bridging molecule. The electrochemical results show the composite to be stable with surface controlled electron transfer. Compared to pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-modified-PMo demonstrated increased surface area, structural stability and improved electrochemical conductance, promoting current mobility.

### **Introduction**

Owing to their high intrinsic electron-storage capacity, chemical tunability and high stability, Heteropolyoxometalates PMOs (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) are ideal candidates for electrochemical energy storage. This striking feature and versatility can be used to form highly redox-active molecular materials which can undergo complex one- and multi-electron transfer, making POMs highly sought-after functional materials for a myriad of applications. However, the common drawbacks of PMOs are low surface area owing to its unique cluster structure [1]. In order to achieve high electronic conductivity and electron transfer kinetics, ideally each cluster molecule needs to be electrically linked to a conductive substrate [2, 4]. When anchored to carbon-based materials in particular, PMOs have shown spontaneous interaction [5, 6]. This is vital to allow each cluster anion to engage in electrochemistry. Polyoxometalates constitute the lower size limit for the nanometric dispersion of electroactive transitionmetal oxides [7, 9] and as such could provide the greatest active surface for interaction with the electrolyte. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exhibits a distinctive stability with the ability to intimately bond PMOs [10]. As a novel function material, carbon nitride has been a topic of interest because of its particular properties. Unlike conventional organic semiconductor counterparts, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exhibits a unique stability, heat endurance and chemical resistance. In this study, the capacity of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> support to stabilize and foster interaction with polyoxometalate was probed by using various spectroscopic, microscopic and electrochemical techniques. The enhanced stability and capacitance of the composite, show promise for application in energy storage systems. Adjustment of the electronic structure proofs the strong interaction of PMo with the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> surface, which stimulated redox properties of the supported H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

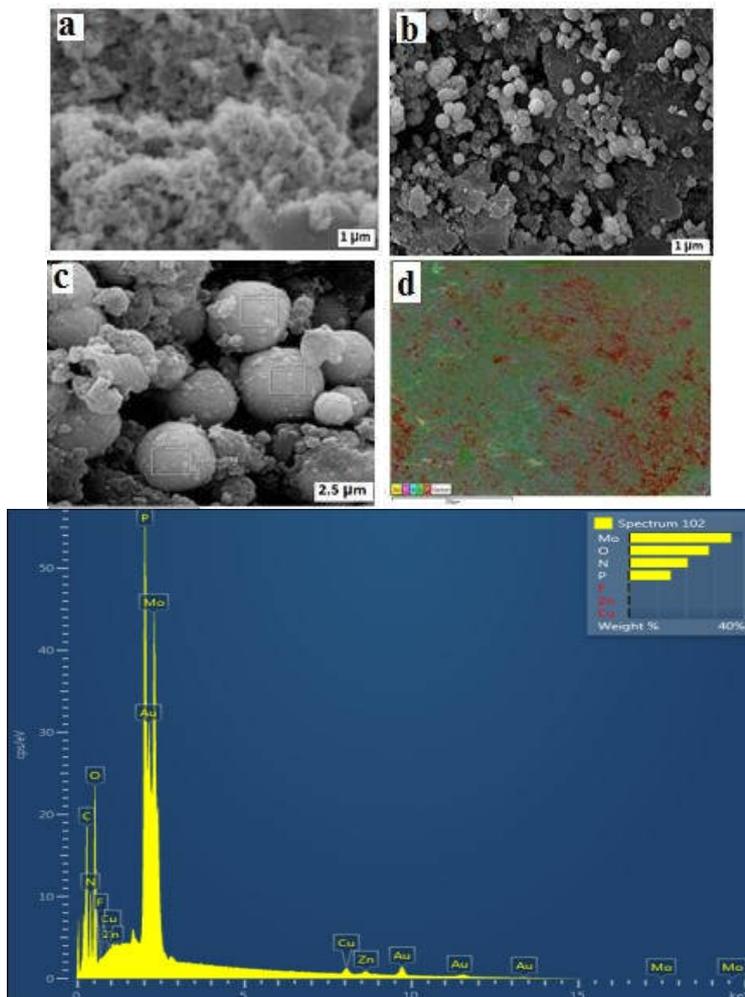


## Materials and Method

The mesoporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  material was synthesized using a method previously developed. Phosphomolybdic acid hydrate ( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) was obtained from Fischer Scientific. The synthesis of  $\text{PMo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  composite was accomplished by a simple wetness-incipient method [11]. In a typical procedure,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  is first dried in vacuum oven at  $60^\circ\text{C}$  overnight to remove any absorbed moisture. The concentration of the  $\text{PMo}$  impregnation solution was adjusted to obtain 24 % of the theoretical maximum surface coverage, corresponding to 10 weight percent. The supported  $\text{PMo}$  was then dried overnight at  $60^\circ\text{C}$ . The obtained sample was denoted  $\text{PMo}/g\text{C}_3\text{N}_4$ . Scanning electron microscopy (SEM, Zeiss Neon 40EsB FIBSEM) probed the morphology and particle size. Pore structures were examined by TEM (Joel, JEM-2000EXII). Dispersion of  $\text{PMo}_{12}$  on the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  support was confirmed by  $^{31}\text{P}$  NMR analysis (Bruker, Advance 400 WB, DSX-400). Cyclic voltammetry (CV) and impedance measurements (EIS) were recorded on a multichannel potentiostat (Bio-Logic VMP2).

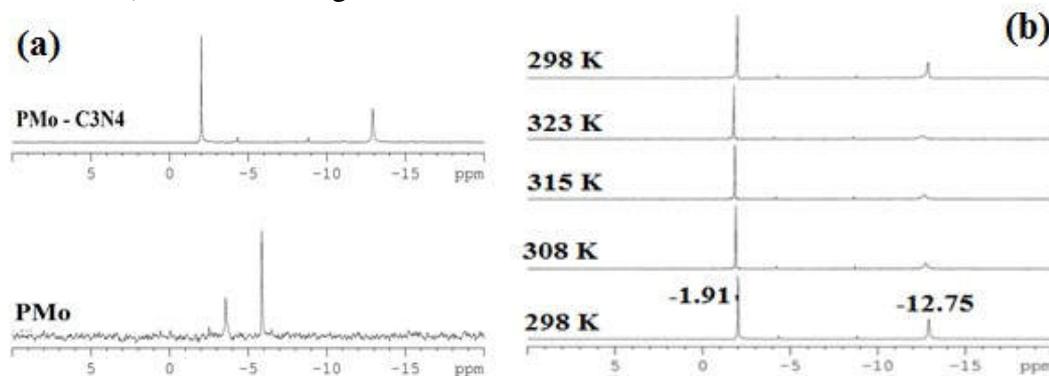
## Results and Discussion

The hollow to cloudlike morphology of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  surface is evident of the isotropic nature of the compound as shown by SEM image (a) in Figure 1. A morphology transformation was observed after functionalization by  $\text{PMo}$ , which contributed to the high surface area of the  $\text{PMo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  composite (b). The samples with  $\text{PMo}$  show a more complex morphology, leading to the larger capacitance measurements. Because the  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  are prominent features on the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  substrate as seen on figure 1 c, EDS mapping was performed to explore their compositions in more detail as shown in Figure 1 d. The element map shows the spatial distribution of all the sample elements in the composite with compositional zonation. Higher Phosphorus composition corresponds to areas with a higher density of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .



**Fig. 1.** High-resolution SEM images of mesoporous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  sample,  $\text{PMo-g-C}_3\text{N}_4$ , 2D elemental mapping for the detection of C, O, Mo, P and N elements and EDS of map (d).

To ascertain the physical and chemical properties of the  $\text{PMo/g-C}_3\text{N}_4$ , solid-state  $^{31}\text{P}$  MAS NMR analysis was executed. The spectrum of  $\text{PMo/g-C}_3\text{N}_4$  compared to that of heteropolyacid ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) is shown in Figure 2.

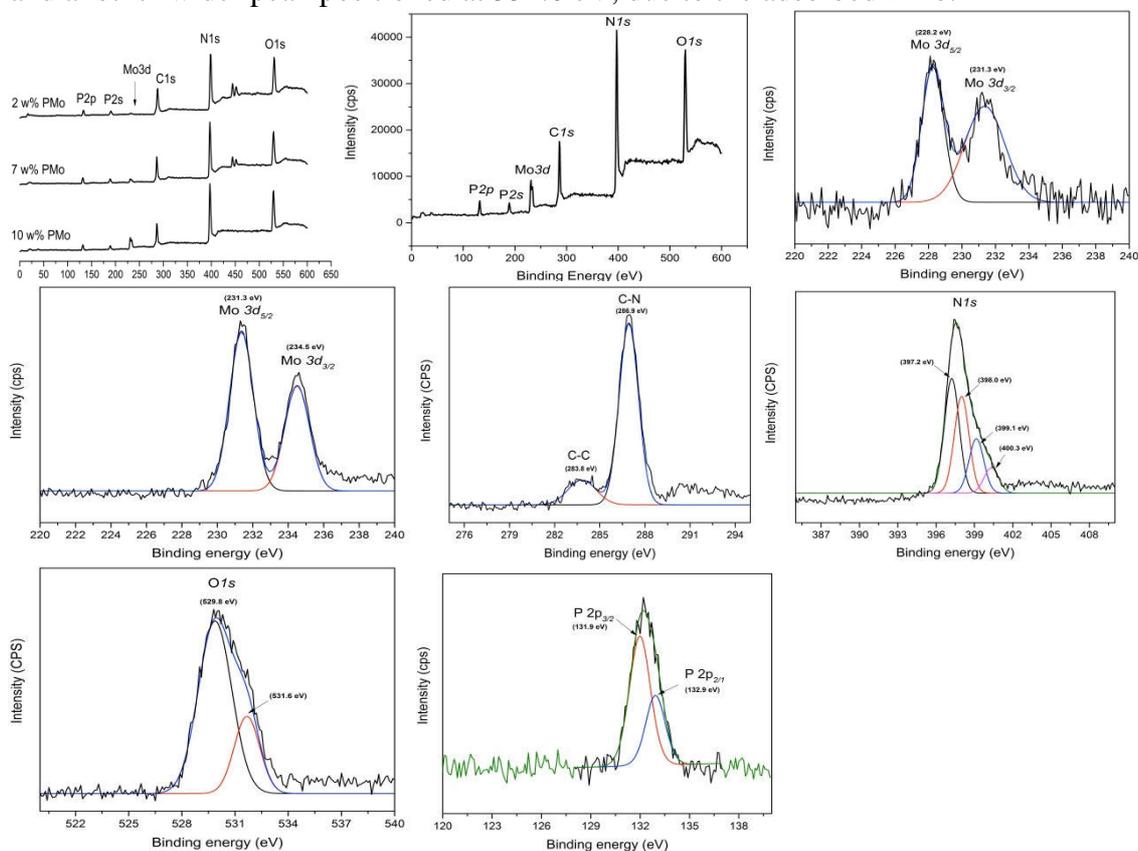


**Fig.2.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of  $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{PMo/g-C}_3\text{N}_4$  (a) and temperature study (b)

The number of  $^{31}\text{P}$  peaks for  $\text{PMo}_{12}$  corresponds to the existence of one intense  $\text{PMo}_{12}$  anhydrous phase and one less intense broader amorphous phase signal, in good agreement with

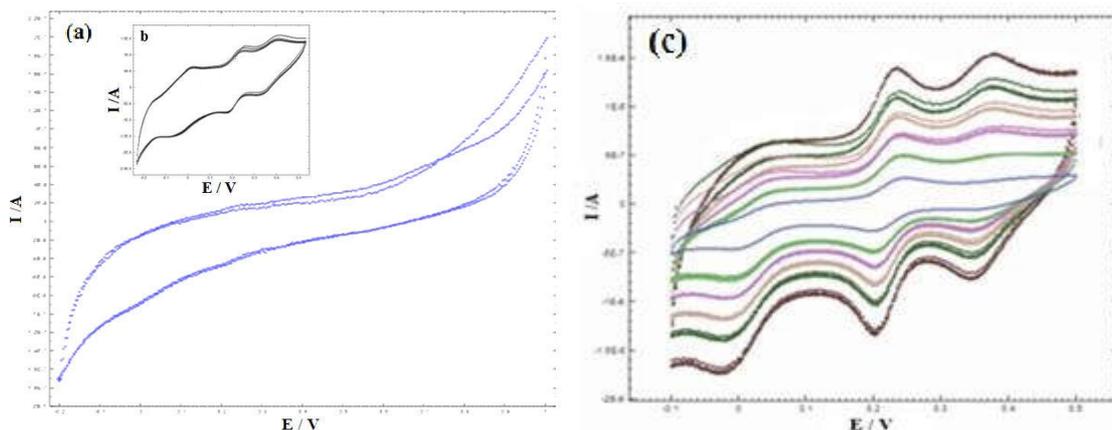
literature [12]. After modification the anhydrous phase peak moves downfield, i.e., the nuclei become less shielded, whereas the amorphous phase signal moves upfield, i.e., the nuclei become less shielded. Also, the small charge changes of oxygen atoms which occur in the oxygen vacancy formation for PMo involve the presence of additional  $^{31}\text{P}$  MAS signals [13]. The changed chemical shift indicates that the  $\text{PMo}_{12}$  species were successfully immobilized on the  $\text{C}_3\text{N}_4$  support via chemical interaction, in agreement with the IR data. The formation of broad peaks is consistent with the formation of partially hydrated  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  and its interaction with the  $\text{gC}_3\text{N}_4$  structure. However, the amorphous phase peak intensity increases with increasing  $\text{PMo}_{12}$  loading, indicating partial adjustment of the Mo- Keggin unit. This amorphous phase also shows to be affected by change in temperature, becoming broader and less intense as temperature increase from 298 K to 323 K.

The deconvoluted Mo 3d, P 2p, C1s, N1s and O 1s spectra are shown in Figure 3. The high-resolution Mo 3d spectrum displays two peaks at binding energies of 232.8 eV and 236.0 eV, corresponding to the Mo 3d<sub>3/2</sub> and Mo 3d<sub>5/2</sub> spin-orbit states of  $\text{PMo}_{12}$ , respectively [14], which indicated the presence of  $\text{PMo}_{12}$  in the composite. The C1s XPS spectrum of the composite show two kinds of carbon atoms in different functional groups: C–C/C=C bonds (283.9 eV) and C–O bands (286.8 eV) in good agreement with literature. The N 1s spectrum consists of four main contributions. The two main signals at 398.6 eV and 400.4 eV correspond to two types of sp<sup>2</sup> hybridized nitrogen ( $\text{N}_\alpha$ (bonded to two neighboring atoms) and  $\text{N}_\beta$ , (bonded to three neighboring atoms), respectively. The position of the O 1s signals is located at 529.8 eV and another wider peak positioned at 531.6 eV, due to the adsorbed PMo.



**Fig.3.** XPS spectra: Full scan of PMo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite (a-b), deconvoluted XP Mo 3d (c), C 1s, N 1s (d), O 1s (e) and P 2p spectra of the catalyst (f).

Electrochemical method was used to characterize the redox activity of PMo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and so the property of the film based on them as shown in Fig. 4. The Cyclic voltammograms of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pure PMo<sub>12</sub> and functionalized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified GC electrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is presented in Figures 4 (a) , (b) and (c) respectively.



**Fig.4.** CV of (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and pure PMo<sub>12</sub> (b) on GCE at 50 mV/s and (b) 10 %-PMo/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE at 10 to 120 mV/s in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

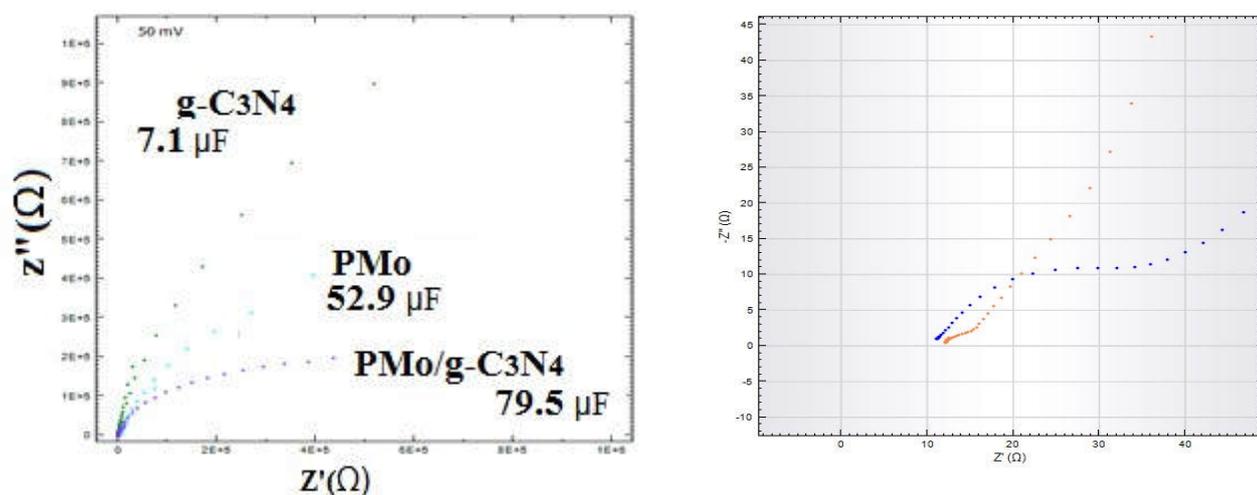
The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> showed no observable voltammetric peaks within the voltage window. The absence of redox behaviour confirms the absence of adsorbed redox species on the surface, which was confirmed with EIS [15]. Reversible redox peaks is observed for 10 %-PMo<sub>12</sub>-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE, originating from the redox reactions of PMo<sub>12</sub>, which confirms successful functionalization with PMo<sub>12</sub>. They all showed bulklike redox properties, which indicates that the electrochemical property of PMo<sub>12</sub> was maintained. The current response increased with the increase of the scan rate and similar curves with three pairs of redox peaks were observed at all scan rates, with no obvious distortion [16, 17]. Moreover, as the scan rate increased to 120 mV/s, the peak current densities also increased linearly. Based on the redox peaks of PMo<sub>12</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> their peak separations ( $\Delta E_p$ ) were calculated to be as small as  $\approx 23$ -26 mV). Since the peak separation is small in PMo<sub>12</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the surface coverage can be estimated by the equation for reversible surface-confined species according to the equation:

$$C = (4I_{pa}RT)/(n2F2 mA)$$

Where  $I_{pa}$  is the anodic peak current (amperes),  $n$  is the number of electrons transferred (2 in this case),  $m$  is the scan rate (V s<sup>-1</sup>),  $A$  is the geometric area of the electrode (0.0725 cm<sup>2</sup>),  $R$  is the gas constant,  $T$  is the temperature (298 K) and  $F$  is the Faraday constant.

Peak currents were plotted against scan rate (10–120 mV s<sup>-1</sup>) and the value of  $I_{pa}/v$  obtained was used to calculate the surface coverage. This led to a value of  $1.2 \times 10^9$  mol cm<sup>-2</sup> for PMo-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Comparing these values to those obtained by O. Yildirim et al. for monolayer coverage [18], ours correspond to coverage by more than one monolayer. From EIS results shown in Figure 6, the lowest charge transfer resistance  $R_{ct}$  occurred at 50 mV. The conductance of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was least compared to pure PMo<sub>12</sub> and PMo/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites, suggesting PMo<sub>12</sub> successfully enhanced electron transfer in C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, i.e, PMo/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified electrode. The force behind the enhanced efficient ionic diffusion in the composite can be the electrostatic attraction between

POM clusters and the probe ions. This approach allows for a substantial boost of the energy density of a strategic material. In addition to increased capacitance the material stability was enhanced, which is an important factor for practical use as energy-storage electrodes.



**Fig.5.** Nyquist plots of  $PMo_{12}$ ,  $g-C_3N_4$  and 10 %- $PMo/C_3N_4$  at 50 mV (0.1-105 Hz) a) and  $PMo_{12}$  and 10 %- $PMo/C_3N_4$  b).

## Conclusion

The  $PMo$  was successfully attached to  $g-C_3N_4$ . The preparation of modified electrodes with  $PMo$  was easy and quick to perform, leading to reproducible and stable modified electrodes. The combination of  $g-C_3N_4$  as electro-catalytically active sites together with Polyoxometalates as electron relays or structural/chemical stabilizers holds great promise for the design of highly active materials for catalysis and enhanced energy storage. The  $PMo-g-C_3N_4$  nanocomposite immobilization on a GCE allowed a higher  $PMo$  surface coverage compared. Localized polyoxometalates anchored chemically on functionalized  $g-C_3N_4$ , contribute toward higher interfacial charge transfer, enhanced surface area with improved electroactivity. Utilization of this composite for electrochemical energy storage proofs to be feasible and advantage for electrocatalytic applications.

## Acknowledgements

This paper was financially supported by South Africa's National Research Foundation (NRF)

## References

- [1] J. J. Chen and M. A. Barteau, "Electrochemical Properties of Keggin-Structure Polyoxometalates in Acetonitrile: Effects of Counteraction, Heteroatom, and Framework Metal Exchange" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.55, no.37, pp. 9857-9864, 2016.
- [2] C. Xu, B. Xu, Y. Gu, Z. Xiong, J. Sun and X. S. Zhao, "Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage" *Energy Environ. Sci*, vol.6, pp.1388-1414, 2013.



- [3] S. Gupta, B. Aberg and S. B. Carrizosa, “Functionalized Graphene–Polyoxometalate Nanodots Assembly as “Organic–Inorganic” Hybrid Supercapacitors and Insights into Electrode/Electrolyte Interfacial Processes”, *Journal of Carbon Research*, vol.3, no.24; doi:10.3390/c3030024, 2017.
- [4] Y. Liang, Y. Li, H. Wang and H. Dai, “Strongly Coupled Inorganic/Nanocarbon Hybrid Materials for Advanced Electrocatalysis”, *Journal of American Chemical Society*, vol.135, no.6, pp 2013–2036, 2013.
- [5] Z. Shuang-Shuang, L. Rong-Ji, Z. Guang-Jin, and G.Zhan-Jun, “Functionalization of carbon nanotubes/graphene by polyoxometalates and their enhanced photo-electrical catalysis”, *Chinese Physics B*, vol. 23, no. 8, pp.088801, 2014.
- [6] Z. Xian, R. Liu, H. Li, S. Zhang, Z. Yang, W. Zheng, C. Chen, H. Cao, G. Zhang, “Photocatalytic Reduction Synthesis of Ternary Ag Nanoparticles/Polyoxometalate/Graphene Nanohybrids and Its Activity in the Electrocatalysis of Oxygen Reduction”, *Journal of Cluster Science*, vol.27, DOI 10.1007/s10876-015-0926-2, pp. 241–256, 2016.
- [7] J-S. Li, H-Q. Dong, S-Li. Li, R-H. Li, Z-H. Dai, J-C. Baob and Y-Q. Lan, “Polyoxometalate-assisted fabrication of the Pd nanoparticle/reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced methanol-tolerance for the oxygen reduction reaction”, *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no.2, 914-918, 2016.
- [8] P. Gomez-Romero, “Polyoxometalates as photoelectrochemical models for quantum-sized colloidal semiconducting oxides” *Solid State Ionics*, vol.101, no.1, pp. 243-248 1997.
- [9] N. Casan-Pastor and P. Gomez-Romero, *Polyoxometalates: From inorganic chemistry to materials science*, *Front. Biosci*, vol.9, 1759–70, 2004.
- [10] P. Gomez Romero and N. CasanPastor, *Photoredox Chemistry in Oxide Clusters. Photochromic and Redox Properties of Polyoxometalates in Connection with Analog Solid State Colloidal Systems*, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no.30, pp 12448–12454, 1996.
- [11] X. Huang, X. Qi, F. Boey and H. Zhang, *Graphene-based composites*, *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 2, pp. 666–686, 2012.
- [12] Chunfeng Shi, Runwei Wang, Guangshan Zhu, Shilun Qiu, Jun Long, *Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of SiPW-X Mesoporous Silica with Heteropolyacid Encapsulated into Their Framework*, *Eur. J. Inorg. Chem*, vol. 23, no.27, pp. 48014807, 2005.
- [13] X.J. Bai, L. Wang, R.L. Zong, Y.F. Zhu, *Photocatalytic activity enhanced via g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoplates to nanorods*, *J. Phys. Chem*, vol.117, pp.9952-9961, 2013.
- [14] A. L. Skinner and J. S. Laurence, *High-field solution NMR spectroscopy as a tool for assessing protein interactions with small molecule ligands*. *J Pharm Sci*. Vol.97, no. 11, pp. 467095, 2008.
- [15] M. Sun, Wang Y, Shao Y, He Y, Zeng Q, Liang H, Yan T, Du B, *Fabrication of a novel Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced visible light-driven activity toward organic pollutants*, *J Colloid Interface Sci*. vol. 501, pp.123-132, 2017.
- [16] S. Ganapathy, M. Fournier, J. F. Paul, L. Delevoye, M. Guelton and J. P. Amoureux, *Location of protons in anhydrous Keggin heteropolyacids H(3)PMo(12)O(40) and H(3)PW(12)O(40) by (1)H[(31)P]/(31)P[(1)H] REDOR NMR and DFT quantum chemical calculations*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.26, no.124, pp.7821-8,2002.
- [17] S. Herrmann, C. Ritchie and C. Streb, *Polyoxometalate–conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured sensors*, *Royal Society of Chemistry, Dalton Trans*. Vol.44, pp. 7092, 2015

O. Yildirim , T. Gang , S. Kinge , D. N. Reinhoudt , D. H.A. Blank , W. G. van der Wiel , G.



Rijnders and J. Huskens, *Monolayer-directed Assembly and Magnetic Properties of FePt Nanoparticles on Patterned Aluminum Oxide*, *Int. J. Mol. Sci.*, vol.11, pp.1162 -1179, 2010.



## IV. COMMUNICATION AFFICHEE



## Polymorphism detection on M4 Maize (*ZeaMays* (L.)) lines putative mutants tolerant to *Striga Asiatica* (L.) kuntze in Madagascar

H. J. RABEFIRAISANA<sup>1</sup>, N. V. RAKOTOARISOA<sup>1</sup>, A. ANDRIANJAKA<sup>1</sup>, B. J. TILL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Plant Physiology Laboratory, Faculty Of Sciences

BP 906, University Of Antananarivo, Madagascar;

<sup>2</sup>Plant Breeding And Genetics Laboratory, Joint Fao/Iaea Programme, Iaea

Vienna, Austria,

### Abstract

The parasitic weed *Striga asiatica* affects maize and other cereals resulting in dramatic losses in yield. Induced mutations were used to generate new genetic diversity to increase resistance to *Striga* sp in maize. Fifteen M4 generation putative mutant lines derived from genotypes of IRAT200 and Plata showing enhanced tolerance to *S. asiatica* were developed in Madagascar through field screening based on the host plant morphological behavior on leaves and ears. These were selected for genotypic evaluation using the TILLING method to search for induced DNA polymorphisms linked to phenotypic variation. Genomic DNA was isolated from maize leaves. DNA was used for target-specific PCR followed by enzymatic mismatch cleavage and agarose gel based-TILLING assays to identify nucleotide polymorphisms. CCD8 and CCD1 genes of the Strigolactone biosynthesis pathway were selected as candidate genes for this study. Thirty-four primer pairs producing approximately 900 bp amplicons were designed and tested. Polymorphisms were estimated by comparing cleavage products of CCD8 and CCD1 amplicons. Results have shown that six working primers were identified out of 34 tested and six genotypes were found highly polymorphic using CCD primers. Further studies are planned to identify tightly polymorphisms linked to *Striga* resistance that can serve as suitable selection markers for breeding.

**Keywords:** *Maize, Striga asiatica, polymorphism, mutation, tolerant lines, TILLING*

### Introduction

After rice and cassava, maize is one of the most important crops in Madagascar. The demand for maize is continuing to increase due to the increasing world population. However, enormous areas of formerly arable land are being lost from crop production due to the parasitic weed *Striga asiatica* (L.) Kuntze. This last affects maize and other cereals crops. Germination is initiated by recognition of certain chemical cues called Strigolactone, secreted by the roots of the host plant. Stimulation of germination is followed by attachment of the parasite seedling to the host plant root via an haustorium, through which the parasite seedling draws nutrients from the host (Estabrook et al., 1998). The root infection resulting dramatic losses in yield up to 75– 100% (Andrianaivo et al., 1998). Until now, any maize variety was identified tolerant or resistant to the parasitic weed *Striga asiatica*. Induced mutations have been used mainly to improve particular characters in well-adapted local varieties or to generate variation difficult to be found in germplasm collections. The high efficiency of classical mutagenesis to generate mutations valuable for breeders has been widely proven and documented through the



official release of 2,570 mutant varieties including, as indicated in the FAO/IAEA Mutant Varieties Database (<http://www.infocris.iaea.org/MVD/>). New varieties with increased resistance to disease, salinity, high and low temperatures and lodging have been developed by induced mutations with physical and chemical mutagens (Jain, 2001). As a tool for breeders, mutagenesis was initially used in breeding programs for forward genetic screening and for the selection of individual mutant genotype with improved traits. In the last 70 years, more than 2,500 varieties have been developed by means of mutagenesis, including large numbers of rice, wheat and maize lines (<http://www.infocris.iaea.org/MVD/>). Although the method has been used very successfully, it nevertheless has several disadvantages. It is difficult, for example, to identify new genotype when they are present in small numbers in a large population, whereas the presence of gene duplication and polyploidy results in genetic redundancy in many plant species. Consequently, many mutations have no phenotypic effects on the plant. This has led to the development of reverse genetic strategies, such as TILLING (McCallum et al., 2000), this approach allows for the recovery of multiple new alleles in any gene in the genome, provided the correct balance of population size and mutation density can be achieved (Till et al., 2003). The development of TILLING has renewed interest in the generation of diversity through mutagenesis, and mutant populations have recently been created for many cereal crops, including rice (Till et al., 2007; Suzuki et al., 2008), maize (Till et al., 2004a; Weil et al., 2005), sorghum (Xin et al., 2008), barley (Caldwell et al., 2004 ; Talame et al., 2008). This work aims to detect polymorphism in M4 maize (*Zea mays* (L.)) line genomes putative mutants tolerant to *S. asiatica* (L.) Kuntze.

## Material and methods

### *Plant material*

Fifteen M4 generation putative mutant maize lines derived from irradiated IRAT200 and Plata genotypes showing enhanced tolerance to *S. asiatica*, developed in Madagascar through field screening - based on the host plant morphological behavior on leaves and ears were used for this experiment. These were selected for genotyping evaluation using TILLING method to find out induced DNA polymorphisms linked to the phenotypic variation. List of the fifteen genotype: IRAT200 200 Gy (L8-4); IRAT200 200 Gy (L12-4); Plata 100Gy (L10-2); Plata 100 Gy (L3-9); Plata 200 Gy (L3-6); Plata 300Gy (L8-14); IRAT200-100Gy (L3-14); Plata 100 Gy (L2-6); Plata 200 Gy (L7-9); Plata 300 Gy (L4-2); Plata 200 Gy (L8-14); IRAT200-100Gy (L5-3); PLATA 200 Gy (L10-3); PLATA 100 Gy (L2-9), PLATA 200 Gy (L8-14).

### *Methods*

#### *Extraction of genomic DNA*

DNA isolation was carried out with the low cost and non-toxic genomic DNA extraction. This method was based on binding DNA to silica powder under chaotropic conditions (Till et al., 2015). Fifteen genotypes from irradiated IRAT200 and Plata Maize (*Zea mays*) plants were grown in the greenhouse until the three-leaves stage. Young maize leaves were harvested between three to four weeks after planting. 100 mg of leaf material were collected and placed in envelopes then stored in a box containing silica gel. After 3 days, the envelope containing tissue was removed and stored under low humidity (give this number) conditions required before DNA extraction. The steps of the method involve lysis of plant

material by grinding in the nitrogen liquid, binding of DNA to silica powder, washing and finally elution



of DNA from the silica powder. DNA quality and quantity were assessed by gel electrophoresis.

*Target gene and primer design*

The Carotenoid Cleavage Dioxygenase (CCD) and 9-Cis-Epoxy-Carotenoid Dioxygenase (NCED) gene involved in Strigolactone biosynthesis (Beveridge et al., 2010) were chosen as target genes. Published information on nucleotide maize sequence was found from NCBI. Comparative Genomics was done with Phytozome 12 and the DNA sequences were analyzed with Serial Cloner then with Primer 3 for design targetspecific primers. Thirty-four primer pairs producing approximately 900 bp amplicons were designed and tested (Table 1).

Table 1: Primer sequences PRIMER N° PRIMER NAME PRIMER LENGTH Type PRIMER



PRIMER N°	PRIMER NAME	PRIMER LENGTH	Type	PRIMER SEQUENCE	Tm (°C)
1	ZmNCED1_1_F	25	Forward	AGCCGCAACGGTTAATCTCACAACTC	68.46
2	ZmNCED1_1_R	25	Reverse	ATGTCATGGGCTTCATCAGGATCT	68.87
3	ZmNCED1_2_F	25	Forward	GCTCACTGCTCGGTCACTCACTCAC	69.00
4	ZmNCED1_2_R	25	Reverse	TTCACCGAGTGCATGATGTTGAAGC	69.45
5	ZmNCED1_3_F	25	Forward	AGGCTTTCCTACATCCCTCCTGCTG	68.67
6	ZmNCED1_3_R	25	Reverse	TTCACCGAGTGCATGATGTTGAAGC	69.45
7	ZmNCED2_P1_1_F	25	Forward	ATATTCCCATCTGAGCCCAACCATGC	68.04
8	ZmNCED2_P1_1_R	25	Reverse	CATGACCATGTCATGGGATTAACG	68.14
9	ZmNCED2_P1_2_F	25	Forward	GAGGTACCCATTGCTGCCATGACTT	68.31
10	ZmNCED2_P1_2_R	25	Reverse	ATGGTACGGTCCATCCCTACCAACG	67.79
11	ZmNCED2_P2_1_F	23	Forward	CCAAACGGAGAAAGTACCACACTT	64.78
12	ZmNCED2_P2_1_R	23	Reverse	CCATGAAAGCCATAGGGGATACG	65.60
13	ZmNCED2_P2_2_F	23	Forward	GCGAATCTGACCTCCCTACTCC	64.55
14	ZmNCED2_P2_2_R	23	Reverse	CCATGAAAGCCATAGGGGATACG	65.60
15	ZmNCED3_1_F	25	Forward	CTCTCTCCAGCTCGGTCTCACACAC	68.05
16	ZmNCED3_1_R	25	Reverse	GTCGTGGACTCGTTGAAGATGGAG	69.30
17	ZmNCED3_2_F	25	Forward	ATCCAAACCGACGAGCTCTCTCTCT	68.44
18	ZmNCED3_2_R	25	Reverse	GTCGTGGACTCGTTGAAGATGGAG	69.30
19	ZmNCED4_P1_1_F	27	Forward	TCTCTCCACCTCTCCGAAATATTC	68.22
20	ZmNCED4_P1_1_R	26	Reverse	ACCATCTCTGGAGCTTGAACACGAT	69.11
21	ZmNCED4_P1_2_F	26	Forward	TTCGAAATCCATCTCTCTCTCTCTCT	69.08
22	ZmNCED4_P1_2_R	26	Reverse	ACCATCTCTGGAGCTTGAACACGAT	69.11
23	ZmNCED4_P2_1_F	23	Forward	CCGACCAGCAGATCGTGTTCAG	68.35
24	ZmNCED4_P2_1_R	25	Reverse	ATGCATATACACACACCGGGTCTGTT	68.33
25	ZmNCED4_P2_2_F	22	Forward	CCGACCAGCAGATCGTGTTCAG	67.80
26	ZmNCED4_P2_2_R	25	Reverse	ATGCATATACACACACCGGGTCTGTT	68.33
27	ZmNCED5_P1_1_F	22	Forward	ACCTCTCTCTCTCCCGCAACT	66.76
28	ZmNCED5_P1_1_R	24	Reverse	GTCGGGTACCACCACGAAGTCTCT	67.13
29	ZmNCED5_P1_2_F	22	Forward	ACCTCTCTCTCTCCCGCAACT	66.76
30	ZmNCED5_P1_2_R	30	Reverse	GTCGGGTACCACCACGAAGTCTCT	65.66
31	ZmNCED5_P2_1_F	23	Forward	ATGATCCACGACTTCGCCATCAC	67.63
32	ZmNCED5_P2_1_R	25	Reverse	GTGACCAAACATCACACAGTTTGC	66.86
33	ZmNCED5_P2_2_F	22	Forward	GATGATCCACGACTTCGCCATCAC	66.19
34	ZmNCED5_P2_2_R	25	Reverse	GTGACCAAACATCACACAGTTTGC	66.86
35	ZmCCD1_1_F	25	Forward	CCCTCCCTCTCTCTCTCTCTCTCTCT	69.14
36	ZmCCD1_1_R	25	Reverse	TGGTGGACCCAAACAAGCACTAGT	68.73
37	ZmCCD1_2_F	25	Forward	ATCTTCTGCCACTGCCCTTCCATCT	69.21
38	ZmCCD1_2_R	25	Reverse	TTGAGGCGGGCAGCTTCCACATATC	69.32
39	ZmCCD8_P1_1_F	25	Forward	ACCAGCTTGTGTTGTGCTTGCAGGAT	69.02
40	ZmCCD8_P1_1_R	25	Reverse	CGACGCTGCCAAAGTTTGTGTTCC	69.42
41	ZmCCD8_P1_2_F	25	Forward	GAGACCAGCTTGTGTTGTGCTTGCAG	68.42
42	ZmCCD8_P1_2_R	25	Reverse	TCTTAAGTACGTTGGACGCCCCATA	68.52
43	ZmCCD8_P2_1_F	27	Forward	TGCGTGTGCTATCTGAAAGAGACCAG	68.56
44	ZmCCD8_P2_1_R	27	Reverse	ATCTTAACTAGCTGGCACGCCCCATA	69.02
45	ZmCCD8_P2_2_F	27	Forward	CTGAAAGAGACCAGCTTGTGTTGTGCTT	68.96

46	ZmCCD8_P2_2_R	27	Reverse	ATCTTAACTAGCTGGCACGCCCCATA	69.02
47	ZmNCED1_1_P1_1_F	23	Forward	TCTGTCTCCATACACCGGCACCT	67.27
48	ZmNCED1_1_P1_1_R	25	Reverse	ACGTCCGACTCGTTGAAGATGGAGT	68.35
49	ZmNCED1_1_P1_2_F	26	Forward	GCAAGAAGCAGCTCAACCTATTCAG	67.33
50	ZmNCED1_1_P1_2_R	21	Reverse	CAGGAGGTTGGGGTTCACCAT	66.65
51	ZmNCED1_1_P2_1_F	23	Forward	CAACGCCGACTCGTCTACTTCA	67.80
52	ZmNCED1_1_P2_1_R	22	Reverse	GTGATGAAGGTGCCGTGGGAAGC	68.34
53	ZmNCED1_1_P2_2_F	24	Forward	CAACGCCGACTCGTCTACTTCAA	68.58
54	ZmNCED1_1_P2_2_R	22	Reverse	GTGATGAAGGTGCCGTGGGAAGC	68.34
55	ZmNCED1_2_P1_1_F	23	Forward	CCCGTTGACTGCACCCTCACT	67.86
56	ZmNCED1_2_P1_1_R	25	Reverse	GTTCCAGAGGTGGAAGCAGAAGCAG	68.58
57	ZmNCED1_2_P1_2_F	23	Forward	CCCGTTGACTGCACCCTCACT	67.86
58	ZmNCED1_2_P1_2_R	24	Reverse	GTTCCAGAGGTGGAAGCAGAAGCA	68.10
59	ZmNCED1_2_P1_3_F	25	Forward	CCAGCTCGCTCTCTCTCTCTCTCT	67.99
60	ZmNCED1_2_P1_3_R	25	Reverse	TCCAGAGGTGGAAGCAGAAGCAGT	68.58
61	ZmNCED1_2_P1_4_F	25	Forward	GCCAGAGTATCAGCTCTCTGACAGA	68.47
62	ZmNCED1_2_P1_4_R	25	Reverse	TCCAGAGGTGGAAGCAGAAGCAGT	68.58
63	ZmNCED1_2_P2_1_F	26	Forward	CTGGTGTACCATAACAACCGCTCTCT	68.87
64	ZmNCED1_2_P2_1_R	25	Reverse	ACGTAGCACAGCACGATCCCGTCT	69.68
65	ZmNCED1_2_P2_2_F	25	Forward	TGGTGTACCATAACAACCGCTCTCT	68.42
66	ZmNCED1_2_P2_2_R	25	Reverse	GTAGACAGCAGTACCCGCTATCC	69.73
67	ZmCCD7_P1_1_F	27	Forward	TGCGTGTGCTATCTGAAAGAGACCAG	68.56
68	ZmCCD7_P1_1_R	27	Reverse	ATCTTAACTAGCTGGCACGCCCCATA	69.02



PRIMER N°	PRIMER NAME	PRIMER LENGTH	Type	PRIMER SEQUENCE	Tm (°C)
1	ZmNCED1_1_F	25	Forward	AGCCGCACGGTTAATCTCACAACTC	68.46
2	ZmNCED1_1_R	25	Reverse	ATGTCCATGGGCTTCATCACGATCT	68.87
3	ZmNCED1_2_F	25	Forward	GCTCACTGCTCGGTCACCTACTCAC	69.00
4	ZmNCED1_2_R	25	Reverse	TTCACCGAGTGCATGATGTGAAGC	69.45
5	ZmNCED1_3_F	25	Forward	AGGCTTTCCTACATCCCTCCTGCTG	68.67
6	ZmNCED1_3_R	25	Reverse	TTCACCGAGTGCATGATGTGAAGC	69.45
7	ZmNCED2_P1_1_F	25	Forward	ATATTCCCATCTGAGCCAAACCATGC	68.04
8	ZmNCED2_P1_1_R	25	Reverse	CAIGACCAATGTCATGGGATTAACG	68.14
9	ZmNCED2_P1_2_F	25	Forward	GAGGTACCAATGCTGCCATGACTT	68.31
10	ZmNCED2_P1_2_R	25	Reverse	ATGGTACGGTCCAACTCTACCAACG	67.79
11	ZmNCED2_P2_1_F	23	Forward	CCAACGGAGAAGTCACCACACTT	64.78
12	ZmNCED2_P2_1_R	23	Reverse	CCATGAAAGCCATAGGGGATACG	65.60
13	ZmNCED2_P2_2_F	23	Forward	GCGAATCTGACCTTCCCTACTCC	64.55
14	ZmNCED2_P2_2_R	23	Reverse	CCATGAAAGCCATAGGGGATACG	65.60
15	ZmNCED3_1_F	25	Forward	CTCTCTCCAGCTCGGTCTCACACAC	68.05
16	ZmNCED3_1_R	25	Reverse	GTCGTCCGACTCGTTGAAGATGGAG	69.30
17	ZmNCED3_2_F	25	Forward	ATCCAAACCGACGAGCTCTTCTCT	68.44
18	ZmNCED3_2_R	25	Reverse	GTCGTCCGACTCGTTGAAGATGGAG	69.30
19	ZmNCED4_P1_1_F	27	Forward	TCCCTCCACCCTCCGAAATATTC	68.22
20	ZmNCED4_P1_1_R	26	Reverse	ACCATCTCCGAGCTTGAACACGAT	69.11
21	ZmNCED4_P1_2_F	26	Forward	TTCGAATCCATCTCTCTCCCTCCT	69.08
22	ZmNCED4_P1_2_R	26	Reverse	ACCATCTCCGAGCTTGAACACGAT	69.11
23	ZmNCED4_P2_1_F	23	Forward	CGACACAGCAGATCGTTTCAAG	68.35
24	ZmNCED4_P2_1_R	25	Reverse	ATGCATATACACACACGCGGTCGTT	68.33
25	ZmNCED4_P2_2_F	22	Forward	CGACACAGCAGATCGTTTCAA	67.80
26	ZmNCED4_P2_2_R	25	Reverse	ATGCATATACACACACGCGGTCGTT	68.33
27	ZmNCED5_P1_1_F	22	Forward	ACCTCTCTTCTCCCGCCAACT	66.76
28	ZmNCED5_P1_1_R	24	Reverse	GTCGGGTACCACCACGAAGTTCTC	67.13
29	ZmNCED5_P1_2_F	22	Forward	ACCTCTCTTCTCCCGCCAACT	66.76
30	ZmNCED5_P1_2_R	23	Reverse	GTCGGGTACCACCACGAAGTTCT	65.66
31	ZmNCED5_P2_1_F	23	Forward	ATGATCCACGACTTCGCCATCAC	67.63
32	ZmNCED5_P2_1_R	25	Reverse	GTGACCAAACATCACACAGTTTGC	66.86
33	ZmNCED5_P2_2_F	22	Forward	GATGATCCACGACTTCGCCATC	66.19
34	ZmNCED5_P2_2_R	25	Reverse	GTGACCAAACATCACACAGTTTGC	66.86
35	ZmCCD1_1_F	25	Forward	CCCTCCCTCTCTCTTCTTCCGCTGA	69.14
36	ZmCCD1_1_R	25	Reverse	TGGTGGACCCAAACAAGCACCTAGT	68.73
37	ZmCCD1_2_F	25	Forward	ATCTTCTGCCACTGCCCTTCCATCT	69.21
38	ZmCCD1_2_R	25	Reverse	TTGAGGCGGGCAGTCTTACATATC	69.32
39	ZmCCD8_P1_1_F	25	Forward	ACCAGCTGTGTTGTGCTTGCAGGAT	69.02
40	ZmCCD8_P1_1_R	25	Reverse	CGACGCTGCCAAAGTTTATGTTCC	69.42
41	ZmCCD8_P1_2_F	25	Forward	GAGACCAGCTTGTGTTGCTTGCAG	68.42
42	ZmCCD8_P1_2_R	25	Reverse	TCTTAACTAGCTGGCACGCCCCATA	68.52
43	ZmCCD8_P2_1_F	27	Forward	TGCGTGTGCTATTTGAAAAGAGACCAG	68.56
44	ZmCCD8_P2_1_R	27	Reverse	ATTCTTAACTAGCTGGCACGCCCCATA	69.02
45	ZmCCD8_P2_2_F	27	Forward	CTGAAAAGAGACCAGCTGTTTGTGCTTG	68.96

46	ZmCCD8_P2_2_R	27	Reverse	ATTCTTAACTAGCTGGCACGCCCCATA	69.02
47	ZmNCED1_1_P1_1_F	23	Forward	TCTGTCTCCATACACCGGCACCT	67.27
48	ZmNCED1_1_P1_1_R	25	Reverse	ACGTCCGACTCGTTGAAGATGGAGT	68.35
49	ZmNCED1_1_P1_2_F	26	Forward	GCAAGAAGCAGCTCAACTATTCCAG	67.33
50	ZmNCED1_1_P1_2_R	21	Reverse	CAGGAGGTGCGGTTACCAAT	66.65
51	ZmNCED1_1_P2_1_F	23	Forward	CAACGCCGACTCGTCTACTICA	67.80
52	ZmNCED1_1_P2_1_R	22	Reverse	GTGATGAAGGTGCGTGGAAAGC	68.34
53	ZmNCED1_1_P2_2_F	24	Forward	CAACGCCGACTCGTCTACTICAA	68.58
54	ZmNCED1_1_P2_2_R	22	Reverse	GTGATGAAGGTGCGTGGAAAGC	68.34
55	ZmNCED1_2_P1_1_F	23	Forward	CCCGTTGACTGCACCACTCACT	67.86
56	ZmNCED1_2_P1_1_R	25	Reverse	GTCCAGAGGTGGAAGCAGAAGCAG	68.58
57	ZmNCED1_2_P1_2_F	23	Forward	CCCGTTGACTGCACCACTCACT	67.86
58	ZmNCED1_2_P1_2_R	24	Reverse	GTCCAGAGGTGGAAGCAGAAGCA	68.10
59	ZmNCED1_2_P1_3_F	25	Forward	CCAGCTCGCTCTCTCTCTCACT	67.99
60	ZmNCED1_2_P1_3_R	25	Reverse	TTCAGAGGTGGAAGCAGAAGCAGT	68.58
61	ZmNCED1_2_P1_4_F	25	Forward	GCCAGAGTATCAGCTCTGACAGA	68.47
62	ZmNCED1_2_P1_4_R	25	Reverse	TTCAGAGGTGGAAGCAGAAGCAGT	68.58
63	ZmNCED1_2_P2_1_F	26	Forward	CTGGTGIACCATAACAACCGCTCTCT	68.87
64	ZmNCED1_2_P2_1_R	25	Reverse	ACGTAGCACAGCACGTAACCGTCAAT	69.68
65	ZmNCED1_2_P2_2_F	25	Forward	TGGTGTACCATAACAACCGCTCTCT	68.42
66	ZmNCED1_2_P2_2_R	25	Reverse	GTAGCACAGCACGTAACCGCTCTCT	69.73
67	ZmCCD7_P1_1_F	27	Forward	TGGCTGTGCTATTTGAAAAGAGACCAG	68.56
68	ZmCCD7_P1_1_R	27	Reverse	ATTCTTAACTAGCTGGCACGCCCCATA	69.02

Enzymatic Mismatch Cleavage and Agarose Gel Evaluation PCR reactions were performed in 25  $\mu$ l volumes, containing 1x Ex Taq Reaction Buffer (TaKaRa), 0.2 mM TaKaRa dNTP mixture, 0.5 U TaKaRa Ex Taq

Polymerase and 0.12  $\mu$ M of each primer and genomic DNA. A 5  $\mu$ L aliquot of the undigested PCR products was separated by agarose gel electrophoresis to check the performance of the PCR. 10  $\mu$ L aliquots of the PCR products were used for enzymatic mismatch cleavage using a crude CJE 714 containing the nuclease CEL I. Digestion reactions were as follows: 10  $\mu$ L PCR products, 5  $\mu$ L dH<sub>2</sub>O, 1.5  $\mu$ L celery juice extract (CJE 714) buffer and 3.5  $\mu$ L CJE 714 were mixed and incubated for 15 min at 45 °C. The digestions were stopped by cooling the reaction to 8°C and adding 55.56 mM of EDTA (pH = 8.0). 10  $\mu$ L of each reaction were separated by gel electrophoresis on a 1.5% agarose gel and visualized under UV transilluminator after Ethidium Bromide staining, and then photographed.

## Results

Results have shown that out of thirty-four tested primers: six (6) working primers (Table 2) were identified (Fig.1) and six (6) genotypes were found highly polymorphic using CCD primers (Fig.2).

Table 2: Suitable primer sequences, PCR for enzymatic mismatch cleavage

PRIMER NAME	PRIMER LENGTH	Type	PRIMER SEQUENCE	Tm(°C)
ZmCCD1_1_F	25	Forward	CCCTCCCTCTCTTCTTCTGCTGA	69.14
ZmCCD1_1_R	25	Reverse	TGGTGGACCCAAACAAGCACCTAGT	68.73
ZmCCD1_2_F	25	Forward	ATCTTCTGCCACTGCCCTTCCATCT	69.21
ZmCCD1_2_R	25	Reverse	TTGAGCGGGCAGTCTTCACATATC	69.32
ZmNCED1_1_P1_1_F	23	Forward	TCTGTCTCCATACACCGGCACCT	67.27
ZmNCED1_1_P1_1_R	25	Reverse	ACGTCCGACTCGTTGAAGATGGAGT	68.35
ZmNCED1_1_P1_2_F	26	Forward	GCAAGAAGCAGCTCAACCTATTCCAG	67.33
ZmNCED1_1_P1_2_R	21	Reverse	CAGGAGGTGCGGTTACCCAT	66.65
ZmCCD8_P1_2_F	25	Forward	GAGACCAGCTTGTGTGCTTGCAG	68.42
ZmCCD8_P1_2_R	25	Reverse	TCTAACTAGCTGGCAGCCCCATA	68.52
ZmCCD8_P2_1_F	27	Forward	TGCGTGTGCTATTCTGAAAGAGACCAG	68.56
ZmCCD8_P2_1_R	27	Reverse	ATTCTTAACTAGCTGGCAGCCCCATA	69.02

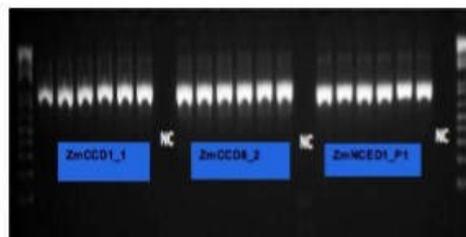


Figure 1: TILLING-PCR products amplified from genomic DNA extractions of maize



Figure 2: Gel image on DNA polymorphism by visualization by agarose gel electrophoresis. Lane 2,3,4 (with CCD1\_1) and 7,8,9, (with CCD8\_2) represents polymorphisms. Lane 1 and 5: negative control. Lane 6 (with CCD1\_1) and 10 (with CCD8\_2): wild-type sample without polymorphisms.

The six polymorphic genotypes are: IRAT200 200 Gy (L12-4); IRAT200-100Gy(L2-6); IRAT200-200; Plata 100 Gy (L2-6); Plata 300 Gy(L4-2); PLATA 200 Gy (L8-14). The genotype on the lane 7, 8, and 9 are highly polymorphic followed by the lane 3 and 2.

## Discussion



Lots of software in biological applications has given a new dimension to the field of bioinformatics. Several programs for the primers design are now available. Freeware software is available on the internet and many universities have established servers where a user can log on and perform free analyses of proteins and nucleic acid sequences (Singh and Kumar, 2001).

Ten of the tested primer pairs did not amplify a PCR product, it could be due to certain condition which was not complete. The primers which are (unique) able to target sequence to be amplified should fulfill certain criteria such as primer length, GC content, annealing and melting temperature, 5' end stability, 3' end specificity (Dieffenbach et al., 1995). Moreover, efficacy and sensitivity of PCR largely depend on the efficiency of primers (He et al., 1994). However, we have PCR product amplified like a single band from genomic DNA with the other six primers. This result is similar to Till et al. (2015) observation. The PCR product band presence indicates that the carotenoid cleavage dioxygenase (CCD) and the 9-cis carotenoid cleavage dioxygenases (NCED) gene are inside all of our putative mutant maize lines and their parent. Two types of carotenoid dioxygenases have been identified in plants, 9-cis carotenoid cleavage dioxygenases (NCEDs) and carotenoid cleavage dioxygenases (CCDs), and these enzymes were identified by analyzing viviparous (vp) mutants of maize, which led to cloning of maize NCED1 (Tan et al., 1997). Regarding to the enzymatic mismatch cleavage and agarose gel evaluation of samples, polymorphism is missing with the wild type, the negative control and the nine another putative mutant samples. This information means that mutation is missing at the level of the target gene. By the way, six (6) genotypes putative mutant maize lines have shown polymorphism. This last is not identical for each genotype and characterized by more than 2 cleavages fragments. By analyzing the fragments of polymorphism obtained, specific band around 900 bp and nonspecific bands are present. Several reasons can explain the non-specific band apparition. This can be observed due to a homopolymeric stretch of adenosine residues (Till et al., 2004). The GC content of maize genic regions is higher than the average for the genome (Barrow et al., 2002). This high GC content can lead to nonspecific primer binding on other sequences or cause dimerization (Kamel, 2003). Anyway, the fifteen putative mutant lines showing enhanced tolerance to *Striga asiatica* through fields screening have unknown genes that could be linked with *Striga* tolerance/resistance. Perhaps, these genes are not the same because maize genome is too large and estimated to be 2.3–2.5 Gigabases (Gb) in size (Rayburn et al., 1993), much bigger than the model *Arabidopsis* plant which is 0.125 Gb and was the first plant entirely sequenced (The *Arabidopsis* Genome Initiative (2000)).

## Conclusion

Tilling was found a good method to identify polymorphism within maize genome. Further studies are planned to identify tightly polymorphisms linked to *Striga asiatica* resistance that can serve as suitable selection markers for breeding and then to do proteomic studies.

## Acknowledgments

We are grateful to the International Atomic Energy Agency through their Joint FAO/IAEA Program of Nuclear Techniques in Food and Agriculture to provide generous support for *Striga* project in Madagascar and for this work. A special thanks is addressed to the Plant Breeding Unit at the Agency's laboratories Team in Seibersdorf, Austria.



## References

- Andrianaivo, A.P., Kachelriess, S., Kroschel, J., Et Zehrer, W., 1998. Biologie et gestion de *Striga* à Madagascar, FOFIFA, DPV, GTZ, 65p.
- Barow M, Meister A (2002) Lack of correlation between AT frequency and genome size in higher plants and the effect of nonrandomness of base sequences on dye binding. *Cytometry* 47(1):1–7.
- Beveridge, C.A., and Kyojuka, J. (2010) New genes in the strigolactone-related shoot branching pathway. *Curr. Opin. Plant Biol.* 13, 34-39
- Blake C. Meyers, Scott V. Tingey, and Michele Morgante (2001) Abundance, Distribution, and Transcriptional Activity of Repetitive Elements in the Maize Genome. 11:1660–1676 ©2001 by Cold Spring Harbor Laboratory Press ISSN 1088-9051/01
- Caldwell DG, McCallum N, Shaw P, Muehlbauer GJ, Marshall DF, Waugh R (2004) A structured mutant population for forward and reverse genetics in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Plant J* 40:143–150
- Cooper JL, Till BJ, Laport RG, Darlow MC, Kleffner JM et al (2008) TILLING to detect induced mutations in soybean. *BMC Plant Biol* 8:9
- Dieffenbach CW, Lowe TMJ, Dveksler GS (1995). General Concepts for PCR Primer Design. In: PCR Primer, A Laboratory Manual, Dieffenbach CW, Dveksler GS Ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York, 133-155.
- Kamel A. Abd-Elsalam (2003) Bioinformatic tools and guideline for PCR primer design. *African Journal of Biotechnology* Vol. 2 (5), pp. 91-95
- E. M. Estabrook and J. I. Yoder, *Plant Physiol.*, 1998, 116, 1.
- McCallum CM, Comai L, Greene EA, Henikoff S (2000) Targeting induced local lesions in genomes (TILLING) for plant functional genomics. *Plant Physiol* 123:439–442
- Rayburn AL, Biradar DP, Bullock DG, McMurphy LM (1993) Nuclear DNA content in F-1 hybrids of maize. *Heredity* 70: 294–300.
- SanMiguel P, Vitte C (2009) The LTR-retrotransposons of maize. *Handbook of Maize Genetics and Genomics*, eds Bennetzen J, Hake S (Springer, New York), pp 307–327.
- Singh VK, Kumar A (2001). PCR Primer Design. *Mol. Biol. Today* 2: 27-32.
- Suzuki T, Eiguchi M, Kumamaru T, Satoh H et al (2008) MNU-induced mutant pools and high performance TILLING enable finding of any gene mutation in rice. *Mol Genet Genomics* 279:213–223
- Talame V, Bovina R, Sanguineti MC, Tuberosa R et al (2008) TILLMore, a resource for the discovery of chemically induced mutants in barley. *Plant Biotechnol J* 6:477–485
- Tan BC, Schwartz SH, Zeevaart JA, McCarty DR. Genetic control of abscisic acid biosynthesis in maize. *Proc Natl Acad Sci USA.* 1997; 94:12235–12240.
- The Arabidopsis Genome Initiative (2000) *Nature* 408, 796–815.
- Till BJ, Jankowicz-Cieslak J, Huynh OA, Beshir M, Laport RG, Hofinger BJ (2015) Low-cost methods for molecular characterization of mutant plants. Springer, Cham
- Till BJ, Cooper I, Tai TH et al. (2007) Discovery of chemically induced mutations in rice by TILLING. *BMC Plant Biol* 7:19
- Till BJ, Zerr T, Comai L, Henikoff S (2006b) A protocol for TILLING and Ecotilling in plants and animals. *Nature Protocols* 1(5):2465–2477.

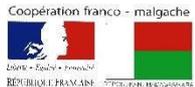
- Till BJ, Zerr T, Bowers E, Greene EA, Comai L, Henikoff S (2006a) High-throughput discovery of



rare human nucleotide polymorphisms by Ecotilling. *Nucleic Acids Res* 34(13): e99

- Till BJ, Reynolds SH, Weil C et al. (2004a) Discovery of induced point mutations in maize genes by TILLING. *BMC Plant Biol* 4:12
- Till BJ, Burtner C, Comai L, Henikoff S (2004) Mismatch cleavage by single-strand specific nucleases. *Nucleic Acids Res* 32:2632–2641
- Till BJ, Reynolds SH, Greene EA, Codomo CA, Enns LC et al (2003) Large-scale discovery of induced point mutations with high-throughput TILLING. *Genome Res* 13:524–530
- Wang, Y.H., and Li, J.Y. (2011) Branching in rice. *Curr. Opin. Plant Biol.* 14, 94-99
- Weil CF, Monde RA, Till BJ, Comai L, Henikoff S (2005) Mutagenesis and functional genomics in maize. *Maydica* 50:415–424
- Wu DYW, Ugozzoli L, Pal BK, Qian J, Wallace RB (1991). The effect of temperature and oligonucleotide primer length on specificity and efficiency of amplification by the polymerase chain reaction. *DNA Cell Biol.* 10: 233-238. □ Xin ZG, Wang ML, Barkley NA, Burow G et al (2008)

Applying genotyping (TILLING) and phenotyping analyses to elucidate gene function in a chemically induced sorghum mutant population. *BMC Plant Biol* 8:103



## V. LE COMITE D'ORGANISATION



## 1. ORGANISATEURS

- **MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (MESUPRES)**
- **COMMISSION RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA POUR LA NANOTECHNOLOGIE (CORANANO)**
- **INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES NUCLEAIRES (INSTNMADAGASCAR)**

## 2. COMITED'ORGANISATION

- **RAJAABELISONJOËL, *INSTN-MADAGASCAR***
- **SOLOFOARISINA WILFRID C., *INSTN-MADAGASCAR***
- **RAZANAMIHARIZAKAJUVET, *DRI-MESUPRES***
- **ANDRIANIAINAHERY, *INSTN-MADAGASCAR***
- **RAKOTONDRAZAFY ANDRIANJAKATIANA, *DGRS-MESUPRES***
- **VIBART DOMINIQUE, *CONSULTANT, MINATEC***
- **ANDRIAMANDANJAONY SEHENO, *OMNIS-MADAGASCAR***
- **RANDRIANARINIRINA ENDSON ZOZIME, *OMNIS-MADAGASCAR***

## 3. PARTENAIRES NATIONAUX

- **MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉCOLOGIE ET DES FORETS (MEEF)**
- **MINISTERE DE L'EAU, DE L'ÉNERGIE ET DES HYDROCARBURES (MEEH)**
- **MINISTERE DE L'INDUSTRIE ET DU DÉVELOPPEMENT DU SECTEUR PRIVE (MIDSP)**
- **CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE INDUSTRIELLE ET TECHNOLOGIQUE (CNRIT)**
- **OFFICE DES MINES NATIONALES ET DES INDUSTRIES STRATEGIQUES (OMNIS)**
- **INSTITUT MALGACHE DE RECHERCHES APPLIQUEES (IMRA)**
- **UNIVERSITE DE TOLIARA**

## 4. PARTENAIRES INTERNATIONAUX

- **MINATEC (GRENOBLE, FRANCE)**
- **CEA ET UGA (GRENOBLE, FRANCE)**
- **DST/MINTEK-NIC (AFRIQUE DU SUD)**
- **UNESCO-UNISA AFRICA CHAIR IN NANOSCIENCES & NANOTECHNOLOGY**
- **COOPERATION FRANCO-MALGACHE**

## 5. COMITE SCIENTIFIQUE

- **RAMIARISON Claudine, *Research Director, Director General of Scientific Research, Ministry of Higher Education and Scientific Research***



- **RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA**, *Professor, Theoretical and Quantum Physics, INSTN-Madagascar*
- **RAJAOBELISON Joël**, *Professor, Applied Physics, General Director of INSTN-Madagascar*
- **RAOTOAMBININA Benjamin**, *Professor, Biophysics, University of Antananarivo*
- **BAPTIST Robert**, *Professor, Scientific Advisor, CEA-LETI , Grenoble, France*
- **CAMPAGNOLO Raymond**, *Professor, Scientific Advisor, CEA-LETI , Grenoble, France*
- **GIBAUD Alain**, *Professor, Université Le Mans, FRANCE*
- **BIDAN Gérard**, *Professor, CEA-INAC , Grenoble, France*
- **SIKHWIVHILU Lucky**, *PhD Scientist, DST/MINTEK-NIC, South Africa*
- **RAKOTONIAINA Jean-Patrice**, *PhD Scientist, INES , France*
- **NDLOVU Gebhu**, *PhD Scientist, DST/MINTEK-NIC, South Africa*
- **MUCHINDU Munkombwe**, *PhD Scientist, DST/MINTEK-NIC, South Africa*
- **RISITE Heriarivelo**, *PhD Scientist, University of Toliara, Madagascar*
- **RAMANANARIVO Hugo**, *PhD Scientist, Ministry of Environment, Water and Forest (MEEF), Madagascar*



## VI. MEDIAS



## 1. COMMUNIQUE DE PRESSE

### **NANOMADA 2018 « La micro-Nanotechnologie au service du développement durable de Madagascar »**

Les **nanotechnologies** et les **nanosciences** sont l'étude, la fabrication et la manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle moléculaire ou atomique dont les dimensions caractéristiques vont de 1 à 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ).

Nous pouvons souligner que le développement des nanotechnologies a marqué un progrès important dans de multiples domaines, comme la santé (de nouveaux outils de diagnostic médical et des médicaments plus efficaces pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves), les technologies de l'information et de la communication, les matériaux de structure (plus légers, plus résistants et plus efficaces). Notons par ailleurs que des produits issus des nanotechnologies font déjà partie de notre quotidien, sans que nous en ayons conscience : appareils électroniques, textiles antitaches ou à l'imperméabilité renforcée, crèmes solaires particulièrement protectrices, huiles anticholestérolémiques...

La Nanotechnologie pourra donc jouer un rôle très important pour le développement durable de Madagascar. Pour promouvoir cette situation, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires et la Commission Raelina Andriambololona pour la Nanotechnologie CORANANO organise un événement dans le cadre de la Micro-Nanotechnologie qui est intitulé NANOMADA 2018.

Cet événement aura pour objectif de sensibiliser et mettre en place des compétences locales sur la micro-nanotechnologie et de développer des coopérations nationales et internationales pour initier et mettre en application des projets sur les micro-nanotechnologies.

Cela a déjà commencé le 5 Avril 2018 par une école d'été qui a duré cinq jours. Cette **première école d'été sur les Nanosciences** s'est déroulée à l'INSTN-Madagascar, au campus universitaire d'Ambohitsaina. Les cours théoriques et les travaux pratiques se sont alternés. La formation a été assurée par huit formateurs experts en nanotechnologie venant de Madagascar, de France et du Canada. Une quarantaine de participants venant de l'INSTN, OMNIS, de l'Université de Tuléar, et de l'IMRA a donc pu bénéficier de cette formation.

A part cela, le 11 et 12 Avril 2018, la commission d'organisation a aussi prévu un **colloque international sur les Nanotechnologies**, qui sera également une grande première pour Madagascar. Cela se déroulera à l'hôtel PANORAMA. Les grandes lignes de ce colloque sont la Nanotechnologie (de la théorie aux applications) et les Nanomatériaux (la synthèse, la fabrication, les méthodes de caractérisation et les études de propriétés). Les applications porteront en particulier sur les cellules photovoltaïques améliorées, le stockage de l'énergie, l'imagerie sans lentille et l'épuration accélérée des eaux usées.

Les intervenants et les formateurs durant l'école et le colloque sont des chercheurs dans le domaine de la Nanotechnologie venant de Madagascar, d'Afrique, de France et du Canada. Les langues utilisées seront donc le français et l'anglais.

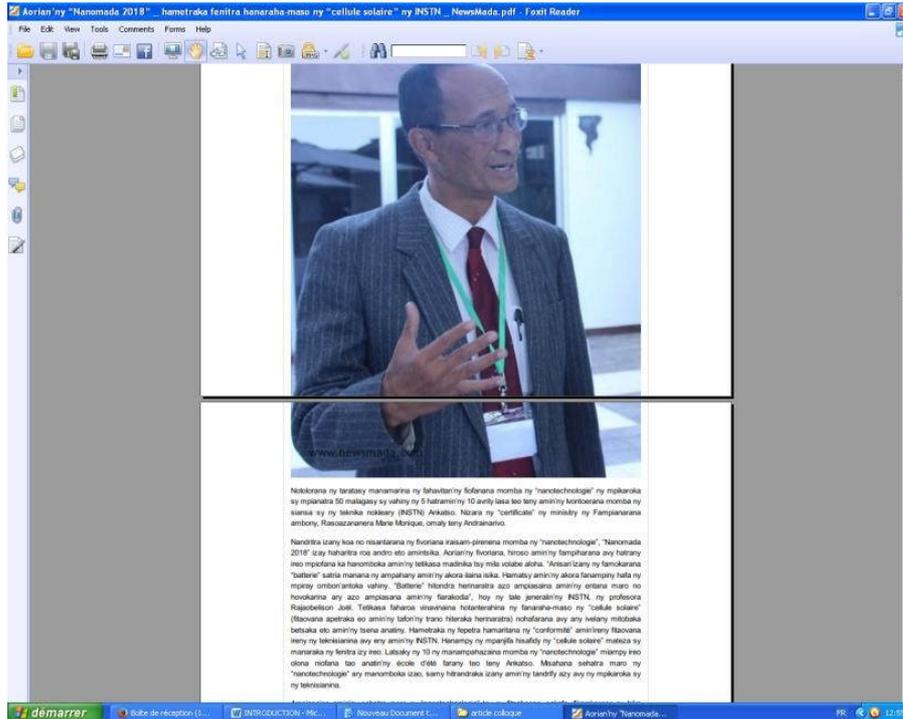
L'ouverture officielle de l'évènement NANOMADA 2018 aura lieu le 11 Avril 2018 à l'Hôtel



PANORAMA à 9 heures.

## 2.LES ECHOS PRESSE

Suite à cet évènement, les médias ont publiés plusieurs articles afin de faire connaître au grand public l'importance de la Nanotechnologie et aussi l'existence de plusieurs projets concernant ce domaine.







Colloque international: NANOMADA 2018 « La micro-nanotechnologie au service du développement durable de Madagascar »

DATE DE PUBLICATION : 19/04/2018  
Région(s) : Océan Indien  
Axe(s) : Recherche  
[RETOUR À LA LISTE DES ACTUALITÉS](#)

Dans votre région

Signature d'un accord-cadre entre l'université d'Antananarivo, Orange Madagascar et l'AUF  
Date de publication : 27/04/2018  
[LIRE LA SUITE](#)

Orientation professionnelle : bientôt aux Comores !  
Date de publication : 25/04/2018  
[LIRE LA SUITE](#)

Soutien à la recherche: les doctorants de l'EDR



Afin de sensibiliser, de mettre en place des compétences locales sur la micro-

Afin de sensibiliser, de mettre en place des compétences locales sur la micro-nanotechnologie et de développer des coopérations nationales et internationales pour initier et mettre en application des projets sur les micro-nanotechnologies, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN) et la Commission Raelina Andriambololona pour la Nanotechnologie (CORANANO) ont organisé un colloque sur la micro-nanotechnologie qui est intitulé NANOMADA 2018 les 11 et 12 avril à Antananarivo (Madagascar). Cet événement a été soutenu par l'AUF.

Pour la première fois, Madagascar a accueilli un colloque international sur la micro-nanotechnologie. Sous le thème « la micro-nanotechnologie au service du développement durable de Madagascar », cet événement a réuni plusieurs chercheurs dans le domaine venant de Madagascar, de l'Afrique, de la France et du Canada.

En plus d'être une réunion des férus de Nanotechnologie, cet événement a également permis de mettre en avant les progrès faits dans le domaine et de donner une autre image sur l'utilisation de la science nucléaire. En effet, le développement des nanotechnologies a marqué un progrès important dans de multiples domaines, comme la santé, les technologies de l'information et de la communication, les matériaux de structure. Sans oublier que des produits issus des nanotechnologies font déjà partie du quotidien des Malgaches : appareils électroniques, textiles antitaches ou à l'imperméabilité renforcée, crèmes solaires particulièrement protectrices, huiles anticholestérolémiques...

Les chercheurs ont présenté leurs travaux autour de la nanotechnologie et des nanomatériaux et

Soutien à la recherche: les doctorants de l'EDR Prélude s'activent  
Date de publication : 12/04/2018  
[LIRE LA SUITE](#)

Ailleurs à l'AUF

« Sciences, justice sociale et développement durable » à l'université de Balamand  
Date de publication : 30/04/2018  
Moyen-Orient  
[LIRE LA SUITE](#)

Entretien avec l'équipe USHANN Lab, lauréate du Big Datathon 2016  
Date de publication : 27/04/2018  
Afrique centrale et Grands Lacs, Europe de l'Ouest  
[LIRE LA SUITE](#)

Ingénieuses 2018 : annonce des nominées  
Date de publication : 26/04/2018  
Europe de l'Ouest  
[LIRE LA SUITE](#)



communication, les matériaux de structure. Sans oublier que des produits issus des nanotechnologies font déjà partie du quotidien des Malgaches : appareils électroniques, textiles antitaches ou à l'imperméabilité renforcée, crèmes solaires particulièrement protectrices, huiles anticholestérolémiques...

Les chercheurs ont présenté leurs travaux autour de la nanotechnologie et des nanomatériaux et les applications ont porté sur les cellules photovoltaïques améliorées, le stockage de l'énergie, l'imagerie sans lentille et l'épuration accélérée des eaux usées.

A l'issue de ce colloque, des propositions de solutions applicables dans le contexte malgache ont été soulevées, entre autres une meilleure utilisation des panneaux solaires et par ailleurs, un projet de construction d'un laboratoire spécial dédié à la nanotechnologie est en gestation. Appelée « Salle blanche » dans le domaine, le laboratoire se décline par la haute technologie utilisée aussi bien dans sa construction que dans les recherches menées en son sein.

Le Directeur Général de l'INSTN, Pr Joël Rajaobelison de préciser que « le fait d'avoir la salle blanche pourrait permettre à Madagascar de se lancer dans la construction de nanomatériaux et l'intérêt de la salle blanche offre également pour l'île, la possibilité de mener des recherches de nanocaractérisations ».

En tant qu'établissement membre de l'Agence universitaire de la Francophonie en Océan indien, l'INSTN a bénéficié de son soutien dans l'organisation de ce colloque NANOMADA 2018 : cette initiative vise à renforcer la contribution de l'INSTN au développement de la culture scientifique et technique.

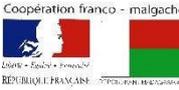
\*Propos recueillis par l'actuaite.mg

Entretien avec l'équipe USHANN Lab, lauréate du Big Datathon 2016  
Date de publication : 27/04/2018  
Afrique centrale et Grands Lacs, Europe de l'Ouest  
[LIRE LA SUITE](#)

Ingénieuses 2018 : annonce des nominées  
Date de publication : 26/04/2018  
Europe de l'Ouest  
[LIRE LA SUITE](#)



The screenshot shows a web browser window displaying a news article. The browser's address bar shows 'article.pdf - Foxit Reader'. The article is from 'NEWS' and is dated '26 Avr'. The main headline is '«Nanotechnologie» : Madagascar à la recherche de partenaires étrangers'. Below the headline is a photograph of four people seated at a table during a conference. The text below the photo reads: 'La clôture hier à Andrainarivo d'un colloque national sur les «Nanosciences» qui s'est déroulé à Ankarabo du 5 au 9...'. The browser's taskbar at the bottom shows several open windows, including 'démarrer', 'ZAZA TOMADY RENV...', 'INTRODUCTION - Mc...', 'Nouveau Document', 'article colloque', and 'article.pdf - Foxit Re...'. The system tray shows the date 'FR' and time '15:04'.



article.pdf - Foxit Reader

ARTICLE DE PRESSE "LES NO..." "Nanotechnologie" : Madagascar

www.newsmada.com

La clôture hier à Andrianarivo d'un colloque national sur les «Nanosciences» qui s'est déroulé à Ankatso du 5 au 9 avril, a marqué officiellement l'organisation d'une conférence internationale, sous le thème «La nanotechnologie au service du développement durable de Madagascar». Et ce, dans le cadre de l'événement «Nanomada 2018». La Grande Ile entre dans l'ère de la «Nanotechnologie».

Une cinquantaine de chercheurs et étudiants malgaches et étrangers participants à cette première école d'été ont reçu leur certificat de la part du ministre de l'Enseignement supérieur et de la recherche scientifique (Mesupres), Marie Monique Rasoazanana.

L'événement «Nanomada 2018» a pour objectif de sensibiliser et mettre en place des compétences locales sur la micro-nanotechnologie et de développer dans ce sens des coopérations nationales et internationales.

Parmi les projets à moyen terme qui vont être menés par l'Institut national des sciences et techniques nucléaires (INSTN), figure la confection de «batteries solaires» qu'on peut utiliser sur différents matériels électroniques, notamment les batteries pour véhicule.

«Nous fournissons une partie des matières premières tandis que les autres seront assurées par les partenaires internationaux», a fait valoir le DG de l'INSTN, le Pr Joel Rajaobelison. «Un deuxième projet qui consiste au développement d'outil de contrôle de cellule solaire, pour optimiser en l'occurrence le contrôle de conformité des plaques solaires, actuellement en abondance sur le marché, est également sur les rails», a ajouté notre source.

Fahranarison

Partagez, Apaniteho!

Tweet Share+ Share+ Pin Mail+ Share

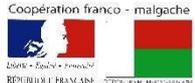
Laisser une réponse

Votre adresse email ne sera pas rendue publique

Ajouter votre commentaire

Nom Email Site web

démarrer ZAZA TOMADY RENV... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document L... article colloque article.pdf - Foxit Re... FR 13:01



article presse.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

actualite.mg

ECONOMIE POLITIQUE SOCIÉTÉ SPORT CULTURE LE MAG SERVICES

Accueil > Société > Nanotechnologie : Un laboratoire à Madagascar pour bientôt

VOTRE PUBLICITÉ ICI

pub@actualite.mg / +261 34 80 518 55

**NANOTECHNOLOGIE : UN LABORATOIRE À MADAGASCAR POUR BIENTÔT**

Recevoir chaque lundi L'ESSENTIEL DE L'ACTUALITÉ à Madagascar.

JE M'INSCRIS

LES DERNIÈRES INFOS

Manifestations à Anotakely : Timide reprise des activités commerciales

FIM : L'entrepreneuriat féminin à

démarrer Nanotechnologie : Un... INTRODUCTION (Lac... conférence de presse article colloque

démarrer offre d'emploi et req... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document... article colloque article presse.pdf - F...



article presse.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

Notre Nanotechnologie dans l... Nanotechnologie : Un laborat... NANOTECH#43.0623 Composant... +

https://www.lectuile.mg/societe/404-nanotechnologie-un-laboratoire-a-madagascar-pour-bien/

Madagascar se lance dans la nanotechnologie. Un projet de construction d'un laboratoire spécial dédié à cette technologie est en gestation. Appelé «salle blanche» dans le domaine, le laboratoire se décline par la haute technologie utilisée aussi bien dans sa construction que dans les recherches menées en son sein.

Interviewée - lors d'une conférence de presse organisée à Tsodana ce 27 mars 2018 - sur les intérêts que pourraient avoir le pays dans ce projet de construction de «salle blanche», Claudine Ramiarison, directeur général de la recherche scientifique auprès du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique (Mesupres) a avancé que l'intégration dans la nanotechnologie ne pourrait être que bénéfique pour Madagascar.

*«Nous disposons de matières premières nécessaires pour mener des recherches nanotechnologiques. Ce, afin d'avoir des produits permettant de poursuivre les avancées technologiques». Propos appuyés par le professeur Joël Rajaobelison selon lequel « le fait d'avoir la salle blanche pourrait permettre à Madagascar de se lancer dans la construction de nanomatériaux ». Le Pr Joël Rajaobelison d'ajouter que « l'intérêt de la salle blanche offre également pour l'île la possibilité de mener des recherches de nanocaractérisations ». Par ailleurs, le DG de la recherche scientifique auprès du Mesupres a souligné que le ministère de tutelle sera appuyé par le laboratoire Minatoc de Grenoble pour mener à bien la réalisation du projet. Avec l'entrée dans le domaine de la nanotechnologie, Madagascar pourrait probablement gravir quelques échelons dans la classification des pays, en termes d'avancées technologiques.*

**Hôtels à Antananarivo**

14 € Annonces KAYAK.fr

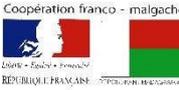
En savoir plus

6

Sujet associés : MESUPRES Nanotechnologie

démarrer Office d'emploi et recr... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document L... article colique article presse.pdf - F... FR 13:02





Recherche - Une salle blanche à construire à Ambohitsaina • L'Express de Madagascar.pdf | Foxit Reader

28 mars 2018

## Recherche – Une salle blanche à construire à Ambohitsaina

Commenter 28 mars 2018 74 Vues 1 minute(s) pour lire

**La construction d'un laboratoire de manipulation des nanomatériaux est en projection. Il s'agit d'un grand saut pour la recherche.**

Les scientifiques auront l'opportunité de développer encore leurs recherches. Un laboratoire de manipulation des nanomatériaux appelé « salle blanche » devrait voir le jour incessamment à Antananarivo. Ce projet a été annoncé, hier, à Fianarana, lors d'un point de presse portant sur le colloque international sur la nanotechnologie à Madagascar, qui aura lieu les 11 et 12 avril.

« Nous allons pouvoir caractériser les nanomatériaux grâce à cette salle blanche. Nous

1 sur 5 28/03/2018 15:26

Recherche - Une salle blanche à construire à Ambohitsaina • L'Express ... <https://www.lexpressmada.com/28/03/2018/recherche-une-salle-blanch...>

démarrer ZAZA TOMADY REW... INTRODUCTION - MC... Nouveau Document L... article colloque Recherche - Une sde...



Recherche - Une salle blanche à construire à Ambohitsaina • L'Express de Madagascar.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

« Nous allons pouvoir caractériser les nanomatériaux grâce à cette salle blanche. Nous

1 sur 5 28/03/2018 15:26

Recherche - Une salle blanche à construire à Ambohitsaina • L'Express ... <https://www.lexpressmada.com/28/03/2018/recherche-une-salle-blanch...>

allons pouvoir exploiter nos richesses en minerais, en détectant les substances qui ont des caractéristiques nano. Nous verrons ensuite en quoi nous allons les utiliser, une fois qu'ils sont identifiés », explique le professeur Joël Rajaobelison, directeur général de l'Institut national des sciences et techniques nucléaires (INSTN).

Les nanomatériaux sont utilisés dans différents secteurs, à savoir la santé, l'électronique ou encore les cosmétiques. Par exemple, ils assurent la cicatrisation rapide de la fracture de l'os grâce à une nano substance. Ils peuvent prévenir le cholestérol grâce à de l'huile nano substance. À Madagascar, la nanotechnologie est surtout utilisée dans l'électronique. Désormais, les microprocesseurs peuvent être remplacés par des nano processeurs.

**Investissement**

Les travaux de construction de ce laboratoire sont prévus commencer en juillet, près du bâtiment de l'INSTN à Ambohitsaina. Ce bâtiment est l'équivalent d'un bunker. Les installations sont très sophistiquées. Sa création nécessite donc un grand investissement. Le complexe scientifique d'envergure européenne à Grenoble (Minattec) aurait déjà accepté de financer les travaux. Le ministre de l'Enseignement supérieur et de la recherche scientifique, la professeur Marie Monique Rasoazanana aurait déjà signé une convention de partenariat avec le directeur général de ce complexe.

**Une école d'été sur les nanosciences**

Du 5 au 10 avril, une école d'été sur les nanosciences se tiendra à l'Institut national des sciences et des techniques nucléaires à Ambohitsaina. Des étudiants et des chercheurs à l'université bénéficieront de formations sur la base des sciences. « Comme ça, ils auront des bagages qu'ils vont pouvoir utiliser pendant le colloque international sur la nanotechnologie », explique le directeur général de l'INSTN. Ce colloque international verra la participation de plusieurs chercheurs internationaux, les 11 et 12 avril à l'hôtel Panorama Andrainatvo.

**Miangaly Ralitera**

démarrer ZAZA TOMADY REW... INTRODUCTION - MC... Nouveau Document... article colloque Recherche - Une salle...

FR 13:03



article news.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

www.newsma.com/2014/06/11/le-nanotechnologie-madagascar-a-la-recherche-de-partenaires-etrangers/

NEWS

20 ans

ACCUEIL ECONOMIE RESEAUX POLITIQUE SPORTS CULTURE FAITS DIVERS BRISÉS EDUCATIONNARIS CARRIERES UNE

PREMIERE NEWS REPERCUSSIONS PROJETS ET VIDEOS NEWS/RESEAUX

11 juin 2014 11:00

### «Nanotechnologie» : Madagascar à la recherche de partenaires étrangers

Par Les Actualités des régions/01



La culture fleur à Andranainao d'un colloque national sur les «nanosciences» qui s'est déroulé à Antananarivo du 9 au 11 juin, a marqué officiellement l'organisation d'une conférence internationale, sous le thème «La nanotechnologie au service du développement durable de Madagascar». Et ce, dans le cadre de l'événement «Nanoscience 2014». La conférence a été organisée par le Centre National de Recherche et d'Innovation Technologique (CENRIT) en collaboration avec le Centre National de Recherche et d'Innovation Technologique (CENRIT) et le Centre National de Recherche et d'Innovation Technologique (CENRIT).

démarrer

Offre d'emploi et recr... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document L... article colloque article news.pdf - Fo...

article news.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

www.newsma.com/2014/06/11/le-nanotechnologie-madagascar-a-la-recherche-de-partenaires-etrangers/

www.newsma.com

La culture fleur à Andranainao d'un colloque national sur les «nanosciences» qui s'est déroulé à Antananarivo du 9 au 11 juin, a marqué officiellement l'organisation d'une conférence internationale, sous le thème «La nanotechnologie au service du développement durable de Madagascar». Et ce, dans le cadre de l'événement «Nanoscience 2014». La conférence a été organisée par le Centre National de Recherche et d'Innovation Technologique (CENRIT) en collaboration avec le Centre National de Recherche et d'Innovation Technologique (CENRIT) et le Centre National de Recherche et d'Innovation Technologique (CENRIT).

Une cinquantaine de chercheurs et étudiants malgaches et étrangers participants à cette première école d'été ont reçu leur certificat de la part du ministre de l'Enseignement supérieur et de la recherche scientifique (Meesup) Mena Monique Rasoanantenana.

L'événement «Nanoscience 2014» a pour objectif de sensibiliser et mettre en place des compétences locales sur la micro-nanotechnologie et de développer dans ce sens des coopérations nationales et internationales.

Parmi les projets à moyen terme qui vont être menés par l'Institut national des sciences et techniques nucléaires (INSTN) après la collection de «châlières océaniques» qu'on peut utiliser sur différents matériaux électrolytiques, notamment les batteries pour véhicule.

«Nous formons une partie des matières premières tandis que les autres seront assurées par les partenaires internationaux», a fait savoir le DG de l'INSTN le Dr Jaxx Rajoelison, «Un deuxième projet qui consiste au développement d'état de contrôle de cellule solaire, pour optimiser en fréquence le contrôle de conformité des plaques solaires, actuellement en abondance sur le marché, est également sur ses rails», a ajouté notre source.

Fabrizio/00

Partagez. Avez-vous?

Laisser une réponse

Votre adresse email ne sera pas rendue publique

Ajouter votre commentaire

Publier un commentaire

démarrer

Offre d'emploi et recr... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document L... article colloque article news.pdf - Fo...

article Hintsy.pdf - Foxit Reader

article.pdf

Accueil - Culture - NANOTECHNOLOGIES Composantes incontournables du développement durable

Culture Economie

# NANOTECHNOLOGIES Composantes incontournables du développement durable

Par Hintsy News - avril 12, 2018

127

Partager sur Facebook Twitter sur twitter G+ P

Recueillis par John R./ Crédit photos : Faly Lalaina

reçuement conscience, les nanotechnologies sont

Publicité

ARTICLES RECENTS

- FINANCES PUBLIQUES Pour la première fois, les administrateurs ont prêté serment...
- FJKM TRANOVATO AMBATONAKANGA 45 taona ny antoko mpihira Orimbato 128...
- AMELIORATION DES SERVICES DE SANTE Quand la méthode « SS-Kaizen »...
- FINOANA FLM Fiarovana Andriankiba : mijoro ny sampama Skoto...

démarrer ZAZA TOMADY PENY... INTRODUCTION - Mc... Nouveau document b... article colloque article Hintsy.pdf - Fo... FR 13:05

article Hintsy.pdf - Foxit Reader

article.pdf

Recueillis par John R./ Crédit photos : Faly Lalaina

11 avril 2018 – Sans que nous en ayons forcément conscience, les nanotechnologies sont depuis belle lurette entrées dans notre quotidien. Que ce soit dans les domaines des technologies de l'information et de la communication, la médecine, la cosmétique, des matériaux ou d'autres, elles sont de plus en plus présentes suite à un développement important dont elles ont fait l'objet ces dernières années.

Dans la mesure donc où elles ont pu faire incursion dans presque tous les secteurs techniques et technologiques, les nanotechnologies : il sera désormais devenu vain de ne pas compter sur elles dans la mise œuvre d'une politique réaliste visant un développement durable. D'où l'initiative conjointe du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique, de l'Institut national des Sciences et Techniques Nucléaires et la Commission Raelina Andriambololona pour la nanotechnologie (Coranano) d'en faire la promotion. A travers, entre autres, l'événement scientifique « Nanomada 2018 » dont le lancement officiel a été effectué ce jour à l'hôtel Panorama, Andrainivo.

A en croire les organisateurs, « Nanomada 2018 » a pour objectifs premiers de sensibiliser le public et de mettre en place des compétences locales sur la micro-nanotechnologie, d'une part, et de développer des coopérations nationales et internationales pour initier et mettre en application des projets sur les nanotechnologies. Autrement dit, il s'agit de lever certaines appréhensions quant au recours à ces technologies développées au niveau des molécules et des atomes et de contribuer à leur adoption à grande échelle pour en faire des leviers du développement économique.

Prévu se dérouler sur deux journées, Nanomada 2018 a intégré dans son programme un « Colloque international sur les Nanotechnologies », une grande première pour Madagascar, qui va se dérouler également à l'hôtel Panorama. Les intervenants de ce colloque sont tous des chercheurs dans le domaine de la Nanotechnologie venant de Madagascar, de quelques pays d'Afrique, de France et du Canada. Seront abordés au cours cette conférence les théories et les applications des nanotechnologies ainsi que la synthèse, la fabrication, les méthodes de caractérisation et les études de propriétés des nanomatériaux. A propos des applications des nanotechnologies, notons qu'elles toucheront les cellules photovoltaïques améliorées, le stockage de l'énergie, l'imagerie sans lentille et l'épuration accélérée des eaux usées.

Publicité

ARTICLES RECENTS

- FINANCES PUBLIQUES Pour la première fois, les administrateurs ont prêté serment...
- FJKM TRANOVATO AMBATONAKANGA 45 taona ny antoko mpihira Orimbato 128...
- AMELIORATION DES SERVICES DE SANTE Quand la méthode « SS-Kaizen »...
- FINOANA FLM Fiarovana Andriankiba : mijoro ny sampama Skoto...

METEO

ANTAN/ Nuageux

PLUS D'ARTICLES

- LE PRESIDENT INDIEN RAM NATH KOVIND A L'UNIVERSITE D'ANTANANARIVO mars 15, 2018
- « FOIRE INTERNATIONALE DE L'INDE » faha 32 janvier 31, 2018

JEU 24°

démarrer NANOTECHNOLOGIE... INTRODUCTION (la... document? - Hintsy... conférence de presse article colloque article Hintsy.pdf - Fo... FR 13:05



article midi madagascar.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

article.pdf article hintsy.pdf article midi madagascar.pdf

www.andilanaresort.com +261 34 65 000 05/06  
info@andilanaresort.com

MIDI adagasikara

UNE VISION POLITIQUE ECONOMIE SOCIÉTÉ SPORTS CULTURE DIVERS NÉCROLOGIE DOSSIERS

MIDIRAMA

YOU ARE HERE: Home → Société → 2018 → avril → 11 → Nanotechnologie et développement durable : Ouverture du colloque international ce jour

## Nanotechnologie et développement durable : Ouverture du colloque international ce jour

Redaction Midi Madagasikara 11 avril 2018 0 Comment

Annonce fermée par Google

Bloquer l'annonce Annonces Google

Jacaranda Madagascar

TANA - PARIS à partir de 673€

PARIS - TANA à partir de 764€

Avis d'appel d'offres

Pour la sélection d'un partenaire technique et en fonds propres dans l'établissement d'un Bureau d'Information de Crédits à Madagascar  
Date d'échec de candidature : 11/05/18 à 16H00 (heure locale)

BANKY FOIBENI MADAGASIKARA

Contrairement aux apparences ou aux représentations, la micro-nanotechnologie en particulier et les sciences nucléaires en général, possèdent des finalités pragmatiques. Elles impactent directement sur le bien-être humain et contribuent au développement durable. C'est-ce que tâchera de démontrer le colloque international qui se tient à partir d'aujourd'hui à l'Hôtel Panorama.

Cet événement scientifique est co-organisé par l'Institut national des Sciences nucléaires (INSTN), le

RECHERCHE

Google Recherche personnelle Rechercher

BOOKING MADAGASCAR

booking MADAGASCAR

Réservez maintenant

SERVICE PUBLICITÉ

Vous souhaitez une large visibilité pour mettre en valeur vos produits, vos services ou votre structure. Nous disposons également d'un service spécialisé de création de bannières publicitaire en différents formats.

Contactez-nous

ARCHIVES

démarrer Nanotechnologie et d... INTRODUCTION (L.as... conférence de presse article colloque

démarrer (1) ZAZA TOMADY RE... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document t... article colloque article midi madagasc...

article midi madagascar.pdf - Foxit Reader

www.midi-madagaskara.mg/fr/colloque/2018/04/11/nanotechnologie-et-developpement-durable-ouverture-du-colloque-international-ce-jou

**Contrairement aux apparences ou aux représentations, la micro-nanotechnologie en particulier et les sciences nucléaires en général, possèdent des finalités pragmatiques. Elles impactent directement sur le bien-être humain et contribuent au développement durable. C'est-ce que tâchera de démontrer le colloque international qui se tient à partir d'aujourd'hui à l'Hôtel Panorama.**

Cet événement scientifique est co-organisé par l'Institut national des Sciences nucléaires (INSTN), le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique (MESUPRES) et la Commission Raelina Randriambolona (CORANANO). Rappelons que Pr Raelina Randriambolona est l'ancien DG de l'INSTN. Il a passé le fanion le 21 juillet 2017 à l'actuel DG, le Pr. Rajaobelison Joël, à l'occasion des 25 ans de l'INSTN. Le colloque s'achèvera demain et fera intervenir les éminents chercheurs nationaux dans le domaine, ainsi que des experts internationaux, notamment sud-africains et français. L'objectif est de partir de la dimension scientifique pour aboutir à la démonstration des finalités sociales et retombées économiques des résultats de recherche en matière de micro-nanotechnologie.

**Multi-sectorielles.** En effet, l'énergie et les sciences nucléaires servent l'intérêt de l'Homme quand elles sont utilisées à des fins pacifiques et leurs retombées sont même multiseCTORIELLES. Effectivement, la nanotechnologie contribue à la lutte contre le cancer par la protection radiologique. Dans le domaine de l'agriculture, les sciences nucléaires peuvent améliorer, à titre d'exemple, la qualité et la quantité de l'or blanc (le lait); d'ailleurs cela a déjà été expérimenté par l'INSTN au pays. La place prépondérante de la micro-nanotechnologie dans le secteur de l'Énergie et de l'Eau n'est plus à démontrer, et tout comme pour le cas du lait, des recherches avancées ont déjà été effectuées à Madagascar. L'INSTN, avec ses moyens parfois restreints, a effectivement déjà réalisé des études relatives à la pollution de l'air et de l'eau dans les grandes villes de Madagascar, notamment dans la capitale. C'est en partie en raison de cet aspect multi-sectoriel que le lancement du colloque qui se fait ce jour, verra la participation massive du Ministère de l'Agriculture et de l'Élevage, du Ministère auprès de la Présidence chargé des Mines et du Pétrole, de celui de l'Eau, de l'Énergie et des Hydrocarbures, et le Ministère de la Santé publique.

**Luz Razafimbelo**

Annonce fermée par Google

Bloquer l'annonce Annonces Google

**PROMO FLASH!**

Telma **LEGEND** 29000

Telma **TITAN** 259000

Palma

Madagascar Bourbon Vanilla

avril 2018						
L	M	M	J	V	S	D
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						



article RTA.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

article.pdf article Hintzy.pdf article midi madagascar.pdf article news mada.pdf article RTA.pdf View PDFs mobile devices

https://www.lexpressmada.com/16/04/2018/questions-a-robert-baptist-la-nanoscience-peut-servir-au-pays/

Accueil Chronique de Vanif Editorial Humour Opinions Necrologie Océan indien 26 avril 2018

**L'Express**  
DE MADAGASCAR

POLITIQUE ECONOMIE FAITS DIVERS SOCIAL CULTURE REGION SPORT

Hery Rajoanarimampianina - « C'est un coup d'État »  
Rapport parlementaire - Emmerg quadre le genre ville  
Paris de l'hôtel de ville - La démission du Président réclamée  
Analakely - Le film des événements de samedi  
Déclaration des forces armées - « Une solution politique s'impose »  
conjoncture - Le corps diplomatique à l'avalocha

A la une - Economie

6 avril 2018

Commenter

599 Vues

6 minute(s) pour lire

Partager

### Questions à... Robert Baptist - « La nanoscience peut servir au pays »

6 avril 2018 599 Vues 6 minute(s) pour lire



Silicium ultra-pur

Chimistes et métallurgistes, ils ont fait le silicium à partir de la terre de quartz.

laborer et...

um

**Catégories**

- Actualités
- A la une
- Bao toy mivily
- Chronique de Vanif
- Courrier des lecteurs
- Culture
- Economie
- Editorial
- Faits divers
- Fiainana Mpanakanto
- Humour
- Magazine
- Necrologie
- Non classé
- Notes du passé
- Océan indien
- Onjam-pianana
- Opinions
- Politique
- Region
- Social
- Sport
- Texte de Ravel

**Populaires**

- A la une - Actualité - Politique  
Après l'incident de Vohéno - Rajoanarimampianina recadre l'événement  
6 avril 2018
- A la une - Politique  
Robertine Rabetafika - « Nous sommes victimes d'un chantage »  
26 mars 2018

démarrer (1) ZAZA TOMADY RE... INTRODUCTION - Mic... Nouveau Document T... article colloque article RTA.pdf - Foxi... FR 13:07



article RTA.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

article.pdf article Hintzy.pdf article midi madagascar.pdf article news mada.pdf article RTA.pdf View PDFs mobile devices

https://www.expressmaga.com/m/1jy/0/14/questions-a-robert-baptist-la-nanoscience-peut-servir-au-pays/

**L'Express** EDITORIAL CHRONIQUE DE VANF POLITIQUE ECONOMIE FAITS DIVERS SOCIAL CULTURE REGION SPORT

Robert Baptist, conseiller scientifique au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), il développe l'importance de la nanoscience pour le développement.

• **Qu'est-ce qu'on entend par nanoscience ?**  
 – C'est une science qui s'est développée récemment, dans les années 2000. Si on remonte dans le temps, on sait que les scientifiques ont d'abord travaillé sur les matériaux, le fer, le cuivre, le verre aussi. Ensuite, il y a eu une période où ils se sont intéressés aux énergies. Comment transférer de la chaleur? Comment faire marcher un moteur? Comment faire voler un avion ? etc... En parallèle, il y a eu ceux qui ont travaillé sur l'optique et sur l'électromagnétisme. Vous vivez avec l'électromagnétisme, puisque vous faites la transmission d'onde. Fin XIXe siècle, début XXe siècle, il y a eu une convergence entre les ondes de l'optique et les énergies. Cela a donné lieu à ce qu'on appelle la physique quantique. Donc, à partir des années 1900, la physique quantique s'est développée et à ce moment-là, on a regardé à nouveau les matériaux d'une manière très différente. Ce qui a permis de développer les matériaux qui sont ici, qui sont les semi-conducteurs, pour faire des diodes, pour faire des transistors, ce qui a permis de faire la chimie, et ce qui a aussi permis de développer beaucoup de technique en biologie. Ça c'était dans les années 50, 60. On a vu apparaître un mouvement pour réduire la taille des objets. Les rendre beaucoup plus petit que la taille d'un cheveu, qui mesure des microns, et aller dans les domaines des Nano. Nano ça veut dire dix à la puissance moins neuf, à un milliardième de mètre. Donc c'est tout petit, c'est inimaginable, mais c'est une échelle bien plus petit que les bactéries, c'est plutôt l'échelle des virus. Avec toutes ces techniques dont j'ai parlé, les scientifiques se sont appropriés ce domaine du nano du petit, et font étudié. Ce qui a conduit à développer beaucoup de produits nouveaux. Maintenant on trouve dans le commerce, dans l'industrie beaucoup de ces applications des nanosciences qui sont devenues les nanotechnologies.

• **Pourquoi l'avoir apporté à Madagascar ?**  
 – Pourquoi? Parce qu'à Madagascar, il y a des étudiants aussi brillants que partout. Et il faut les attirer vers les choses les plus intéressantes. Comme je vous disais, il y a eu des travaux très importants qui ont été faits en nanoscience et en nanotechnologie depuis 20 ans, aux États-Unis, en Europe et dans les pays asiatiques. À Madagascar, il y a certainement des étudiants qui sont partis ailleurs faire leurs études ou qui ont appris ici à Antananarivo, les rudiments de la nanoscience. Nous, à Grenoble, dans le cadre du Minatec et du CEA, on est amené à travailler avec tous les pays du monde, on a décidé de créer des écoles dont celle qui va avoir lieu, cette semaine, à Madagascar pour apporter notre savoir et savoir-faire. Comme vous voyez, nous sommes trois retraités mais on reste actif. Nous avons travaillé pratiquement pendant une année sur les cours, développé les travaux pratiques et on vient transférer ce que l'on sait faire. Peut-être aussi apporter un peu l'enthousiasme que l'on a eu, parce que les nanosciences se sont développées en même temps qu'un esprit d'entreprise, très importante. Dans tous les pays où on a fait les nanosciences et les nanotechnologies, on a vu les jeunes qui avaient envie d'appliquer ça, de créer des entreprises, des start-up. Notre idée, c'est d'apporter un peu cet esprit ici et puis peut-être, convaincre quelques étudiants d'envisager leurs études scientifiques sur cet aspect.

« Ce chiffre-là en mémoire »

f t g+ e in

Tolara - Ruée vers Mangily à Pâques

démarrer (1) ZAZA TOMADY RE... INTRODUCTION - Mic... Nouveau Document t... article.colloque article RTA.pdf - Foxi...

FR 13:07



Ho tontosaina eny amin'ny INSTN Ankato ny 5-10 Aprily ho avy izao. - pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

article.pdf article Hintsy.pdf article mid madagascar.pdf article news mada.pdf article RTA.pdf Ho tontosaina eny amin'ny ... View PDFs mobile devices

**TV Presse Mada**  
221 mentions J'aime

J'aime cette Page

1 ami(e) aime ça

**Politique**

**Antoko MAITSO: Natao mihitsy**  
hangaram-bato ny lalàm-pifidianana natolotry ny governemanta.  
26 mars 2018

**Ministra RAHAJASON Harry Laurent: Handray fepetra amin'ny fampitam-baovao amin'ny ffidianana.**  
26 mars 2018

**Economique**

**CREM: La première édition du Forum Economique National, initiée par le CREM.**  
26 mars 2018

**PAPSP: Le**

## NANOMADA 2018: Ho tontosaina eny amin'ny INSTN Ankato ny 5-10 Aprily ho avy izao.

27 mars 2018 TVPresse



Hiompana tanteraka amin'ny lafiny teknolojia avo lenta sy ny fikirakirana ny angovo nokleary ny hetsika NANOMADA 2018. Ny mpianatry ny oniversite avy eto Antananarivo, Fianarantsoa, Antsiranana no handray anjara amin'izany. 50 ireo hanaraka ny fampiofanana, ary 8 kosa ny mpampiofana. Eny amin'ny INSTN (Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires) Ankato no hanatanterahana izany. Ny lafiny fambolena sy fiompiana mantsy no efa nampiasana io « nanotechnologie » teto amintsika io. Ny fanomezana sakafo ny omby sy ny fampiterahana azy.

Eo amin'ny lafiny fahasalamana kosa indray, maro ny akora azo avy amin'ny indostria ary azo trandrahana tsara afaka manasitrana aretina maro. Mitaky asa fikarohana anefa izany hoy ny tompon'andraikitra ny « Nanotechnologie CORANANO », Raelina Andriambololona. Efa lasa lavitra isika raha ampitoviana amin'ny Afrika momba ny nokleary araka ny fanazavana.

Ny 11-12 Aprily ho avy izao dia hisy ihany koa ny hetsika

Recherche... Rechercher

**Education**

**NANOMADA 2018: Ho tontosaina eny amin'ny INSTN Ankato ny 5-10 Aprily ho avy izao.**  
27 mars 2018

Pr RANJIVASON Jean Théodore: Namaoka boky, « Fampanjariana ny Fanabeazana. »  
25 mars 2018

**Culture**

20 mars, Journée Internationale de la Francophonie :

POUR VOTRE PUB

ICI

CONTACTEZ-NOUS

démarrer (1) ZAZA TOMADY RE... INTRODUCTION - Mic... Nouveau Document t... article colloque Ho tontosaina eny a... FR 13:07

Ho tontosaina eny amin'ny INSTN Ankato ny 5-10 Aprily ho avy izao. - pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

article.pdf article Hintsy.pdf article mid madagascar.pdf article news mada.pdf article RTA.pdf Ho tontosaina eny amin'ny ... View PDFs mobile devices

**Ministra RAHAJASON Harry Laurent: Handray fepetra amin'ny fampitam-baovao amin'ny ffidianana.**  
26 mars 2018

**Economique**

**CREM: La première édition du Forum Economique National, initiée par le CREM.**  
26 mars 2018

**PAPSP: Le lancement du Projet d'Appui à la Performance du Secteur Public.**  
26 mars 2018

**Sociale**

**Joseph YOLAND: Namidin'ny fanjakana amin'ny orinasa tsy miankina ny Hôtel Andilana Beach.**  
27 mars 2018

Hiompana tanteraka amin'ny lafiny teknolojia avo lenta sy ny fikirakirana ny angovo nokleary ny hetsika NANOMADA 2018. Ny mpianatry ny oniversite avy eto Antananarivo, Fianarantsoa, Antsiranana no handray anjara amin'izany. 50 ireo hanaraka ny fampiofanana, ary 8 kosa ny mpampiofana. Eny amin'ny INSTN (Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires) Ankato no hanatanterahana izany. Ny lafiny fambolena sy fiompiana mantsy no efa nampiasana io « nanotechnologie » teto amintsika io. Ny fanomezana sakafo ny omby sy ny fampiterahana azy.

Eo amin'ny lafiny fahasalamana kosa indray, maro ny akora azo avy amin'ny indostria ary azo trandrahana tsara afaka manasitrana aretina maro. Mitaky asa fikarohana anefa izany hoy ny tompon'andraikitra ny « Nanotechnologie CORANANO », Raelina Andriambololona. Efa lasa lavitra isika raha ampitoviana amin'ny Afrika momba ny nokleary araka ny fanazavana.

Ny 11-12 Aprily ho avy izao dia hisy ihany koa ny hetsika fikaonan-doha iraisam-pirenena mikasika ny tontolon'ny teknolojia. Eny amin'ny Hôtel PANORAMA no hanaovana azy io, ka hanadray anjara amin'izany ny Afrikanina, ry zareo avy any Canada, ary i Burkinafaso, isika kosa no mpampiantrano. Famelabaran-kevitra sy fizarana ny traikefa amin'ny fihazakazaky ny fivoarana no ho atao amin'izany.

Ny tanjona amin'ireo seho roa ireo, dia ny fampiroboroana ny sehatry ny teknolojia avo lenta izay mitondra fampandrosoana ho an'ny firenena. Toy izany koa ny fananganana « salle Blanche », « La Première école-d'été » lehibe eny amin'ny anjery manontolo.

Mamitiana RASOLONIRINA

Partager : Imprimer Twitter Facebook 2 Google Plus

**Culture**

20 mars, Journée Internationale de la Francophonie : « La langue française, notre trait d'union pour agir »  
21 mars 2018

Tsilavina RALAINDIMBY: Son corps est veillé à la Bibliothèque nationale, à Anosy.  
27 février 2018

**Santé**

Hôpital Befelatanana: Premier hôpital public à disposer d'un Service d'Urgences

POUR VOTRE PUB

ICI

CONTACTEZ-NOUS

démarrer (1) ZAZA TOMADY RE... INTRODUCTION - Mic... Nouveau Document t... article colloque Ho tontosaina eny a... FR 13:08



article Malaza.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

article.pdf article Hintsy.pdf article madi madagascar.pdf article news mada.pdf article RTA.pdf Ho tontosaina eny anin'ny... article Malaza.pdf View PDFs mobile devices

JT en version malgache Infos Ma-LAZA Resabe Ma-HERY Mahenika Photos Productions Nous contacter

### Promo du jour

**Micro-nanotechnologie : Au service du développement de Madagascar**

“ La nanotechnologie, une technologie de pointe, est actuellement utilisée dans divers domaines de la vie quotidienne. Les chercheurs font actuellement en sorte que cette technologie soit adaptée au processus de développement de Madagascar. ”

La nanotechnologie pourra jouer un rôle majeur pour le développement durable de Madagascar tel qu'il a été évoqué hier au Panorama au cours de la cérémonie d'ouverture du colloque international autour de «micro-nanotechnologie». Raelina Andriambololona, initiateur de la nanotechnologie à Madagascar estime que la micro-nanotechnologie constitue un prolongement du nucléaire. Des milliers de produits de consommation proviennent de nanoparticules, selon ses dires. Les nanomatériaux sont utilisés dans le secteur automobile, les produits pharmaceutiques, chimiques, les produits de beauté, les téléphones...

Pr Marie Norique Ratsazanana, ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique a poursuivi que les produits issus des nanotechnologies font déjà partie de notre quotidien sans que nous en ayons conscience : appareils électroniques, toiles antitaches, crèmes solaires protectrices, huiles anticholestérolémiqes... Par ailleurs, le développement des nanotechnologies a marqué un progrès important dans de multiples domaines, comme la santé (nouveaux outils de diagnostic médical et médicaments plus efficaces pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves), les technologies de l'information et de la communication... Aussi bien la nanotechnologie que les nanomatériaux font partie des grandes lignes du colloque qui se poursuivra ce jour. Les applications portent en particulier sur les cellules photovoltaïques améliorées, le stockage de l'énergie, l'imagerie sans lentille et l'épuration accélérée des eaux usées.

Pr Baptiste Robert, conseiller scientifique de Minatoc, un campus d'innovation en micro et nanotechnologies n'a pas manqué de souligner qu'il existe une symbiose forte entre recherche et transfert vers les industries. Une collaboration avec Madagascar a par ailleurs été établie. Minatoc apporte ainsi son soutien en logistique pour définir la stratégie autour de la nanotechnologie. La journée d'Acter a également été marquée par une remise de certificat marquant la clôture de la semaine «Acter d'Acter» sur les nanotechnologies, s'inscrivant dans le cadre de l'événement baptisé

demarrer Micro-nanotechnologi... INTRODUCTION (Las... conférence de presse article colloque FR 10:00

ARTICLE DE PRESSE A DIFFU... Micro-nanotechnologie : Au s... f (16) Facebook

malaza/micro-nanotechnologie-au-service-du-developpement-de-madagascar/ Rechercher

qu'il a été évoqué hier au Panorama au cours de la cérémonie d'ouverture du colloque international

demarrer (1) ZAZA TOMADY RE... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document t... article colloque article Malaza.pdf - F... FR 13:08



article Malaza.pdf - Foxit Reader

File Edit View Tools Comments Forms Help

article.pdf article Hintsy.pdf article midi madagascar.pdf article news mada.pdf article RTA.pdf Ho tontosaina eny amin'ny... article Malaza.pdf View PDFs mobile devices

ARTICLE DE PRESSE A DIFFU... Micro-nanotechnologie : Au s... f (10) Facebook

ma.tmg/micro-nanotechnologie-au-service-du-developpement-de-madagascar/

qu'il a été évoqué hier au Panorama au cours de la cérémonie d'ouverture du colloque international autour de «micro-nanotechnologie». Rasoelina Andriambololona, initiateur de la nanotechnologie à Madagascar estime que la micro-nanotechnologie constitue un prolongement du nucléaire. Des milliers de produits de consommation proviennent de nanoparticules, selon ses dires. Les nanomatériaux sont utilisés dans le secteur automobile, les produits pharmaceutiques, chimiques, les produits de beauté, les téléphones...

Pr Marie Monique Rasozanamera, ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique a poursuivi que les produits issus des nanotechnologies font déjà partie de notre quotidien sans que nous en ayons conscience : appareils électroniques, treillis antichocs, crèmes solaires protectrices, huiles anticholestérolémiques... Par ailleurs, le développement des nanotechnologies a marqué un progrès important dans de multiples domaines, comme la santé (nouveaux outils de diagnostic médical et médicaments plus efficaces pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves), les technologies de l'information et de la communication... Aussi bien la nanotechnologie que les nanomatériaux font partie des grandes lignes du colloque qui se poursuivra ce jour. Les applications portent en particulier sur les cellules photovoltaïques améliorées, le stockage de l'énergie, l'impression sans lentille et l'épuration accélérée des eaux usées.

Pr Baptiste Robert, conseiller scientifique de Minutec, un campus d'innovation en micro et nanotechnologies n'a pas manqué de souligner qu'il existe une symbiose forte entre recherche et transfert vers les industries. Une collaboration avec Madagascar a par ailleurs été faite. Minutec apporte ainsi son soutien en logistique pour définir la stratégie autour de la nanotechnologie. La journée d'hier a également été marquée par une remise de certificat marquant la clôture de la première «école d'été sur les nanosciences», s'inscrivant dans le cadre de l'événement baptisé «nanomada 2018». L'objectif est de sensibiliser et mettre en place les compétences locales sur la micro-nanotechnologie et de développer des coopérations nationales et internationales pour saisir et mettre en application des projets dans ce domaine. L'un des objectifs de la formation était de préparer les participants au colloque international, nota le Pr Joel Rajabekson, DG de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires.

C.R

Imprimer

Share 0 Tweet 0 In Share 0

MA-LAZA

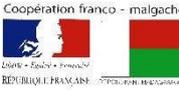
Point de vue : Quand la passion pour la délation devient menaçante

Les manifestations sur le parvis de l'Hôtel de Ville ont désormais pris une tournure très... politique. Les leaders du mouvement, à l'instar des députés du TIM et du MAPAR se sont livrés à

demarrer (1) ZAZA TOMADY RE... INTRODUCTION - Mc... Nouveau Document L... article colloque article Malaza.pdf - F... FR 13:08



## VII. PHOTOS MARQUANTES DU COLLOQUE INTERNATIONAL



Madame le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique effectuant le discours d'ouverture



Pr RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, Président Exécutif de la CORANANO

Pr RAJAOBELISON Joël, Directeur Général de l'INSTN-Madagascar



Les participants du Colloque International sur la Nanotechnologie





Simulation en tenue pour Salle Blanche