



HAL
open science

Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or

Benjamin Abécassis

► **To cite this version:**

Benjamin Abécassis. Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or. Matière Molle [cond-mat.soft]. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT: . tel-00285508

HAL Id: tel-00285508

<https://pastel.hal.science/tel-00285508v1>

Submitted on 5 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Commissariat à l'Énergie Atomique
**Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique
et Supramoléculaire**

Thèse de Doctorat de l'École Polytechnique

Benjamin Abécassis

Suivi in situ de la nucléation-croissance de
nanoparticules d'or

Soutenue le 27 novembre 2006 devant le jury composé de :

M. Philippe Barboux	Directeur de thèse
M. Bruno Chaudret	Rapporteur
M. Teyencheri Narayanan	Examineur
M. Grégoire Porte	Rapporteur
M. Clément Sanchez	Président du jury
M ^{me} Fabienne Testard	Encadrant CEA

*« The trouble with the world is that the stupid are cocksure
and the intelligent are full of doubt. »*

Bertrand Russell

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) du Commissariat à l'Énergie Atomique. Je remercie Jean Daillant de m'avoir accueilli dans ce laboratoire. Jean-Claude Petit puis Eric Eliot ont dirigé le Service de Chimie Moléculaire (SCM) auquel appartient le LIONS. Je les remercie de m'y avoir accueilli. Plus largement, c'est toute la hiérarchie du CEA que je me dois de remercier ici dans la mesure où j'ai bénéficié, durant ces trois années, d'excellentes conditions et de moyens matériels propices au bon déroulement de mes travaux. Je tiens également à remercier Stéphanie Pedinielli et Christine Bertrand, du secrétariat du SCM, qui m'ont guidé dans les arcanes de l'administration du CEA avec une grande efficacité.

Clément Sanchez, Teyencheri Narayanan, Grégoire Porte et Bruno Chaudret m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail et de participer à mon jury de thèse, qu'ils soient ici remerciés. Plus particulièrement, je remercie Clément Sanchez d'avoir présidé mon jury ainsi que Bruno Chaudret et Grégoire Porte d'avoir pris de leur temps précieux pour rapporter mon travail. Leurs points de vue différents (l'un plutôt chimiste, l'autre plutôt physicien) furent pour moi très enrichissants.

Fabienne Testard a, au jour le jour, encadré mes travaux. Elle a su en premier lieu me faire profiter de son expérience et de ses nombreuses connaissances dans tous les domaines que j'ai abordés. Son caractère constant et son calme légendaire font qu'il est très agréable de travailler avec elle. Elle a toujours su m'écouter, me guider et m'encourager même quand les choses ne se passaient pas pour le mieux. Elle m'a également laissé une grande liberté et a su mettre en valeur et soutenir mes initiatives. Je lui dois aussi d'avoir supporté mes nombreuses étourderies ! Ce cadre m'a permis d'aborder mon travail avec une grande sérénité et pour tout cela, je lui adresse mes chaleureux remerciements.

Mes sincères remerciements vont également à Olivier Spalla qui a beaucoup participé aux travaux décrits dans la deuxième partie de cette thèse. Son expertise en diffusion et plus largement sa compétence scientifique ont été un apport majeur. Il a également fait preuve d'une rare persévérance pendant les expériences synchrotron et je suis sûr qu'il pourrait maintenant démonter et remonter un appareil de flux stoppé les yeux fermés (et après 2 nuits blanches !). Plus largement, je garderai en mémoire nos innumérables discussions sur des sujets divers et

variés à Bombannes, Saclay, ou lors des nuits passées en binôme à l'ESRF.

C'est à Philippe Barboux que revient le titre officiel de directeur de thèse. Même si il s'agissait, au départ, d'un rôle essentiellement administratif, il a toujours su me conseiller de façon très pertinente. Il a également mis la main à la pâte lors des différentes expériences à l'ESRF, nous apportant un point de vue différent et fort utile. Ses nombreuses idées, son enthousiasme et sa grande culture scientifique m'ont également beaucoup apporté, qu'il soit ici profondément remercié.

Thomas Zemb a, en partie, initié le sujet de cette thèse. Malgré ses nombreuses responsabilités, il s'est particulièrement intéressé à mon travail concernant les microémulsions catanioniques. J'ai beaucoup appris en travaillant avec lui et je le remercie de m'avoir accordé une partie de son temps précieux.

Une grande partie des expériences présentées dans ce travail ont été effectuées sur des grands instruments. Leur réalisation n'aurait été possible sans le concours de celles et ceux qui font fonctionner ces outils au quotidien. Plus particulièrement, je tenais à remercier les « local contacts » qui nous ont permis d'effectuer ces expériences dans de bonnes conditions : Jacques Jestin et Vincent Thevenot sur les lignes PAXE et PACE du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay, Isabelle Grillo sur les lignes D11 et D22 à l'Institut Laue Langevin, Bruno Démé sur la ligne D16 de l'ILL, Stéphanie Finet sur la ligne ID2 de l'ESRF. Je remercie également Laurianne Pautrot et Sylvain Prevost d'avoir participé à certaines de ces expériences. Enfin, je tiens à saluer ici la grande compétence de Teyencheri Narayanan qui outre sa participation à mon jury a apporté son expertise au traitement des données issues des expériences sur ID2. Son apport fut, au final, décisif.

Jean-Marc Verbavatz, de la Direction des Sciences du Vivant (DSV) a réalisé les images de microscopies électronique à transmission présentées dans ce manuscrit. Je le remercie d'avoir pris de son temps pour examiner mes échantillons, souvent vierges de toute nanoparticules pour cause de chimie « râtée ». Il a fait montre d'autant plus de désintéressement que mes nanoparticules n'avaient ni la beauté, ni la complexité des échantillons biologiques auxquels il est habitué.

May John Bartlett be gratefully acknowledged for having supervised my work during a 6 months stay in Sydney in 2003. He and David Cassidy also came to Grenoble to assist us during an experiment in 2004, thanks a lot for all that John !

I would like to warmly thank Lise Arleth, from the Biophysics group of the Royal Veterinary and Agricultural University of Copenhagen. She, along with Steen Hansen, are deeply involved in the part of my PhD dealing with the catanionic microemulsion. Thanks a lot Lise, for having welcomed me in Copenhagen during a week in 2005 and for all the work achieved afterwards. It's been a real pleasure working with you and Steen.

Julie Goyon et Chloé Merle ont au cours de leurs stages effectué des expériences qui m'ont été fort utiles, qu'elles en soient remerciées ici.

Patrick Haltebourg et Damien Eliot ont conçu et réalisé une cellule adaptée à l'appareil de flux stoppé qui a permis de réaliser les expériences de diffusion sur ID2 dans de très bonnes conditions, je leur dois en grand merci pour la qualité de leur travail.

Il a régné au cours de ses trois années une excellente ambiance au LIONS. Je remercie tous ses membres pour les conversations informelles, scientifiques ou non que nous avons eues. Je salue plus particulièrement, l'équipe de diffusion avec laquelle j'ai partagé repas et cafés souvent agrémentés de discussions passionnées. Un grand merci à Antoine pour sa sympathie et les discussions scientifiques, à Olivier Taché pour son aide expérimentale et informatique, à Luc Belloni qui a su répondre à *toutes* mes questions concernant aussi bien la physique statistique que le sport. Je salue également les différents post doctorants qui se sont succédés : Pierre, Stéphanie, Sandrine, Luc, Debassis, Bénédicte, Aurélie. Un merci particulier à Lorette qui m'a en outre permis d'enseigner quelques heures à l'IUT de Jussieu. Me voici désormais à votre place ! Je souhaite bon courage et beaucoup de réussite à Ophélie et à Fabien pour leur thèse. Un grand merci également à Sylvain Prevost. Je souhaite bonne chance à Julien Borghetti pour ses aventures post doctorales américaines et le remercie pour toutes les discussions (et les pots au bar du guichet !) que nous avons partagés.

Enfin, il me faut remercier tous ceux qui ont fait que ma vie ne s'est pas arrêtée aux portes du CEA. Un grand merci donc à toute la bande des anciens de Chimie-Paris (ils se reconnaîtront !) pour toutes les soirées passées en leur compagnie, les vacances etc. Un grand merci aux « Dijonnais » (Hélène, Thomas et Léa) pour leur amitié, les longues soirées et leur venue à ma soutenance. Merci à mes co-équipiers de la Mean Machine qui m'ont autorisé à venir me défouler avec eux « on the pitch », ce qui m'a permis d'avoir un minimum d'activité physique pendant ces trois années même si mes performances footballistiques ne resteront pas dans les annales (ou alors au rayon bêtisier !). Merci à Alex, Julie et Denise pour les petits apéros du vendredi soir. Merci à Domitile, Julie, Kevin qui ont effectué leur thèse en même temps que moi, ce qui nous a permis de partager les angoisses de l'apprenti chercheur.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous les membres de ma famille qui se sont déplacés (certains de loin) pour assister à ma soutenance, cela m'a fait très plaisir. Merci donc à Jean-Paul et Monique Melloul ainsi qu'à Jean-Pierre et Nicole Moatti. Merci à Francine et Vincent d'être venus de Dijon pour m'écouter. Je remercie également mes grands-parents pour leur affection. Mes parents m'ont toujours soutenu et encouragé au long de cette thèse et plus largement au cours de mes études, je leur dois beaucoup et je les remercie profondément. J'ai une tendre pensée pour mon frère Emmanuel, à qui je souhaite autant de bonheur dans ses futures études ainsi que pour ma sœur Gaële qui m'a soutenu malgré la distance.

Un immense merci enfin à Anne-Sophie pour avoir partagé ma vie lors de ces trois années. Elle a su quotidiennement m'aider, me soutenir et m'écouter. Plus particulièrement au cours de ces derniers mois, elle a supporté mes insomnies, mes horaires et mes humeurs changeantes. Par tout cela et par bien d'autres choses, elle a participé au bon déroulement de mon travail.

Table des matières

Introduction	11
I Pré-requis, motivations	17
1 Nanoparticules : synthèse et mécanismes	19
1.1 Synthèses en solution	19
1.2 Nucléation	25
1.3 Croissance et mûrissement	30
1.4 Etudes expérimentales	36
2 Tensioactifs, microémulsions	39
2.1 Tensioactifs	39
2.2 Micelles géantes	41
2.3 Energie de courbure	42
2.4 Microémulsions	45
3 Diffusion de rayonnement aux petits angles	53
3.1 Principe-Approximations	53
3.2 Intensité diffusée dans le cas général-Invariant	55
3.3 Diffusion par une assemblée de particules	57
3.4 Diffusion par une assemblée de sphères polydisperses	59
3.5 Comportements asymptotiques	59
3.6 Transformée de Fourier inverse	61
3.7 Aspects expérimentaux	62
3.8 Conclusion	66
II Nucléation croissance de nanoparticules d'or : étude cinétique	69
4 Cinétique de Nucléation-croissance	71
4.1 Nanoparticules d'or : généralités	71
4.2 Description du système chimique	74

4.3	Technique du flux stoppé	77
4.4	Spectroscopie UV-Visible	79
4.5	Diffusion des rayons aux petits angles, soustraction du solvant	82
4.6	Ajustement des diagrammes de diffusion	84
4.7	Diffusion des rayons X aux grands angles	88
4.8	Modélisation	92
4.9	Effet de la température	96
4.10	Discussion	99
5	Cinétique de Nucléation-croissance : effets des paramètres	103
5.1	Effet des ligands sur la taille finale des particules	103
5.2	Effet des ligands sur la cinétique de nucléation-croissance	105
5.3	Discussion	111
6	Organisation en super-réseaux	117
6.1	Introduction	117
6.2	Conditions d'obtention	117
6.3	Structure	119
6.4	Microscopie électronique en transmission	122
6.5	Discussion	123
III Synthèse de nanoparticules d'or en micelles inverses de tensioactifs cationiques		127
7	Microémulsions catanioniques	129
7.1	Introduction	129
7.2	Partie expérimentale	131
7.3	Analyse des données de diffusion de neutrons aux petits angles	133
7.4	Microémulsions catanioniques à l'équimolarité	134
7.5	Microémulsions catanioniques hors de l'équimolarité	151
7.6	Conclusion	155
8	Synthèse de nanoparticules d'or en micelles inverses catanioniques	157
8.1	Introduction	157
8.2	Synthèse et caractérisation	158
8.3	Séparer et purifier les nanoparticules	160
8.4	Etude résolue en temps	162
8.5	Discussion	164
8.6	Conclusion	166
A	Diffusion par des particules facettées	171
B	Diffusion par des micelles flexibles	175

Introduction



Depuis le discours visionnaire de Feynman « *There is plenty of room at the bottom* »¹, l'attrait de la communauté scientifique dans son ensemble envers ce qu'on appelle aujourd'hui les nanotechnologies va grandissant. Le développement de nouveaux instruments (microscopie électronique en transmission, microscopie à force atomique par exemple) permettant de sonder la matière à des distances de l'ordre du nanomètre a entraîné des découvertes laissant présager de l'impact futur que pourrait avoir un contrôle fin des atomes et molécules à ces échelles. Dans ce contexte, la synthèse de nanoparticules dont la taille, la forme et la composition pourraient être contrôlées de façon précise est un enjeu important en science des matériaux. Les propriétés physiques de ces particules sont différentes de celles de leurs équivalents massifs. Par exemple, les nanoparticules de semi-conducteur II-VI présentent un élargissement du gap HOMO-LUMO lorsque leur taille décroît ce qui leur confère des propriétés optiques nouvelles. Les nanoparticules de métaux nobles exhibent une forte bande d'absorption dans le domaine visible. Ces propriétés originales changent en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules et leur compréhension est, d'un point de vue fondamental, le

but d'un nombre croissant de laboratoires. En outre, et dans une approche plus applicative, en se servant de ces objets nanométriques comme autant de briques élémentaires et en les organisant sur des échelles plus grandes (approche bottom-up), la construction de dispositifs fonctionnels pourrait avoir de multiples applications dans des domaines aussi divers que l'analyse biologique, la photovoltaïque, l'électronique du futur ou la catalyse.

Ces enjeux aussi bien fondamentaux qu'appliqués ont entraîné un nombre de publications progressant de façon exponentielle ces dernières années (figure 1). La synthèse de particules de petites dimensions remonte pourtant à très longtemps. L'or colloïdal était par exemple préparé dans l'antiquité par les alchimistes pour servir de colorant. Au moyen-âge, la coloration des vitraux était obtenue par la dispersion de petites particules de zinc ou de sulfure de cadmium dans la matrice vitreuse (illustration de cette page). Ce n'est pourtant que récemment que des progrès importants ont été réalisés. Aujourd'hui de nombreux matériaux peuvent être obtenus à l'état nanométrique par différentes voies de synthèse (co-précipitation en solution, méthode

¹http://en.wikipedia.org/wiki/There's_Plenty_of_Room_at_the_Bottom

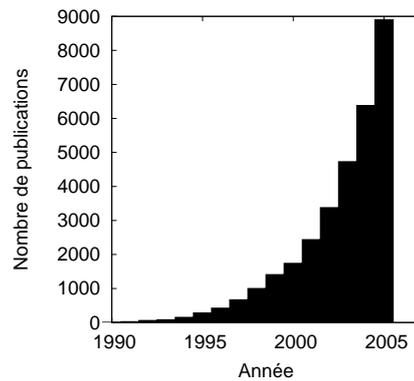


Figure 1 – Nombre de publications comportant le mot-clé nanoparticules relevées par ISI Web of Knowledge en juillet 2006

sol-gel, synthèse en microémulsions inverses etc...). La faible dispersion en taille, la pureté des produits obtenus et la quantité de nanoparticules qui peuvent être atteintes grâce aux voies de synthèse modernes permettent d'imaginer une utilisation de ces objets à l'échelle industrielle. En revanche la compréhension des mécanismes de nucléation-croissance des nanoparticules n'est encore que partielle.

La formation de particules à partir d'une solution de précurseurs est souvent vue comme la succession de trois étapes [1]. Dans un premier temps, une sursaturation en un composé insoluble apparaît et est suivie par une étape de nucléation. Vient ensuite une étape de croissance, pendant laquelle le rayon moyen des particules croît. Enfin, sous l'effet de la capillarité, un vieillissement (souvent appelé mûrissement d'Ostwald) se produit, donnant lieu à une modification de la distribution en taille des particules par la croissance des grosses particules au dépend des petites. Outre l'intérêt que suscite une meilleure compréhension de ces phénomènes de nucléation-croissance dans le cas particulier des nanoparticules, ces notions apparaissent dans la plupart des branches des sciences des matériaux. La nucléation d'une nouvelle phase plus stable au sein d'une matrice, la notion de croissance de particules ont déjà été étudiées théoriquement et expérimentalement sur des systèmes autres que les nanoparticules [1, 2]. La phase de nucléation, plus particulièrement, est propre à toute transition de phase du premier ordre et est le sujet de nombreuses études dans des domaines allant de la science des matériaux à la biologie aussi bien au niveau expérimental que théorique.

Dans cette thèse, nous nous concentrons sur la compréhension de la formation de nanoparticules inorganiques en solution. Si de nombreuses « recettes » sont disponibles pour obtenir des nanoparticules de composition, taille et forme désirées, l'influence des conditions expérimentales sur le produit final est souvent cruciale et mal comprise ce qui empêche tout caractère prédictif ou rétrosynthétique. La compréhension des mécanismes qui régissent la morphologie des particules est encore très partielle. Des études paramétriques permettent de faire le lien entre état final et conditions expérimentales de départ, mais il y a peu de données sur les mécanismes microscopiques et les cinétiques de nucléation des nanoparticules. Il est en effet difficile de suivre *in situ*, en fonction du temps, la taille et le nombre des nanoparticules. Les techniques utilisées doivent être à même de sonder la structure des solutions et leur transfor-

mation à des échelles de temps très courtes (inférieur à la seconde). Cette limitation explique sans doute le peu de données expérimentales sur les premiers instants de la formation des nanoparticules. Il est clair que c'est dans la résolution temporelle quantitative de ces grandeurs que réside la source de progrès dans ce domaine. Cette thèse se propose de combler partiellement ce déficit de données. En effet, plusieurs questions restent ouvertes. S'il est connu que la séparation temporelle de la nucléation et de la croissance est un moyen d'obtenir des systèmes monodisperses, on peut se demander si cela est toujours le cas pour les nanoparticules. En quoi la taille et la forme des nanoparticules peuvent être reliées à la réactivité chimique des précurseurs ? La théorie classique de la nucléation fournit-elle une description adéquate dans le cas particulier des nanoparticules ? Peut-on quantifier la taille et le nombre des premiers nuclei critiques ? Quelle est la nature de l'interface nanoparticule-solution ? Ces questions montrent la nécessité d'acquiescer des données expérimentales pour confronter la formation des nanoparticules aux théories existantes. En outre, il est légitime de se demander en quoi la faible taille des nanoparticules va jouer sur les mécanismes de formation et si des effets particuliers dus à la taille sont propres à ces systèmes.

Il est également courant pour synthétiser des nanoparticules d'utiliser comme milieu réactionnel une microémulsion. Ces solutions sont des mélanges d'eau, d'huile et de tensioactif, translucides et à l'équilibre thermodynamique. Les micelles inverses (eau dans l'huile) sont souvent vues, dans ce cas, comme autant de « nano-réacteurs » s'échangeant leur contenu au cours de la réaction. Le rôle de la structure de la microémulsion (le « moule ») est, dans ce contexte, un élément supplémentaire à prendre en compte et peut avoir un effet sur la morphologie des particules finales [3]. Selon la température, la concentration en tensioactifs ou encore le rapport eau sur tensioactif, la topologie de la microémulsion peut varier et prendre, par exemple, la forme de gouttes sphériques, cylindriques ou adopter une structure bi-continue. Là encore, si de nombreuses études montrent que les paramètres expérimentaux ont un effet sur les caractéristiques des particules finales, la structure de la microémulsion initiale est rarement caractérisée de façon précise. Il est courant de voir avancer ce facteur comme déterminant, par le biais d'un supposé effet « moule » (template en anglais), qui contraindrait les particules à adopter la forme de la microémulsion en confinant leur synthèse en son sein. Pour élucider les formes et tailles obtenues lors de ces synthèses, des théories d'échange entre cœur sont proposées et font intervenir les propriétés physico-chimiques du film de tensioactif [4]. Là encore il manque des données expérimentales sur les premiers instants de la formation des particules ainsi qu'une caractérisation précise de la structure des microémulsions de départ.

Dans ce travail de thèse de nature expérimentale, nous avons choisi d'étudier le cas particulier des nanoparticules d'or synthétisées par réduction d'un sel trivalent. Ce choix est guidé à la fois par l'intérêt que suscite ce système depuis longtemps [5] et par le fait qu'on puisse le considérer comme un système modèle eu égard à sa relative simplicité. Deux systèmes chimiques distincts sont étudiés. Le premier, tiré de la littérature [6], consiste en la réduction d'un sel d'or en milieu organique complexant. Le second fait intervenir, là encore, la réduction d'un sel d'or mais, dans ce cas, dans un système de microémulsion catanionique. Les tensioactifs catanioniques sont composés d'une molécule cationique et d'une molécule anionique. Ce choix a été guidé par les études passées du laboratoire dans ce domaine [7–9] mais également par le fait que ces tensioactifs sont composés de molécules qui interviennent couramment en tant que ligands dans la synthèse de nanoparticules [10]. Quelques publications récentes ont montré que cette classe de tensioactif pouvait être utilisée efficacement pour la synthèse de nanoparticules

en microémulsions [11–14].

Les questions scientifiques au cœur de la nucléation-croissance des nanoparticules sont donc reprises dans le cas de ce système précis. Comment à partir d'une solution de précurseurs des nanoparticules sont obtenues ? Est-ce que la nucléation, la croissance et éventuellement le mûrissement sont des étapes bien séparées ou ont-elles lieu de manière concomittante ? On peut également de demander quelles sont les étapes qui vont déterminer *in fine* la taille des particules. Les effets de différents paramètres de synthèse sur les étapes citées ci-avant seront également à examiner d'un point de vue cinétique. Pour le système de synthèse de nanoparticules en microémulsions inverses, le but est d'élucider les relations entre composition et structure de la microémulsion de départ et nous tenterons, dans un deuxième temps, de voir en quoi cette dernière joue sur la forme et/ou la taille des nanoparticules.

Pour répondre à ces questions, la diffusion de rayonnement (neutrons ou rayons X) aux petits angles est une technique de choix. Elle permet en effet d'avoir accès à la structure d'une solution à l'échelle du nanomètre. L'ajustement des diagrammes de diffusion par différents modèles permet d'obtenir des informations quantitatives sur le nombre, la taille et la forme d'objets nanométriques en solution. Les synchrotrons de 3^e génération permettent, grâce au flux de photons X disponible et à une instrumentation *ad hoc* d'obtenir des diagrammes de diffusion des rayons X aux petits angles en un temps de l'ordre de 50 ms. Les cinétiques de formation des particules étant de l'ordre de la seconde, cet instrument, couplé à une technique de mélange de type « flux-stoppé », permettant un mélange rapide et reproductible des solutions de précurseurs devrait nous permettre de mesurer *in situ* au cours de la réaction le nombre et la distribution en taille des particules. Des expériences de spectroscopie UV-visible résolue en temps, utilisant la même procédure de mélange et tirant partie des propriétés optiques des nanoparticules d'or seront réalisées. La diffusion des neutrons aux petits angles, couplée à des mesures de conductivité sera utilisée pour élucider la structure des microémulsions catanioniques.

Le manuscrit se décompose en trois parties distinctes. La première partie, divisée en trois chapitres, ne présente pas de résultat nouveau à proprement parler mais situe le sujet par rapport aux connaissances actuelles et expose les notions qu'il est nécessaire de maîtriser pour bien comprendre la suite du manuscrit. Le premier chapitre présente une aperçu de quelques méthodes de synthèses de nanoparticules par voie liquide et détaille les différentes théories existantes sur la nucléation-croissance et le mûrissement de particules. Le second chapitre présente les notions de physico chimie qu'il est bon de connaître pour aborder la lecture du chapitre 7. Les notions de tensioactifs, de micelles y sont explicitées et différents modèles de microémulsions sont présentés. Le chapitre 3 présente la diffusion de rayonnement aux petits angles, technique utilisée dans de nombreuses expériences présentées dans cette thèse. Naturellement, le lecteur familier avec un ou plusieurs des concepts présentés dans cette partie est invité à passer son chemin.

La seconde partie présente des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles et de spectroscopie UV-visible effectuées pendant la nucléation-croissance de nanoparticules d'or. Le système choisi et les aspects expérimentaux sont décrits au chapitre 4 ainsi que les résultats concernant un jeu de conditions expérimentales données. Le chapitre 5 expose l'influence de « ligands » sur la cinétique de nucléation-croissance du même système. Enfin le chapitre 6 présente la formation de super-réseaux dont nous avons observé la présence en solution par diffusion de rayonnement.

La troisième partie concerne la synthèse de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or en micelles inverses de tensioactifs catanioniques. Le premier chapitre présente la caractérisation détaillée du système micellaire seul en fonction de différents paramètres physico-chimiques. Le comportement de ces systèmes est également comparé à différentes théories sur les microémulsions. Le chapitre 8 présente la synthèse de nanoparticules d'or dans ces microémulsions catanioniques.

Enfin, les conclusions et apports de cette thèse sont résumés et les perspectives qu'offrent ce travail sont détaillées.

Première partie

Pré-requis, motivations

Nanoparticules : synthèse et mécanismes

Ce chapitre a pour but d'expliciter les connaissances actuelles sur la synthèse de nanoparticules par voies liquides. Nous présentons ensuite les théories existantes sur la nucléation, la croissance et le mûrissement de particules colloïdales ainsi que les précédentes études expérimentales sur les mécanismes de synthèse de nanoparticules.

1.1 Synthèses en solution

Le grand nombre de publications ayant trait à la synthèse de nanoparticules en solution rend difficile une étude exhaustive. Ce court aperçu est donc très partiel (voire partial). Nous nous sommes basés sur deux revues récentes [15, 16] et sur un suivi détaillé de la littérature pendant la durée de cette thèse en mettant en avant les éléments les plus directement concernés par notre étude.

Le point commun à toutes les méthodes de préparation de nanoparticules en phase liquide est de faire précipiter un composé peu soluble dans un solvant donné. Par une ou plusieurs réactions chimiques, un composé peu soluble dans le solvant de la réaction est synthétisé créant une sursaturation et entraînant la nucléation-croissance du composé solide. Les moyens d'obtenir cette sursaturation peuvent être divers et variés. Nous détaillons ci-après quelques exemples.

1.1.1 Synthèse de nanoparticules métalliques par réduction d'un sel

Historiquement, c'est par ce moyen que les premiers colloïdes ont été synthétisés. Les sols d'or de Faraday [17] constituent en effet un des premiers exemples connus de synthèse colloïdale contrôlée. L'expérience consiste en la réduction d'un cation métallique jusqu'au degré d'oxydation 0 selon l'équation :



où M désigne le métal. La source d'électrons peut être un réducteur solubilisé comme le borohydrure de sodium (NaBH_4) ou l'hydrazine (N_2H_4), du di-hydrogène gazeux ou un réducteur

solide tel que le sodium. En solution aqueuse, la synthèse de Turkevich [18] permet de produire des solutions colloïdales d'or en faisant bouillir un mélange d'acide chloraurique (HAuCl_4) et de citrate de sodium. Elle est encore très utilisée dû en partie à sa relative simplicité. Il est également possible de faire varier la taille des nanoparticules en agissant sur le rapport des concentrations en or et en réducteur.

La synthèse de Brust [19] fait intervenir un système bi-phasique. Une phase aqueuse contenant l'acide chloraurique et un agent de transfert de phase (bromure de tétraalkylammonium) est mise en contact avec du toluène contenant un alcanethiol à chaîne longue. Le sel d'or est ensuite réduit par du borohydrure de sodium. Les nanoparticules d'or finalement obtenues sont recouvertes d'une mono-couche de thiol à chaîne longue et sont solubles dans la plupart des solvants apolaires. Elles peuvent être précipitées puis re-dispersées à l'envie. Le fait que l'on puisse finement agir sur la taille des nanoparticules (entre 1,5 et 5,3 nm) ainsi que la possibilité de procéder à des échanges de ligands font que cette synthèse est très utilisée.

Une autre voie de synthèse consiste en la réduction d'un sel d'or solubilisé dans un solvant apolaire par un tensioactif [6, 20, 21]. Dans ce cas une grande flexibilité est autorisée puisque l'on peut à la fois choisir le type de tensioactif dont seront couvertes les nanoparticules ainsi que la réactivité du réducteur. Nous reviendrons sur ce type de synthèse qui sera l'objet du second chapitre. Il est à noter que des nanoparticules d'argent et de platine (autres métaux nobles) peuvent être obtenues par des méthodes similaires. Des nanoparticules de fer, nickel, cobalt et ruthénium ont également été synthétisées par cette voie [15]. Les particules obtenues par cette méthode sont dans leur très large majorité sphériques. Il est cependant possible d'obtenir des structures anisotropes en se servant de nanoparticules initiales comme autant de germes [22]. L'utilisation de polyol en tant que solvant et agent réducteur a également permis l'obtention d'une grande variété de formes différentes tels que des nanocubes ou des nanofils d'argent [23–29].

1.1.2 Synthèse en microémulsion

Une microémulsion est un mélange translucide et à l'équilibre thermodynamique d'eau, d'huile et de tensioactif. La présence d'une molécule tensioactive permet la miscibilité des deux solvants de polarité différente. La structure de la microémulsion dépend de la proportion entre les différents constituants. Lorsque l'huile est en majorité, des gouttes d'eau entourées de tensioactifs forment des micelles inverses. Ces gouttes peuvent avoir différentes formes en fonction de la proportion entre eau et tensioactif, la structure chimique du tensioactif, la nature de l'huile. Le rapport eau sur tensioactif souvent appelé R_w est proportionnel à la taille des micelles inverses. Le tensioactif le plus communément utilisé pour ces synthèses est l'AOT (bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium) dont la structure chimique permet de faire varier le rapport eau sur tensioactif dans une large gamme en ayant toujours des micelles inverses sphériques.

Ces fluides structurés sont utilisés pour synthétiser des nanoparticules selon deux modes opératoires. Le premier consiste à solubiliser deux sels différents dans l'eau contenue dans deux microémulsions. Lorsqu'elles sont mélangées, leur contenu respectif s'échange et la réaction de précipitation impliquant les deux sels a lieu. Les exemples de ce type sont très nombreux dans la littérature. On peut par exemple citer la synthèse de sulfure de cadmium (CdS) en micelles inverses d'AOT [30] qui est une des premières du genre. Une autre méthode impliquant les micelles inverses est de solubiliser un sel dans l'eau contenue à l'intérieur d'une microémulsion puis d'ajouter à cette solution une solution aqueuse contenant un autre réactif. Des nanoparticules métalliques peuvent ainsi être obtenues en ajoutant une solution aqueuse de réducteur à

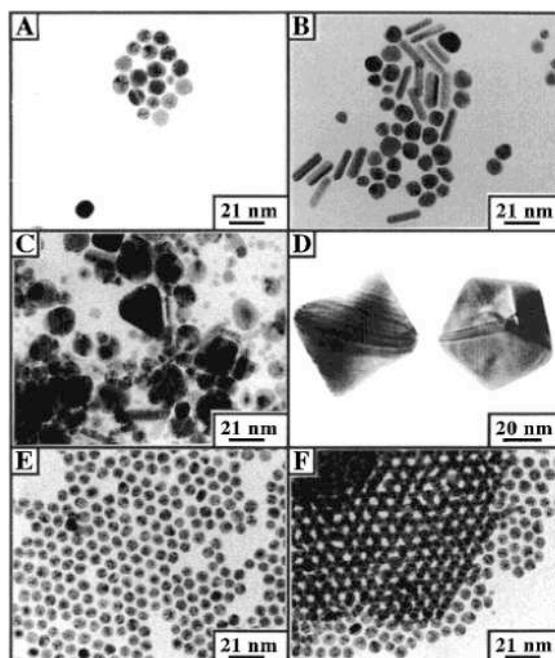


Figure 1.1 – Exemple de nanoparticules de cobalt synthétisées en micelles inverses d’AOT. Images de microscopie électronique en transmission tirées de la référence [32]

une microémulsion dont la phase aqueuse contient un sel métallique. Là encore, les exemples sont extrêmement divers aussi bien en terme de tensioactifs utilisés qu’en terme de métaux obtenus. Un article de M.P. Pileni [31] et les références qu’il contient résument bien le travail effectué par ce groupe dans ce domaine. La figure 1.1 présente quelques clichés de microscopie électronique de nanoparticules de cobalt obtenues par ce type de méthode. Dans cette étude, l’ion métallique est le contre-ion du tensioactif ionique ce qui évite la présence de contre-ions parasites.

Le contrôle de la taille des nanoparticules se fait en faisant varier les différents paramètres de la synthèse, comme le ratio entre les différents réactifs, le rapport eau sur tensioactif. Il est généralement constaté une augmentation du rayon des nanoparticules lorsque la taille des micelles inverses (proportionnelle au rapport eau sur tensioactif) augmente. Un contrôle de la forme est également possible puisqu’on observe une grande variété de morphologies en fonction des conditions expérimentales utilisées [11, 12, 31, 33]. La forme des micelles initiales est souvent avancée pour expliquer les différentes formes obtenues [34]. Les micelles serviraient ainsi de *moules* pour la croissance des nanoparticules. Cette hypothèse est renforcée par le fait que l’augmentation de la taille des micelles induit souvent une augmentation de la taille des particules. Changer la forme ou la taille du moule permettrait ainsi de changer la forme des nanoparticules finales. Il semble cependant que ce facteur ne soit pas le seul à prendre en compte et que d’autres paramètres doivent également être pris en compte tel que la cristallographie propre au matériau synthétisé ou les paramètres chimiques de la synthèse [3].

1.1.3 Synthèse haute température en milieu coordinant

Un autre moyen efficace de synthétiser des nanoparticules inorganiques est de chauffer à une température élevée (comprise entre 150 et 350 °C) un mélange de précurseur(s) et de ligand(s) à longue chaîne alkyle. Le solvant utilisé peut être un solvant à haut point d'ébullition (octadécène, di-octyl éther, di-phenyl éther par exemple) ou être composé intégralement d'un ou plusieurs ligands. Ces derniers possèdent tous des chaînes alkyles longues (12 à 16 atomes de carbones). Il peut s'agir d'acides gras, d'amines aliphatiques, de phosphines, de phosphates ou d'acides phosphoriques. Ce sont des donneurs d'électrons qui vont se coordiner aux métaux pauvres en électrons lors de la synthèse. Ils vont également s'adsorber de façon dynamique à l'interface nanoparticule/solvant. A la fin de la synthèse les nanoparticules sont donc recouvertes d'une monocouche de ligands ce qui les rend hydrophobes et prévient leur agglomération. Les précurseurs sont généralement très sensibles à l'air, il est donc nécessaire de procéder sous atmosphère inerte. Dû à la haute température de synthèse, les particules sont cristallines ce qui évite une étape supplémentaire de calcination. Une fois les nanocristaux synthétisés, ils sont précipités en ajoutant un solvant polaire au milieu réactionnel. Plusieurs étapes de centrifugation, lavage suivent et les particules peuvent ensuite être re-dispersées dans un solvant apolaire. La première synthèse de ce genre fut celle de Murray *et al.* [35]. Des nanoparticules de CdE (E=S, Se, Te) sont produites en ajoutant à un mélange de trioctylphosphine et de méthylcadmium à 230-260 °C un précurseur du soufre, sélénium ou tellure (par exemple du bis(trimethylsilyl)sélé-

nium). Le diamètre des objets obtenus s'échelonne entre 1,2 et 11,5 nm selon les conditions de synthèse et leur distribution en taille est très étroite.

Des variantes de la méthode explicitée ci-dessus sont apparues, permettant d'obtenir des particules de CdSe anisotropes [36, 37]. D'autres semi-conducteurs tel que ZnSe [38], ZnO [39], InP [40], InAs [41] ou PbSe [42] ont également été synthétisés par des voies proches. Une revue récente permet d'avoir un bon aperçu des différentes adaptations de cette méthode à d'autres matériaux semi-conducteurs [43].

La diversité des matériaux obtenus par cette méthode s'est, dans les années suivantes, fortement accentuée sous l'impulsion de différents groupes à tel point qu'il devient difficile d'en faire un inventaire complet. Quelques tendances sont néanmoins perceptibles. D'abord le contrôle sur la taille des nanoparticules devient extrêmement fin. On peut citer par exemple une étude [44] où le diamètre de nanoparticules d'oxyde de fer peut être contrôlé au nanomètre près et dont la déviation standard du diamètre est inférieure à 5 %. En vue de futures applications, il est cruciale de pouvoir disposer de nanoparticules très monodisperses (ce qui exacerbe la propriété physique dont dépend la taille) et de pouvoir ajuster finement leur taille. Ensuite, il devient possible de contrôler la forme des nanoparticules obtenues par cette méthode. Des nanofils de CdSe [45] sont par exemple synthétisés en changeant la composition du milieu réactionnel. Des nanoparticules de cobalt anisotropes [46] sont obtenues en faisant varier le temps de réaction et la proportion entre les deux ligands (trioctylphosphine et acide oléique). Des tetrapieds de CdTe, dont la longueur des bras est ajustée par le ratio Cd/Te et la quantité de ligands [47] sont issus d'une chimie similaire. D'autres matériaux comme des oxydes de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt ou de nickel peuvent également être obtenus sous différentes géométries en ajustant précisément les conditions expérimentales [48]. Le tableau 1.1 présente quelques exemples

Matériaux	Ligands	Forme	Température	solvant	Réf.
CeO ₂	HDA, TOA	Fils, sphères, têtards	320	DPE	[49]
MnO	OA, TOA	Sphères	320	/	[50]
PbSe	OA, TOPO,	Fils, anneaux	250	DPE	[51]
TiO ₂	OA, OLA	Bâtons	250-270	ODE	[52, 53]
ZrO ₂	TOPO	Sphères	340	/	[54]
Fe ₂ O ₃ , MnO, CoO	OA	Sphères	Div.	Div.	[55]
LaF ₃	Triangles	OA	280	ODE	[56]
Fluorures de terres rares	OLA, OA	sphères, polyèdres	250-330	ODE	[57]
MnP, CoP, Ni ₂ P, FeP	TOPO, OLA	Bâtons	300-360	OE	[58]
CoPt ₃	HDA, ADA, HDO	Sphères	220	DPE	[59]
Cr ₂ O ₃ , MnO, Co ₃ O ₄ , NiO	OA, OLA	Sphères, Bâtons	300-380	ODE	[48]

Tableau 1.1 – Exemples de synthèses haute température en milieu coordinant. HDA : hexadécylamine ; OA : acide oléique ; TOA : trioctylamine ; TOPO : trioctylphosphine ; HDO : hexadécyldiol ; DPE : diphényléther ; ODE : octadécène ; DP ; OE : octylether ; les températures s'expriment en degrés celsius.

de synthèses de ce type et la figure 1.2 montre des clichés de microscopie mettant en valeur la monodispersité et les différentes formes obtenues par ce type de synthèse.

En outre, même si dans la plupart des cas les précurseurs utilisés sont commerciaux, certaines études montrent que l'utilisation de précurseurs plus complexes issus de la chimie organométallique permet d'obtenir des nanoparticules aux propriétés inédites [62, 63]. Par exemple, Dumestre *et al.* obtiennent de nanocubes de fer [62] en faisant réagir le précurseur $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ avec de l'hydrogène gazeux en présence de ligands (acide carboxylique ou amine à chaînes longues). Tandis que la plupart des autres nanoparticules de fer obtenues à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ne présentent pas de propriété magnétique particulière, celles obtenues via la décomposition de ce précurseur s'assemblent sous forme de super-réseaux et présentent d'intéressantes propriétés magnétiques.

Lors de la synthèse de matériaux anisotropes, la proportion entre les différents ligands est souvent le paramètre qui permet de régler l'aspect de ratio des bâtons obtenus [46, 64]. Les différentes faces cristallographiques du matériau n'ont pas la même énergie et une explication souvent avancée à l'obtention de particules anisotropes est l'adsorption sélective des ligands sur une face cristallographique donnée. En faisant varier la quantité de ligand ou en ajustant le rapport de concentration entre deux ligands plus ou moins adsorbants, on va donc favoriser la croissance dans une direction cristallographique privilégiée et ainsi obtenir au final des bâtons plus ou moins longs et épais.

En résumé, les avantages de cette méthode sont donc multiples :

- la dispersion en taille est souvent extrêmement réduite ;
- les produits obtenus sont systématiquement cristallins et leur purification est aisée ;
- les quantités peuvent aller jusqu'au gramme pour un volume de solution initial de l'ordre du litre ;
- enfin, le contrôle sur la forme de ces objets atteint un niveau inconnu jusqu'alors. Les formes les plus diverses peuvent être obtenues en changeant les conditions expérimentales.

Cependant, le contrôle fin de la forme et la taille des nanoparticules se fait par un procédé d'essai-erreur sans qu'une véritable stratégie générale de synthèse ne soit disponible. Les fonc-

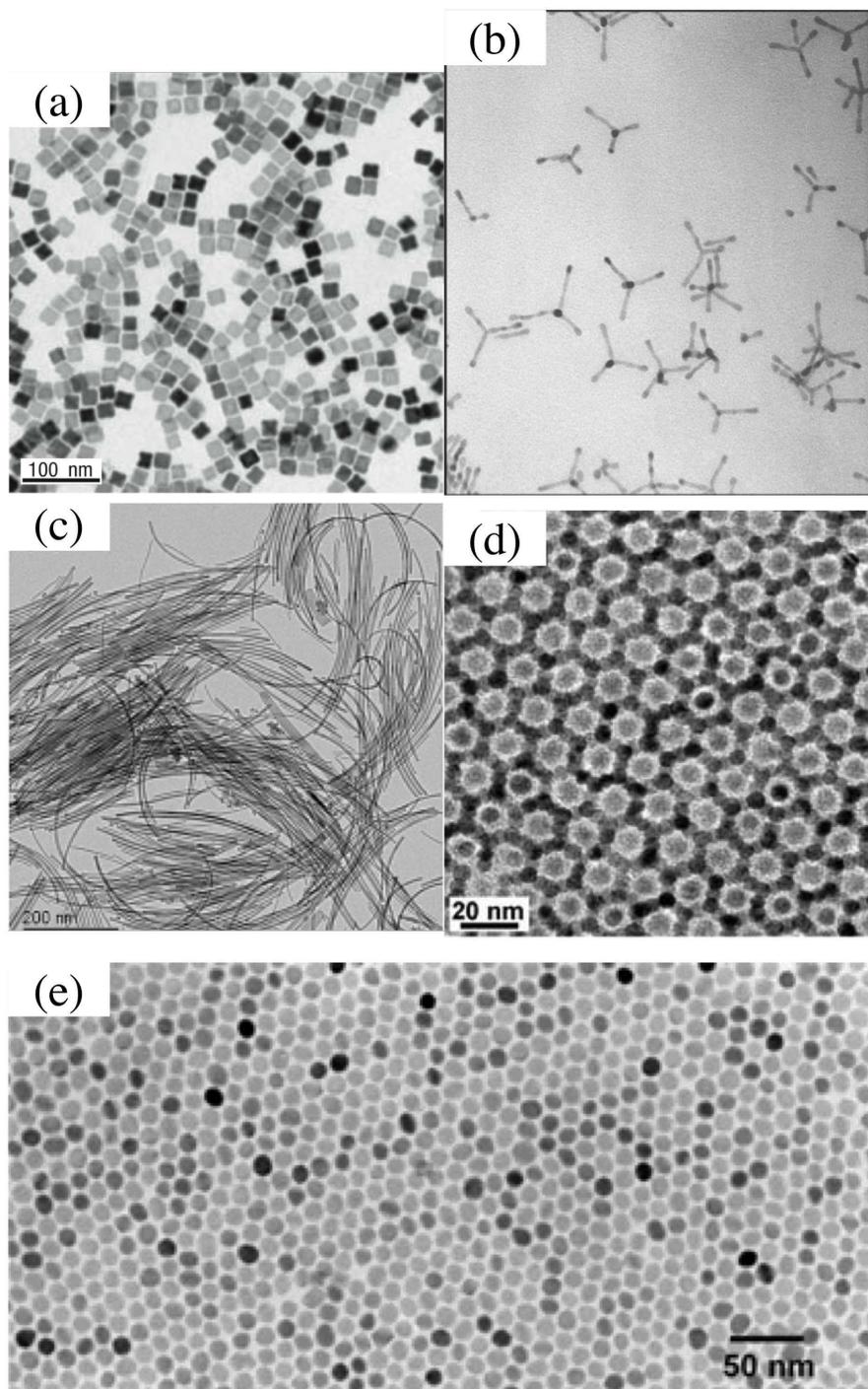


Figure 1.2 – Exemple de nanoparticules synthétisées par thermolyse en milieu coordiant ; a) particules cubiques de fer [55] ; b) tétrapieds de CdTe [47] ; c) nanofils de FeP [58] ; d) Assemblage binaire de nanoparticules de PbSe et d'or [60] ; e) nanoparticules d' In_2O_3 [61] .

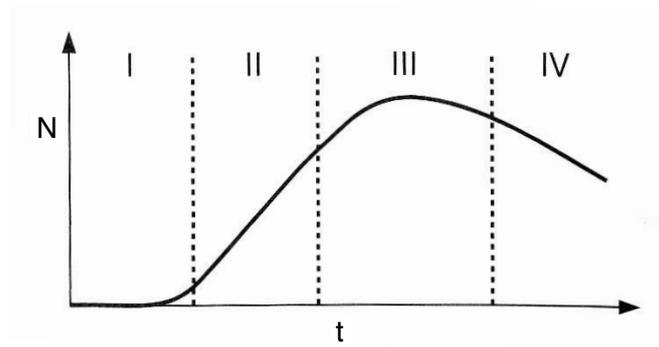


Figure 1.3 – Les différentes étapes de la nucléation. Après une période d’incubation (I), la nucléation (II) a lieu et le nombre de particules augmente fortement. Puis, la nucléation s’arrête (III) et une partie des particules non stables disparaît (IV).

tions chimiques des ligands et leur quantités respectives sont ajustées jusqu’à l’obtention du matériau désiré mais les raisons profondes pour lesquelles telles ou telles conditions expérimentales conduisent à une taille ou forme donnée restent obscures. Cet état de fait est dû à une compréhension encore partielle des mécanismes de nucléation-croissance par lesquels une solution sursaturée de précurseur conduit à une solution colloïdale de nanoparticules. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les théories existantes dans ce domaine ainsi que les études expérimentales disponibles sur les mécanismes de nucléation-croissance.

1.2 Nucléation

Lors d’une transition de phase, la nouvelle phase (thermodynamiquement la plus stable) apparaît au sein de la phase avec laquelle elle co-existe. Cette apparition se fait dans des régions localisées de l’espace (les *nuclei*) et se poursuit jusqu’à la restauration de l’équilibre thermodynamique. Ce phénomène, appelé nucléation, se retrouve à la fois lors d’une transition liquide-gaz (la condensation d’une vapeur d’eau par exemple) ou d’une transition liquide-solide (la formation de glace lorsque l’eau est refroidie sous 0°C). Si la nucléation n’est pas facilitée autour de certains sites comme des impuretés, elle est dite homogène. De part sa généralité, la nucléation intervient dans la plupart des domaines de la physico-chimie et a donc été la source de nombreux travaux.

Nous nous intéressons ici à la nucléation homogène d’une phase solide (des particules) dans une solution sursaturée de solutés. La faible solubilité du soluté fait que le précipité est plus stable d’un point de vue thermodynamique. La formation de la phase stable à partir de la solution métastable va se faire via l’apparition de *nuclei* solides. Ce passage a un coût énergétique puisqu’il nécessite la création d’une interface entre le solide et le liquide. Les petits noyaux ayant un rapport surface sur volume important vont donc avoir tendance à disparaître. Seuls les noyaux atteignant un rayon critique vont survivre, le gain énergétique de la formation d’un volume donné de la phase stable étant plus important que le coût payé pour la formation de l’interface. On peut qualitativement décrire la nucléation [1] comme la succession de plusieurs étapes (voir figure 1.3).

1. la première étape peut être dénommée étape d'incubation. La solution est alors métastable et des fluctuations de concentration apparaissent en son sein. Des petites particules apparaissent et disparaissent continuellement ;
2. pendant cette période appelée nucléation à l'état quasi-stationnaire, des particules stables (i.e. dont le rayon est supérieur au rayon critique) sont produites à un taux constant ;
3. arrivé à un certain point, le taux de nucléation diminue (souvent en raison d'une diminution de la sursaturation) et le nombre de particules dans le système devient constant ;
4. enfin le taux de nucléation devient négligeable et aucune nouvelle particule n'apparaît. Cependant, de nombreuses petites particules vont disparaître au profit de la croissance de plus grosses. Le nombre de particules diminue donc. Ce phénomène de mûrissement est détaillé dans la troisième section de ce chapitre.

Différentes approches théoriques ont été développées pour rendre compte de façon quantitative du phénomène de nucléation. La théorie classique de la nucléation, d'essence phénoménologique, prédit les propriétés du nucleus critique, le taux de nucléation à partir de grandeur thermodynamique macroscopique. Elle est utilisée depuis 60 ans par les expérimentateurs pour expliquer leurs résultats. D'autres approches se basent sur des modèles microscopiques pour représenter la structure du système et en déduisent les propriétés macroscopiques. C'est le cas par exemple de la théorie de la fonctionnelle de la densité [65]. Nous nous bornerons ici à expliciter la théorie de la nucléation classique dans le cadre d'une transition liquide-solide.

1.2.1 Théorie classique de la nucléation homogène

Rayon critique Dans la théorie classique de la nucléation homogène, les particules de phase solide qui nucléent sont considérées comme autant de portions sphériques de la phase solide. L'enthalpie libre de formation d'un noyau de rayon R s'écrit :

$$\Delta G = 4\pi\gamma R^2 + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s \Delta\mu, \quad (1.2)$$

où γ désigne la tension de surface de l'interface solide/liquide, ρ_s la densité du solide et $\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$ la différence de potentiel chimique entre le phase solide qui apparaît et la phase liquide. Lors de la nucléation cette quantité est négative puisque la transition de phase est induite par une plus grande stabilité thermodynamique de la phase solide.

Deux termes de signes opposés sont donc en compétition, un terme positif proportionnel à la surface des particules (et donc proportionnel à R^2) et un terme négatif proportionnel au volume (et donc à R^3). Le rayon pour lequel ΔG est maximum est dénommé rayon critique et il est facile de trouver que :

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\rho_s \Delta\mu}. \quad (1.3)$$

La hauteur de la barrière de nucléation est donnée par :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\rho_s \Delta\mu)^2}. \quad (1.4)$$

Cette barrière de nucléation empêche donc les plus petites particules de croître puisque pour les particules de rayon inférieur au rayon critique, une augmentation de la taille résulte en un accroissement de l'énergie libre. Ces particules vont donc avoir tendance à se dissoudre. Par contre, lorsqu'une particule atteint le rayon critique, sa croissance est favorisée thermodynamiquement.

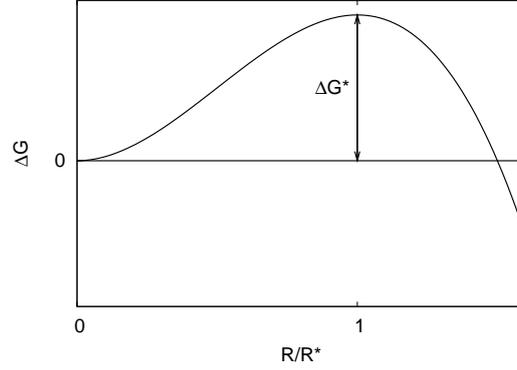


Figure 1.4 – Enthalpie libre d'un cluster de rayon r d'après la théorie classique de la nucléation. r^* désigne le rayon critique i.e. le rayon pour lequel l'énergie de formation (ΔG^*) est la plus grande.

Distribution de taille à l'état quasi-stationnaire Considérons une solution contenant N atomes de soluté en équilibre avec une distribution de petites particules. Dans cette configuration, le système est à l'équilibre thermodynamique et $\mu_s > \mu_l$. L'enthalpie libre de nucléation croît donc de façon monotone avec la taille des clusters. En considérant des particules composées de N atomes de soluté, la contribution des particules à l'enthalpie libre du système est donnée par :

$$\Delta G^{eq} = \sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq} \Delta G_{\mathcal{N}}^{eq} + kT \left[\left(N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq} \right) \ln \frac{N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq}}{N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq} + \sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq}} + \sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq} \ln \frac{\sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq}}{N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq} + \sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq}} \right]. \quad (1.5)$$

Le premier terme correspond à l'énergie nécessaire pour former les clusters ; le second est simplement l'entropie de mélange des $(N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq})$ atomes de soluté et des $(\sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq})$ clusters. Il est maintenant possible de trouver la distribution d'équilibre des particules en minimisant ΔG par rapport à $N_{\mathcal{N}}^{eq}$, ce qui donne :

$$\frac{N_{\mathcal{N}}^{eq}}{N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq} + \sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq}} \left(\frac{N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq} + \sum_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq}}{N - \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq}} \right)^{\mathcal{N}} = e^{-\Delta G_{\mathcal{N}}^{eq}/kT} \simeq \frac{N_{\mathcal{N}}^{eq}}{N}. \quad (1.6)$$

Cette approximation est justifiée dans la mesure où le nombre total de solutés est très supérieur au nombre de solutés présents dans les particules (i.e. $N \gg \sum_{\mathcal{N}} \mathcal{N} N_{\mathcal{N}}^{eq}$). Si on considère que dans ce cas de figure, l'enthalpie libre de nucléation est dominée par le terme de surface ($4\pi\gamma R^2 \gg 4/3\pi R^3 \rho_s \Delta\mu$), on peut alors écrire :

$$\frac{N^{eq}(R)}{N} = e^{-\frac{4\pi\gamma R^2}{kT}}. \quad (1.7)$$

La distribution de taille des particules est alors une gaussienne centrée en zéro dont la largeur à mi-hauteur σ dépend de la tension interfaciale solide/fluide via $\gamma = (2\sigma^2 4\pi)^{-1} kT$.

Taux de nucléation Il est possible d'obtenir le taux de formation de nouvelles particules en considérant le taux auquel une particule donnée perd ou gagne un atome de soluté [1]. Soit $N_{\mathcal{N}}$ le nombre de particules contenant \mathcal{N} atomes de soluté, le flux de particules passant de la taille \mathcal{N} à la taille $\mathcal{N} + 1$ peut s'écrire :

$$J_{\mathcal{N}}(t) = \beta_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}(t) - \alpha_{\mathcal{N}+1} N_{\mathcal{N}+1}(t), \quad (1.8)$$

où $\beta_{\mathcal{N}}$ est le taux auquel un atome en solution va rejoindre une particule contenant déjà \mathcal{N} atomes et $\alpha_{\mathcal{N}+1}$ le taux auquel les atomes passent d'une particule contenant $\mathcal{N} + 1$ à la solution. La détermination des coefficients $\beta_{\mathcal{N}}$ et $\alpha_{\mathcal{N}+1}$ nécessite que l'on impose une contrainte au système. On considère donc que les particules ne peuvent croître au delà d'une certaine limite R_{∞} bien plus grande que le rayon critique. La population de particules dont la taille est inférieure à cette limite s'équilibre de telle manière que la somme des flux pour toutes les particules soit globalement nulle. Une nouvelle distribution va alors apparaître et on considère que la procédure de minimisation de l'enthalpie libre utilisée précédemment est toujours valide même si le système n'est plus, à proprement parler à l'équilibre thermodynamique (puisque $\mu_s < \mu_l$). Il suit en écrivant que $J_{\mathcal{N}} = 0$:

$$\alpha_{\mathcal{N}+1} = \frac{N_{\mathcal{N}}^{eq}}{N_{\mathcal{N}+1}^{eq}} \beta_{\mathcal{N}} = \beta_{\mathcal{N}} e^{(\Delta G_{\mathcal{N}+1} - \Delta G_{\mathcal{N}})/(kT)}. \quad (1.9)$$

Soit en développant au premier ordre :

$$\alpha_{\mathcal{N}+1} = \beta_{\mathcal{N}} e^{\frac{\partial \Delta G_{\mathcal{N}}}{\partial \mathcal{N}}/(kT)} = \beta_{\mathcal{N}} \left(1 + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G_{\mathcal{N}}}{\partial \mathcal{N}} \right). \quad (1.10)$$

En remplaçant cette expression de $\alpha_{\mathcal{N}+1}$ dans l'équation 1.8 on obtient :

$$J_{\mathcal{N}}(t) = \beta_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq} \left[\frac{N_{\mathcal{N}}(t)}{N_{\mathcal{N}}^{eq}} - \frac{N_{\mathcal{N}+1}(t)}{N_{\mathcal{N}+1}^{eq}} \right] = -\beta_{\mathcal{N}} N_{\mathcal{N}}^{eq} \frac{d}{d\mathcal{N}} \frac{N_{\mathcal{N}}(t)}{N_{\mathcal{N}}^{eq}}. \quad (1.11)$$

Cette équation peut être intégrée dans le cas quasi-statique avec $J_{\mathcal{N}} = J$ ce qui donne :

$$-\frac{1}{J} \int_0^1 d \left(\frac{N_{\mathcal{N}}}{N_{\mathcal{N}}^{eq}} \right) = \frac{1}{N} \int_1^{+\infty} \frac{1}{\beta_{\mathcal{N}}} e^{\Delta G_{\mathcal{N}}/(kT)} d\mathcal{N}. \quad (1.12)$$

Les limites des intégrales sont déterminées en considérant les différences entre la distribution réelle ($N_{\mathcal{N}}$) et la distribution contrainte à l'équilibre ($N_{\mathcal{N}}^{eq}$). Pour les petites tailles, on peut penser que les deux distributions vont être très proches d'où $N_{\mathcal{N}}/N_{\mathcal{N}}^{eq} \rightarrow 1$ quand $\mathcal{N} \rightarrow 0$. Par contre, pour des particules dont la taille dépasse le rayon critique, $N_{\mathcal{N}}^{eq}$ devient grand puisque $\Delta G_{\mathcal{N}}$ diminue fortement, d'où $N_{\mathcal{N}}/N_{\mathcal{N}}^{eq} \rightarrow 0$ quand $\mathcal{N} \rightarrow +\infty$. La valeur de l'intégrande à la droite du signe égal n'est significative que près du rayon critique puisque le maximum de $\Delta G_{\mathcal{N}}$ est situé à $R = R^*$. Il est donc possible de développer $\Delta G_{\mathcal{N}}$ au voisinage du rayon critique et de remplacer $\beta_{\mathcal{N}}$ par une constante β^* . On a donc :

$$\Delta G_{\mathcal{N}} = \Delta G^* + \frac{(\mathcal{N} - \mathcal{N}^*)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\mathcal{N}}}{\partial \mathcal{N}^2} \right)_{\mathcal{N}=\mathcal{N}^*}, \quad (1.13)$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\mathcal{N}}}{\partial \mathcal{N}^2} \right)_{\mathcal{N}=\mathcal{N}^*} = -\frac{2 \Delta G^*}{3 \mathcal{N}^{*2}}. \quad (1.14)$$

Finalement l'équation 1.12 donne :

$$-\frac{1}{J} \int_0^1 d\left(\frac{N_{\mathcal{N}}}{N^{eq}}\right) = \frac{1}{\beta^* N e^{-\Delta G^*/(kT)}} \int_1^{+\infty} e^{-\Delta G^*(\mathcal{N}-\mathcal{N}^*)^2/(3kT\mathcal{N}^{*2})} d\mathcal{N}. \quad (1.15)$$

En remplaçant la borne inférieure de l'intégrale par $-\infty$ on obtient :

$$J = \left(\frac{\Delta G^*}{3\pi\mathcal{N}^{*2}kT}\right)^{1/2} \beta^* N e^{-\Delta G^*/(kT)}, \quad (1.16)$$

ou encore

$$J = Z\beta^* N e^{-\Delta G^*/(kT)}, \quad (1.17)$$

avec

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi\mathcal{N}^{*2}kT}}. \quad (1.18)$$

La constante Z est souvent appelée le *facteur de Zeldovich*. Si la distribution était celle prédite à l'équilibre, le taux de nucléation serait $J = \beta^* N e^{-\Delta G^*/(kT)}$. Cependant, une partie des noyaux supercritiques formés se re-dissout et le nombre de particules est donc inférieur d'un facteur $Z (<1)$.

Il est important de noter l'extrême sensibilité du taux de nucléation à ΔG^* . Une petite variation de ΔG^* va entraîner une variation du taux de nucléation de plusieurs ordres de grandeur. Dans le cas de la nucléation d'un composé insoluble dans une matrice, on peut écrire $\Delta\mu = -RT \ln(S)$ où S est la sursaturation c'est à dire le rapport de la concentration en soluté sur la solubilité du soluté dans la matrice. On a ainsi :

$$J \sim \exp\left(-\frac{16\pi}{3kT} \frac{\gamma^3}{(\rho_s RT \ln(S))^2}\right). \quad (1.19)$$

Cette expression montre l'extrême sensibilité de J à la fois à la tension interfaciale solide liquide et à la sursaturation. La variation en $\exp(-1/\ln(S)^2)$ est particulièrement critique puisque $1/\ln(S)$ diverge en $S=1$. Autour de cette valeur, le taux de nucléation va ainsi varier de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur. Par exemple, entre $S=1,1$ et $S=2$, $\exp(-1/\ln(S)^2)$ passe de 1.10^{-48} à $0,1$.

La théorie classique de la nucléation permet donc de construire un modèle analytique simple et de prédire des propriétés physiques de la nucléation telle que la forme de la distribution des particules ou le taux de nucléation. Ces prédictions s'appuient sur la connaissance de paramètres thermodynamiques (tels que la tension interfaciale liquide/solide) auxquels il est difficile d'accéder expérimentalement et qui sont donc souvent considérés comme des paramètres inconnus et déterminés *a posteriori*. En outre, certaines approximations peuvent être considérées comme irréalistes. L'hypothèse selon laquelle le liquide et les nuclei seraient séparés par une interface nette ayant les propriétés d'une interface microscopique (une tension de surface) peut paraître grossière. Il est en effet probable que l'interface soit diffuse et qu'elle occupe une fraction importante du volume des nuclei. D'autres théories ont été développées pour pallier ces défauts. Cependant, la théorie classique de la nucléation a la vertu d'être simple et connue depuis longtemps ce qui a permis de la comparer (au moins de façon qualitative) à de nombreuses données expérimentales.

1.2.2 Quelques études expérimentales

La nucléation est un phénomène difficile à étudier expérimentalement en raison de sa nature par essence rapide et transitoire. Les échelles de temps et d'espace très réduites font qu'il est difficile d'avoir accès expérimentalement au nombre de particules et à leur distribution en taille pendant la nucléation. Les quelques études expérimentales disponibles concernant la nucléation de cristaux en solution font appel à des particules colloïdales de dimension micrométriques [66]. Il existe en effet une analogie entre les fluides atomiques et les fluides colloïdaux [67]. Lorsque des particules colloïdales n'interagissent que via un potentiel sphère dure, l'unique paramètre pertinent est la fraction volumique en particule Φ et une transition de phase fluide-solide apparaît pour $\Phi = 0,484$. Le gros avantage de ces systèmes est qu'il sont facilement observables expérimentalement. La taille des particules fait qu'il est possible de les observer avec un simple microscope. Leur dynamique est également beaucoup plus lente et les temps caractéristiques vont de la seconde à plusieurs heures.

Gasser et al. [68] sont par exemple parvenus à étudier la nucléation de cristaux colloïdaux composés de particules de PMMA (poly(méthyl méthacrylate) de rayon $1,26 \mu\text{m}$. La visualisation directe de la nucléation par microscopie confocale leur ont permis de montrer que les noyaux critiques sont composés d'une centaine de particules et que la phase cristallographique est la même que celle du cristal final. La forme des noyaux critiques est légèrement ellipsoïdale et la mesure de leur distribution en taille permet d'avoir accès à la tension interfaciale entre le cristal et le liquide ($\gamma=0,027 k_b T/a^2$ où a est le rayon des particules).

En se servant d'un champ électrique pour induire la cristallisation en deux dimensions de particules colloïdales, Zhang et al. [69] obtiennent des résultats en accord quantitatif avec la théorie classique de la nucléation. La diffusion de la lumière peut également permettre d'étudier la cinétique de cristallisation dans des systèmes colloïdaux [70, 71]. Ces études permettent de déterminer la fraction volumique de cristal, le nombre de cristaux, leur taille en fonction du temps. Des techniques modernes de simulation Monte-Carlo [72, 73] ont également été développées autour de cette problématique. Elles permettent de prédire le taux de nucléation des cristaux colloïdaux. Des désaccords importants entre les valeurs trouvées lors de ces simulations et les expériences correspondantes sont constatés.

A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour d'expérience concernant la nucléation de nanoparticules.

1.3 Croissance et mûrissement

Comme nous l'avons vu précédemment, une fois un noyau critique formé, sa croissance est favorisée thermodynamiquement puisque toute augmentation de sa taille résulte en un abaissement de son énergie libre. Cependant, d'autres phénomènes vont venir limiter cette croissance. La diffusion des monomères vers la surface ou l'incorporation des monomères dans la particule via une réaction de surface vont être autant de facteurs pouvant limiter la croissance des particules.

1.3.1 Théorie générale

On considère un ensemble de particules dans une solution contenant des monomères. Ces monomères ou atomes de soluté vont diffuser vers la surface des particules et s'y incorporer entraînant ainsi leur croissance. Si on considère que l'incorporation des atomes à la surface des particules n'est pas limitante, la concentration en monomère à la surface des particules est maintenue à sa valeur d'équilibre C_{eq}^i . Le problème se résume donc à un problème de diffusion dans une couronne de rayon $R_c = [3/(4\pi n)]^{1/3}$, où n est la densité en particules. Les conditions aux limites de l'équation de la diffusion sont :

$$C(R, t) = C_{eq}^i \quad (1.20)$$

$$\left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} \right]_{r=R_c} = 0, \quad (1.21)$$

où R est le rayon de la particule.

Dans la limite où le rayon de la particule est petit devant celui de la cellule ($R \ll R_c$), la résolution de cette équation [1] donne, pour le flux diffusif total à la surface de la particule :

$$J_{diff} = 4\pi DR \left(\langle c \rangle - C_{eq}^i \right), \quad (1.22)$$

où D est le coefficient de diffusion des monomères et $\langle c \rangle$ est la concentration moyenne dans la couronne sphérique.

En revanche, si l'incorporation des monomères à la particule est limitante, la concentration à l'interface particule/solution ne sera plus celle à l'équilibre mais y sera supérieure ($C^i > C_{eq}^i$). Le flux (hors-équilibre) diffusif s'écrit alors :

$$J_{diff} = 4\pi DR \left(\langle c \rangle - C^i \right). \quad (1.23)$$

Ce flux doit être égal au flux auquel les monomères sont incorporés dans la particule. Ce flux est le résultat de l'équilibre qui va s'instaurer entre incorporation et dissolution des monomères à la surface de la particule. On peut l'écrire :

$$J_{reac} = 4\pi R^2 K \left(C^i - C_{eq}^i \right). \quad (1.24)$$

La constante K traduit la capacité de l'interface à incorporer les monomères au sein de la particule et dépend des caractéristiques précises de cette dernière telle que la densité de site ou la vitesse de diffusion des atomes à l'interface. Il est donc possible que cette constante change au cours de la croissance si les propriétés de la surface évoluent. En éliminant C^i , on trouve facilement :

$$J = \frac{4\pi DR \left(\langle c \rangle - C_{eq}^i \right)}{1 + D/(KR)}. \quad (1.25)$$

La valeur de la concentration en soluté au voisinage de l'interface peut dans le cas d'une interface courbe dépendre fortement de son rayon de courbure. On a alors selon l'équation de Kelvin :

$$C_{eq}^i(R) = C_{eq}^i(\infty) e^{2\gamma V_m / kTR} \quad (1.26)$$

Le flux devient :

$$J = \frac{4\pi DR \left(\langle c \rangle - C_{eq}^i(\infty) e^{2\gamma V_m / kTR} \right)}{1 + D/(KR)}. \quad (1.27)$$

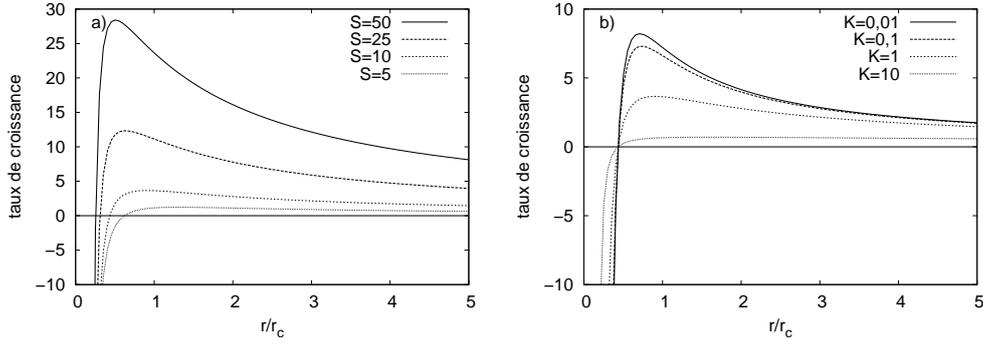


Figure 1.5 – Taux de croissance de nanoparticules en fonction de leur rayon réduit. a) pour différentes valeurs de la sursaturation S et avec $K = 1$; b) pour différentes valeurs de K et $S = 10$. Le K de la légende correspond au \mathcal{K} du texte.

Le taux de croissance d'une particule de rayon R va donc s'écrire :

$$\frac{1}{V_m} \frac{dV}{dt} = \frac{4\pi R^2}{V_m} \frac{dR}{dt} = \frac{4\pi DR \left(\langle c \rangle - C_{eq}^i(\infty) e^{2\gamma V_m / kTR} \right)}{1 + D/(KR)}, \quad (1.28)$$

où V_m est le volume moléculaire du soluté. Soit en posant, $S = \langle c \rangle / C_{eq}^i(\infty)$ et $R_{cc} = 2\gamma V_m / kT$:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{V_m DC_{eq}^i(\infty)}{R} \left(\frac{S - e^{R_{cc}/R}}{1 + D/(KR)} \right) \quad (1.29)$$

Ou encore en utilisant les unités réduites $\mathcal{R} = R/R_{cc}$ et $\mathcal{K} = D/(KR_{cc})$.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{V_m DC_{eq}^i(\infty)}{R_{cc}} \left(\frac{S - e^{1/\mathcal{R}}}{\mathcal{R} + \mathcal{K}} \right). \quad (1.30)$$

Le taux de croissance est donc nul pour $\mathcal{R} = 1/\ln S$. La figure 1.5 représente le taux de croissance ($\frac{dr}{dt}$) en unité réduite en fonction du rayon.

L'influence du paramètre S sur le taux de croissance demande quelques commentaires. Le rayon auquel le taux de croissance s'annule varie en $1/\ln(S)$. Toutes les particules dont le rayon est inférieur à ce rayon critique¹ vont donc se dissoudre, pendant que toutes celles dont le rayon est supérieur à cette valeur critique vont croître. En faisant varier le paramètre S en cours de synthèse, il est donc possible d'ajuster finement la distribution de tailles des particules. Partons d'une distribution donnée et évaluons son évolution en fonction du paramètre S . Pour un faible taux de sursaturation, le taux de croissance est pratiquement le même pour toutes les particules dont le rayon est supérieur au rayon critique sauf pour celles de rayon tout juste supérieur au rayon critique, ces dernières vont croître plus lentement que le reste de la population et la distribution en taille va s'élargir. Pour un fort taux de sursaturation par contre, le taux de croissance augmente très vite juste après le rayon critique et atteint un maximum marqué pour $\mathcal{R} = 1$ avant de décroître. Les petites particules ont donc un taux de croissance plus

¹Ce rayon critique est en fait le même que celui utilisé lors de la description de la théorie classique de la nucléation en prenant $\Delta\mu = RT \ln(S)$

important que les grosses. Elles vont pour ainsi dire *ratrapper* leur retard et cela va conduire à un rétrécissement de la distribution des tailles. Ce phénomène de rétrécissement de la distribution en taille est d'autant plus marqué que la paramètre \mathcal{K} est faible c'est-à-dire lorsque la croissance est limitée par la diffusion des monomères vers la surface des particules. Ceci fournit donc une explication à la monodispersité observée dans certains cas. Il a été initialement prédit par H. Reiss en 1950 [74].

1.3.2 Cas limites

Il est possible de donner des expressions simplifiées de l'équation 1.30 pour les valeurs extrêmes du paramètre \mathcal{K} .

- Lorsque $\mathcal{K} \gg 1$ c'est à dire lorsque la croissance est limitée par la réaction, on trouve :

$$\frac{dR}{dt} = V_m C_{eq}^i(\infty) K \left(S - e^{R_{cc}/R} \right). \quad (1.31)$$

- Lorsque $\mathcal{K} \ll 1$ soit lorsque la croissance est limitée par la diffusion, on trouve :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{V_m C_{eq}^i(\infty) D}{R} \left(S - e^{R_{cc}/R} \right). \quad (1.32)$$

Dans les deux cas, on voit donc qualitativement que deux termes antagonistes vont devoir être pris en compte lors de la croissance de nanoparticules. Un premier terme de sursaturation contribue positivement au taux de croissance. Plus la concentration en monomère dans la solution est importante, plus les particules vont croître vite. Cependant, au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation va chuter puisque le réservoir est fini. Une fois la sursaturation arrivée à 1 la force motrice de la croissance disparaît. Le terme capillaire en $e^{R_{cc}/R}$ va dans le même temps provoquer un mûrissement que nous décrivons dans la suite.

1.3.3 Mûrissement d'Ostwald-Théorie LSW

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène dont le moteur est la réduction de l'énergie interfaciale d'un système. Il vient du fait que de petites particules ont un rapport surface sur volume plus grand que des grosses. Un flux de soluté partant des petites particules et allant vers les grosses va donc apparaître pour réduire l'énergie interfaciale totale et entraîner une augmentation de la longueur caractéristique du système. Le transfert de matière se fait via la solution et la vitesse à laquelle ce phénomène va avoir lieu dépend en grande partie de la solubilité des monomères. Ce mûrissement est responsable de la dégradation des matériaux dont les propriétés dépendent du contrôle précis de la taille des particules dont ils sont constitués (céramiques, émulsions par exemple). Un traitement complet de ce problème nécessiterait la résolution couplée de toutes les équations de réaction-diffusion liées à chaque particule. Une approche de type champ moyen a été développée indépendamment par Lifshitz et Slyozov [75] et Wagner [76], on s'y réfère souvent en utilisant l'acronyme LSW. Dans ce cas, on considère qu'une particule donnée est en contact avec une solution de concentration moyenne $\langle c \rangle$. La concentration d'équilibre en soluté à la surface de la particule dépend de son rayon selon l'équation de Kelvin et un gradient de concentration va donc apparaître autour de chaque particule dont l'amplitude et le sens vont dépendre de la taille de la particule par rapport à la taille

moyenne des particules du système. On considère donc un ensemble de particules dont la distribution en taille est caractérisée par la fonction $f(R, t)$ qui est égale au nombre de particules par unité de volume dont la taille est comprise entre R et $R + dR$:

$$n(R, R + dR; t) = f(R, t)dR. \quad (1.33)$$

On considère que le nombre total de solutés en solution est constant durant toute la durée du mûrissement ¹, le volume total des particules est donc constant :

$$\frac{d}{dt} \sum_{part} \frac{4\pi}{3} R^3 = 0 \quad (1.34)$$

Soit,

$$\sum_{part} R^2 \frac{dR}{dt} = 0. \quad (1.35)$$

Dans le cas d'un mûrissement limité par la diffusion, l'équation 1.32 donne :

$$\frac{dR}{dt} = -DV_m \left(\frac{C_{eq}^i(R) - \langle c \rangle}{R} \right), \quad (1.36)$$

et donc en combinant avec l'équation 1.35 :

$$\sum_{part} R(C_{eq}^i(R) - \langle c \rangle) = 0 \quad (1.37)$$

En considérant que :

$$C_{eq}^i(R) = C_{eq}^i(\infty) e^{2\gamma V_m / kTR} \simeq C_{eq}^i(\infty) \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{kTR} \right), \quad (1.38)$$

On obtient :

$$[\langle c \rangle - C_{eq}^i(\infty)] \sum_{part} R = \frac{2\gamma V_m C_{eq}^i(\infty)}{kT} \sum_{part} 1, \quad (1.39)$$

qui devient finalement,

$$\langle c \rangle - C_{eq}^i(\infty) = \frac{2\gamma V_m C_{eq}^i(\infty)}{kT \langle R \rangle}, \quad (1.40)$$

avec :

$$\langle R \rangle = \frac{\sum_{part} R}{N_{tot}}. \quad (1.41)$$

En soustrayant l'équation 1.38 à l'équation 1.40, on obtient :

$$\langle c \rangle - C_{eq}^i(R) = \frac{2\gamma V_m C_{eq}^i(\infty)}{kT} \left(\frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.42)$$

¹Cette hypothèse est naturellement caduque lors de la croissance de nanoparticules. Dans le cas où une réaction chimique apporte des solutés au milieu, les étapes de nucléation, croissance et mûrissement peuvent donc être concomitantes.

Et finalement, avec l'aide de l'équation 1.36 :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2D\gamma V_m^2 C_{eq}^i(\infty)}{kTR} \left(\frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R} \right). \quad (1.43)$$

Le sort d'une particule de rayon R ne dépend donc que de sa taille relativement à la taille moyenne des particules dans le système. Si son rayon est inférieur à la taille moyenne, son taux de croissance va être négatif alors qu'elle va croître si son rayon est supérieur au rayon moyen. Le taux de croissance maximal est atteint pour $R = 2\langle R \rangle$. Une particule de rayon $\langle R \rangle$ ne subira aucune modification de sa taille. Il est possible de montrer [75] que le rayon moyen des particules va évoluer selon l'équation suivante :

$$\langle R(t) \rangle^3 - \langle R(0) \rangle^3 = \frac{8D\gamma V_m^2 C_{eq}^i(\infty)}{9kT} t = K_D t \quad (1.44)$$

Un raisonnement similaire [76] permet de déduire les équations correspondant aux équations 1.43 et 1.44 dans le cas d'un mûrissement limité par la réaction. Dans ce cas, il n'y a pas de gradient de concentration entre la surface de la particule et la solution et la vitesse du mûrissement va dépendre de la capacité de l'interface à incorporer (ou relarguer) les solutés depuis (vers) la solution :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2K\gamma V_m^2 C_{eq}^i(\infty)}{kTR} \left(\frac{\langle R \rangle}{\langle R^2 \rangle} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.45)$$

$$\langle R(t) \rangle^2 - \langle R(0) \rangle^2 = \frac{64K\gamma V_m^2 C_{eq}^i(\infty)}{81kT} t = K_R t \quad (1.46)$$

Il est remarquable que lorsque le mûrissement est limité par la diffusion, le rayon moyen de particules évolue en $\sqrt[3]{t}$ alors que lorsque la réaction à la surface des particules est limitante, le rayon moyen varie comme \sqrt{t} . Enfin, un calcul dont le détail sort du cadre de ce manuscrit [75,76] montre que la distribution en taille des particules tend vers une distribution asymptotique quand $t \rightarrow \infty$ *qui ne dépend pas de la distribution initiale*. Ainsi, quelle que soit la forme de la distribution initiale, et dans la mesure où les hypothèses des calculs précédents sont respectées (notamment le fait qu'aucun nouveau monomère n'est introduit), la distribution en taille des particules va tendre vers :

$$f(u) = \begin{cases} (3^4 e / 2^{5/3} u^2 \exp[-1/(1 - 2u/3)]) / [(u + 3)^{7/3} (1,5 - u)^{11/3}] & \text{si } 0 < u < 1,5 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.47)$$

avec $u = R/\langle R \rangle$ dans le cas d'un mûrissement limité par la diffusion et

$$f(u) = \begin{cases} 2^7 3u(2 - u)^{-5} \exp[-3u/(2 - u)] & \text{si } 0 < u < 2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.48)$$

avec $u = R/(8\langle R \rangle/9)$, dans le cas d'un mûrissement limité par la réaction de surface. Ces deux fonctions sont représentées dans la figure 1.6. Dans les deux cas, un rayon de coupure apparaît et aucune particule n'aura un rayon supérieur à cette valeur.

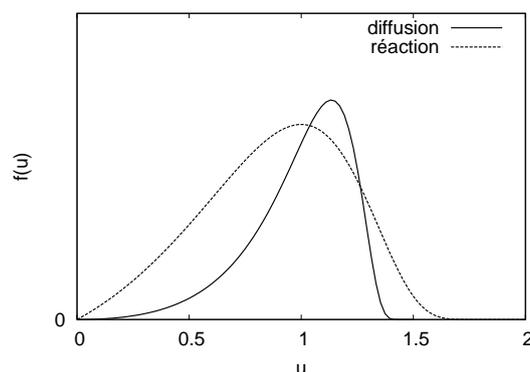


Figure 1.6 – Distributions asymptotiques atteintes pour toute distribution initiale lors du mûrissement d’Ostwald.

1.4 Etudes expérimentales traitant de la nucléation-croissance de nanoparticules

Une des premières études sur les mécanismes de nucléation-croissance de colloïdes fut réalisée par V.K. Lamer au début des années 50 [77]. Des particules de soufre d’environ $1 \mu\text{m}$ de diamètre sont synthétisées en ajoutant de l’eau à une solution organique de soufre moléculaire. Le rayon moyen et le nombre de particules au cours de la synthèse sont déduits des propriétés optiques de la solution colloïdale (effet Tyndall pour le rayon, densité optique pour le nombre de particules). La résolution en temps est ici de l’ordre de la minute et la réaction est terminée au bout d’environ 25 minutes. Le rayon minimum des particules détectées est d’environ 200 nm. Il est montré quantitativement, en ajustant les courbes $R(t)$ avec le modèle de croissance développé par Reiss [74], que la croissance des particules est limitée par la diffusion des solutés.

A la même époque, Turkevich *et al.* [18] ont suivi la distribution en rayon de colloïdes d’or synthétisés par réduction d’un sel d’or en solution aqueuse. Leur étude s’appuie sur la mesure du rayon par microscopie électronique en transmission. Les auteurs ont donc accès à la distribution en taille de particules en fonction du temps. La résolution temporelle est de l’ordre de la minute. La détermination de la taille se fait dans ce cas *ex-situ* puisque la microscopie électronique nécessite le séchage de l’échantillon. L’influence de différents paramètres expérimentaux est examinée avec soin et les auteurs concluent que leurs résultats ne peuvent être expliqués par aucun des deux modèles classiques de croissance.

Dans un court note, G. Frens [78] reporte des résultats sur la nucléation-croissance de particules d’or étudiées également par microscopie électronique en transmission. La différence de taille observée en fonction des différents paramètres expérimentaux est expliquée qualitativement par la variation du taux de nucléation. Lorsque le taux de nucléation est élevé, un grand nombre de particules sont formées et leur taille finale va donc être moindre que dans le cas d’un faible taux de nucléation. Cette explication qualitative est souvent mise en avant pour expliquer les différences observées lors de la synthèse de nanoparticules [79].

D'autres études se basent sur les propriétés optiques de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI (CdS, CdSe) ou III-V (InP, InAs) pour étudier leur taille en fonction du temps. En effet, les propriétés de photoluminescence de ces nanoparticules dépendent fortement de leur distribution en taille. Il est donc possible d'obtenir leur taille moyenne et leur polydispersité à partir de leur propriété optique. Peng *et al.* [41] ont par exemple montré que le rétrécissement de la distribution en taille lors de l'augmentation de la sursaturation prédit par la théorie pouvait être observé expérimentalement. En procédant par injections successives de monomères au cours de la synthèse ils observent effectivement un rétrécissement puis un élargissement de la distribution en taille de nanoparticules de CdSe et de InAs.

Par une technique similaire, Qu *et al.* [80] parviennent à obtenir *in situ* la taille moyenne et le nombre de nanoparticules de CdSe lors de la synthèse. La résolution en temps est ici de l'ordre de la seconde. Il est montré que quatre étapes peuvent être délimitées précisément. Dans un premier temps le nombre de nanoparticules augmente fortement, puis leur nombre diminue et la distribution en taille se rétrécit alors que dans le même temps, le rayon moyen des particules croît. Enfin, une étape de mûrissement intervient qui voit les plus petites particules disparaître alors que le rayon moyen augmente légèrement. Il est également montré que le nombre de particules en solution dépend linéairement de la concentration initiale en monomère, ce dernier paramètre n'ayant que peu d'influence sur le rayon moyen de particules. De l'aveu même des auteurs, cette étude détaillée ne peut être considérée que comme semi-quantitative dû au fait que de la méthode d'obtention de la taille et du nombre des particules est très indirecte.

Dans une étude récente, Bullen et Mulvaney [81] étudient la croissance de nanoparticules de CdSe. Là encore, les propriétés optiques de ces nanoparticules sont mises à profit pour extraire le rayon moyen des particules au cours de la synthèse. La résolution en temps est ici d'une dizaine de secondes pour une observation s'étalant sur 200 s. La phase de nucléation est trop rapide pour pouvoir être étudiée par cette technique et la variation du rayon en fonction du temps suit bien une loi de croissance limitée par la réaction de surface.

Enfin, ce tour d'horizon ne serait pas complet sans citer les études du groupe de R.G. Finke sur la cinétique de la formation de clusters de métaux de transition (rhodium, iridium) [82–89]. Ces études se basent sur l'activité catalytique de ces clusters qui accélèrent fortement l'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane. Les auteurs relient l'avancement de la formation des clusters à la pression en di-hydrogène dans la solution. Lorsque les nanoparticules se forment, la réaction d'hydrogénation se produit ce qui fait chuter la pression partielle en H₂. Cette dernière est mesurée en fonction du temps et les courbes sont ensuite ajustées à différents modèles cinétiques. La méthode est donc très indirecte, la réaction que l'on souhaite étudier (la formation des clusters) est reliée à l'activité catalytique de ces particules qui est mesurée via la variation de pression partielle en di-hydrogène dans la solution. Les principales conclusions du premier article de la série [82] sont que la formation se fait en deux étapes : une phase de nucléation lente qui est suivie d'une croissance rapide autocatalytique. Par autocatalytique, les auteurs entendent que la surface des particules est active chimiquement et va accélérer la réaction de réduction de l'iridium. Un temps d'induction de deux heures est observé avant l'apparition des clusters et la réaction s'étale sur trois heures. La référence [82] fournit, en outre, une bibliographie très complète des précédentes études sur la nucléation croissance de colloïdes.

Les études expérimentales concernant la nucléation-croissance de nanoparticules sont donc peu nombreuses. L'usage du microscope électronique en transmission permet une détermination directe de la distribution en taille des nanoparticules mais le séchage de l'échantillon inhérent à cette technique fait que la résolution en temps n'est pas suffisante pour avoir accès aux premiers instants de la réaction. Cette technique est également proscrite pour les cinétiques rapides dont la constante de temps est de l'ordre de la seconde. Des méthodes optiques peuvent être mises en oeuvre efficacement pour étudier ces phénomènes. Cependant, il est nécessaire que les matériaux que l'on souhaite étudier possèdent des propriétés optiques dépendantes de la taille ce qui cantonne cette technique à un domaine restreint de matériaux. En outre, ces techniques sont indirectes et nécessitent un étalonnage préalable reliant une propriété optique donnée des nanoparticules à sa taille. Il serait donc intéressant pour obtenir des informations précises sur la nucléation-croissance de nanoparticules d'avoir accès à une technique palliant les différents défauts de celles précédemment explicitées.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue quelques voies de synthèse pour l'obtention de nanoparticules inorganiques en solution. Des développements récents ont permis l'obtention d'une grande variété de composition, de taille et de forme tout en assurant une excellente monodispersité des produits finaux. La théorie classique de la nucléation homogène a été présentée et fournit un cadre à de futures comparaisons avec l'expérience. Les notions de croissance et de mûrissement ont été explicitées et les équations importantes concernant ces phénomènes démontrées. Enfin, nous avons passé en revue les études traitant des aspects cinétiques de la formation des nanoparticules et avons montré qu'il n'existe que très peu d'études permettant la détermination de la taille moyenne et du nombre de particules *in situ* et quantitativement, et ce avec une résolution en temps inférieure à la seconde.

Tensioactifs, microémulsions

Ce chapitre a pour but d'expliciter différentes notions concernant les tensioactifs et leur auto-assemblage en solution. Nous définissons, dans un premier temps, le terme de tensioactif avant de décrire la micellisation sous l'angle classique du paramètre d'empilement. Le comportement et la structure des microémulsions sont décrits à partir de l'énergie de courbure du film de tensioactifs.

2.1 Tensioactifs

2.1.1 Définition

Un tensioactif (ou molécule amphiphile) est une molécule possédant une partie polaire (partie hydrophile) et une partie hydrophobe. Ce caractère amphiphile va entraîner l'adsorption préférentielle de ces molécules aux interfaces (liquide/liquide ou liquide/solide). Elles peuvent être d'origine naturelle ou synthétique et sont généralement classées en fonction de la nature de leur tête polaire qui peut être anionique (comme le SDS pour dodécylsulfate de sodium), cationique (CTAB pour bromure de triméthylcetylammmonium) ou zwitterionique (comme les phospholipides tels que la lécithine). Les tensioactifs ioniques possèdent un contre ion soluble dans l'eau et vont donc se dissocier dans ce milieu.

2.1.2 Formation de micelles

Les tensioactifs vont avoir tendance à s'adsorber spontanément aux interfaces et à s'organiser en solution. Considérons un mélange binaire eau-tensioactif en contact avec l'air. Pour de faibles concentrations, les tensioactifs vont s'adsorber à l'interface eau-air et en réduire la tension interfaciale (figure 2.1). Au delà d'une concentration critique (appelée concentration micellaire critique ou cmc) la monocouche est saturée et ils s'organisent sous forme de micelles directes pour minimiser le contact entre leur chaîne alkyle et l'eau. La thermodynamique rigoureuse de la micellisation fait intervenir le détail des interactions entre les différentes parties du tensioactif et le solvant [90] et un terme entropique très positif qui domine souvent le bilan

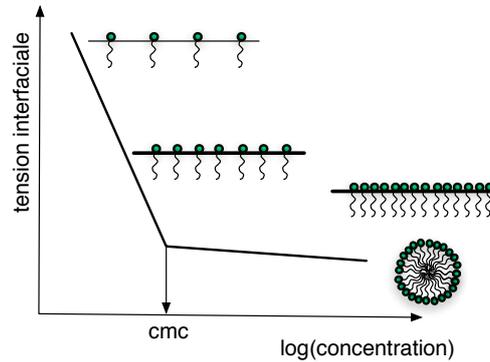


Figure 2.1 – Représentation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. A partir de la concentration micellaire critique, les tensioactifs s’auto-assemblent en micelles

énergétique. Par exemple, pour le SDS à 25 °C, il a été montré que [91] $\Delta H_{mic}^0 = 2,51$ kJ/mol et $\Delta S_{mic}^0 = 24,5$ kJ/mol/K. Les micelles formées peuvent avoir différentes formes : sphériques, cylindriques ou lamellaires. Un moyen commode de prédire *qualitativement* la forme adoptée par les micelles en fonction de la structure moléculaire du tensioactif est de raisonner en terme de paramètre d’empilement. Selon la forme du tensioactif (tête polaire plus ou moins volumineuse, chaîne(s) carbonée(s) plus ou moins longue(s)), il va en effet avoir tendance à s’auto-associer de manière à minimiser les interactions défavorables comme la répulsion entre les têtes et à maximiser les interactions favorables, comme l’attraction entre les queues hydrophobes. Il est possible de définir pour tous les tensioactifs un paramètre d’empilement [92] p défini par :

$$p = \frac{V}{AL}, \quad (2.1)$$

où V est le volume de la (des) chaîne(s) carbonée(s), A l’aire de la tête polaire à l’interface polaire/apolaire et L la longueur maximale de la chaîne carbonée. Pour que le tensioactif forme des micelles sphériques de rayon R , on doit avoir $nA = 4\pi R^2$ et $nV = 4/3\pi R^3$ si n est le nombre de molécules dans la micelle. Cela implique la relation $R = 3V/A$. Or le rayon doit nécessairement être plus petit que la longueur de la chaîne carbonée pour éviter les « trous » dans la partie hydrophobe. Il apparaît donc une valeur critique du paramètre p au dessus de laquelle on ne pourra pas avoir de micelles sphériques : $p < 1/3$.

De la même manière, il est possible de montrer que les tensioactifs possédant un paramètre d’empilement compris entre $1/3$ et $1/2$ vont avoir tendance à s’auto-assembler sous forme de cylindres. Entre $1/2$ et 1 des vésicules seront favorisées alors que pour $p = 1$ des structures de courbures nulles apparaîtront (telle que des bicouches). Enfin, si $p > 1$ des micelles inverses seront préférentiellement formées. Cette règle permet donc de prédire qualitativement la forme que va adopter une micelle composée d’un tensioactif donné. Les différentes géométries sont représentées schématiquement figure 2.2.

Les paramètres physico-chimiques telles que la force ionique ou la température peuvent affecter la surface par tête polaire et ainsi induire des transitions entre les différentes structures canoniques. La valeur du paramètre p va ainsi dépendre grandement des conditions expérimentales et n’est pas unique pour un tensioactif donné. Elle est en général différente de celle qu’adop-

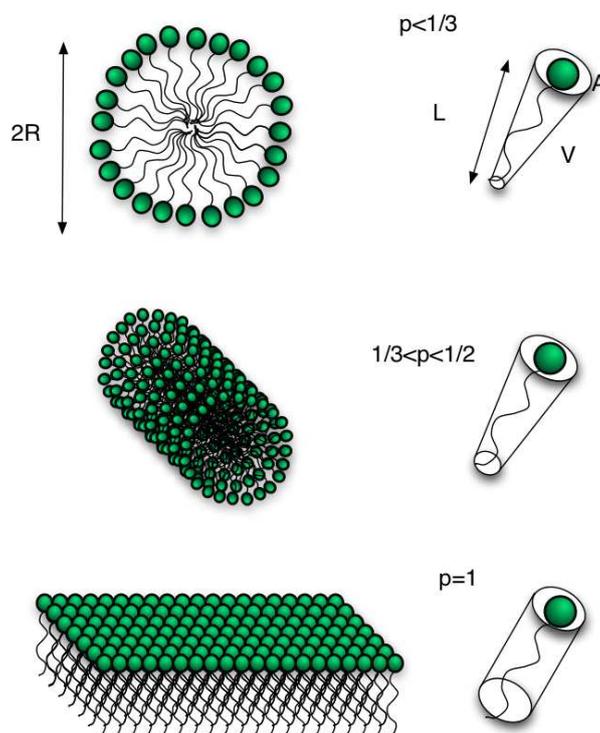


Figure 2.2 – Forme adoptée par les micelles en fonction du paramètre d’empilement p . Pour $p < 1/3$, la géométrie sphérique est préférée. Pour $1/3 < p < 1/2$, les cylindres sont avantageés tandis qu’une structure lamellaire est attendu pour $p = 1$.

terait le tensioactif placé sur une interface plane dans la mesure où la courbure de l’interface va induire des contraintes sur le film de tensioactif. La valeur de paramètre p effectif dans la micelle va donc dépendre de ces contraintes.

2.2 Micelles géantes

Un cas particulier de micelles que l’on rencontre dans certains cas est celui des micelles géantes flexibles. Lorsque le paramètre d’empilement est favorable à la formation de micelles cylindriques, ces dernières peuvent atteindre des longueurs de l’ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Les fluctuations thermiques apportent une certaine flexibilité à ces objets qui se comportent alors comme des polymères en solution. Une des différences majeures avec une solution de polymères simples est que les objets ne sont pas « figés » ni de tailles fixées *a priori* par la chimie. Un échange rapide de tensioactifs a lieu entre les différentes micelles qui peuvent ainsi se recombinaison et ces objets sont souvent qualifiés de polymères vivants. Ces systèmes ont été très étudiés récemment du fait de leur propriétés rhéologiques potentiellement intéressantes dans le domaine de l’extraction du pétrole par exemple [93]. A partir d’une certaine concentration, les micelles géantes s’enchevêtrent (on parle alors de régime semi-dilué) et la viscosité des solutions augmentent fortement. En plus du mécanisme classique de reptation [94], le fait que

les micelles puissent se casser et se recombinaient fournit un autre moyen de relaxation [95] qui induit un comportement rhéologique très riche [96].

Il est généralement constaté que la variation d'un paramètre physico-chimique donné entraîne une croissance importante des micelles. Ce paramètre peut être la température [97, 98], l'ajout d'un co-tensioactif [99, 100] ou dans le cas des mélanges lécithine/alcanes l'addition d'une petite quantité d'eau [101, 102]. La longueur moyenne des micelles \bar{L} va résulter du rapport entre l'énergie nécessaire à la formation de bouts et l'énergie thermique selon une loi d'activation [95] :

$$\bar{L} \simeq \phi^{0,5} \exp\left(\frac{E}{2kT}\right), \quad (2.2)$$

où ϕ est la fraction volumique en micelles et E l'énergie de scission d'une micelle. Le corps cylindrique des micelles et les bouts arrondis ont des courbures différentes. Un tensioactif donné sera plus ou moins loin de sa courbure optimale selon qu'il se trouve à une extrémité ou le long du cylindre. Tous les paramètres agissant sur le paramètre d'empilement d'un tensioactif vont jouer sur l'énergie de scission et donc sur la longueur moyenne des micelles. L'équation 2.2 fournit, en outre, une loi de croissance pour les micelles géantes. Toutes choses égales par ailleurs, les micelles vont croître comme $\phi^{0,5}$. Une approche de type champ moyen fournit une loi de croissance du même type mais avec un exposant de 0,6.

La rigidité de la micelle géante est quantifiée par sa longueur de persistance (ou longueur de Khun). A une échelle plus petite que cette longueur, on peut considérer la micelle comme un cylindre rigide tandis que l'image d'un polymère totalement flexible sera approprié à des échelles très supérieures à cette longueur.

La présence de jonctions entre les micelles est souvent évoquée pour expliquer les différences entre les comportements observés dans ces systèmes et ceux prédits dans le cas de polymères classique [101, 103, 104]. Si la présence de jonctions est difficile à prouver par des méthodes de diffusion, des expériences de microscopie électronique ont mis en évidence de telles structures branchées [105, 106].

2.3 Energie de courbure

2.3.1 Equation d'Helfrich

Rigoureusement, la prise en compte de l'énergie de courbure de la monocouche est nécessaire pour traiter les systèmes de tensioactifs. En général, une déformation quelconque d'une monocouche fait intervenir une variation de son volume et de sa courbure. Un changement du volume de la monocouche entraîne un coût énergétique important alors que des déformations de la membrane autour d'une position d'équilibre n'impliquent que des variations locales de compression ou d'étirement. Ces modes des déformations de plus faibles énergies qui ne font intervenir que la courbure de l'interface sont généralement considérés comme étant les plus importants dans les systèmes qui nous concernent. En d'autres termes, si la surface par tête et le volume du tensioactif sont en moyenne constants et imposés, une déformation de la monocouche va faire intervenir des variations *relatives* et locales de ces grandeurs. Il est possible de quantifier le coût énergétique d'une déformation par rapport à la position d'équilibre en écrivant l'énergie de courbure sous la forme bien connue, initialement proposée par Helfrich [107], :

$$E = \int_A \left(\frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right) dA, \quad (2.3)$$

où c_1 et c_2 sont les deux courbures principales de la surface, c_0 la courbure spontanée (qui décrit la tendance du tensioactif à se courber vers l'eau ou vers l'huile), κ le module de rigidité de courbure moyen de l'interface et $\bar{\kappa}$ son module de courbure gaussien. Le terme $(c_1 + c_2)/2$ est la courbure moyenne du film (également notée H) et $c_1 c_2$ la courbure gaussienne de la déformation (également notée K). La rigidité κ indique le prix énergétique à payer pour courber l'interface dans un sens ou dans l'autre par rapport à sa courbure spontanée. Le module de courbure gaussien traduit la propension de la membrane à se déformer selon des formes de type selle ou col, c'est à dire des topologies où les deux courbures principales de la surface sont de signe opposé. La courbure spontanée du film a la même signification physique que le paramètre d'empilement. Sa valeur dépend de la géométrie du tensioactif et de la plupart des paramètres physico-chimiques de la solution (solvant, température, force ionique).

En posant $c_+ = c_1 + c_2$ et $c_- = c_1 - c_2$, on peut écrire [108] :

$$E = \int_A \frac{1}{2} \left(\kappa + \frac{\bar{\kappa}}{2} \right) \left(c_+ - c_0 \frac{2\kappa}{2\kappa + \bar{\kappa}} \right)^2 - \frac{\bar{\kappa}}{4} c_-^2 \, dA. \quad (2.4)$$

La stabilité de la membrane implique que les dérivées partielles secondes de l'énergie de courbure par rapport à c_+ et c_- soient positives. Cette condition implique la relation suivante sur les modules de rigidité :

$$-2\kappa < \bar{\kappa} < 0 \quad (2.5)$$

La configuration d'équilibre de la membrane est atteinte pour la courbure c_{eq} :

$$\frac{1}{2} c_{eq} = c_1 = c_2 = c_0 \frac{\kappa}{2\kappa + \bar{\kappa}}, \quad (2.6)$$

c'est à dire une topologie sphérique de rayon $2/c_{eq}$. Cette approche permet de quantifier, en fonction des paramètres propres à un tensioactif donné (modules de courbure, courbure spontanée), l'énergie de déformation d'une mono-couche. La configuration adoptée sera celle impliquant le plus faible coût énergétique tout en respectant les contraintes géométriques. Il est en effet possible que la forme la plus stable d'un point de vue thermodynamique soit interdite pour des raisons stériques. Par exemple, si le rayon de la chaîne carbonée est inférieur à $2/c_{eq}$, la géométrie sphérique la plus stable est interdite, puisqu'il y aurait des « trous » dans le cœur carboné. La micelle devra alors adopter une géométrie cylindrique ou lamellaire.

2.3.2 Fluctuations thermiques

L'application de l'équation d'Helfrich sous-entend que c'est l'énergie de courbure qui va régir la physique du système. Cette hypothèse n'est valable que si les modules de courbure sont très supérieurs à kT . Si ce n'est pas le cas, l'interface est flexible et les déformations entropiques dues aux fluctuations thermiques ne pourront pas être négligées. Le film de tensioactif va ainsi fluctuer autour de sa position moyenne. L'amplitude de ces déformations va dépendre en grande partie du module de courbure. La longueur de persistance (ξ) correspond à une longueur de coupure au delà de laquelle on peut considérer l'interface comme flexible, elle fait intervenir explicitement le rapport κ/kT selon [109] :

$$\xi = a \exp \left(\frac{2\pi\kappa}{kT} \right), \quad (2.7)$$

où a est une longueur caractéristique du système étudié. Ainsi, plus le module de courbure est grand, i.e. plus il est difficile de courber l'interface, plus la longueur de persistance est grande et donc plus l'échelle à laquelle l'interface peut être considérée comme « rigide » est grande. Lorsque les fluctuations thermiques ne peuvent plus être négligées, le film de tensioactif est « plissé » et l'aire de l'interface va être plus grande que dans le cas sans fluctuations. L'interface étant plissée à toutes les échelles, on voit que les propriétés élastiques de la membrane vont être dépendantes de l'échelle d'observation. Qualitativement, plus l'échelle d'observation est grande, plus il sera facile de déformer une membrane déjà déformée par ses propres fluctuations. C'est ce qu'on appelle la renormalisation du module de courbure. Les modules de rigidité de courbure renormalisés peuvent ainsi s'écrire [110] :

$$\kappa = \kappa_0 - \frac{3}{4\pi}kT \ln\left(\frac{D}{a}\right), \quad (2.8)$$

où D est une distance caractéristique de l'échelle d'observation et a une longueur de coupure microscopique de l'ordre de grandeur de la taille du tensioactif. On remarque que le module de courbure renormalisé est nul pour une échelle d'observation proche de la longueur de persistance : $L(\kappa = 0) = a \exp(4\pi\kappa_0/3kT)$. De la même manière, la module de rigidité gaussien est renormalisé selon :

$$\bar{\kappa} = \bar{\kappa}_0 + \frac{3}{4\pi}kT \ln\left(\frac{D}{a}\right). \quad (2.9)$$

Cette fois le module de rigidité gaussien augmente lorsque l'échelle d'observation est plus importante.

2.3.3 Approche microscopique

Un modèle microscopique [111] simple permet de faire lien entre le paramètre d'empilement P et l'énergie de courbure d'un film de tensioactif. Considérons une monocouche de tensioactifs modélisés par des ressorts de constante de rigidité k_s et de longueur à l'équilibre l_s . La longueur du ressort dans le film est notée l . On considère que la surface par tête polaire est fixée à Σ_0 et que cette valeur ne dépend que des interactions entre les têtes et n'est pas influencée par les chaînes. L'énergie d'une chaîne de tensioactif est ainsi donné par :

$$f = \frac{1}{2}k_s (l - l_s)^2. \quad (2.10)$$

Le fait que les chaînes soient incompressibles implique que le volume de la couche de tensioactifs est constant. Dans le cas plan, cette condition s'écrit : $\Sigma_0 l = v_0$, où v_0 est le volume moléculaire. Dans la configuration qui nous intéresse l'interface est courbée et cette relation s'écrit :

$$v_0 = \Sigma_0 l \left(1 + lH + \frac{1}{3}l^2K\right), \quad (2.11)$$

où H et K sont respectivement, les courbure moyenne et gaussienne de l'interface. Cette équation donne le lien entre les paramètres moléculaires du tensioactif et la géométrie de la surface. On l'appelle souvent relation de couverture. La résolution de cette équation en l permet de trouver :

$$l = l_0 + l_1H + l_2H^2 + l_3K, \quad (2.12)$$

avec $l_0 = v_0/\Sigma_0$, $l_1 = -l_0^2$, $l_2 = 2l_0^3$ et $l_3 = l_0^3/3$. En introduisant cette valeur de la longueur des chaînes dans l'équation 2.10 et en considérant que $c_0 l_0 \ll 1$, l'énergie élastique du film de tensioactif est donnée par :

$$f = \frac{k_s l_0^4}{2} \left[(H - c_0)^2 - \frac{2c_0 l_0}{3} K \right]. \quad (2.13)$$

On retrouve la courbure spontanée du film c_0 qui est donnée par :

$$c_0 = \frac{(v_0 - l_s \Sigma_0)}{\Sigma_0 l_0^2}. \quad (2.14)$$

Cette dernière équation permet de montrer que la courbure spontanée résulte de la différence entre la courbure optimale dictée par les interactions entre têtes et la courbure que minimise l'énergie élastique de la chaîne carbonnée. Dans le cas d'un tensioactif ayant une courbure spontanée nulle ces deux termes sont égaux. Si par contre, la tête impose une courbure plus petite que les chaînes, la courbure spontanée va être positive et le tensioactif aura tendance à s'associer sous forme de micelles directes. Cette approche permet de faire le lien entre les considérations microscopiques sur la forme du tensioactif et l'énergie de courbure du film. La courbure spontanée résulte d'un équilibre au sein du tensioactif entre les chaînes carbonnées et les têtes polaires. On retrouve ici la notion de paramètre d'empilement décrite au paragraphe §2.1.2 et qui est souvent utilisé pour prédire qualitativement la forme des agrégats de tensioactifs. De cette différence entre courbure spontanée et courbure effective dans le film, va dépendre l'énergie de courbure de la membrane dont la minimisation va dicter la topologie adoptée. Ce modèle permet également de montrer que le modules de courbure augmente avec la longueur de la chaînes. En considérant que la constante de rigidité varie comme $1/l_s$, on voit que le module de rigidité varie comme l_s^3 . Ainsi en passant d'une chaîne à 8 carbonnes à une chaînes à 16 carbonnes, le module de rigidité est multiplié par 6,6.

2.4 Microémulsions

2.4.1 Définition et nomenclature

Un microémulsion est un mélange translucide d'eau, d'huile et de tensioactif(s) à l'équilibre thermodynamique. L'ajout d'un co-tensioactif ou d'un sel est souvent nécessaire pour les obtenir. Le co-tensioactif se partage alors entre l'eau, l'huile et l'interface. Dans les microémulsions, le film de tensioactif sépare des microdomaines d'eau et d'huile en se plaçant à l'interface de ces deux milieux. La taille des microdomaines est de l'ordre de 10 à 100 Å. La taille, la forme de la structure des microémulsions peuvent changer avec la concentration, la température ou la salinité (force ionique). La topologie varie entre des sphères, des cylindres ou des structures bi-continues. Les microémulsions peuvent être de type eau dans huile ou huile dans eau en fonction de la composition et des constantes de rigidité du système. Il faut les différencier des émulsions obtenues également à partir de mélange eau, huile, tensioactif et éventuellement co-tensioactif. Les émulsions contrairement aux microémulsions ne se forment pas spontanément; elles ne sont pas thermodynamiquement stables mais cinétiquement stables sur de longues périodes. Généralement la taille des microdomaines des émulsions est de l'ordre du micron. Mais il existe aujourd'hui de nombreux exemples d'émulsions dont la taille caractéristique est de l'ordre de

100 Å. La structure des microémulsions peut être obtenue expérimentalement par différentes techniques (diffusion de rayonnement, RMN, viscosité, conductimétrie, ...). Mais il est souvent nécessaire de coupler plusieurs techniques pour bien identifier la structure de la microémulsion. Les grandeurs caractéristiques telles que la surface spécifique, la longueur de persistance, la connectivité, sont difficiles à obtenir sur un échantillon isolé. La détermination précise de la structure nécessite souvent d'étudier des échantillons le long d'une ligne de dilution avec une étude du diagramme de phase.

Deux instabilités de phases sont couramment observées dans les microémulsions (figure 2.4) [112, 113]. La première appelée « défaut d'émulsification » (« emulsification failure » en anglais) conduit à la formation d'une phase d'eau (pour les micelles inverse) ou d'huile (pour les micelles directes) en équilibre avec la microémulsion. La seconde est une transition de type liquide-gaz qui résulte en la formation de deux microémulsions l'une concentrée et l'autre diluée. Le paragraphe §2.4.3 détaille les raisons physiques de ces instabilités.

Qualitativement Sha *et al* [114] ont montré comment jouer sur différents paramètres pour changer les limites de ces transitions et passer de l'une à l'autre. Les paramètres (température, nature de l'huile, ajout d'un co-tensioactif, d'un sel etc..) influençant soit le courbure du film (sa flexibilité) soit les attractions entre agrégats. Les microémulsions ont des topologies très différentes, et des modèles permettent de décrire et de prédire les différentes formes observées en fonction de la concentration de la température, etc..

2.4.2 Structure des microémulsions

Commençons par considérer que le film de tensioactif est « rigide » c'est à dire que l'énergie de courbure est très supérieure à kT . Dans cette hypothèse, la topologie adoptée par la microémulsion va être dictée par l'énergie de courbure du film de tensioactif. Cependant deux contraintes vont venir s'ajouter à la seule minimisation de l'énergie de courbure. Tout d'abord, la conservation de la surface totale qui implique :

$$nA\delta = \phi_t, \quad (2.15)$$

où n est le nombre d'agrégats (inverses ou directs) par unité de volume, A est la surface de l'agrégat, δ une taille caractéristique du tensioactif et ϕ_t la fraction volumique en tensioactif. La conservation du volume implique de même :

$$nV = \phi_i, \quad (2.16)$$

où V est le volume de la micelle et ϕ_i est la fraction volumique de phase interne (l'eau pour les micelles inverses et huile pour les micelles directes). On voit que ces contraintes imposent un rapport surface sur volume. En fixant la composition, on fixe le paramètre ρ :

$$\rho = \frac{3\delta\phi_i}{\phi_t}, \quad (2.17)$$

qui est le rayon de courbure imposé au film de tensioactif par la composition. Ainsi, la géométrie la plus stable d'un point de vue thermodynamique qui consiste en une sphère de rayon c_{eq} (équation 2.6) ne peut être obtenue que pour $1/\rho = c_{eq}$. Tout autre composition peut donner lieu à des sphères mais dont la courbure ne correspondra pas à la courbure optimale du film

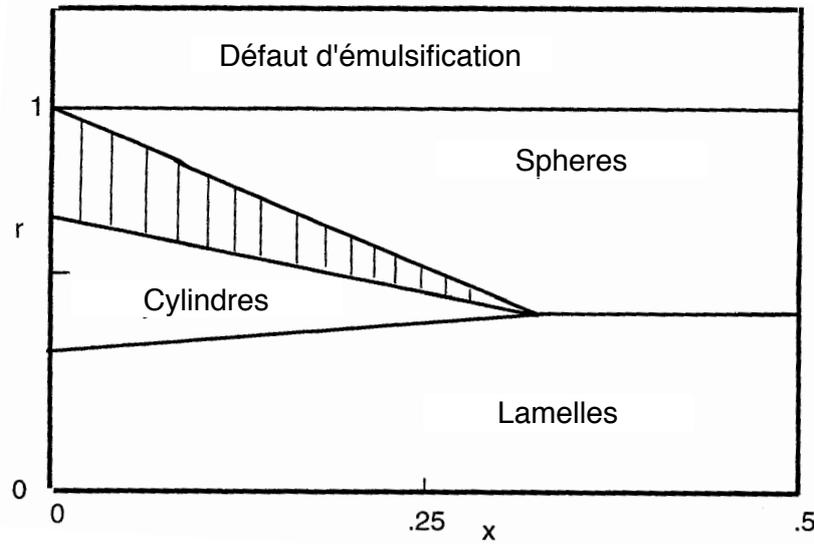


Figure 2.3 – Diagramme de phase indiquant les topologies les plus stables pour une microémulsion en fonction du paramètre $r = c_{eq}\rho$ et $x = -\bar{\kappa}/2\tilde{\kappa}$.

de tensioactif. Il est possible de calculer l'énergie de courbure pour les différentes topologies canoniques suivantes : lamelles, cylindres et sphères [111]. Ce calcul ne fait intervenir que les paramètres intrinsèques à la membranes (c_{eq} , κ et $\bar{\kappa}$) et le paramètre ρ défini ci avant. On a, en posant $r = c_{eq}\rho$:

$$\begin{aligned} \text{pour une sphère : } E_s &= 2\tilde{\kappa}c_{eq}^2 \left[\left(1 - \frac{1}{r}\right)^2 - 1 \right] \\ \text{pour un cylindre : } E_c &= 2\tilde{\kappa}c_{eq}^2 \left[\frac{9}{16r^2} \left(1 + \frac{\bar{\kappa}}{2\kappa}\right)^{-1} - \frac{3}{2r} \right] \\ \text{pour une lamelle : } E_l &= 0 \end{aligned}$$

avec $\tilde{\kappa} = \kappa + \bar{\kappa}/2$. Ces équations permettent de tracer le diagramme de phases représenté figure 2.3. On voit que pour une certaine plage de $-\bar{\kappa}/2\kappa$, en partant du binaire solvant/tensioactif, et en faisant croître la quantité de phase interne (i.e. ρ et donc r), on observe la succession de phase suivante : lamelle \rightarrow cylindre \rightarrow sphères en passant par une phase où coexistent sphères et cylindres. La même succession est observée pour ρ constant et en faisant croître la courbure spontanée. On voit également que pour une courbure spontanée nulle, la topologie adoptée sera lamellaire ce qui est logique dans la mesure où, dans ce cas, le film de tensioactif n'aura tendance à se courber dans aucune des directions. Ces calculs permettent ainsi de comparer les énergies des différentes topologies en fonction uniquement de la composition d'une microémulsion donnée (et en l'occurrence du volume de phase interne) et des paramètres physiques du film de tensioactifs. Il faut cependant garder à l'esprit que cette description ne prend en compte que l'énergie interfaciale du film de tensioactif. D'autres paramètres peuvent modifier cet équilibre comme des interactions entre micelles ou la prise en compte de l'entropie de mélange.

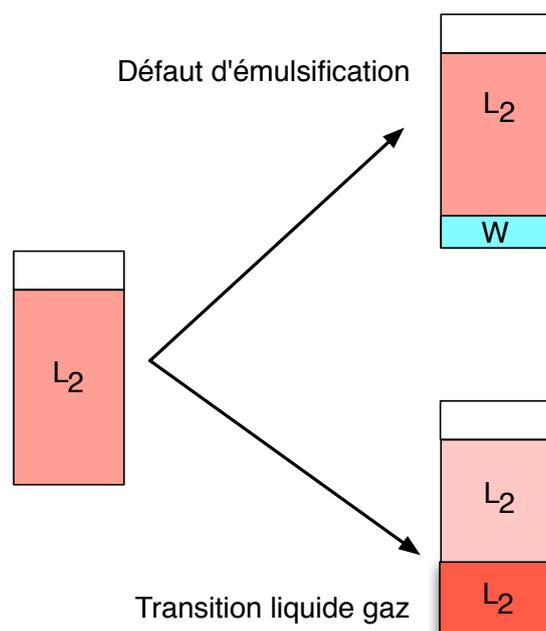


Figure 2.4 – Les deux transitions de phases communément observées dans les microémulsions. L_2 désigne une phase microémulsion, W une phase d'eau pure.

2.4.3 Instabilités de phase

Comme déjà dit précédemment, deux instabilités sont couramment observées. Le « défaut d'émulsification » peut être expliqué par le modèle décrit dans le paragraphe §2.4.2 tandis que la transition liquide-gaz nécessite la prise en compte d'interactions entre agrégats. La figure 2.4 présente schématiquement ces deux démixtions.

Défaut d'émulsification

Le paragraphe précédent a permis de montrer que du point de vue de l'énergie de courbure, la configuration la plus stable est celle d'une sphère de rayon $2/c_{eq}$. Si en partant du binaire huile/tensioactif, on augmente la quantité d'eau, une succession de phases prédite par les équations présentées précédemment va se produire. Pour les valeurs de r juste en deçà de 1, la topologie la plus stable est sphérique. Pour $r = 1$, on a $\rho = c_{eq}$, la courbure imposée par la composition correspond au minimum d'énergie de courbure. Un ajout subséquent de phase interne va donc entraîner une augmentation de l'énergie de courbure et résulter en une déstabilisation du système. La configuration qui minimise l'énergie est, dans ce cas, celle où l'excès de phase interne est rejeté et forme une phase à elle seule en équilibre avec la microémulsion de sphères de rayon $2/c_{eq}$. C'est ce qu'on appelle le défaut d'émulsification puisque la microémulsion ne peut plus incorporer d'eau sans que cela résulte en une augmentation de son énergie de courbure. On voit là un moyen de mesurer c_{eq} en mesurant la quantité maximale de phase interne que peut solubiliser une microémulsion de concentration en tensioactif donnée.

Transition liquide-gaz

Alors que le défaut d'émulsification a lieu pour minimiser l'énergie de courbure, l'origine de la transition liquide-gaz est l'*attraction* entre les gouttes de la microémulsion [113]. Lorsque cette attraction parvient à contrebalancer l'entropie de mélange, une démixtion se produit entre une phase concentrée (la phase « liquide ») contenant l'essentiel du tensioactif et de la phase interne et une phase diluée (la phase « gaz ») dont la concentration en tensioactif est très faible et qui est en majeure partie composée de solvant. La limite de cette transition dépend fortement de la température. L'origine physique de l'attraction entre les micelles peut être de deux ordres : une attraction de type van der Waals entre les cœurs polarisables des micelles ou la création de jonctions entre micelles cylindriques. Dans le premier cas, une telle démixtion ne peut être observée qu'en abaissant la température. La deuxième explication considère une attraction effective créée par les jonctions entre micelles. La force de cette attraction va dépendre de la densité en jonctions qui elle-même est régie par l'énergie de courbure. Il peut alors être possible que la démixtion ait lieu en élevant la température [115]. Cette deuxième hypothèse est explicitée de façon plus détaillée au §2.4.5. Ce type de démixtion est également observé dans les systèmes micellaires simples (i.e. mélange binaire solvant/tensioactif) et est dans ce cas appelé point de trouble [112].

2.4.4 Modèle DOC

Le modèle DOC (Disordered Open Connected) introduit par Ninham *et al.* en 1987 [116] est un modèle purement géométrique permettant de décrire la structure des microémulsions. La microstructure est décrite par un réseau connecté qui satisfait localement trois contraintes : la fraction volumique polaire et apolaire, la surface spécifique et la paramètre d'empilement p . Les règles de conservation sont les suivantes :

1. le système est considéré comme deux milieux séparés par une interface
2. le volume polaire (ou apolaire) peut être couvert continûment par le film de tensioactif (la relation de couverture est respectée).

La construction du modèle est obtenue à partir d'un réseau de cellules de Voronoï. Une sphère de rayon R est positionnée sur chaque centre. La connection entre les sphères est représentée par des cylindres, le nombre moyen de sphères connectées définit le nombre de voisins Z . Ce nombre est directement lié aux propriétés de conductivité du système. Quand Z est inférieur à 1,2 le système n'est pas connecté, alors que si Z est supérieur à 1,2 il est connecté. La courbure moyenne supposée constante sur l'échantillon permet de définir des expressions analytiques des surfaces et des volumes. La connectivité Z , le paramètre P et le pic de corrélation D^* peuvent ainsi être obtenus à partir de la fraction volumique, de la surface spécifique et de la longueur de chaîne l du tensioactif [116]. La surface spécifique peut être obtenue par diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles ou par la relation $[\text{tensioactif}]^* \sigma$ en considérant que le tensioactif a une surface par tête polaire constante sur le domaine étudié. Ce modèle permet donc de décrire la structure de microémulsions le long d'une ligne de dilution [116], de déterminer l'extension de domaines de microémulsions inverses [117], de reproduire l'antipercolation (diminution de la conductivité avec une augmentation de la fraction volumique d'eau dans des micelles inverses) observés par exemple avec le système DDAB/dodecane/eau [118]. Ce modèle permet également de quantifier l'influence d'un soluté sur la structure de microémulsions in-

verses et de déterminer la localisation de ce soluté [119]. Il ne permet pas de prendre en compte les fluctuations thermiques qui ne sont pas négligeables dans certains systèmes.

2.4.5 Théorie de Tlusty-Safran

Dans une série d'articles [120–125], le groupe de S. Safran a développé une théorie décrivant les microémulsions à partir de la seule énergie de courbure. Nous décrivons, dans la suite, de façon *qualitative* cette théorie, le lecteur est invité à se reporter aux articles originaux pour un traitement plus quantitatif.

À l'échelle locale, et dans l'hypothèse où l'énergie de courbure est très grande devant kT , une microémulsion peut être de topologie sphérique, cylindrique ou lamellaire. La stabilité de ces trois cas a été envisagée à la section précédente (§2.4.2). Dans le cas de la topologie cylindrique, les cylindres ont, en théorie, une longueur infinie. Cette situation est cependant très défavorable du point de vue entropique puisque cela reviendrait à ne considérer qu'une micelle unique contenant tous les tensioactifs. Des défauts vont donc apparaître qui peuvent prendre la forme soit de bouts arrondis soit de jonctions entre plusieurs cylindres¹. On voit cependant que ces deux types de défauts ne vont pas avoir le même coût en énergie de courbure. La courbure locale d'un bout est proche de celle de la sphère tandis qu'une jonction est plus proche en terme de courbure d'une lamelle (voir figure 2.5a). La proportion relative entre ces deux défauts va dépendre de leur coût énergétique et donc du paramètre ρ introduit précédemment (équation 2.17). Il est possible de montrer [120] que l'énergie d'une jonction varie avec ρ selon :

$$\epsilon(\rho, T) \simeq \frac{\kappa(T)}{T} \epsilon_0 \left[1 + \epsilon_2 \left(c_0 \rho - \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (2.18)$$

où ϵ_0 et ϵ_2 sont des constantes. Les jonctions vont donc être favorisées par les faibles valeurs de ρ et c_0 tandis que les bouts vont dominer pour les courbures importantes.

Les énergies à l'œuvre dans l'équilibre entre bouts et jonctions sont cependant bien plus faibles que celles régissant la topologie globale de la microémulsion dans la mesure où elles ne font intervenir qu'une petite partie du film de tensioactif. De ce fait, l'équilibre entre bouts et jonctions va fortement dépendre de la température.

La présence de ces jonctions va, en outre, induire une *attraction* entre les micelles. Lorsque la densité de jonctions atteint une valeur suffisante pour contre-balancer la répulsion stérique entre micelles et l'entropie de mélange, une transition de phase apparaît donnant lieu à une phase contenant une forte densité de jonctions en équilibre avec une phase de faible concentration en tensioactif et en phase interne. La transition liquide-gaz souvent observée dans certains systèmes micellaires binaires peut être interprétée en ces termes. À noter que dans ce cas de figure, il est possible d'observer cette transition lorsque la température croît. La densité de jonction dépendant fortement de la courbure spontanée, si la variation de cette dernière avec la température va dans le sens d'une stabilisation des jonctions avec l'augmentation de la température, la multiplication des jonctions et donc la démixtion aura lieu lorsque la température croît [115]. La théorie prédit également le caractère ré-entrant de la transition de phase. L'énergie d'une jonction est en effet minimum pour $c_0 \rho = 1/2$ (équation 2.18) valeur à laquelle la densité de jonction est maximale. Si ce paramètre croît à partir de cette valeur, la densité de jonctions va décroître ce qui va entraîner une diminution de l'attraction et donc un éventuel retour à la situation monophasique.

¹la théorie ne considère que les jonctions à trois branches, les autres étant considérées comme peu probables

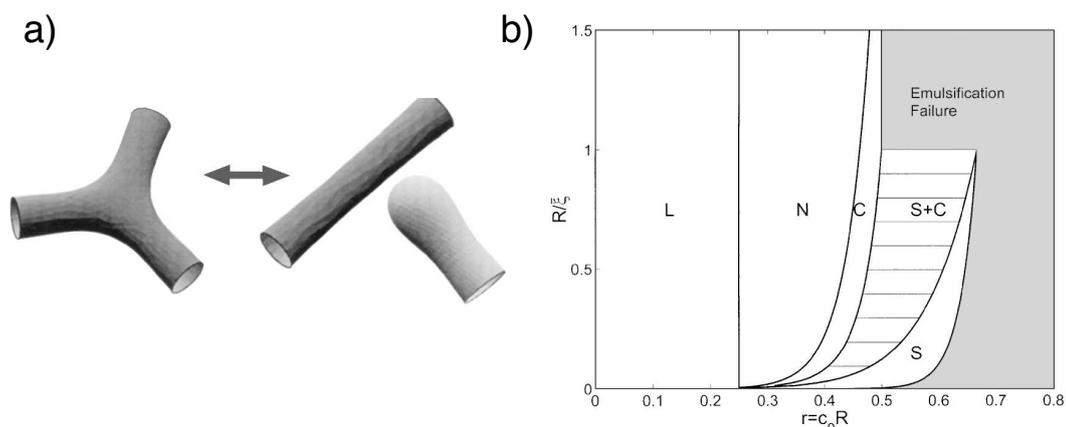


Figure 2.5 – a) Représentation schématique de l'équilibre entre les deux défauts topologiques des cylindres les jonctions et les bouts. b) Diagramme de phase de microémulsion. R représente le rayon des micelles (proportionnel au ρ de notre texte), c_0 est la courbure spontanée et ξ la longueur de persistance. Les différentes topologies sont abrégées de manière suivante : L pour lamelles, N pour réseaux de micelles cylindriques connectées (« network » en anglais), C pour cylindres déconnectés, S : sphères. Ces deux figures sont tirées de la référence [121].

Enfin, le fait que l'équilibre entre bouts et jonctions dépendent fortement de la température nécessite sa prise en compte dans le modèle des fluctuations thermiques. Ces dernières ont une influence d'autant plus importante dans le cas d'une géométrie locale cylindrique que la longueur de persistance peut être très inférieure à la longueur des cylindres. La figure 2.5b) présente un diagramme de phase détaillé prenant en compte les fluctuations thermiques (via la longueur de persistance ξ). On y retrouve la succession de phase déjà décrite dans le cas « simple » (figure 2.3). Une phase de micelles interconnectées apparaît cependant en plus, venant s'intercaler entre les lamelles et les cylindres. L'extension de cette phase dépend fortement de la longueur de persistance via la renormalisation du module de courbure gaussien. Une augmentation de $\bar{\kappa}$ partant de sa valeur négative et s'approchant de zéro va en effet stabiliser les topologies de type « selle de cheval » et donc les jonctions. La prise en compte des fluctuations permet aussi de prédire que le défaut d'émulsification peut avoir lieu alors que la microémulsion n'a pas de topologie sphérique mais cylindrique.

Cette théorie permet donc de prédire de nombreuses propriétés des systèmes de microémulsions. Les domaines de stabilité des différentes topologies dépendent du volume de la phase interne, de la courbure spontanée et des modules de courbure du film de tensioactif. La transition liquide-gaz peut être prédite en prenant en compte la présence de jonctions entre micelles cylindriques. L'intérêt de cette théorie est qu'elle ne fait intervenir que l'énergie de courbure du film de tensioactif tout en prédisant un grand nombre de propriétés des microémulsions observées expérimentalement.

Diffusion de rayonnement aux petits angles

La diffusion de rayonnement est une technique qui permet d'avoir accès à des informations structurales d'un échantillon à des échelles comprises entre le nanomètre et le micromètre. Une grande partie du formalisme ne dépend pas de la nature du rayonnement utilisé (il peut s'agir de lumière, de rayons X ou de neutrons). Cette technique est utilisée tout au long de ce manuscrit et nous présentons dans ce chapitre à la fois les aspects théoriques et les aspects expérimentaux.

3.1 Principe-Approximations

3.1.1 Section efficace de diffusion

Lorsqu'un faisceau de longueur d'onde λ , de vecteur de diffusion \vec{k}_i et de flux N_0 (en coups/s) illumine un échantillon de volume V et d'épaisseur e , une fraction ΔN du flux est *élastiquement* diffusée dans la direction \vec{k}_d (ce qui implique $\|\vec{k}_i\| = \|\vec{k}_d\|$) dans l'angle solide $\Delta\Omega$ [126] :

$$\Delta N = N_0 T_r \frac{e}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_d) \Delta\Omega \quad (3.1)$$

où T_r est la transmission de l'échantillon et $(d\sigma/d\Omega)(\vec{k}_d)$ la section différentielle efficace de diffusion. L'intensité diffusée par unité de volume est définie par :

$$I(m^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_d) = \frac{\Delta N}{N_0} \frac{1}{T_r e \Delta\Omega}, \quad (3.2)$$

Cette quantité est expérimentalement accessible si on connaît e et que l'on mesure la transmission T_r et la quantité $(\Delta N/N_0)(1/\Delta\Omega)$. On l'appelle intensité diffusée à l'échelle « absolue » et cette grandeur peut être comparée pour des expériences qui ne sont pas faites dans la même configuration expérimentale. Une expérience de diffusion consiste donc à mesurer le

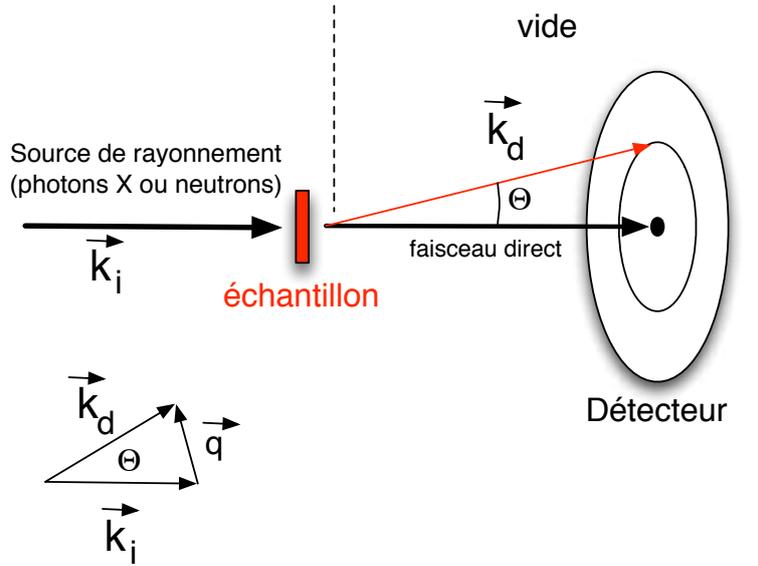


Figure 3.1 – Principe d'une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles.

nombre de photons diffusés en fonction de la direction de diffusion. Le principe général est résumé figure 3.1. On définit le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$, son amplitude est donnée par (en unité $[L^{-1}]$) :

$$\|\vec{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (3.3)$$

En mesurant l'intensité diffusée pour de *petits angles de diffusion* θ (c'est à dire proche de la direction du faisceau incident), on a donc accès aux propriétés structurales de l'échantillon à une échelle de l'ordre de $2\pi/q$. Pour une gamme de vecteur de diffusion comprise entre $0,006 \text{ nm}^{-1}$ et 6 nm^{-1} cela correspond à des échelles dans l'espace direct comprises entre $1 \mu\text{m}$ et 1 nm .

A noter que la diffusion des rayons X (neutrons) aux petits angles s'abrège souvent par SAXS (SANS), pour Small Angle X-ray (Neutron) Scattering. Les acronymes DNPA ou DXPA peuvent également être rencontrés en français (Diffusion des Rayons X (Neutrons) aux Petits Angles).

3.1.2 Interaction rayonnement matière-Densité de longueur de diffusion

Le processus fondamental de diffusion dépend de la nature du rayonnement et du diffuseur élémentaire. Dans tous les cas, cette interaction peut être caractérisée par une longueur de diffusion b_i . La grandeur pertinente va alors être la densité de longueur de diffusion qui peut s'écrire $\sum_i \rho_i(\vec{r}) b_i$ où i désigne les différents types de diffuseurs et $\rho_i(\vec{r})$ la densité en diffuseurs de type i .

Dans le cas des rayons X, la diffusion vient des électrons (diffusion Thomson). La longueur de diffusion est donc le rayon classique de l'électron, $b = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$, dont la valeur

Noyau	¹ H	² H	¹² C	¹⁶ O
Longueur de diffusion (10 ⁻¹⁴ m)	-0,38	0,66	0,66	0,58

Tableau 3.1 – Longueur de diffusion des neutrons pour différents noyaux

numérique est $0,282 \times 10^{-14} \text{ m}^{-1}$. La grandeur pertinente dans le cas de la diffusion des rayons X est donc la densité électronique locale. Pour un matériaux uniforme composé d'atomes de numéro atomique Z , de masse atomique M et de densité massique d , la densité de longueur de diffusion s'écrit :

$$\rho = \frac{Zd\mathcal{N}_a}{M}b, \quad (3.4)$$

avec \mathcal{N}_a le nombre d'Avogadro.

Dans le cas des neutrons, la longueur de diffusion dépend du noyau des atomes diffusants. On distingue la partie *cohérente* de la diffusion qui contient l'information pertinente sur la structure du système de la partie *incohérente*. Cette dernière est isotrope et s'apparente à un bruit de fond que l'on cherche à réduire le plus possible. La longueur de diffusion cohérente dépend grandement et de manière non systématique du noyau. Le tableau 3.1 indique les valeurs de cette longueur de diffusion pour différents noyaux. Ces valeurs, ainsi que celles correspondant aux autres noyaux peuvent être trouvées sur le site du National Institute of Standards and Technology ². On constate que la longueur d'onde du deutérium est très différente de celle de l'hydrogène. Il est ainsi possible, par exemple, de faire varier la densité de longueur de diffusion d'un solvant en mélangeant les versions hydrogénées et deutérées de la même molécule.

3.1.3 Approximation de Born

Une approximation classique est de considérer que l'interaction rayonnement-matière en un point \vec{r} ne dépend pas de la diffusion provoquée par les autres diffuseurs (approximation de Born). Cette approximation est valide dans le cas des rayons X et des neutrons même en phase liquide où la densité de diffuseur est très élevée. Dans ce cadre, pour obtenir l'amplitude de l'onde diffusée par un volume V dans la direction \vec{q} , il suffit de sommer les amplitudes diffusées par un volume élémentaire $d\vec{r}$:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (3.5)$$

3.2 Intensité diffusée dans le cas général-Invariant

L'intensité diffusée par unité de volume V s'écrit donc :

$$I(\vec{q}) = \frac{A(\vec{q})A^*(\vec{q})}{V} \quad (3.6)$$

¹Dans certains cas, la longueur de diffusion d'un atome, égale à Zb où Z est le numéro atomique peut être aussi noté b

²<http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>

Soit en utilisant l'équation 3.5 :

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int_v \int_v \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (3.7)$$

En définissant la fonction de corrélation spatiale de la densité de longueur de diffusion $\gamma(r)$:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r} + \vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.8)$$

on a :

$$I(\vec{q}) = \int_V \gamma(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.9)$$

L'intensité diffusée est donc la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale de la densité électronique.

En utilisant une fonction de corrélation normalisée $\gamma_0(\vec{r})$ (voir la référence [126] pour le détail du calcul), il est possible de montrer que :

$$I(\vec{q}) = \langle \eta^2 \rangle \int_V \gamma_0(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (3.10)$$

et que :

$$\int I(\vec{q}) d\vec{q} = (2\pi)^3 \langle \eta^2 \rangle \quad (3.11)$$

avec :

$$\langle \eta^2 \rangle = \langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2 \quad (3.12)$$

Ces deux dernières formules montrent que l'intensité diffusée dépend des fluctuations de densité de longueur de diffusion autour de la valeur moyenne. Dans le cas d'un système isotrope, la valeur de la fonction de corrélation ne dépend que de la norme de \vec{r} . On obtient alors :

$$I(q) = 4\pi \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (3.13)$$

et

$$\int_0^\infty I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \langle \eta^2 \rangle. \quad (3.14)$$

Dans le cas d'un système composé de deux phases, l'une de fraction volumique Φ et de densité électronique ρ_1 et l'autre de fraction volumique $(1 - \Phi)$ et de densité électronique ρ_2 , la moyenne des fluctuations au carré peut s'écrire :

$$\langle \eta^2 \rangle = \Phi(1 - \Phi)(\Delta\rho)^2, \quad (3.15)$$

avec $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$. L'équation 3.14 s'écrit :

$$\mathcal{Q} = \int_0^\infty I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \Phi(1 - \Phi)(\Delta\rho)^2. \quad (3.16)$$

La quantité \mathcal{Q} , appelée *invariant* est directement accessible expérimentalement en intégrant sur tout le diagramme de diffusion la quantité $I(q)q^2$. L'invariant ne dépend pas de la structure précise du milieu mais uniquement de la différence de densité électronique entre ses composantes et de leur proportion en volume. Il est donc possible d'avoir accès, connaissant la composition chimique des deux phases en présence (et donc leur densité électronique) à la fraction

volumique diffusante. Cette méthode, nécessite cependant quelques précautions. Il faut d'abord travailler à l'échelle absolue. L'intégration doit ensuite se faire sur une gamme de vecteur de diffusion suffisamment grande. Le comportement asymptotique de l'intensité doit être examiné avec précaution. Il est par exemple impossible d'utiliser cette méthode lorsque l'intensité diffusée augmente fortement aux petits vecteurs de diffusion. Ceci exclut par exemple le cas des systèmes agrégés ou proches d'une transition de phase. Aux grands vecteurs de diffusion, l'intensité diffusée doit décroître plus vite que q^{-3} pour assurer la convergence de l'intégrale. Cela exclut par exemple, la cas des polymères gaussiens. Cette quantité est cependant utile dans bien des cas car elle ne suppose pas la connaissance préalable de la structure de l'échantillon.

3.3 Diffusion par une assemblée de particules

Facteur de forme d'une particule Considérons le cas simple d'une particule unique de densité $\rho(\vec{r})$. L'amplitude diffusée par cette particule pour une orientation donnée est :

$$a(\vec{q}) = \int_{\text{part}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = f(\vec{q}). \quad (3.17)$$

L'intensité diffusée est donc :

$$I_{\text{part}} = a(\vec{q}) a^*(\vec{q}) = V_{\text{part}}^2 P(\vec{q}), \quad (3.18)$$

avec

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{V_{\text{part}}^2} \iint_{\text{part}} \rho(\vec{u}) \rho(\vec{v}) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{u}-\vec{v})} d\vec{u} d\vec{v}, \quad (3.19)$$

En utilisant la fonction de corrélation spatiale de la densité $\gamma(\vec{r})$, on obtient :

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{V_{\text{part}}} \int_{\text{part}} \gamma_{\text{part}}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (3.20)$$

Le facteur de forme d'une particule dépend de son orientation. Dans le cas d'objets anisotropes, il est donc nécessaire de faire la moyenne pour les différentes orientations de la particule. Différentes expressions sont disponibles pour les formes les plus courantes [127]. Dans le cas d'une sphère homogène, on a simplement :

$$P(q) = \frac{\Delta\rho^2}{V_{\text{part}}} \int_{\text{part}} e^{iqr} dr = \Delta\rho^2 \left(3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2. \quad (3.21)$$

Pour un cylindre homogène de longueur L et de section circulaire de rayon R , le facteur de forme est donné par :

$$P(q) = \Delta\rho^2 \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR \sin(\alpha)) \sin(qL \cos(\alpha/2))}{qR \sin(\alpha) \sin(qL \cos(\alpha/2))} \right]^2 \sin \alpha d\alpha, \quad (3.22)$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre. Le facteur de forme d'un cylindre est caractérisé par une pente en q^{-1} qui s'étend de $q = \pi/L$ jusqu'à la première oscillation due à la section. Il est ainsi possible d'avoir qualitativement une idée de la longueur d'un cylindre en observant l'extension de la zone où l'intensité est proportionnelle à q^{-1} .

En considérant le cas de la diffusion par une assemblée de particules identiques, il est possible d'obtenir des expressions simplifiées de l'intensité diffusée. Pour un système ergodique, la moyenne sur les configurations en temps (ce qui est mesuré lors d'une expérience de diffusion) est égale à la moyenne sur toutes les configurations possibles du système. L'intensité diffusée est alors :

$$I(\vec{r}) = \left\langle \frac{A(\vec{q})A^*(\vec{q})}{V} \right\rangle = \frac{1}{V} \left\langle \left[\int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right] \left[\int \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' \right] \right\rangle \quad (3.23)$$

En introduisant le vecteur position du centre de la particule i \vec{r}_i , on a $\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{u}$ et l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V} \left\langle \left[\iint_{\text{part}} \rho(\vec{u}) \rho(\vec{v}) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{u}-\vec{v})} d\vec{u} d\vec{v} \right] \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \right] \right\rangle \quad (3.24)$$

Lorsque les particules sont sphériques et identiques, la moyenne du produit précédent est égal à au produit des moyennes. En définissant :

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \right\rangle, \quad (3.25)$$

ou en passant à la limite continue :

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{N-1}{V} \int_V g(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (3.26)$$

$g(\vec{r})$ étant la fonction de corrélation de paires des particules.

On obtient alors l'expression simplifiée :

$$I(\vec{q}) = \Phi V_{\text{part}} P(\vec{q}) S(\vec{q}), \quad (3.27)$$

où $P(\vec{q})$ est le facteur de forme défini précédemment. Si c est la concentration en particules, on peut écrire :

$$I(\vec{q}) = c V_{\text{part}}^2 P(\vec{q}) S(\vec{q}), \quad (3.28)$$

Le terme $S(\vec{q})$, traduit les corrélations inter-particules et va donc être sensible aux interactions entre ces dernières. Les corrélations inter-particules se faisant sur des distances plus grandes que les corrélations intra-particules, l'effet de facteur de structure sur le diagramme de diffusion va se faire sentir à des vecteurs de diffusion plus petits. Lorsque les particules sont suffisamment diluées, les corrélations inter-particules peuvent être négligées. Le facteur de structure tend alors vers 1. Lorsque ce n'est pas le cas, il est possible de trouver des expressions analytiques du facteur de structure ou de la calculer par des méthodes de physique statistique des liquides [128]. Ces dernières permettent d'avoir accès à la fonction de corrélation de paires dont il suffit ensuite de prendre la transformée de Fourier inverse pour obtenir le facteur de structure.

3.4 Diffusion par une assemblée de sphères polydisperses

L'intensité diffusée par une dispersion de concentration c de sphères homogènes dont la distribution de taille en nombre obéit à la fonction $D(R)$ est donnée simplement par :

$$I(q) = c \int_0^{\infty} D(R) V(R)^2 P_s(q, R) dR \quad (3.29)$$

$$I(q) = c \Delta \rho^2 (4\pi)^2 \int_0^{\infty} D(R) R^6 \left(\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 dR \quad (3.30)$$

Pour que cette formule soit valide, il faut que la fonction distribution $D(R)$ soit normée, c'est à dire :

$$\int_0^{\infty} D(R) dR = 1. \quad (3.31)$$

Une distribution communément utilisée est la distribution gaussienne. Pour une distribution gaussienne de paramètres R_0 et σ :

$$D(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.32)$$

R_0 est la moyenne de la distribution et la largeur à mi-hauteur est donnée par $2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$ il est possible d'obtenir une expression analytique de l'intensité diffusée [129] :

$$I(q) = c \Delta \rho^2 \left(\frac{4\pi}{q^3} \right)^2 \left\{ \frac{1 + q^2(R_0^2 + \sigma^2)}{2} + \left[\left(\frac{q^2 R_0^2 - 1}{2} - \frac{3}{2} q^2 \sigma^2 - 2q^2 \sigma^4 \right) \cos(2qR_0) - qR_0(1 + 2q^2 \sigma^2) \sin(2qR_0) \right] e^{-2q^2 \sigma^2} \right\} \quad (3.33)$$

La figure 3.2 représente les diagrammes de diffusion pour une assemblée polydispense de sphères dont la distribution suit une loi gaussienne.

Pour une même valeur de la fraction volumique diffusante, des différences notables sont perceptibles dans les diagrammes de diffusion. La première oscillation du facteur de forme d'une sphère a lieu pour $qR = 4,5$. Plus le rayon des particules est grand, plus la décroissance de l'intensité diffusée a lieu à de petits vecteurs de diffusion. L'amplitude des oscillations est directement reliée au degré de polydispersité de l'échantillon. Plus le paramètre σ est élevé, moins les oscillations sont marquées. L'ajustement d'un diagramme expérimental à une expression théorique du facteur de forme permet donc la détermination précise de la distribution en taille des objets contenus dans l'échantillon.

3.5 Comportements asymptotiques

Le comportement de l'intensité diffusée aux deux extrêmes de la gamme de vecteurs de diffusion permet d'avoir accès à des grandeurs moyennées sur la totalité de l'échantillon sans qu'il soit nécessaire d'ajuster les diagrammes par un modèle.

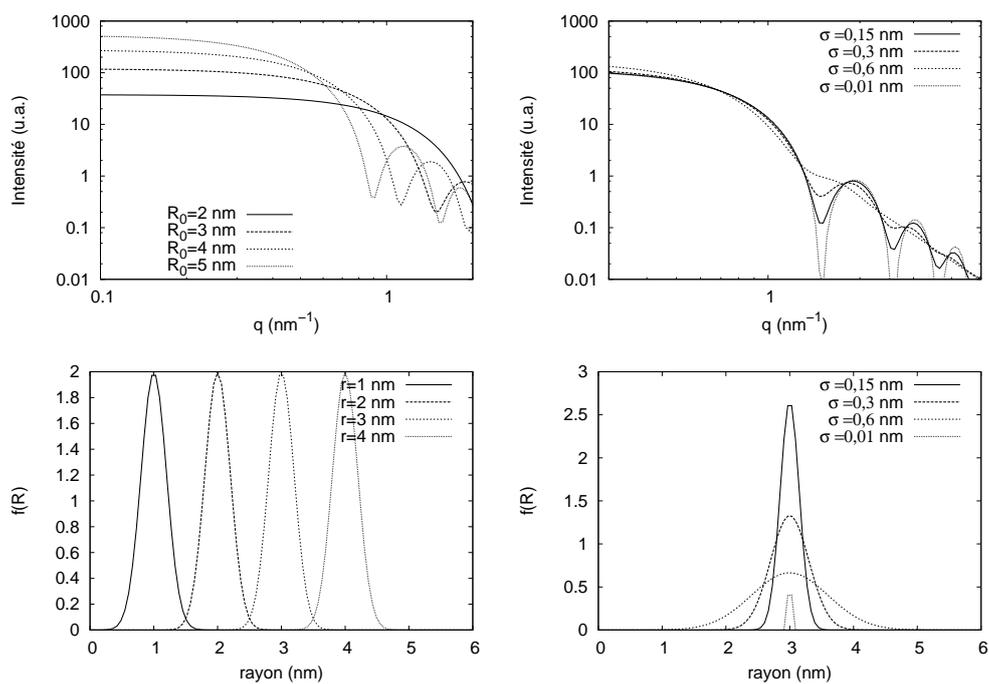


Figure 3.2 – Diagrammes de diffusion correspondant à différentes distributions gaussiennes pour une même valeur de la fraction volumique totale diffusante. A gauche, la valeur du rayon moyen s'échelonne de 1 à 4 nm pour une même valeur du paramètre $\sigma = 0,1$ nm. A droite, pour une même valeur du rayon moyen $R_0 = 3$ nm, le paramètre σ s'échelonne de 0,015 à 0,6 nm

Comportement de l'intensité diffusée quand q tend vers 0 – Rayon de Guinier Dans le cas d'un système composé de particules sans interaction, l'intensité est proportionnelle au facteur de forme qui peut s'écrire quand $q \rightarrow 0$:

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{V_{\text{Part}}} \int_0^D 4\pi\gamma_{\text{Part}}(r) \frac{r}{q} \left[qr - \frac{(qr)^3}{6} + \dots \right] dr \quad (3.34)$$

soit

$$P(q) = \frac{1}{V_{\text{Part}}} \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_{\text{Part}} dr \left[1 - \frac{(qR_G)^2}{3} + \dots \right] \quad (3.35)$$

avec :

$$R_G^2 = \frac{1}{2} \frac{\int V_{\text{Part}} r^4 \gamma(r) dr}{\int V_{\text{Part}} r^2 \gamma(r) dr} \quad (3.36)$$

R_g est le rayon de giration d'un objet. L'intensité diffusée par une solution diluée (i.e. sans interaction) peut donc s'écrire quand $q \rightarrow 0$:

$$I(q) \simeq \Phi V_{\text{Part}} \left[1 - \frac{(qR_G^2)}{3} + \dots \right] \simeq \Phi V_{\text{Part}} e^{-(qR_g)^2/3} \quad (3.37)$$

Il est donc possible d'avoir accès au rayon de giration d'un objet en examinant l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion. En traçant $\ln(I)$ en fonction de q^2 , la pente de la droite obtenue est $R_G^2/3$. Cette méthode d'analyse est relativement puissante mais elle ne s'applique que dans des cas bien particuliers. Il faut nécessairement vérifier que :

1. Il est possible de négliger le facteur de structure (i.e. $S(q) = 1$).
2. La gamme de vecteurs de diffusion sur laquelle le rayon de Guinier est extrait vérifie bien $qR_G < 1$. Cette hypothèse est aisément vérifiable a posteriori.

Comportement de l'intensité diffusée à grands q - Théorème de Porod Dans le cas d'un système à deux niveaux, il est possible de montrer [126] que l'intensité diffusée aux grands vecteurs de diffusion a pour limite :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{2\pi(\Delta\rho)^2}{q^4} \frac{S}{V} \quad (3.38)$$

L'intensité décroît donc comme q^{-4} et la pente de la droite permet d'avoir accès à la surface spécifique des objets. Ce théorème est général dans la mesure où il peut s'appliquer pour des systèmes bi-continus ou poreux et ne nécessite pas la présence de particules séparées. Il faut cependant que l'interface entre les deux milieux soit plane et d'épaisseur négligeable aux vecteurs de diffusion concernés. Il est possible d'inclure des corrections à ce théorème quand ces hypothèses ne tiennent plus [126].

3.6 Transformée de Fourier inverse

On rappelle que l'intensité diffusée est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale de la densité électronique $\gamma(r)$ (équation 3.9). La fonction de distribution des distances de paires, $p(r)$ est définie par :

$$p(r) = r^2 \gamma(r). \quad (3.39)$$

Pour une solution diluée d'objets de dimension maximale D , l'intensité diffusée peut s'écrire :

$$I(q) = 4\pi \int_0^D p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (3.40)$$

Physiquement, $p(r)$ correspond au nombre de distances que l'on peut trouver à l'intérieur d'une particule entre r et $r + dr$. L'intérêt de cette fonction réside dans le fait que, en considérant cette fonction plutôt que l'intensité diffusée, on raisonne dans l'espace direct et non dans l'espace réciproque. Les fonctions $p(r)$ peuvent être, dans certains cas, plus faciles à interpréter que les diagrammes de diffusion ou peuvent faire apparaître de façon franche des caractéristiques qui ne sont pas évidentes dans l'espace réciproque. En outre, cette démarche ne suppose pas l'adoption *a priori* d'un modèle et est donc plus directe. Il faut cependant interpréter les résultats avec attention car ils peuvent dépendre grandement du traitement précis des données.

Pour obtenir cette fonction à partir de l'intensité expérimentale, il faut résoudre mathématiquement le « problème inverse ». La solution de ce problème n'est pas unique et toute la difficulté réside dans l'obtention d'une solution physiquement acceptable et contenant le moins d'information possible pour éviter toute sur-interprétation des données. Il s'agit en fait d'approcher une fonction non périodique en général (l'intensité diffusée) par une somme de fonctions périodiques. La méthode la plus utilisée est celle développée par O. Glatter [130]. Les fonctions $p(r)$ présentées dans cette thèse ont été calculées par S. Hansen du groupe de biophysique de la Royal Veterinary and Agricultural University à Copenhague (Danemark) en utilisant une version modifiée de l'algorithme de O. Glatter [131].

3.7 Aspects expérimentaux

Nous présentons dans cette section les aspects expérimentaux concernant les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles effectuées sur la ligne ID2 de l'ESRF à Grenoble.

3.7.1 Le rayonnement synchrotron

Principe sommaire Le principe d'un synchrotron est de tirer partie du rayonnement émis par des particules chargées lorsqu'elles sont accélérées à une vitesse proche de celle de la lumière. Lorsqu'un électron (par exemple) est accéléré à une vitesse relativement faible par rapport à celle de la lumière, il émet un rayonnement monochromatique et isotrope. Quand sa vitesse atteint une fraction non négligeable de la vitesse de la lumière, le rayonnement émis devient de plus en plus anisotrope et est confiné dans un cône de très petite ouverture dont la direction est tangente à la trajectoire de la particule en mouvement. En outre, ce rayonnement n'est plus monochromatique mais s'étend sur une large gamme d'énergie. Ce phénomène a d'abord été découvert en marge d'expériences de physique des hautes énergies, il était même considéré comme une nuisance puisqu'il entraîne une perte d'énergie des particules accélérées. Puis la prise de conscience de l'utilisation possible de ce rayonnement a entraîné la construction d'accélérateurs dédiés à la production et l'utilisation du rayonnement synchrotron (machines de deuxième génération comme le SRS à Daresbury près de Manchester en Angleterre). Aujourd'hui, les synchrotrons de troisième génération (comme l'ESRF ou SOLEIL) produisent des sources très brillantes, très stables et dédiées à diverses applications.

Un schéma de principe d'un synchrotron est présenté figure 3.3. Les électrons sont d'abord

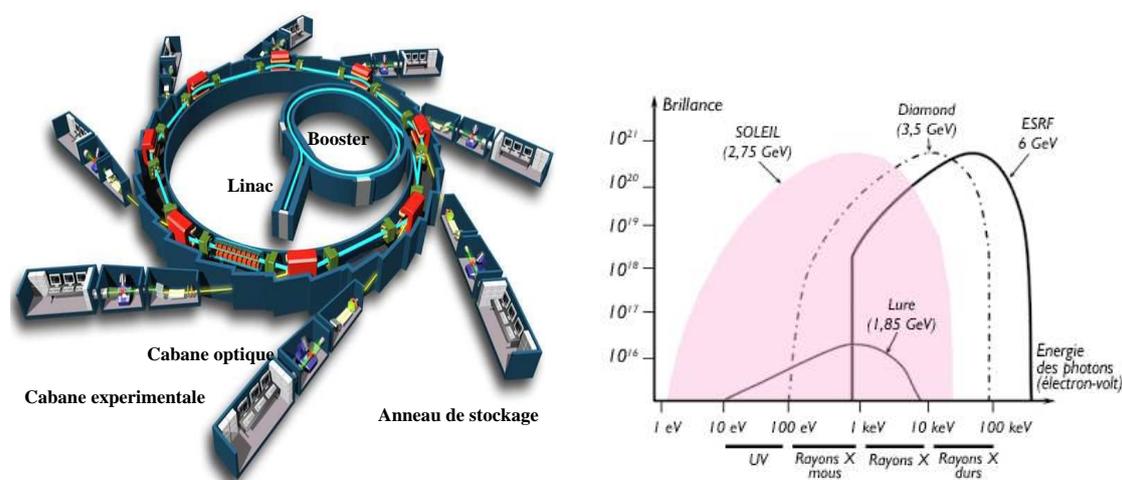


Figure 3.3 – A gauche : schéma de principe d'un synchrotron. A droite : brillance en fonction de la longueur d'onde pour différents synchrotron. La brillance caractérise l'intensité du faisceau de photons X, sa focalisation et sa cohérence. Elle s'exprime en photons/s/mm²/mrad² (flux de photons par unité d'angle solide et de surface transverse de la source). A noter que pour les synchrotrons Diamond et Soleil, les valeurs indiquées sont celles prévues et ne sont pas effectives dans la mesure où ces instruments ne sont pas en phase de fonctionnement normal à l'heure de l'écriture de cette thèse.

accélérés dans un accélérateur linéaire (le LINAC), puis ils sont amenés à l'énergie requise dans le booster avant d'être injectés dans l'anneaux de stockage (phase d'injection). Une fois dans l'anneau de stockage, les particules sont maintenues à grande vitesse par une série d'éléments électromagnétiques (aimants de courbure, wiggler,...). Les lignes de lumière disposées tangentiellment à la trajectoire des particules accélérées récupèrent le rayonnement synchrotron. La brillance d'un faisceau caractérise son intensité, sa focalisation, et sa cohérence en longueur d'onde. Elle s'exprime en photons/s/mm²/mrad². Un graphique présentant la brillance de différentes sources est présenté figure 3.3. A titre de comparaison la brillance d'un tube à rayon X est de 10⁸ photons/s/mm²/mrad², soit une différence de 14 ordre de grandeur avec un synchrotron de 3^e génération.

3.7.2 La ligne de lumière ID2

Description générale-Optique Les expériences ont été effectuées sur la ligne de lumière ID2 [132] à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) situé à Grenoble. Cette ligne est dédiée aux mesures résolues en temps et de nombreux aménagements techniques ont été mis en oeuvre dans ce but. Une description schématique de la ligne ID2 est proposée figure 3.4. Les photons issues de l'anneau de stockage parviennent sur la ligne via des onduleurs sous la forme d'un faisceau polychromatique (faisceau blanc). Un monochromateur refroidi à l'azote liquide puis un miroir toroïdal permettent d'obtenir en sortie de la cabane optique un faisceau monochromatique et de faible divergence. En configuration standard, le faisceau mesure 200 μm x 400 μm pour une divergence de 20 μrad x 40 μrad . Le flux de photons maximum est de 3.0 10¹³ photons/sec/100 mA à 12,4 keV. Lors de nos expériences, nous nous sommes placés

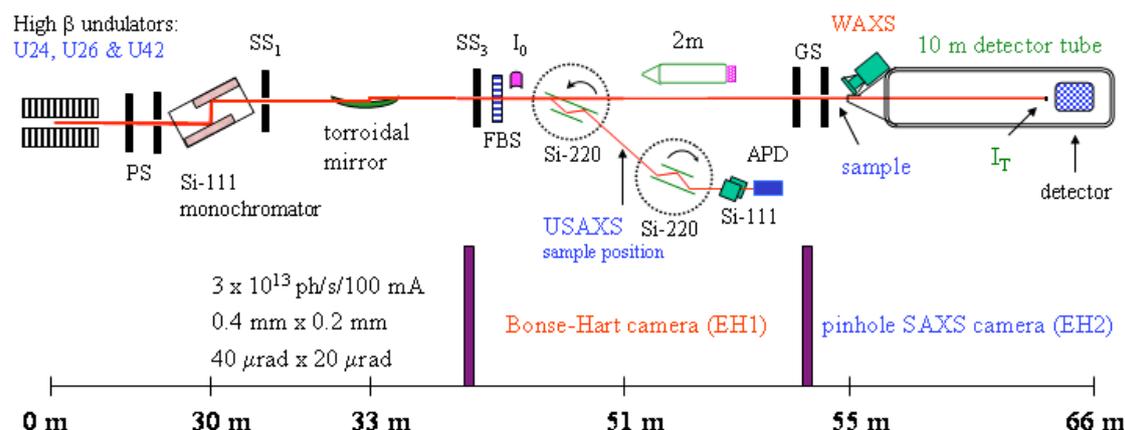


Figure 3.4 – Description schématique de la ligne de lumière ID2 à l’E.S.R.F.

à 11,5 keV une énergie légèrement inférieure à la valeur optimale en terme de flux. En effet, le seuil d’absorption de l’or étant situé à 11,92 keV, il faut se placer en dessous pour éviter la fluorescence. il est impératif de se situer en dessous pour éviter toute perturbation de la mesure par des photons venant d’un autre phénomène que la diffusion.

Détecteurs Deux détecteurs couplés permettent d’avoir accès à deux gammes de vecteur de diffusion différentes.

- Le premier (détecteur SAXS) permet d’avoir accès à la gamme petits-angles. C’est une caméra CCD FReLoN (Fast-Readout, Low Noise) développée par l’ESRF ayant pour principales caractéristiques un bas niveau de bruit et un temps de lecture très faible. Une électronique rapide spécifiquement développée permet de vider les canaux de la caméra très rapidement pour permettre une nouvelle acquisition. On peut obtenir ainsi un maximum de 14 diagrammes par secondes si le temps de lecture est le facteur limitant. En réglant la distance entre l’échantillon et le détecteur, il est possible de faire varier la gamme de vecteurs de diffusion accessible. Pour une énergie de 11,5 keV et une distance de 1,5 m, la gamme va de $0,15 \text{ nm}^{-1}$ à $3,7 \text{ nm}^{-1}$. Pour une distance de 10 m la gamme s’étend de $0,019 \text{ nm}^{-1}$ à $0,53 \text{ nm}^{-1}$.
- Le second (détecteur WAXS) permet d’avoir accès à une gamme de vecteurs de diffusion compris entre $12,7 \text{ nm}^{-1}$ et $43,2 \text{ nm}^{-1}$. Il s’agit là encore d’une caméra CCD mais de résolution moindre (640x1280 contre 2048x2048 pour la caméra FReLoN). En outre, le bruit de fond de cette caméra est bien plus élevé ce qui impose des temps d’acquisition plus importants pour obtenir une statistique suffisante et donc un diagramme soustrait pas trop bruité.

Mesure de la transmission La transmission ($T_r = \frac{I_{\text{transmise}}}{I_{\text{incidente}}}$) est mesurée grâce à deux photodiodes ; l’une est située juste après le shutter et mesure l’intensité du faisceau incident, l’autre est situé en aval de l’échantillon et mesure l’intensité du faisceau transmis.

3.7.3 Obtention de diagrammes à l’échelle absolue

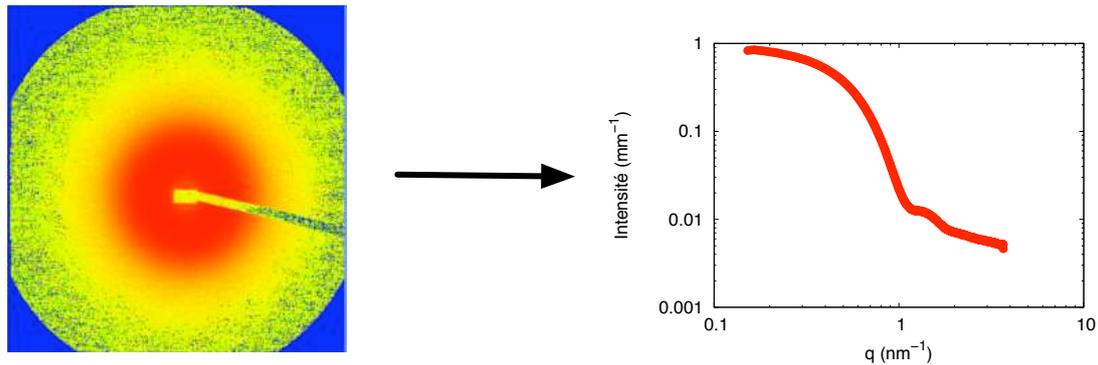


Figure 3.5 – Principe du regroupement radial. A gauche : l'image CCD ; on distingue la zone rectangulaire partie du faisceau direct où est mesurée la PSF. A droite, l'intensité à l'échelle absolue en fonction du vecteur de diffusion obtenue après regroupement.

A partir de l'image CCD brute, plusieurs étapes de traitement sont nécessaires avant d'obtenir le diagramme de diffusion $I(q)$ à l'échelle absolue. Ce traitement est effectué en ligne après chaque acquisition. A l'image brute CCD est d'abord soustraite l'image obtenue sans faisceau (« dark image »). L'image obtenue est ensuite corrigée pour prendre en compte la distorsion spatiale du détecteur, le flatfield et les différents masques. L'intensité de chaque pixel est ensuite mise à l'échelle absolue en divisant l'intensité par la transmission et l'angle solide. Enfin, l'image est regroupée azimuthalement et moyennée pour chaque vecteur de diffusion pour donner l'intensité diffusée. Il reste ensuite à multiplier par un facteur correctif issu d'un échantillon de référence et à diviser par l'épaisseur de l'échantillon pour obtenir l'intensité absolue en mm^{-1} . L'utilisation d'une caméra CCD couplée à un dispositif permettant l'amplification du signal entraîne la présence d'une fonction d'étalement de point (point spread function en anglais ou PSF) [133]. L'image d'un point par le dispositif optique d'amplification n'est pas ponctuelle mais consiste en une tâche s'étalant sur une distance plus grande que le point initial. Ce phénomène conduit à un bruit significatif aux grands vecteurs de diffusion dont l'intensité n'est pas constante mais dépend de celle du signal de départ. Il est donc nécessaire de mesurer pour chaque image la PSF sur une partie de l'image et de prendre en compte cette correction dans le traitement des images CCD. On distingue clairement sur l'image CCD de la figure 3.5 la zone où est mesurée cette fonction.

Utilisation du lupolen comme référence Pour déterminer le facteur multiplicatif à appliquer à l'intensité, une méthode courante est d'utiliser un échantillon dont l'épaisseur et le diagramme de diffusion sont connus. Le lupolen, un polyéthylène sert souvent de référence secondaire. Son diagramme de diffusion (voir fig. 3.6) est caractérisé par une bosse dont le sommet se situe à 0.6 nm^{-1} . Le facteur correctif est donc donné par $k = \frac{0.6e}{I_{brut}}$. Soit, dans notre cas, $k = 2,65$.

Correction due au temps d'exposition Lorsque les temps d'acquisition sont très courts, la normalisation par le flux incident doit faire intervenir le temps d'ouverture et de fermeture du shutter. En effet, c'est ce dernier (FBS pour fast beam shutter sur la figure 3.4) qui s'ouvre puis se ferme pour laisser passer le faisceau de rayons X. Son ouverture se fait en 5,8 ms et sa fermeture

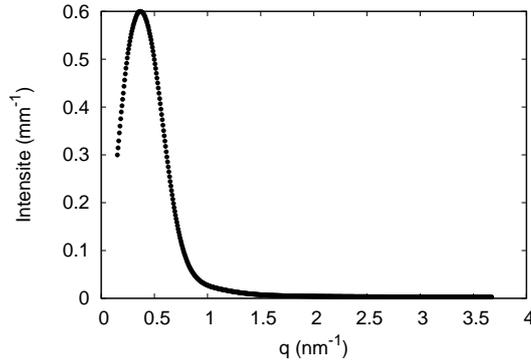


Figure 3.6 – Diagramme de diffusion du lupolen.

en 5 ms¹. Il faut donc, pour un temps d'exposition t (en seconde) multiplier l'intensité diffusée par un facteur : $(t - 0,0058)/(t - 0,0008)$ pour obtenir la normalisation correcte. La figure 3.7 montre les diagrammes de diffusion du toluène pour différents temps avec et sans prise en compte de ce facteur correctif. Le toluène a été choisi car il sert de solvant aux expériences décrites dans la deuxième partie. L'intensité diffusée par le toluène est donnée par :

$$I = \rho^2 b^2 k T \chi_T \quad (3.41)$$

où ρ est la densité du toluène ($\rho = 5.68.10^{27} m^{-3}$), b sa longueur de diffusion c'est à dire son nombre d'électrons multiplié par la longueur de Thomson ($b = 1.41.10^{-13}, m$), k la constante de Boltzmann, T la température (K) et χ_T la compressibilité isotherme ($\chi_T = 9.60.10^{-10} Pa^{-1}$). On trouve $I = 2.36 m^{-1}$. On constate que que les diagrammes normalisés par ce facteur se superposent parfaitement pour les différents temps d'exposition, la valeur obtenue est, en outre, celle prédite théoriquement ce qui permet une vérification de la calibration par le lupolen.

3.8 Conclusion

La présentation des fondements théoriques de la diffusion de rayonnement montre que cette technique permet de déterminer de façon précise et quantitative la structure d'un échantillon à l'échelle du nanomètre. L'ajustement des diagrammes de diffusion à l'échelle « absolue » par un modèle bien choisi peut permettre de connaître la forme, la taille et le nombre des objets diffusant en solution. La fraction volumique en objets diffusants découle de la mesure expérimentale de l'invariant. Par rapport aux autres techniques précédemment utilisées pour l'élucidation des mécanismes de formation de nanoparticules, la diffusion présente donc beaucoup d'avantages comme l'indique le tableau 3.2. Tout d'abord, en comparaison de la microscopie électronique, cette technique peut être utilisée *in situ* et ne nécessite pas le séchage préalable de l'échantillon. L'utilisation d'une source de rayonnement synchrotron de 3^e génération permet d'avoir accès

¹T. Narayanan, communication personnelle

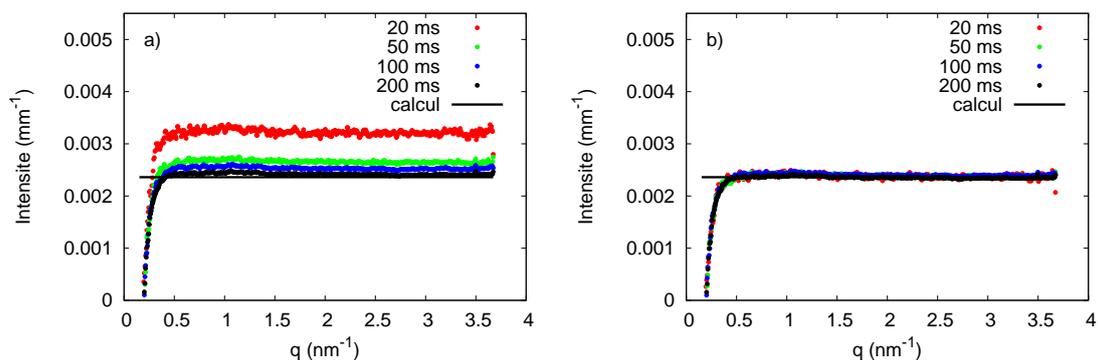


Figure 3.7 – Diagramme de diffusion du toluène soustrait du capillaire pour différents temps d'exposition. a) Sans facteur de correction du temps d'exposition ; b) Avec facteur de correction du temps d'exposition.

	In Situ	Nombre	Taille	Temps courts
SAXS	✓	✓	✓	✓
TEM	✗	✗	✓	✗
Méthode optiques	✓	✗	✓	✓

Tableau 3.2 – Présentation des avantages et inconvénients des différentes techniques possibles pour l'étude du mécanisme de formation de nanoparticules.

aux tous premiers instants de la formation des particules ainsi qu'à une résolution de l'ordre de 100 ms. Contrairement aux méthodes optiques, la diffusion est plus directe et ne nécessite pas l'utilisation des propriétés optiques des particules. En ce sens, cette technique peut potentiellement être appliquée à tous les matériaux puisque la diffusion provient de la différence de densité électronique entre la particule et le solvant. La concentration en particules peut être déterminée précisément par l'ajustement des diagrammes de diffusion alors que cette quantité est impossible à atteindre par les autres techniques. Enfin, les données déduites représentent la moyenne des grandeurs obtenues sur un très grand nombre de particules (typiquement 10^{10} particules pour un faisceau de $200 \times 400 \mu\text{m}$, une épaisseur de 1,5 mm et une concentration en particules de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$).

Deuxième partie

Nucléation croissance de nanoparticules d'or : étude cinétique

Cinétique de nucléation-croissance de nanoparticules d'or

Nous présentons dans ce chapitre des expériences de spectroscopie UV-visible et de diffusion des rayons X aux petits angles résolues en temps permettant le suivi *in situ* de la formation de nanoparticules d'or. Nous rappelons d'abord quelques généralités sur les nanoparticules puis décrivons la synthèse choisie. Les aspects expérimentaux sont ensuite présentés avant de discuter les résultats obtenus pour un jeu de conditions expérimentales.

4.1 Nanoparticules d'or : généralités

Cette section décrit quelques généralités sur les nanoparticules d'or. Après avoir exposé un bref historique, nous explicitons quelques unes des propriétés optiques de ces particules ainsi que leurs applications potentielles. Enfin, nous décrivons les raisons pour lesquelles nous avons choisi un tel système pour notre étude cinétique.

4.1.1 Historique

Les nanoparticules d'or constituent certainement l'exemple connu le plus ancien de colloïdes. L'or « soluble » est apparu au 5^e ou 4^e siècle avant J.C. en Egypte et en Chine. L'or colloïdal était alors utilisé à la fois dans des buts curatifs et artistiques. Sa couleur caractéristique, variant du rouge au bleu, était utilisée pour colorer des vitraux et des céramiques. Un exemple frappant de cette utilisation est la coupe de Lycurgus datant du 5^e ou 4^e siècle avant J.C. (figure 4.1). Cette coupe romaine, exposée au British Museum de Londres est caractérisée par sa couleur changeant en fonction de la manière dont elle est éclairée. Lorsqu'elle est éclairée en lumière transmise, elle est verte. Par contre, si on l'éclaire de l'intérieur, elle apparaît rouge rubis. L'or colloïdal avait aussi la réputation d'avoir des vertus curatives pour un grand nombre de maladie telle que l'épilepsie ou la dysenterie. Il était déjà pressenti à l'époque, que l'or contenu dans ces solutions, bien qu'à l'état solide était sous forme extrêmement divisée. En 1818, Jeremias Benjamin Richters suggera même que la couleur des solutions colloïdales dépendait de la taille des



Figure 4.1 – A gauche : la coupe de Lycurgus, on note le changement de couleur induit par la direction de l'éclairage. A droite : sols de Faraday exposé dans son laboratoire.

particules en suspension : les solutions roses et violettes étaient supposées contenir de petites particules, et les solutions jaunes de particules plus grosses. C'est en 1857 que Faraday [17] mit au point la première synthèse contrôlée de colloïdes d'or. En réduisant une solution aqueuse d'acide chloro-aurique (HAuCl_4) par du phosphore solubilisé dans du disulfure de carbone, il est parvenu à obtenir des particules d'or dont la taille pouvait être contrôlée par les conditions expérimentales. Il a également observé que la couleur de films minces de particules variait en fonction de la compression mécanique subie.

4.1.2 Propriétés optiques

La propriété la plus frappante des solutions colloïdales d'or est leur couleur intense qui varie entre le rouge et le jaune. L'or étant un métal conducteur, les électrons sont libres de mouvement au sein des particules mais ils y sont confinés. Ce confinement donne lieu à des propriétés optiques qu'on ne retrouve pas dans le cas des métaux massifs. La théorie de Mie qui consiste en la résolution des équations de Maxwell en géométrie sphérique permet de montrer que la section efficace d'absorption d'une sphère métallique de rayon R est donnée par [134] :

$$\sigma(\omega) = \frac{9\omega\epsilon_m^{3/2}}{c} \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (4.1)$$

où ω est la pulsation de l'onde incidente, c la vitesse de la lumière, ϵ_m la constante diélectrique du milieu entourant la particule, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ la constante diélectrique complexe du métal. La partie imaginaire de la constante diélectrique, ϵ_2 , varie peu dans le domaine UV-Visible, on observera donc une forte absorption lorsque le dénominateur de l'expression précédente est

minimal, soit pour :

$$\epsilon_1(\omega_p) + 2\epsilon(\omega_p) = 0. \quad (4.2)$$

Cette résonance dite de *plasmon de surface* est située dans le domaine des ultraviolets-visibles dans le cas des métaux nobles. Pour des diamètres compris entre 5 et 50 nm, la bande d'absorption correspondant à la résonance se situe entre 520 et 530 nm. Cette formule ne fait cependant pas apparaître de dépendance du rayon sur la longueur d'onde de résonance ni de la largeur de la bande de résonance. Ces effets de taille sont pourtant observés expérimentalement. Il faut pour obtenir une telle dépendance prendre en compte l'influence du rayon sur la constante diélectrique des particules. Le calcul (déjà non trivial) se complique alors. Différentes théories [134] prédisent une évolution de la largeur de la bande en $1/R$. Une augmentation de la taille des particules induit généralement un déplacement de la fréquence de résonance vers des longueurs d'onde plus grandes. Il n'est cependant pas possible d'avoir accès au rayon moyen des particules à partir du spectre d'absorption seul. En effet, l'environnement immédiat de la surface des particules affecte également de façon critique la longueur d'onde de la résonance. La constante diélectrique du solvant est par exemple particulièrement importante : plus le solvant est polaire, plus la longueur d'onde de la résonance est élevée. La nature du ligand et son interaction chimique avec le métal en surface va également jouer sur la fréquence de résonance. Enfin le spectre d'absorption va être fonction de la forme et de la polydispersité de l'échantillon de nanoparticules. Une inhomogénéité en taille ou en forme va entraîner un élargissement de la bande d'absorption. Des formes complexes peuvent présenter des spectres d'absorption ayant plusieurs bandes. Des bâtonnets d'or présentent par exemple deux résonances distinctes, chacune venant d'une des deux dimensions de l'objet.

4.1.3 Applications

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or peuvent être mises à contribution dans un nombre grandissant d'applications. En biologie, les complexes nanoparticules-ADN sont d'un intérêt potentiel très fort pour organiser les nanoparticules entre elles à des échelles de l'ordre du micron. L'ADN peut alors servir de pont liant entre les particules [135, 136]. En fonctionnalisant des nanoparticules avec des brins d'ADN complémentaires, l'assemblage des nanoparticules va se produire via l'attachement des brins. Il est ainsi possible d'obtenir des clusters de nanoparticules de façon reproductible. Un simple chauffage permettant aux brins d'ADN de se détacher, l'assemblage est intégralement réversible. Il est également possible d'utiliser ce type de procédé pour détecter un polynucléotide donné [137]. En faisant réagir une solution de nanoparticules d'or fonctionnalisées avec une solution contenant un ADN complémentaire, l'hybridation des deux brins va entraîner la formation de clusters. La résonance du plasmon de surface étant différente dans le cas de nanoparticules isolées ou assemblées, on voit que cette méthode permet de tester la complémentarité de deux brins d'ADN donnés. La détection est dans ce cas particulièrement simple puisque qu'il se produit simplement un changement de couleur de la solution en cas d'assemblage.

Même si l'or est généralement considéré comme inerte chimiquement, il a été montré que les nanoparticules d'or (supportées par différents oxydes comme Fe_2O_3 ou TiO_2) ont des propriétés catalytiques intéressantes. L'oxydation du monoxyde de carbone ou la réduction de monoxyde d'azote par des catalyseurs à base de nanoparticules d'or est par exemple très efficace.

Ces premières découvertes ont ouvert un champ de recherche important étant données les applications industrielles potentiellement importantes [138–140]. Enfin les propriétés optiques des nanoparticules d'or peuvent être utilisées dans le domaine de l'optique non linéaire. En effet, les nanoparticules d'or possèdent une susceptibilité non linéaire du troisième ordre importante. Leur dispersion dans des verres pourrait donc fournir des matériaux intéressants et des publications significatives attestent déjà d'un fort intérêt en ce sens [141, 142].

4.1.4 Pourquoi l'or ?

Nous avons choisi pour notre étude cinétique de suivre la nucléation-croissance de nanoparticules d'or. Ce choix s'appuie d'abord sur le fait que ce type de matériau peut être facilement synthétisé à température ambiante en solution. Les voies de synthèse sont nombreuses, bien documentées et ont été reproduites de nombreuses fois par différents laboratoires. Les différents paramètres de la synthèse ont souvent un effet important sur la taille des nanoparticules tout en conservant une faible polydispersité. On peut ainsi considérer l'or colloïdal comme un système modèle. Plus spécifiquement, l'or se prête très bien à la diffusion des rayons X aux petits angles puisque sa densité électronique est très élevée. Le contraste entre les particules et le solvant est donc important ce qui permet d'obtenir une intensité diffusée significative même pour de faibles concentrations en nanoparticules ou pour de petites particules. Les propriétés optiques de ces nanoparticules peuvent aussi nous permettre de mener une étude cinétique par spectroscopie UV-visible qui pourrait fournir des informations complémentaires à celles obtenues par diffusion de rayonnement.

4.2 Description du système chimique

Nous avons choisi d'étudier une synthèse décrite récemment par Jana et Peng [6] qui implique la réduction d'un sel d'or solubilisé dans du toluène par un réducteur. Il s'agit d'une synthèse monophasique en solvant organique. Un sel d'or est solubilisé dans du toluène grâce à un tensio-actif cationique. L'or est ensuite réduit par l'addition d'un réducteur en présence d'un ligand. Par ligand, nous entendons une molécule organique à longue chaîne carbonée pouvant être un acide carboxylique, une amine ou un thiol.

4.2.1 Mode opératoire

Cette synthèse nécessite la préparation de *deux* solutions. L'une contenant le sel d'or, l'autre le réducteur et un ligand. Dans le protocole suivant, sont indiqués entre parenthèses les quantités correspondant à la synthèse qu'on appellera dans la suite « de référence ». L'abréviation DDAB désigne le tensioactif, bromure de dodécyltriméthylammonium. Le réducteur utilisé est le borohydrure de tétrabutylammonium, abrégé par TBAB. Une solution de DDAB de concentration $0,028 \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée en dissolvant la quantité adéquate de tensioactif dans du toluène.

Solution d'or Pour obtenir 7 mL de la solution d'or, il suffit de dissoudre 15 mg d' AuCl_3 dans 7 mL de la solution de DDAB. Le sel d'or se présente sous la forme de grains rouges foncés et compacts. La solubilisation est obtenue en plaçant la solution dans un bain à ultrasons pendant quelques minutes. Le sel d'or est un produit très hygroscopique il faut donc éviter

Composant	Concentration (mol.L ⁻¹)	rapport [composant]/[Au]
AuCl ₃	3,5.10 ⁻³	1
DDAB	2,8.10 ⁻²	8
TBAB	1,4.10 ⁻²	4
C ₁₀ OOH	0,5.10 ⁻¹	15

Tableau 4.1 – Concentrations des différents composants dans la solution après mélange des deux solutions de précurseurs.

tout contact prolongé avec l'air ambiant et conserver le flacon déjà ouvert en boîte à gant. La solution obtenue est translucide et de couleur jaune/orange.

Solution réductrice La solution de réducteur s'obtient en dissolvant la quantité voulu de TBAB (0,0500 g pour 7 mL) et de ligand (acide décanoïque : 0,1281 g) dans la solution de DDAB. Une effervescence est observée lors de la solubilisation du ligand dans la solution de réducteur lorsqu'il s'agit d'un acide carboxylique indiquant une réaction entre ces deux composants.

La réaction se fait ensuite en mélangeant un même volume des deux solutions sous agitation magnétique. L'aspect visuel de la solution change au cours de la synthèse. Après une courte décoloration très rapide, la solution devient rouge en un temps de l'ordre de la seconde. La densité optique de la solution augmente ensuite tout en gardant cette couleur caractéristique. Le tableau 4.1 résume les concentrations des différents composants pour la synthèse de référence. Pour un rendement de 100 %, en considérant la densité de l'or métallique (19,28 g.cm⁻³), la fraction volumique en or dans la solution finale est de 0,003 %.

4.2.2 Caractérisation

Spectroscopie UV-Visible Le spectre UV-visible des nanoparticules issues de la synthèse de référence présente un pic de résonance plasmon situé à 529 nm (figure 4.2). Cette longueur d'onde se situe bien dans l'intervalle généralement observé pour des nanoparticules d'or dont le diamètre dépasse 5 nm.

Microscopie électronique en transmission Les clichés de microscopie ont été réalisés par Jean-Marc Verbavatz (DBCM/DSV, CEA Saclay). Les échantillons sont obtenus en déposant une ou deux gouttes de la solution de nanoparticules sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Deux images obtenues pour la synthèse de référence sont présentées figure 4.3. Elles attestent de la présence de nanoparticules dont le diamètre moyen se situe autour de 7 nm.

4.2.3 Avantages de ce système

Pour une étude sur les mécanismes de nucléation-croissance de nanoparticules suivis *in-situ*, ce système offre un certain nombre d'avantages comparé à d'autres synthèses :

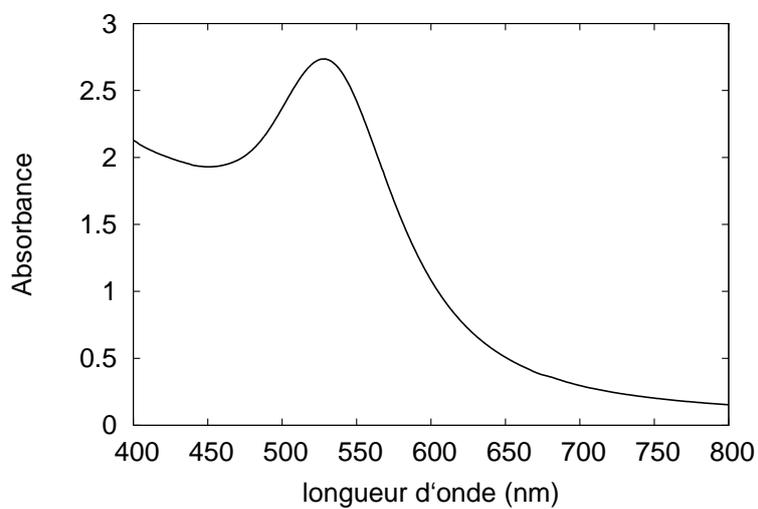


Figure 4.2 – Spectre UV-Visible d'une solution de nanoparticules d'or issue la synthèse de référence.

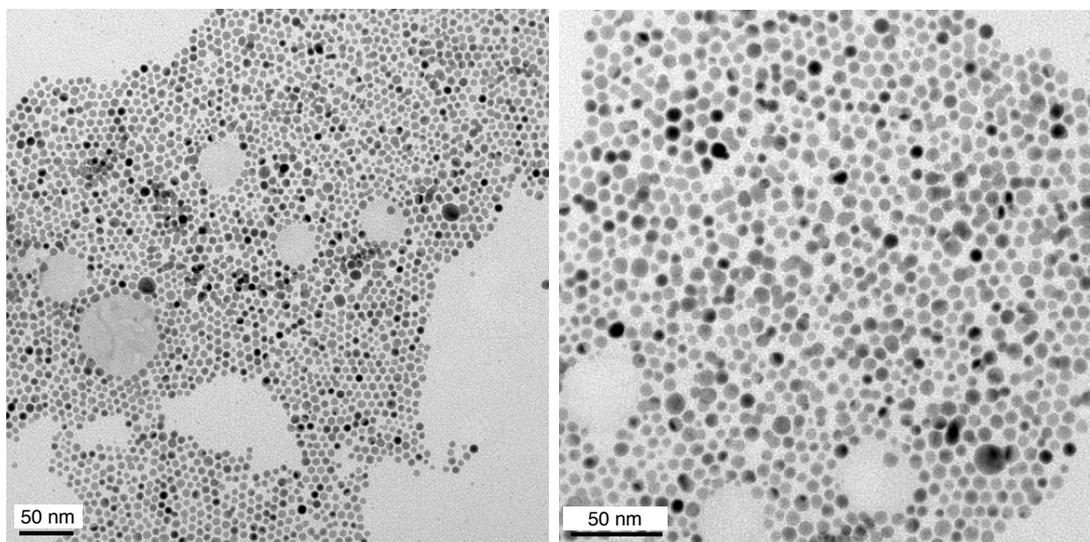


Figure 4.3 – Micrographies de microscopie électronique en transmission de nanoparticules d'or obtenues par la synthèse de référence. La barre d'échelle représente 50 nm.

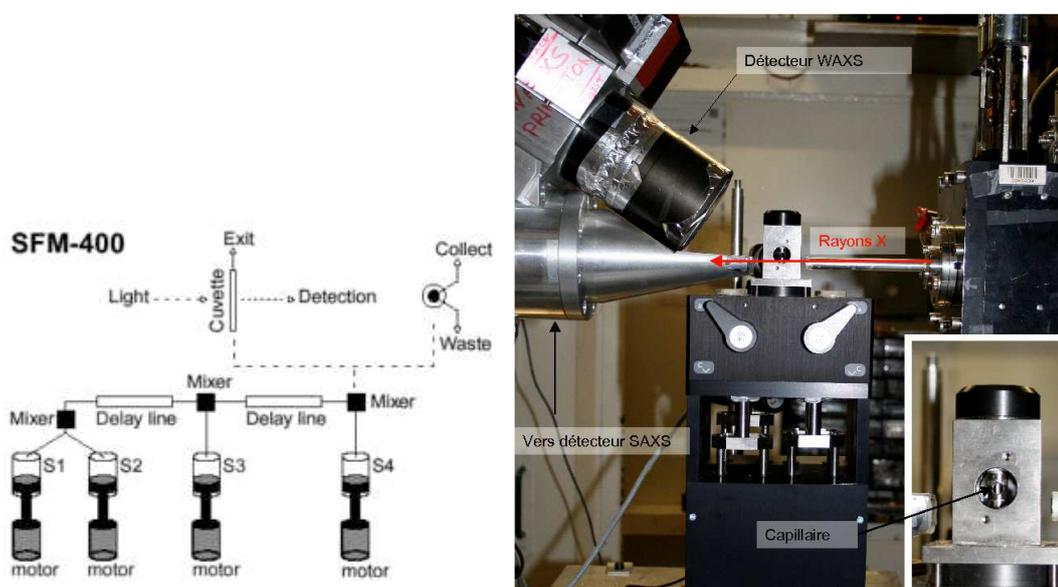


Figure 4.4 – Gauche : Schéma de l'appareil de flux stoppé SFM 400 de la marque BioLogic. Droite : photo du montage expérimental utilisé lors des expériences à l'ESRF.

1. il s'agit d'abord d'une synthèse monophasique contrairement à la méthode de Burst [19] ce qui permet la mise en oeuvre de techniques de mélange automatisées telles que celle utilisée dans la suite ;
2. comme indiqué dans la publication initiale [6], la variation des paramètres expérimentaux tels que le rapport réducteur sur or, la nature et la quantité du ligand permet de faire varier la taille moyenne et la cinétique de la réaction. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de l'influence de ces différentes conditions expérimentales ;
3. la fraction volumique en nanoparticules est suffisamment importante pour qu'il soit possible d'observer un signal significatif en diffusion de rayonnement. Si on considère par exemple que l'on souhaite détecter 1 % de l'or initial sous la forme de nanoparticules de rayon 1 nm, l'intensité diffusée par une telle solution à $q = 0$ sera $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$ ce qui est tout à fait accessible en un temps d'acquisition de l'ordre de 50 ms sur une ligne de diffusion synchrotron ;
4. la cinétique de nucléation-croissance, quoique rapide, correspond à des temps accessibles en tenant compte des contraintes expérimentales (temps de mélange, temps d'exposition aussi bien en diffusion qu'en spectroscopie UV-visible).

4.3 Technique du flux stoppé

4.3.1 Principe et matériel utilisé

Les cinétiques que nous souhaitons étudier ayant des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde, il est impératif de disposer d'un appareil permettant le mélange des réactifs en un temps très court. La méthode du flux stoppé [143] permet une telle résolution en temps (c'est à

dire un temps entre le mélange et la première acquisition inférieur à 20 ms). Cette technique de mélange a déjà été utilisée, couplée à de la spectroscopie UV-Visible, pour étudier des cinétiques de repliement de protéines [144, 145]. Plus récemment, elle a été couplée à la diffusion de rayonnement pour étudier des mécanismes de synthèse de matériaux [146–148] ou des transformations structurales rapides dans des systèmes de tensioactifs [149–151].

Le principe de l'appareil consiste à mélanger les liquides réactifs par une chambre de mélange. La détection se fait ensuite en aval dans une cellule adaptée au type de technique utilisée. Grâce à une vitesse d'injection importante et une géométrie de chambre de mélange bien adaptée, le mélange est turbulent ce qui en assure la reproductibilité et la rapidité. L'appareil utilisé est un SFM 400 de la marque Bio-Logic dont une représentation schématique est présentée figure 4.4. Il est composé de quatre seringues creusées dans un bloc de Peek[©] (un polymère fluoré) permettant d'injecter à des vitesses voulues différents produits via les chambres de mélange et les différentes lignes à retard. Les pistons commandant les seringues sont actionnés par des moteurs pas à pas contrôlés par un logiciel dédié. Il est possible d'indiquer, grâce au logiciel dédié, le volume de solution injecté par chaque seringue et la vitesse d'injection.

Dans notre étude, le solvant utilisé étant le toluène, il est important d'utiliser des seringues et des joints en Peek[©] dans la mesure ou d'autres matériaux couramment utilisés (comme le Viton[©]) pour des solutions aqueuses gonflent au contact du toluène. Ce gonflement empêche une bonne utilisation de l'appareil puisque le frottement répété des joints gonflés sur les parois lors des injections successives entraîne leur dégradation rapide.

Cet appareil est monté soit sur la ligne ID2 de l'ESRF (voir photo 4.4), soit sur un spectromètre UV-Visible au laboratoire. Dans le premier cas, la détection se fait par une caméra CCD rapide dont les caractéristiques sont détaillées au chapitre 3. La cellule d'observation est alors un capillaire en quartz de rayon 1.5 mm dont l'adaptation sur l'appareil de flux stoppé a nécessité la conception d'une cellule *ad hoc* par Patrick Haltebourg (LIONS/CEA Saclay). Dans le cas de la spectroscopie UV-visible, la détection se fait par une barrette de diodes (J&M Tidas, MMS/16 500-3, fournit par Bio-Logic) rapides qui permet d'acquérir l'absorbance de la solution entre 200 et 800 nm en un temps minimum de 0,8 ms. La cellule d'observation est une cuve en quartz d'épaisseur 1,5 mm fournie par BioLogic.

4.3.2 Déroutement d'une expérience

Remplissage et lavage Dans notre étude, les deux solutions à mélanger sont la solution initiale d'or (III) et la solution de réducteur. Le remplissage de l'appareil de flux-stoppé se fait par des seringues externes connectées aux seringues internes. Deux seringues externes sont donc remplies avec les solutions de précurseurs. Pour éviter la présence de bulles à l'intérieur de l'appareil, plusieurs aller-retours sont effectués entre la seringue interne et la seringue externe. L'injection se fait ensuite grâce au logiciel qui est couplé à l'acquisition des spectres de diffusion. 300 μL de chaque solution sont d'abord injectés sans que l'acquisition ne soit déclenchée, ceci permet un remplissage complet des lignes à retard en amont du capillaire. Après 5 ms de pause, un volume de 100 μL de chaque solution est injecté et la détection est cette fois-ci synchronisée à l'injection. Une fois l'acquisition terminée, tous les canaux de l'appareil sont lavés

avec du toluène puis avec du propanol.

Le lavage de la cellule de détection se fait avec de l'eau régale¹ diluée qu'on laisse agir une dizaine de minute jusqu'à obtention d'un diagramme de diffusion (ou d'un spectre UV-visible) du toluène identique à celui trouvé avant l'injection. Le lavage au propanol entre le lavage au toluène et le lavage à l'eau régale permet d'éviter la formation d'une émulsion eau-toluène difficile à éliminer des canaux de l'appareil par la suite.

Séquences Lors d'une expérience de SAXS, les temps d'acquisition sont de 50 ms. Le temps d'attente minimum entre deux diagrammes est de 80 ms. Ce temps correspond au délai nécessaire entre deux acquisitions pour que la caméra CCD « vide » ses canaux et puisse enregistrer un nouveau diagramme. Le temps « mort » entre l'injection et la première acquisition est de 6 ms et correspond au temps nécessaire au parcours de la solution entre la chambre de mélange et la cellule de détection. Le nombre maximum de diagrammes pour une séquence est de 120 ce qui permet pour les paramètres décrits d'avoir accès à des temps compris entre 100 ms et 16 secondes avec une résolution en temps de 130 ms. Si on souhaite acquérir également le diagramme WAXS, le temps d'acquisition doit être plus important (typiquement de l'ordre de 200 ms) et le temps d'attente entre deux spectres doit aussi être supérieur (600 ms). La résolution en temps est donc dans ce cas moins bonne d'un ordre de grandeur (800 ms pour les paramètres utilisés dans notre étude).

Il est bien sûr possible de faire varier tous ces paramètres à loisir, ce qui permettrait par exemple d'obtenir une meilleure résolution lors des premiers instants en jouant sur le temps « mort » entre l'injection et la première acquisition. Le temps d'attente entre deux spectres peut suivre une loi géométrique ce qui permet d'obtenir une bonne résolution aux temps courts tout en ayant accès à des temps de plusieurs dizaines de secondes en fin de séquence.

Dans le cas de l'étude par spectroscopie UV-visible, il n'y a pas de temps mort entre deux spectres successifs. Une meilleure résolution en temps est obtenue (0,8 ms).

4.4 Spectroscopie UV-Visible

Comme nous l'avons vu précédemment, les nanoparticules d'or possèdent des propriétés optiques particulières. En outre, il est visible à l'œil nu que la couleur de la solution évolue au cours de la synthèse passant du jaune au rouge vif, via une étape intermédiaire de décoloration. Il est donc naturel de tenter d'obtenir des informations plus quantitatives par spectroscopie UV-visible.

Résultats La figure 4.5 présente les résultats obtenus lors d'une séquence typique pour la synthèse de référence. Une partie des spectres sont représentés pour différents temps et laissent clairement apparaître trois phases distinctes. Dans un premier temps (phase 1), entre le début de la réaction et 100 ms une bande située initialement vers 400 nm disparaît progressivement. La figure 4.5c) permet de voir clairement que l'absorbance à 400 nm décroît fortement dans

¹L'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés (3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 d'acide nitrique) capable de dissoudre certains métaux nobles tels le platine, l'or ou le tantale insolubles dans ces acides seuls ou, tout autre acide simple concentré. http://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_r%C3%A9gale

les premiers instants de la réaction. Le spectre reste ensuite inchangé pendant 300 ms (phase 2) puis une bande dont le maximum se situe aux alentours de 530 nm apparaît et gagne en intensité (phase 3). En parallèle, l'absorption aux longueurs d'onde comprises entre 400 et 500 nm croît également. La figure 4.5.d) indique que l'absorbance à 544 nm croît à partir de 0,4 s. On distingue cependant clairement deux régimes bien définis séparés par une rupture de pente nette située à 0,8 s. Entre 0,4 et 0,8 s l'absorbance augmente rapidement, tandis que cette augmentation est ralentie par la suite. La longueur d'onde correspondant au maximum de cette bande est représenté sur la figure 4.5e). On constate que ce maximum passe de 505 nm à 560 nm au cours de la réaction. Ce décalage vers le rouge est très marqué dans les premières secondes et ralentit par la suite.

Interprétation La bande située vers 400 nm qui disparaît lors des premiers instants de la réaction est due à la présence d'un complexe entre l'or (III) et le DDAB initialement présent en solution. Sa disparition progressive est en accord avec l'observation d'une décoloration rapide visible à l'œil nu et est due à la réduction de l'or (III) en or (I) ou (0) dont les complexes n'absorbent pas dans l'UV-visible [152]. Après cette première étape d'une durée de 150 ms, le spectre UV-visible de la solution reste inchangé pendant 250 ms avant l'apparition de la bande située à 500 nm qui correspond au plasmon de surface des premières nanoparticules d'or. L'intensité de cette bande augmente fortement pendant 500 ms et est accompagné d'un accroissement de l'absorbance à des longueurs d'onde plus faibles traduisant la présence d'or sous forme solide en solution [153].

Premières conclusions Ces expériences nous permettent d'avoir un premier aperçu de la cinétique de nucléation-croissance et nous donnent des renseignements complémentaires à ce qu'il est possible d'obtenir *a priori* par des expériences de diffusion de rayonnement. Au niveau moléculaire tout d'abord, l'or (III) initialement présent en solution a totalement disparu avant l'apparition des premières nanoparticules. La disparition de la bande à 400 nm se fait en 150 ms alors que la bande plasmon n'apparaît qu'à partir de 400 ms. Ce résultat est en accord avec le fort excès de réducteur (par rapport à l'or) qui implique une réduction rapide du sel d'or. On peut donc affirmer qu'il n'y a plus d'or (III) en solution quand les premières particules apparaissent. Il est cependant impossible de distinguer avec ces expériences l'or (I) de l'or (0) qui va intervenir comme précurseur lors la formation des nanoparticules. Il est probable que la réduction de l'or (I) en or (0) ait lieu pendant la période d' « incubation » observée entre 100 et 450 ms durant laquelle aucun changement n'est observé dans les spectres UV-visible, permettant ainsi d'atteindre la sursaturation en or (0) nécessaire à la formation des particules. La nucléation-croissance des particules a lieu par la suite comme l'atteste la forte croissance en intensité de la bande plasmon et se décompose clairement en deux phases distinctes séparées par une rupture de pente observée à 800 ms dans l'intensité de la bande plasmon. Le fait que le maximum de la bande plasmon se déplace vers le rouge avec le temps montre que la taille moyenne des particules augmente. Il n'est cependant pas possible d'extraire de façon précise le rayon moyen des particules de la position de cette bande comme indiqué §4.1.2 . Les expériences de diffusion devraient nous donner accès à cette grandeur qu'il serait utile de comparer aux longueurs d'onde plasmon observées ici.

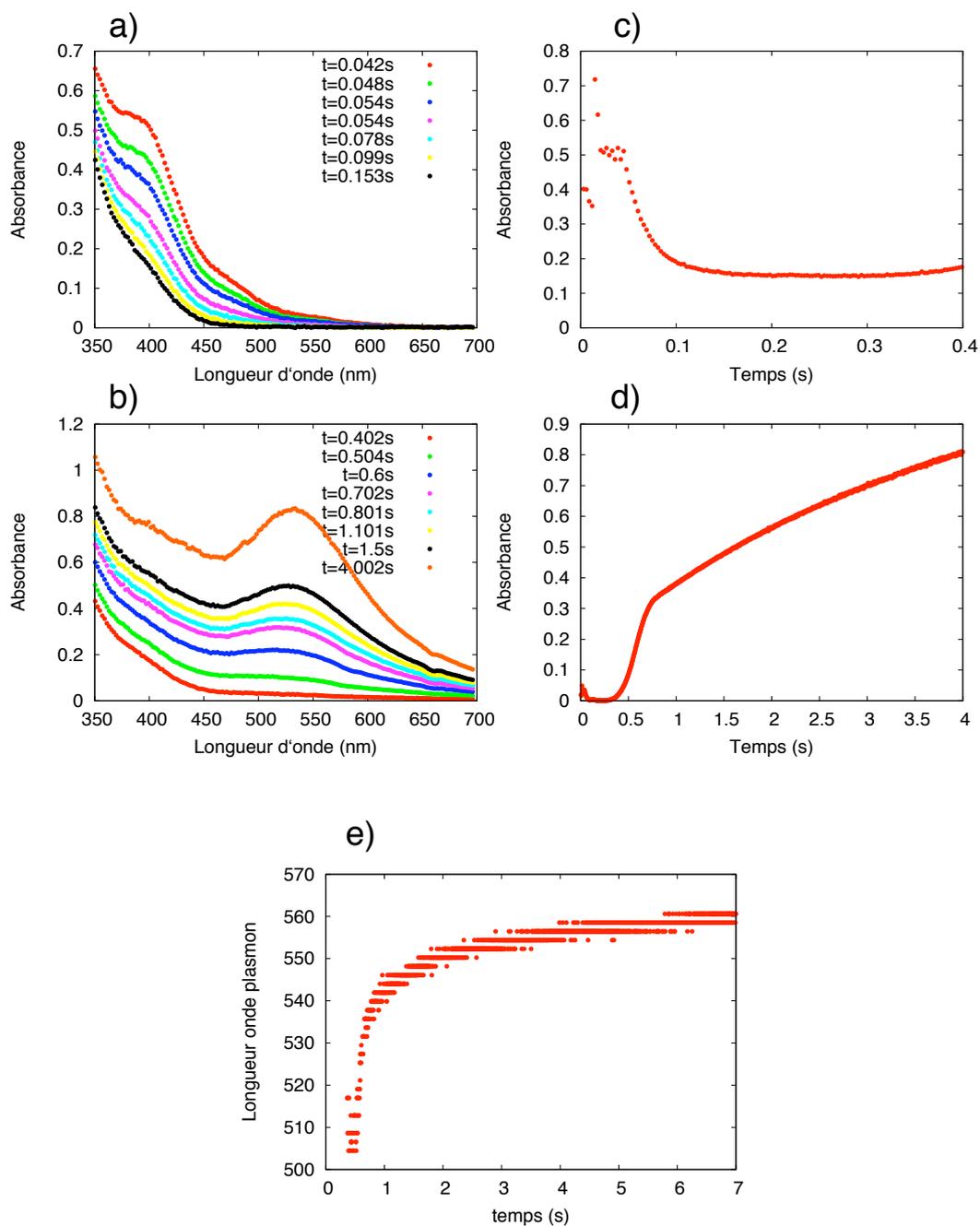


Figure 4.5 – a) et b) représentent les spectres UV-visibles pour différents instants lors de la synthèse de référence. c) et d) représentent l'absorbance en fonction du temps pour respectivement $\lambda = 400 \text{ nm}$ et $\lambda = 544 \text{ nm}$. e) représente la longueur d'onde du maximum du pic plasmon en fonction du temps.

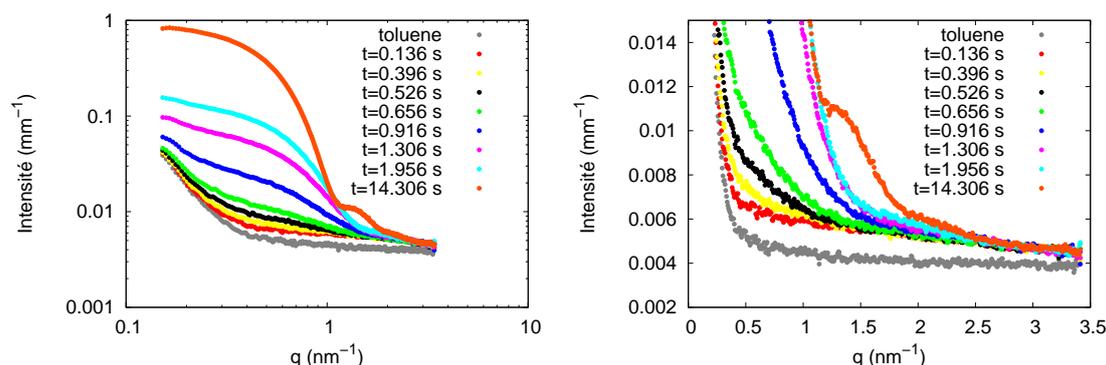


Figure 4.6 – Diagrammes de diffusion « bruts » obtenus pour la séquence de référence. A gauche, les diagrammes choisis sont visibles en intégralité sur une échelle log-log. A droite, la représentation lin-lin met en avant les grands angles et les faibles intensités, permettant ainsi de constater la superposition des diagrammes aux grands angles pour les différents temps.

4.5 Diffusion des rayons aux petits angles, soustraction du solvant

Les traitements précédents (voir chapitre 3) permettent d'obtenir des diagrammes de diffusion à l'échelle absolue. L'intensité totale détectée lors d'une expérience de diffusion se compose généralement de plusieurs termes. Il est nécessaire de soustraire certains termes au signal total pour extraire l'information pertinente et pouvoir ajuster les diagrammes expérimentaux à un modèle théorique. Cette étape est souvent cruciale dans la mesure où une mauvaise soustraction du solvant peut compromettre la bonne exploitation des données. Dans notre cas, l'intensité diffusée peut se décomposer en trois termes :

$$\Delta N = \Delta N_{\text{cap}} + \Delta N_{\text{sol}} + \Delta N_{\text{part}}, \quad (4.3)$$

où ΔN_{cap} désigne l'intensité diffusée par le capillaire, ΔN_{sol} la diffusion due au solvant et ΔN_{part} le signal produit par les particules, i.e. celui qui nous intéresse en premier chef. Les deux autres contributions doivent donc être soustraites du signal total. La figure 4.6 présente l'intensité obtenue pour les premiers instants d'une séquence.

Il est d'abord important de noter que les deux premiers diagrammes (pour $t = 6$ ms et 136 ms) de diffusion sont parfaitement superposés. Une légère différence est ensuite visible dans la gamme intermédiaire de vecteurs de diffusion. La forte remontée aux petits angles observée sur tous les diagrammes est due à la diffusion par le capillaire. Aux grands vecteurs de diffusion, l'intensité est en revanche constante tout au long de la séquence et est légèrement plus élevée que celle obtenue avec du toluène dans le même capillaire. Il semble donc que les solutions de précurseurs avant la formation des particules diffusent légèrement plus que le toluène. La figure 4.7 présente le diagramme de diffusion auquel a été soustrait le toluène dans son capillaire, d'une solution initiale d' AuCl_3 solubilisé dans le DDAB telle que celles utilisées lors des synthèses. Ce graphique nous confirme que la solution de précurseurs diffuse plus que le toluène et qu'une certaine structuration est présente puisqu'on observe une légère décroissance de l'intensité aux grands vecteurs de diffusion. L'ajustement de ce diagramme à un modèle de sphères polydisperses indique que l'intensité observée correspond à une population de sphères de rayon moyen 0,76 nm. Cette solution ne contient que du DDAB et de l' AuCl_3 . Ce signal

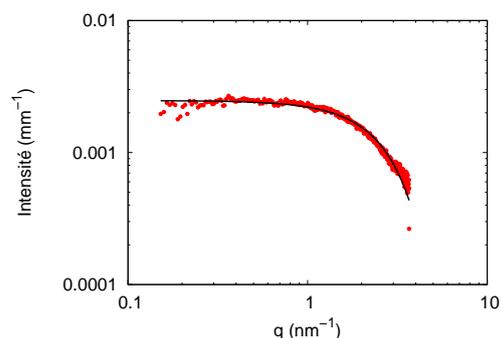


Figure 4.7 – Diagramme de diffusion d’une solution de précurseur d’or et ajustement correspondant à une distribution de sphères de rayon moyen 0,76 nm.

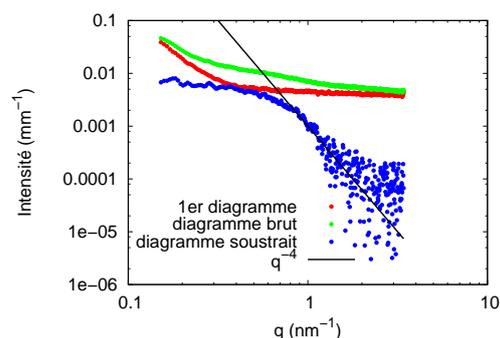


Figure 4.8 – Soustraction des diagrammes de diffusion. Sont présentés le premier diagramme (en rouge), un diagramme « brut » (en vert) et le résultat de la soustraction. La droite en noir atteste du fait que l’intensité du diagramme soustrait suit bien une loi en q^{-4} .

correspond sans doute à de petites micelles inverses de DDAB, le contraste venant alors des têtes polaires du tensioactif accompagnées pour certaines d’or dont la densité électronique est plus importante que celle des chaînes carbonées et du toluène.

Il faut donc soustraire ce signal pour qu’on n’observe que celui dû aux particules d’or. Le signal des précurseurs va cependant dépendre de la composition précise des échantillons à chaque séquence. Le premier diagramme acquis lors des séquences correspond au mélange des deux solutions de précurseurs après 6 ms. Lors des expériences UV-visible, il a été constaté qu’à un tel temps, les nanoparticules ne sont pas encore présentes en solution. Ce premier diagramme correspond donc à la diffusion causée par les précurseurs et il paraît cohérent de soustraire ce diagramme aux suivants. Cela permet ainsi de soustraire à la fois le capillaire et le « solvant » qui dans notre cas présente une légère structuration. La figure 4.8 présente le résultat de la soustraction. La remontée aux petits angles due au capillaire est bien supprimée par la soustraction. Aux grands angles, l’intensité obtenue suit une loi en q^{-4} conformément à ce qui est attendu pour une assemblée de particules. Ce traitement est effectué pour tous les diagrammes d’une même séquence et ce sont ces diagrammes soustraits qui sont, dans la suite, utilisés. La soustraction du solvant est compliquée dans notre cas par le fait que la solution de départ est légèrement structurée. La méthode utilisée permet une soustraction précise du solvant et donne des résultats conformes aux attentes pour les premiers instants. Le comportement de l’intensité diffusée aux grands angles est très dépendant de la soustraction du solvant puisque les intensités en jeu sont très faibles. Un inconvénient de la méthode utilisée est que l’intensité soustraite est toujours la même au cours de la séquence. Un éventuel changement de structure du solvant au cours de la synthèse peut, par exemple, rendre ce traitement inapproprié et il est important de garder cet état de fait en mémoire lors de l’analyse des données. Il est cependant impossible d’un point de vue technique de mesurer une référence qui évolue au cours du temps. La solution que nous avons adoptée semble être, en fait, la seule possible.

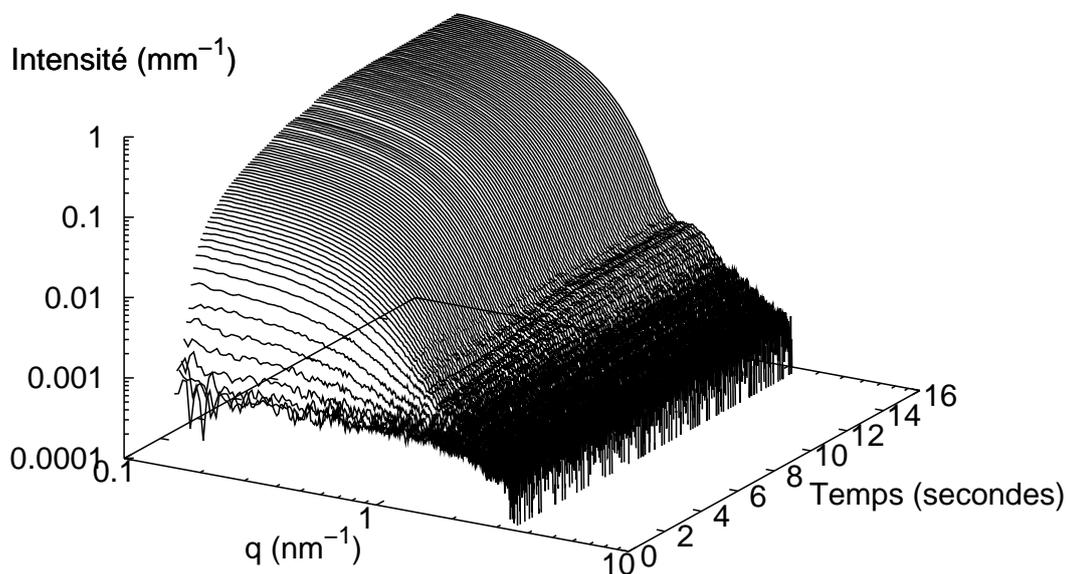


Figure 4.9 – Diagramme de diffusion SAXS en fonction du temps. L'intensité diffusée aux petits angles augmente fortement dans les premiers instants. L'oscillation du facteur de forme se déplace vers les petits angles au fur et à mesure que les particules grossissent.

4.6 Ajustement des diagrammes de diffusion

4.6.1 Aperçu général et invariant

Un examen qualitatif des diagrammes de diffusion obtenus après soustraction du solvant permet d'obtenir des informations qui vont guider notre démarche lors de leur ajustement plus quantitatif. Les figures 4.9 et 4.10 présentent l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du temps après soustraction du solvant. On note que l'intensité diffusée aux petits angles augmente fortement lors de la première seconde. On constate également l'apparition vers 3 nm^{-1} d'une oscillation caractéristique d'un facteur de forme d'un objet nanométrique. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, cette bosse se déplace vers les petits vecteurs de diffusion ce qui traduit une augmentation de la taille des objets.

A partir de ces diagrammes, il est possible d'obtenir sans ajustement préalable la quantité d'or contenue dans les particules via le calcul de l'invariant. On rappelle que cette grandeur est donnée par :

$$\mathcal{Q} = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = 2\pi^2\Phi(1 - \Phi)(\Delta\rho)^2. \quad (4.4)$$

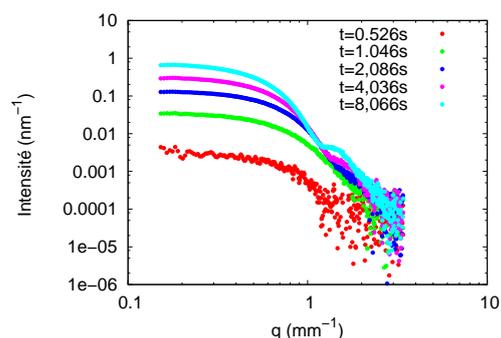


Figure 4.10 – Diagramme de diffusion après soustraction du toluène pour différents instants

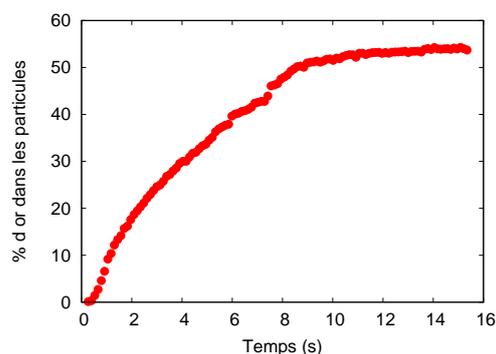


Figure 4.11 – Pourcentage d'or contenu dans les nanoparticules d'or en fonction du temps tel que calculé par la mesure de l'invariant des diagrammes de diffusion.

Les solutions moléculaires ne diffusant pas, on admet par la suite que le signal résiduel après soustraction est uniquement dû aux particules en formation. Dans ce cadre, en prenant comme hypothèse un contraste or-toluène (voir §4.6.2 pour le détail du calcul), on peut calculer la fraction volumique en objets diffusants Φ et en déduire le pourcentage d'or contenu dans les particules en fonction du temps (figure 4.11).

Au cours de la réaction, la quantité d'or dans les particules ne cesse d'augmenter. Après une courte phase initiale, la quantité d'or dans les particules croît rapidement pendant la première seconde. Une inflexion est observée ensuite et la croissance ralentit légèrement avant que la quantité d'or dans les particules n'atteigne un plateau pour une valeur d'environ 53 % de l'or initialement présent en solution. Le rendement de la réaction n'est donc pas de 100 % sur la plage de temps que nous observons. Une partie de l'or initialement présent en solution ne participe pas aux nanoparticules et reste à l'état de monomère. Nous rappelons que ce résultat n'est accessible que lorsque les diagrammes de diffusion sont traités à l'échelle absolue.

4.6.2 Description du modèle et hypothèses

L'ajustement des diagrammes de diffusion ne permet pas, en général, d'obtenir la distribution en taille d'un système de particules de forme inconnue sans faire des hypothèses *a priori*. Un même diagramme de diffusion pourra toujours être modélisé de façon équivalente par différents modèles incluant une distribution en taille, en forme, en densité de longueur de diffusion ou une combinaison des trois. Le nombre des paramètres d'ajustement doit être minimum et ces derniers doivent être, autant que faire se peut, indépendants les uns des autres. Il faut donc faire un certain nombre d'hypothèses de départ raisonnables dont la validité sera testée à la fois par la qualité des ajustements obtenus et par leur pertinence physique.

Nous avons choisi de décrire la solution de particules au cours de leur nucléation-croissance comme des sphères homogènes d'or dont la distribution en taille suit une loi gaussienne. Les hypothèses qu'impliquent cette modélisation sont donc les suivantes :

1. les particules sont considérées comme homogènes quel que soit leur rayon. La densité électronique de diffusion est donc la même dès que l'on se situe à l'intérieur de la nanoparticule et est égale à celle de l'or massif cristallisé. A l'extérieur de la nanoparticule

la densité électronique est celle du toluène. L'interface nanoparticule-solvant est ainsi considéré comme étant d'épaisseur nulle ;

2. la forme des particules est sphérique. Cette hypothèse semble raisonnable dans la mesure où les caractérisations préalables des nanoparticules ne font pas apparaître d'anisotropie marquée. Un facettage des particules de métaux nobles est souvent observé, nous examinerons en annexe l'effet qu'un tel facettage aurait sur les diagrammes de diffusion. Il sera montré que cet effet peut jouer sur l'intensité diffusée au grands angles puisqu'une morphologie facettée entraîne un moindre rapport surface sur volume par rapport à la sphère parfaite ;
3. La distribution en nombre des particules suit une distribution gaussienne tout au long de la réaction.

L'intensité diffusée par la solution est donc donnée par (voir chapitre 3) :

$$I(q) = n\Delta\rho^2(4\pi)^2 \int_0^\infty D(R)R^6 \left(\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 dR, \quad (4.5)$$

avec $\Delta\rho$ le contraste entre les particules et le solvant, n le nombre de particules par unité de volume et :

$$D(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.6)$$

où R_0 est le rayon central de la gaussienne et σ traduit la polydispersité de la distribution.

Le contraste est donné par $\Delta\rho = \rho_{\text{toluène}} - \rho_{\text{or}}$. En connaissant la densité du toluène ($0,87 \text{ g.cm}^{-3}$) et sa masse molaire ($92,14 \text{ g.mol}^{-1}$), on trouve $\rho_{\text{toluène}} = 8,015.10^8 \text{ mm}^{-2}$.

De la même manière on calcule pour l'or (densité de $19,28 \text{ g.cm}^{-3}$ et masse molaire de $196,96 \text{ g.mol}^{-1}$) $\rho_{\text{or}} = 1,313.10^{10} \text{ mm}^{-2}$, soit au final, $\Delta\rho = 1,2326.10^{10} \text{ mm}^{-2}$.

Les paramètres qui vont être ajustés sont donc au nombre de trois : la concentration en particules n , le rayon R_0 et la polydispersité σ .

4.6.3 Mise en œuvre

L'intégration de l'équation 4.5 se fait numériquement en prenant en compte des rayons compris entre 0,4 et 6 nm par pas de 0,05 nm. Etant donnée la gamme de vecteur de diffusion utilisée il n'est pas possible de distinguer les détails de la distribution en taille en deça de 0,4 nm. La signification physique d'une particule de rayon inférieur à 0,4 nm est d'ailleurs difficile à appréhender. Il a cependant été vérifié que l'intensité diffusée n'est pas modifiée en prenant en compte un rayon de coupure plus petit. Pour que la distribution soit correctement normée, il faut diviser l'intensité diffusée par une constante de normalisation. Cette constante n'intervient que dans le cas d'une intégration numérique puisque la distribution gaussienne est normée à 1. L'intensité diffusée est donc calculée selon :

$$I(q) = n\Delta\rho^2(4\pi)^2 \frac{\sum_{r=0,4}^6 D(r, R_0, \sigma) r^6 \left(\frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \right)^2}{\sum_{r=0,4}^6 D(r, R_0, \sigma)}. \quad (4.7)$$

Chaque diagramme de la séquence est ainsi ajusté à ce modèle grâce à la méthode des moindres carrés résolue par l'algorithme de Levenberg-Marquardt [154]. Les conditions initiales sont $n = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $R_0 = 2 \text{ nm}$ et $\sigma = 0,1$. A chaque temps, les valeurs ajustées lors du temps

précédent sont prises comme valeurs initiales ce qui permet une convergence plus rapide. Pour évaluer quantitativement la qualité des ajustements, on définit le paramètre :

$$\chi^2 = \sum_q \left(I_{\text{exp}}(q) - I_{\text{modèle}}(q) \right)^2. \quad (4.8)$$

4.6.4 Résultats et discussion

La figure 4.12 présente les résultats obtenus. On peut de façon claire, distinguer trois phases successives lors de la formation des nanoparticules. Pendant une première phase correspondant aux diagrammes acquis lors de la première seconde, le rayon du centre de la gaussienne est de l'ordre de 1 nm et le nombre de particules croît fortement. Lors d'une seconde phase, le nombre de particules diminue pendant que le rayon R_0 augmente. Dans le même temps, la largeur à mi-hauteur de la distribution en taille des particules diminue de moitié. Enfin, lors d'une phase de croissance, le nombre de particules ainsi que la largeur à mi-hauteur restent relativement constants pendant que le rayon continue de s'élever. Le nombre de particules augmente cependant légèrement pendant cette phase. Les figures 4.13 et 4.14 présentent les distributions en nombre pour différents temps ainsi que les diagrammes de diffusion et les ajustements correspondants.

Pour les quatre premiers diagrammes (entre 0,5 et 1 secondes), la forme de la distribution en taille reste constante dans les limites de la précision des ajustement. En effet, les premiers diagrammes étant fortement bruités aux grands angles, la détermination précise et simultanée du rayon moyen et de σ est difficile. Il faut donc considérer que les variations observées pour le rayon et le paramètre σ sur ces trois premiers diagrammes ne sont pas pleinement significatives. En revanche, on peut sans ambiguïtés tirer de ces ajustements deux résultats importants sur la phase de nucléation :

1. le rayon moyen des particules pendant la nucléation est de $1 \pm 0,3$ nm ;
2. le nombre de particules augmente fortement, passant de $0,02 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ à $0,15 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ entre les instants $t = 0,526$ s et $t = 1,176$ s.

On assiste ensuite à une augmentation du rayon moyen des particules ainsi qu'à une diminution de la largeur à mi-hauteur de la distribution en taille. Ce changement de régime correspond à l'apparition d'une oscillation aux grands vecteurs de diffusion traduisant un rétrécissement de la distribution en taille. Alors que le rayon moyen augmente, la largeur à mi-hauteur diminue ce qui entraîne une diminution du nombre de particules. Cette phase intermédiaire entre la nucléation et la croissance est très courte dans la mesure où le nombre de particules diminue brutalement entre 1,176 s et 1,306 s et il est difficile de la décrire de manière plus détaillée.

La qualité des ajustement est très bonne et constante du début de la réaction jusqu'à environ 6 s comme l'attestent aussi bien la très faible valeur de χ^2 pendant cet intervalle de temps que l'examen visuel des ajustements (figures 4.12, 4.13 et 4.14). On observe en revanche sur des temps plus longs, une légère détérioration de la qualité des ajustements qui se traduit par une augmentation du paramètre χ^2 . L'intensité calculée est, aux grands vecteurs de diffusion, *sur-évaluée* par rapport à l'intensité expérimentale (voir la quatrième figure dans la colonne de droite de la figure 4.12). Cette dernière dévie aux grands angles du comportement asymptotique

en q^{-4} prédit par le théorème de Porod et adopte une décroissance plus rapide. En revanche, l'ajustement des données est toujours excellent aux petites valeurs de q ainsi que sur la gamme intermédiaire de vecteurs de diffusion. La perte du régime de Porod attendu aux grands vecteur de diffusion pour les temps « longs » peut facilement être expliquée par le fait que la procédure de soustraction n'est plus aussi rigoureuse qu'au début de la réaction. On rappelle en effet (voir §4.8) que de petites micelles contribuent initialement à l'intensité totale diffusée et que ce signal doit être soustrait pour obtenir l'intensité diffusée par les nanoparticules d'or. Il est possible qu'au cours de la formation des particules, ces micelles disparaissent progressivement. Ainsi, l'intensité diffusée par le « solvant » diminue avec le temps et le signal soustrait est plus important que la contribution réelle des petites micelles. Il est donc logique que la procédure de soustraction adoptée entraîne un tel écart à des temps longs mais il est difficile de quantifier précisément ce phénomène sans une étude plus approfondie des solutions de précurseurs, étude rendue d'autant plus problématique que les intensités en jeu sont très faibles et difficilement détectables. L'écart observé est cependant faible en terme d'intensité et cantonné à une petite gamme de vecteur de diffusion. Les paramètres issus de l'ajustement des données peuvent donc être considérés comme fiables.

En résumé, l'ajustement des diagrammes de diffusion au cours d'une séquence nous a permis de montrer de façon claire que la formation des nanoparticules d'or résulte, dans ces conditions expérimentales de la succession de trois étapes. Dans une première étape de nucléation la gaussienne qui ajuste mieux les diagrammes est centrée à $1 \pm 0,3$ nm. Sa forme n'évolue guère mais le nombre de particules augmente fortement. Cette phase dure environ 1 s et s'arrête alors que seulement 10% de l'or initialement présent en solution est consommé comme l'indique la mesure de l'invariant. Dans une deuxième phase intermédiaire, la distribution en taille se rétrécit tandis que le rayon moyen commence à croître, le nombre de particules diminue alors brusquement. Enfin, lors d'une phase de croissance, le rayon central de la distribution augmente tandis que le nombre de particules et la largeur à mi-hauteur restent constants. Dans la section 4.8 nous modéliserons de façon plus précise les différentes phases.

4.7 Diffusion des rayons X aux grands angles

Comme indiqué précédemment, il est possible sur la ligne ID2 de l'ESRF, d'acquérir en même temps que le diagramme de diffusion aux petits angles, une partie du diagramme de diffusion aux grands angles grâce à une seconde caméra CCD. La figure 4.15 présente les diagrammes de diffusion aux grands angles en fonction du temps. Il est clairement visible que deux pics de diffraction apparaissent au cours de la synthèse à des valeurs de vecteur de diffusion respectivement de $31,4$ et $35,5$ nm⁻¹. Ces deux valeurs correspondent aux pics 111 et 200 du réseau FCC de l'or cristallin. L'intensité de ces pics augmentent avec le temps, ce qui est cohérent avec le fait que la quantité d'or cristallin en solution croît lors du déroulement de la réaction.

La figure 4.16 présente les résultats de traitements effectués sur ces diagrammes de diffraction. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est proportionnelle à la taille caractéristique des domaines cristallins d'après la formule de Debye. Nous avons donc ajusté le pic 111 des diagrammes à une gaussienne et extrait sa largeur à mi-hauteur. On constate que cette grandeur ne varie pas de façon significative au cours du temps. Ceci est certainement dû à la faible

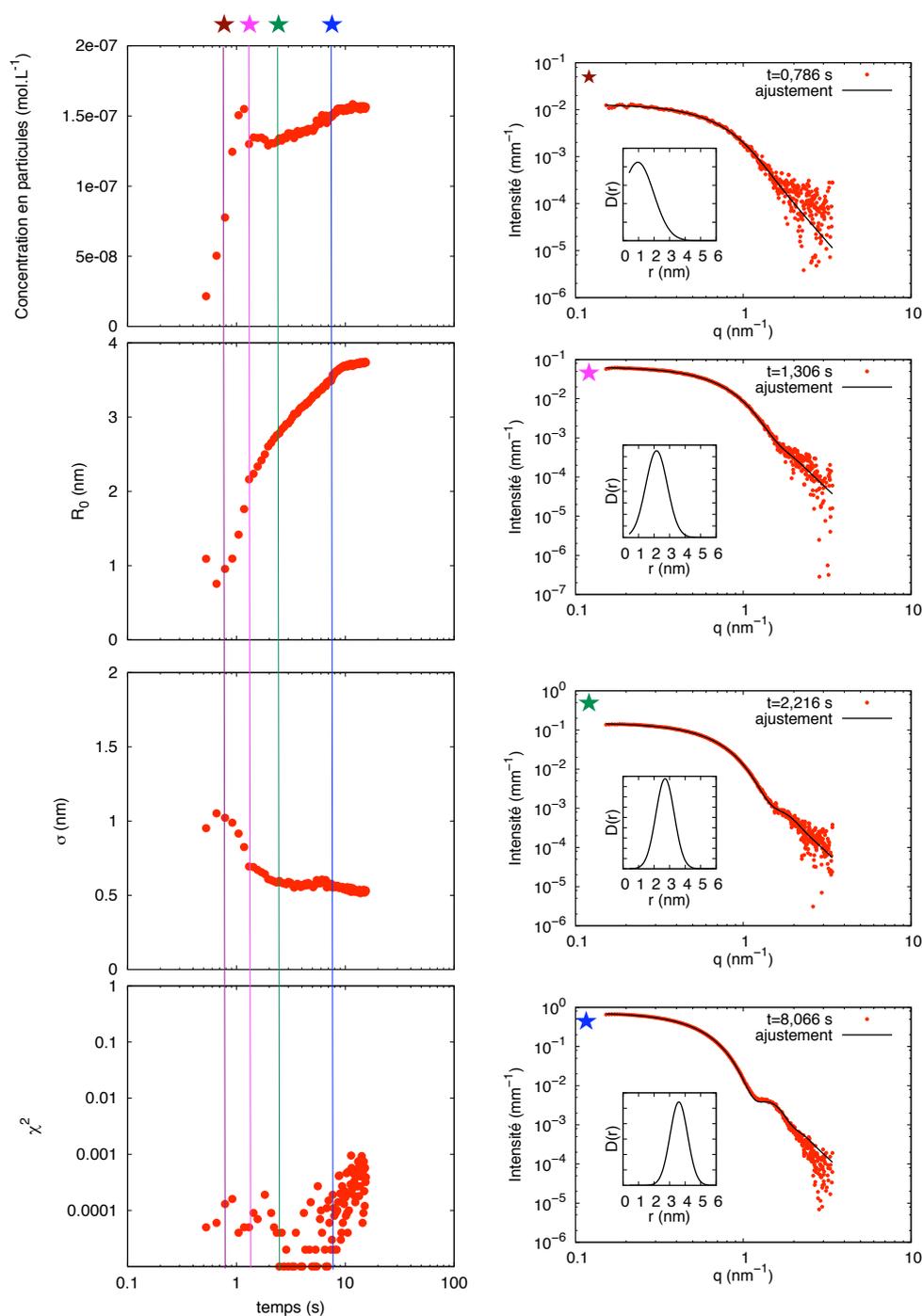


Figure 4.12 – Résultats obtenus après l’ajustement des données pour la séquence de référence. A gauche sont présentés les résultats des ajustements ; de haut en bas : la concentration en particules, le rayon correspondant au centre de la gaussienne, la polydispersité, l’erreur entre l’ajustement et l’expérience. A droite : différents diagrammes de diffusion et leur ajustement. La distribution en nombre est issue de l’ajustement. Notez l’échelle log-log pour le paramètre χ^2 .

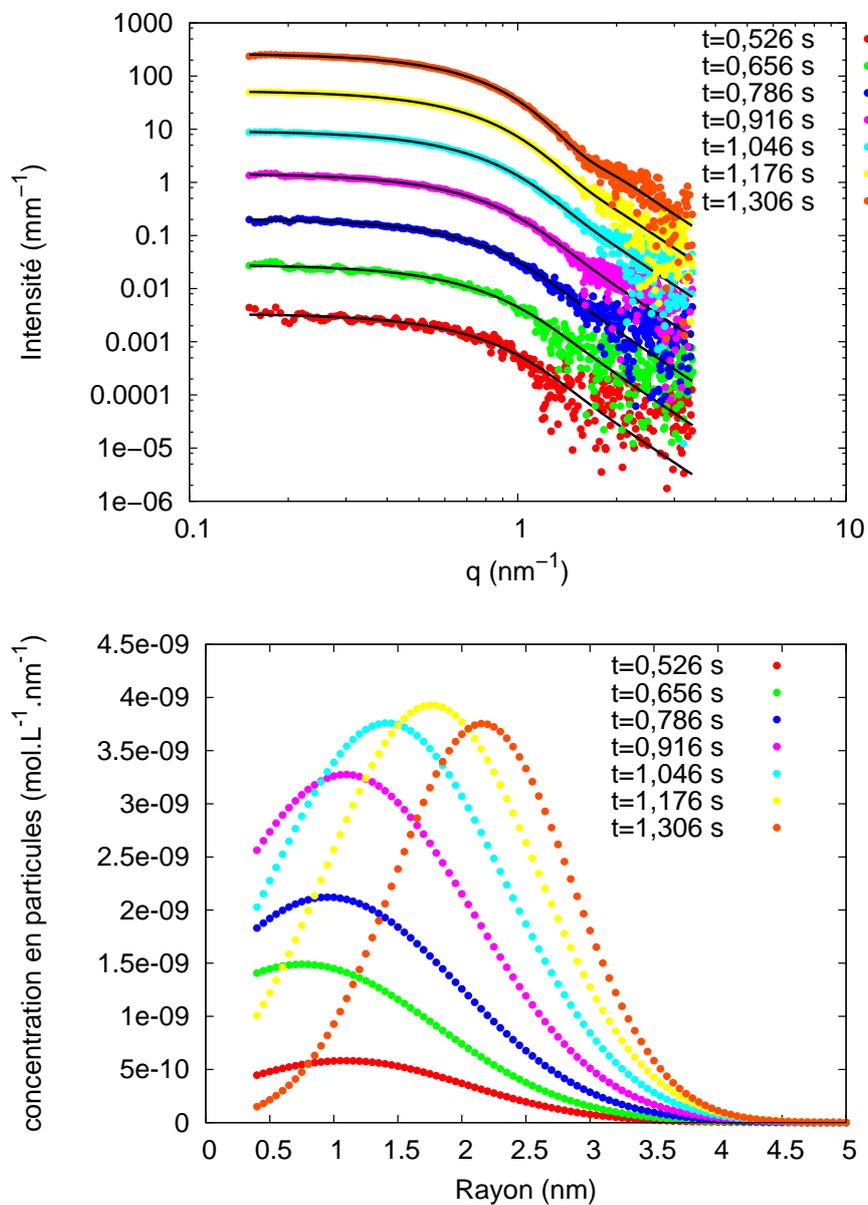


Figure 4.13 – Diagrammes de diffusion ainsi que les ajustements correspondant pour les premiers instants de la séquence. L'intensité du n^e diagramme est multipliée par 4^{n-1} pour plus de clarté. Les différentes distributions normées correspondant aux ajustements sont également présentées.

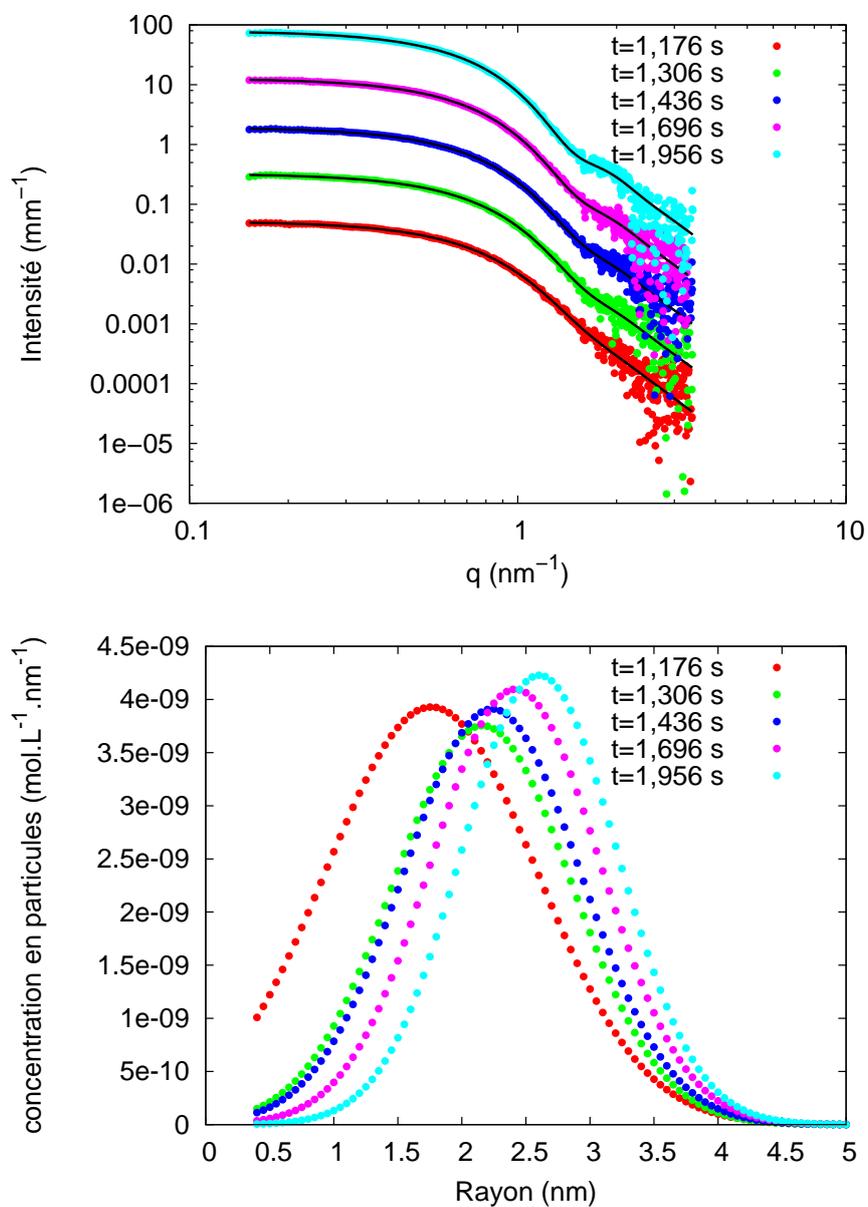


Figure 4.14 – Diagrammes de diffusion ainsi que les ajustements correspondant pour les premiers instants de la séquence. L'intensité du n^e diagramme est multipliée par 4^{n-1} pour plus de clarté. Les différentes distributions normées correspondant aux ajustements sont également présentées.

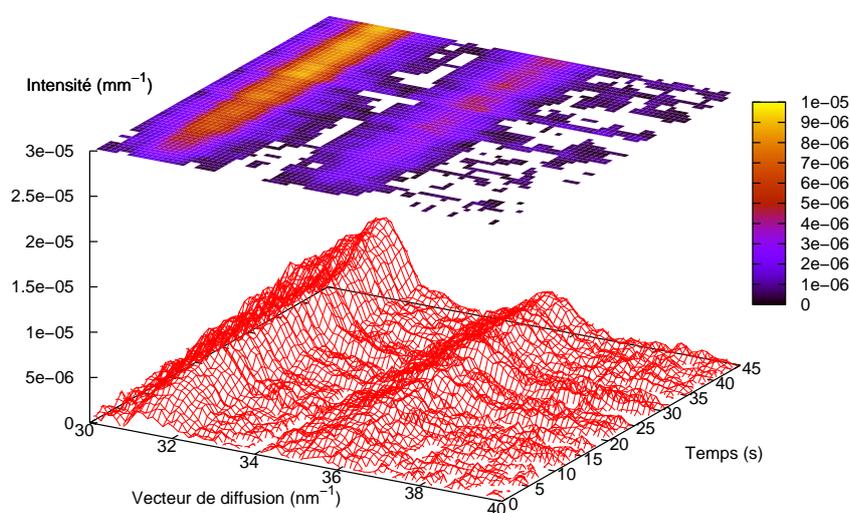


Figure 4.15 – Diagrammes de diffusion WAXS en fonction du temps. Les deux pics 111 et 200 sont clairement visibles pour des vecteurs de diffusion respectivement de $31,4 \text{ nm}^{-1}$ et $35,5 \text{ nm}^{-1}$. Leur intensité croît avec le temps.

résolution en q des diagrammes qui empêche une détermination précise de cette grandeur. En revanche la hauteur des pics de diffraction a une allure caractéristique. La figure 4.16a) représente la hauteur du pic normalisée par la valeur obtenue en fin de réaction. Sur le même graphique, est représentée la valeur du rayon moyen au cube obtenue par ajustement des diagrammes SAXS et normalisée de la même manière. Le nombre de particules étant constant sur cette gamme de temps, le rayon au cube est proportionnel à la quantité d'or dans la solution.

On constate que les différentes courbes se réunissent sur une même courbe maîtresse. Cela montre que, *sur la gamme de temps accessible*, la cristallinité des particules ne varie pas de façon drastique. On peut par exemple rejeter l'hypothèse d'une nucléation-croissance de particules amorphes suivies d'une cristallisation des particules. Cela confirme *a posteriori* l'hypothèse que la densité électronique des particules ne varie pas au cours de la réaction, hypothèse que nous avons posée au moment d'ajuster les diagrammes SAXS. En revanche, la résolution en temps ne nous permet pas de savoir si les particules sont cristallines dès la phase de nucléation qui a lieu au cours de la première seconde.

4.8 Modélisation

Dans cette partie, ces résultats sont discutés à la lumière des différentes théories sur la nucléation et la croissance explicitées plus en détail dans le chapitre 1. Le lecteur est renvoyé à ce chapitre pour les détails de l'origine et de la signification des équations employées.

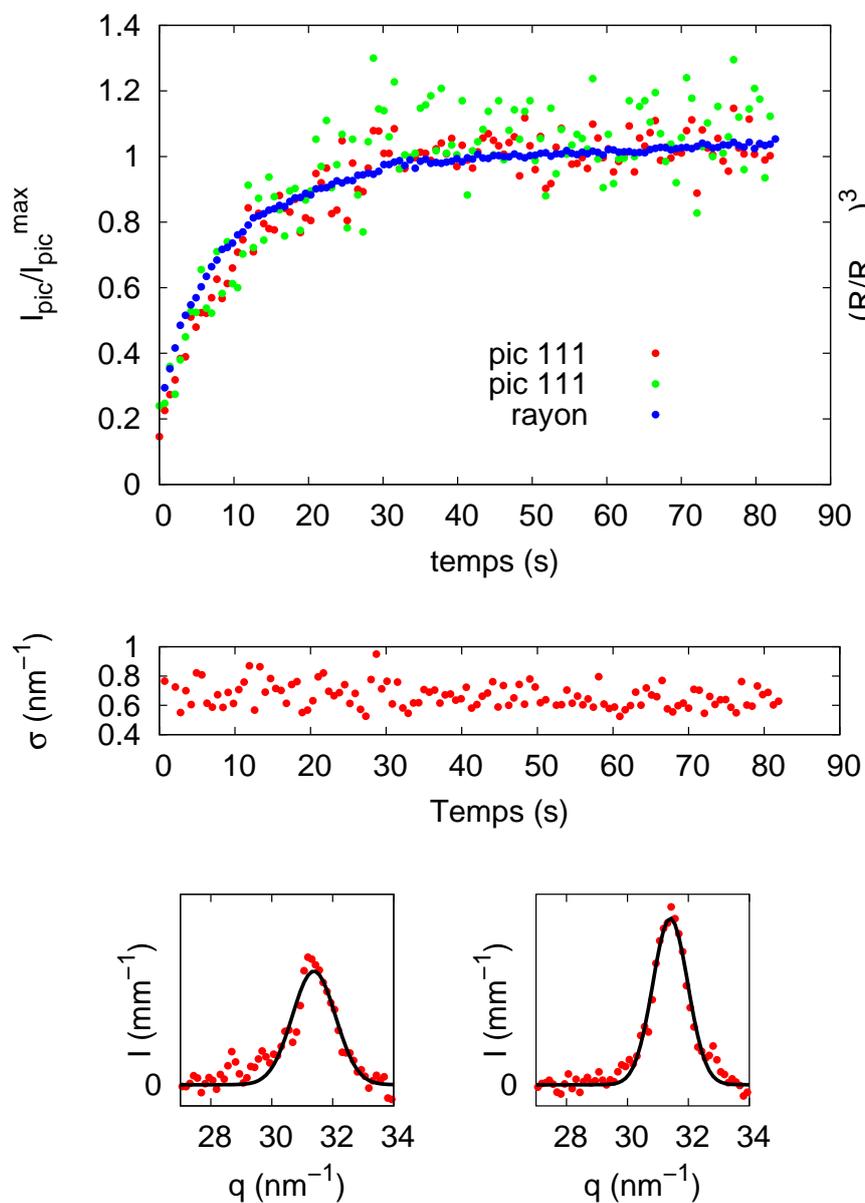


Figure 4.16 – Résultats des ajustements effectués sur les diagrammes WAXS. A gauche, sont représentés sur le même graphique, l'intensité maximum des deux pics normalisés par leurs valeurs à la fin de la séquence ainsi que le rayon au cube également normalisé. A droite, la largeur à mi hauteur du pic 111 en fonction du temps ainsi que deux exemples d'ajustement.

L'ajustement des diagrammes de diffusion a donc permis de distinguer de manière assez nette trois phases distinctes lors de la synthèse des nanoparticules d'or étudiées : une phase de nucléation, une phase transitoire et une phase de croissance. Il est ainsi possible de calculer un taux de nucléation et de modéliser la croissance par un des modèles présentés précédemment puisque le nombre de particules est constant durant cette phase.

4.8.1 Calcul du taux de nucléation

Les expériences de diffusion (ainsi que celles de spectroscopie UV-visible dans une moindre mesure), indiquent que le nombre de particules augmente fortement dans un premier temps puis reste à peu près constant jusqu'à la fin de la réaction. Il est donc possible de calculer un taux de nucléation défini par le nombre de noyaux stables produits dans un intervalle de temps donné. Dans le cas du modèle choisi, après une augmentation rapide, le nombre de particules diminue. Le nombre de particules stables produites pendant la phase de nucléation correspond donc à celui mesuré après cette phase de décroissance. Le taux de nucléation peut donc être calculé en prenant le nombre de particules présentes en solution après cette phase transitoire et en le divisant par le temps qu'il a fallu pour que ces noyaux stables soient produits. Par cette méthode on trouve $J = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $5,9 \cdot 10^{16} \text{ L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur correspond au taux de nucléation *moyen* obtenu sur toute la période de nucléation.

4.8.2 Croissance

A cette période de nucléation, succède une phase de croissance pendant laquelle le nombre de particules est à peu près constant, bien que l'on observe une légère augmentation du nombre de particules sur des temps plus longs. Comme déjà indiqué au chapitre 1, la croissance des particules peut être limitée par deux processus physiques distincts : soit la diffusion des monomères vers la surface de la particule, soit la réaction des monomères à la surface des particules. Dans ce dernier cas, l'étape limitante est le passage du monomère de la solution au réseau cristallin de la particule. Les deux scénarios précédents peuvent être testés en ajustant la courbe rayon en fonction du temps par un modèle dont les équations ont été démontrées au chapitre 1. On rappelle que pour une croissance limitée par la réaction à la surface, le rayon obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dR}{dt} = V_m C_{eq}^i(\infty) K (S - e^{R_{cc}/R}). \quad (4.9)$$

La signification des différentes notations est indiquée dans le chapitre 1. La sursaturation S est le rapport entre la concentration en monomères en solution à l'instant t et sa valeur à l'équilibre. Si on considère le nombre de particules (N_0) comme constant, la concentration en or en solution à un instant donné est :

$$[Au]_t = [Au]_0 - N_0 \frac{4}{3} \pi R(t)^3. \quad (4.10)$$

L'équation 4.9 peut ainsi prendre la forme d'une équation différentielle en R :

$$\frac{dR}{dt} = V_m K \left([Au]_0 - N_0 \frac{4}{3} \pi R(t)^3 - C_{eq}^i(\infty) e^{R_{cc}/R} \right). \quad (4.11)$$

Cette équation différentielle ne peut être intégrée analytiquement, il faut donc déterminer le rayon en fonction du temps de façon numérique. On considère que la période de croissance commence à la fin de la période de transition, c'est-à-dire après la décroissance du nombre de

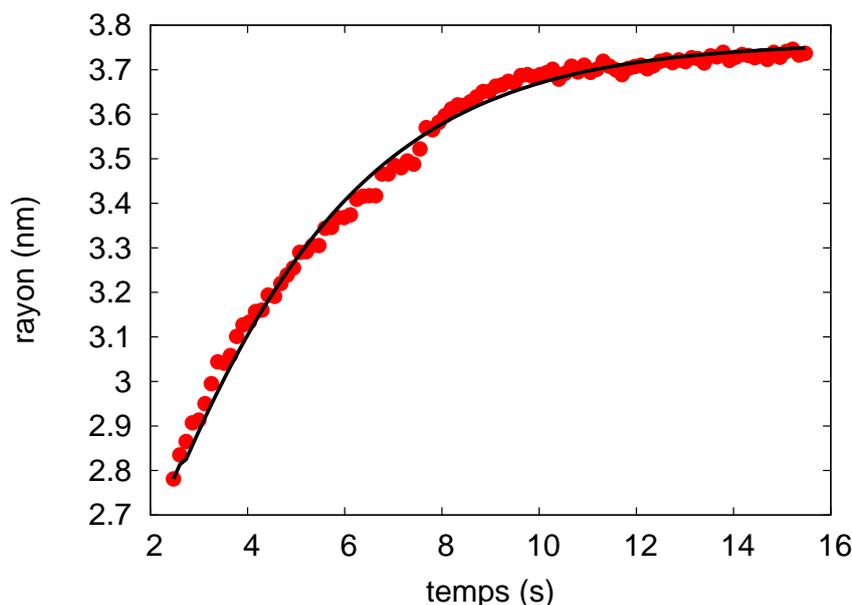


Figure 4.17 – Rayon en fonction du temps et ajustement par un modèle de croissance limitée par la réaction de surface.

particules. On connaît donc à cet instant le nombre de particules que l'on considère comme constant au cours de la croissance. On fait comme hypothèse que *tout* l'or est présent à cet instant sous la forme d'or (0) et qu'ainsi la valeur de la concentration initiale s'identifie à la concentration en or initialement introduite. Le volume moléculaire est considéré comme étant celui de l'or cristallin. Il est donc possible d'intégrer numériquement l'équation différentielle 4.11 en ajustant les paramètres inconnus à savoir le rayon critique, la concentration en or à l'équilibre et la constante K. La figure 4.17 présente la courbe expérimentale et un ajustement obtenu.

Le plateau atteint par la valeur du rayon ne dépend que de la concentration en or à l'équilibre et du rayon critique. En revanche, la forme de la courbe entre les deux extrema ne dépend que de la constante K. Plus cette dernière est élevée, plus le rayon atteint le plateau rapidement. La valeur du paramètre K est donc relativement fiable puisqu'elle n'est pas couplée à la détermination d'une autre inconnue. Il est possible d'estimer la valeur de la concentration en or à la fin de la croissance grâce à l'invariant. Cette dernière quantité permet d'estimer la quantité d'or n'étant pas incluse dans les particules à cet instant. La figure 4.11 indique que la nucléation-croissance des particules implique 53% de l'or initialement en solution. Il ne reste alors qu'à ajuster le rayon critique. L'ajustement donne donc les valeurs suivantes : $K = 2.10^4 \text{ nm.s}^{-1}$, $C_{eq}^i = 1,55.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $R_{cc} = 1,2 \text{ nm}$.

Comme indiqué précédemment, la valeur de la constante K peut être considérée comme fiable. Les valeurs de concentration sont en revanche plus difficile à appréhender. On ne peut en effet pas affirmer avec certitude que tout l'or en solution est sous la forme d'or (0) sans expérience complémentaire. Même si les expériences de spectroscopie UV-visible montrent que la solution ne contient plus d'or (III) au début de la nucléation, les quantités respectives d'or

(I) et d'or (0) ne sont pas connues. Il est par exemple possible que l'or ne participant pas aux particules puisse être sous la forme d'or (I). Dans ce cas, la concentration à l'équilibre serait dans notre cas surévaluée. La valeur de la constante K permet de confirmer que la croissance est bien limitée par la réaction. De cette valeur, il est en effet possible de déterminer le rapport D/KR_c . En prenant une valeur réaliste pour le coefficient de diffusion d'une espèce moléculaire en solution ($D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), on trouve $D/KR_c \simeq 10^5$. C'est donc bien la réaction à la surface de la particule qui limite sa croissance, la diffusion des solutés de la solution vers la particule étant 5 ordres de grandeur plus rapide. La signification physique de la constante K fait intervenir plusieurs phénomènes distincts et traduit la barrière d'activation que doit franchir un monomère pour être intégré dans le réseau cristallin. Elle dépend des caractéristiques précises de l'interface solide/solution telles que la densité de sites d'incorporation, l'énergie de liaison entre les atomes dans le solide (i.e. l'énergie de cohésion du solide) ou la vitesse de diffusion des atomes à la surface du matériau. La valeur trouvée peut être comparée à celle déterminée par un ajustement similaire par Bullen *et al.* [81]. Pour la croissance de nanoparticules de CdS, ces auteurs trouvent une constante K valant : $22 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans ce cas, la constante est 8 ordres de grandeur en deçà du régime diffusif et la croissance des particules est toujours limitée par la réaction de surface.

4.9 Effet de la température

Les étapes de nucléation-croissance décrites précédemment faisant intervenir des processus thermiquement activés, il est légitime d'explorer l'influence de la température sur la cinétique de nucléation-croissance des particules d'or. La figure 4.18 présente la mesure de l'invariant expérimental pour trois valeurs de la température ($T = 12^\circ\text{C}$, 30°C et 45°C), toujours pour les mêmes conditions expérimentales. On constate que la réaction est fortement accélérée par une augmentation de la température. Pour une température de 45°C , l'invariant atteint un plateau dès 5 secondes alors que pour 12°C , ce plateau n'est pas atteint dans l'intervalle exploré par nos expériences. En outre, la quantité d'or « finale » dans les particules est d'autant plus importante que la température est élevée. Le rendement de la réaction est donc amélioré par une augmentation de la température.

Les diagrammes de diffusion des séquences précédentes sont ajustés en utilisant une distribution gaussienne de sphères. Les résultats sont présentés figure 4.19. On distingue bien les trois phases caractéristiques (nucléation, phase transitoire et croissance) pour la température de 12°C . Pour les deux autres températures la phase de nucléation est à peine visible. La cinétique de nucléation croissance est en effet grandement accélérée par une augmentation de la température comme l'indiquait déjà la mesure de l'invariant. Le nombre de particules stables obtenues après la phase de nucléation n'est pas changé de façon systématique par la variation de la température. En revanche, cette population de noyaux stables est obtenue d'autant plus rapidement que la température est élevée ce qui indique une augmentation du taux de nucléation avec la température. Une légère augmentation du nombre de particules est également observée pour $T = 12^\circ\text{C}$ et 30°C à des instants plus tardifs alors qu'il reste constant pour $T = 45^\circ\text{C}$. De plus, on constate que la croissance des particules est également fortement accélérée par une augmentation de la température puisque de la rayon « final » des particules est atteint d'autant plus vite que la température est élevée. Pour quantifier de manière plus précise ces variations,

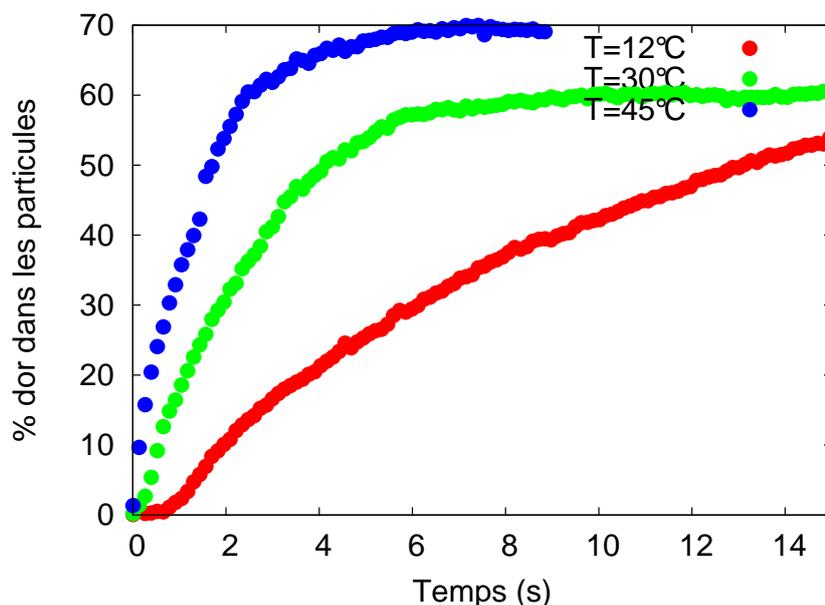


Figure 4.18 – Invariant mesuré au cours de la réaction pour trois températures différentes.

Température	Taux de nucléation ($L^{-1}.s^{-1}$)	K ($nm.s^{-1}$)
12 °C	$3, 2.10^{16}$	$1 \pm 0, 5.10^4$
30 °C	$9, 5.10^{16}$	$4 \pm 0, 5.10^4$
45 °C	$4, 7.10^{17}$	$6, 5 \pm 0, 5.10^4$

Tableau 4.2 – Taux de nucléation et constante cinétique de croissance pour les trois températures étudiées.

il est possible dans les trois cas de calculer le taux de nucléation et la constante de réaction de surface. Le taux de nucléation est obtenu de la même manière que dans la section 4.8.1. Les constantes de réaction de surface sont ajustées avec le modèle de croissance limitée par la réaction de surface décrits dans la section 4.8.2. Les résultats de ces calculs sont indiqués dans le tableau 4.2 et le meilleur ajustement obtenu pour la croissance est indiqué pour les différentes températures figure 4.19. On constate que l'ajustement est bon pour $T = 45^\circ C$ tandis qu'il l'est moins pour les deux autres températures. Cet écart est certainement en partie dû au fait que le nombre de particules n'est pas constant au cours de la croissance, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle utilisé. Le modèle permet néanmoins de donner une valeur réaliste de la constante cinétique malgré cet écart. Dans tous les cas, le rayon critique ajusté est de l'ordre de 1,2 nm.

La connaissance du taux de nucléation et de la constante cinétique en fonction du temps permet de déduire les énergies d'activation correspondant à ces phénomènes. Dans le cas de la croissance, on a $K = K_0 \exp -\Delta G_c/RT$. Pour la nucléation, la formule 1.17 donne $J \simeq \exp -\Delta G^*/RT$. Il suffit donc dans les deux cas, de représenter $\ln(K)$ (ou $\ln(J)$) en fonction de $1/T$). Les points expérimentaux et le meilleur ajustement des données par une fonction affine

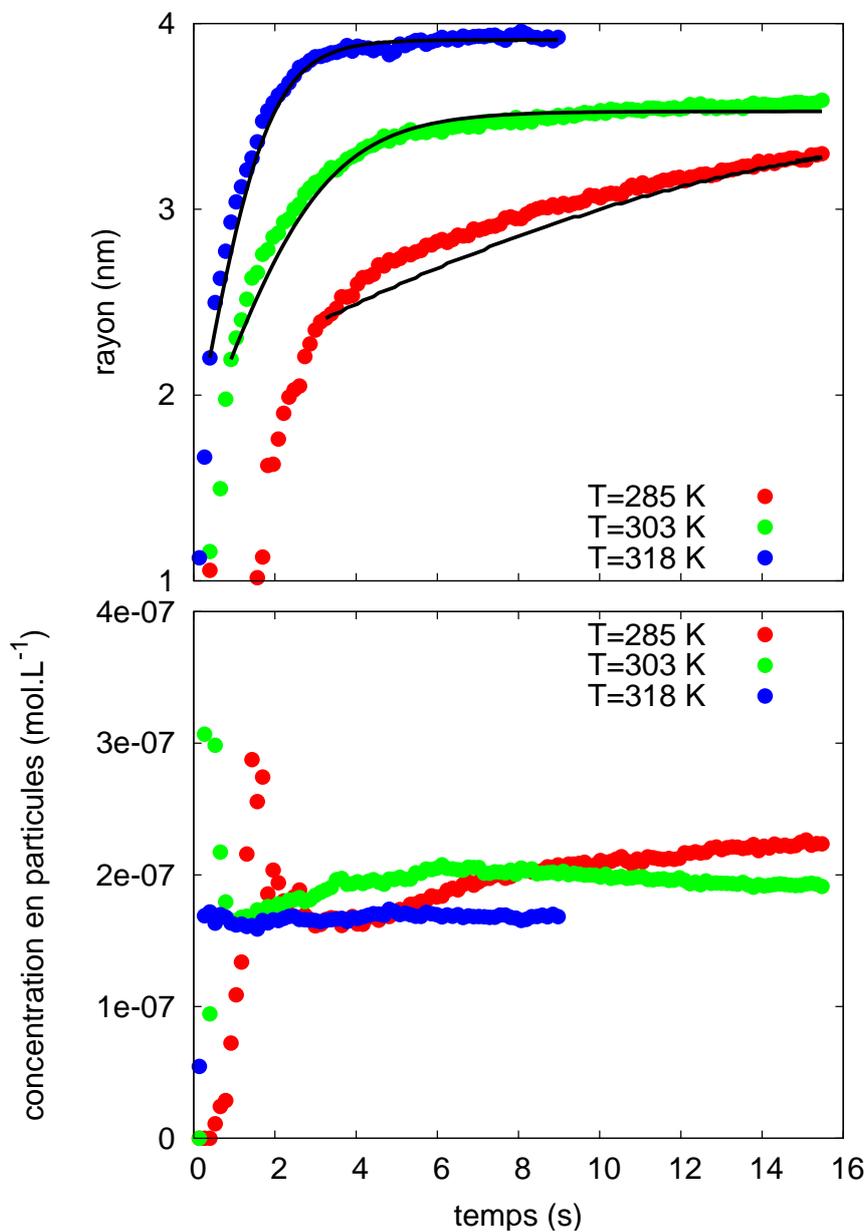


Figure 4.19 – Résultats de l'ajustement des diagrammes de diffusion pour trois températures différentes. Les traits pleins sur la figure indiquant le rayon central de la gaussienne en fonction du temps correspondent à un ajustement obtenu avec un modèle de croissance limitée par la réaction de surface.

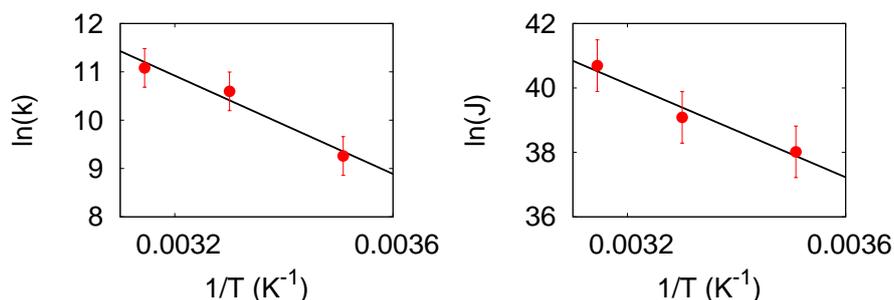


Figure 4.20 – A gauche : logarithme de la constante de croissance k en fonction de $1/T$. A droite : logarithme du taux de nucléation en fonction de $1/T$. Les droites représentent le meilleur ajustement par une fonction affine.

sont présentés figure 4.20. La pente de la droite ayant le meilleur coefficient de corrélation permet de trouver : $\Delta G_c = 37 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta G^* = 44 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4.10 Discussion

Cette étude nous permis de montrer que, dans les conditions expérimentales utilisées, les phases de nucléation et de croissance sont séparées dans le temps. Dans une première phase, des particules stables sont formées après quoi la nucléation s'arrête. A cet instant, la mesure de l'invariant indique que seul 10 % de l'or initialement en solution a été consommé. Le rayon moyen des particules augmente ensuite et l'étape limitante de cette phase est la réaction à l'interface particule/solution. Nous n'observons pas dans la gamme de temps explorée de phénomène de mûrissement, il est possible que ce dernier intervienne à des temps plus longs.

Cette séparation entre nucléation et croissance est déjà un important résultat en soi dans la mesure où il est souvent avancé que le découplage temporel entre ces deux phénomènes est important pour obtenir une population de particules monodisperses. [16] Le chemin réactionnel qui mène d'une solution de précurseurs à des nanoparticules est donc conforme au diagramme de Lamer. [77] Une augmentation brusque de la sursaturation entraîne la nucléation des particules puis la croissance de ces dernières. Contrairement aux résultats de Lamer, cependant, la croissance est dans notre cas limitée par la réaction de surface et non par la diffusion des monomères.

On peut se demander qu'elle est la spécificité dans la formation de nanoparticules par rapport à une précipitation classique. Dans notre cas, on observe un taux de nucléation très important. Par des techniques d'imagerie directe Vekilov *et al.* ont montré [155, 156] que le taux de nucléation de cristaux de protéines était de l'ordre de $1 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ c'est à dire 14 ordre de grandeur en deça des résultats obtenus dans cette étude. Gasser *et al.* mesure [68], pour la formation de cristaux colloïdaux, des taux de nucléation compris entre 1 et $10 \text{ mm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ soit 11 ordre de grandeur moindre que pour les nanoparticules d'or dans le cas étudié ici. Le fait que ces particules soient stables indique que le rayon critique est faible, de l'ordre du nanomètre comme le confirme les diagrammes de diffusion dans les premiers instants de la réaction. La petite valeur du rayon critique et de façon corollaire le taux de nucléation très élevé sont reliés à la faible

barrière énergétique à passer pour obtenir des particules stables. La théorie de la nucléation classique prédit que cette barrière est proportionnelle à $\gamma^3 / \ln(S)^2$. Le fait que sa valeur soit faible peut donc venir de deux phénomènes. Soit une sursaturation importante, soit une faible valeur de la tension interfaciale particule/solution. Il est probable que les deux facteurs jouent de concert. La sursaturation est importante dans notre cas car la réaction de réduction est très rapide. Enfin, dans l'immense majorité des synthèses de nanoparticules des tensioactifs sont utilisés. En dehors de leur rôle stabilisateur, censé empêcher l'agrégation des particules, il est possible que ces molécules s'adsorbent à l'interface solide/liquide pendant la phase de nucléation. En réduisant ainsi la valeur de la tension de surface, ils permettent à la fois de stabiliser des particules de petits rayons et d'augmenter considérablement le taux de nucléation qui varie comme $\exp(-\gamma^3)$. Si nous n'avons pas de preuve directe de cette réduction de la tension interfaciale, cela pourrait expliquer le fait que ces molécules sont largement utilisées pour synthétiser des nanoparticules.

Enfin, on constate que la nucléation s'arrête alors que seul 10 % de l'or initialement présent en solution a été consommé. Pour expliquer cela il est nécessaire de modéliser la nucléation-croissance de manière plus détaillée. Le modèle présenté ci-dessous a été développé dans ce but, il reprend la théorie classique de la nucléation en la couplant aux équations décrivant la croissance. Cette approche a déjà été décrite par Sugimoto. [157]

Quelques idées pour une modélisation plus complète Supposons que la fraction volumique en or (0) (Φ_j) évolue selon une cinétique du premier ordre de constante de temps τ . On peut écrire :

$$\Phi_j = \Phi_0 (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (4.12)$$

où Φ_0 est la fraction volumique initiale en or (0). Une partie de l'or (0) est présent sous la forme de particules. On suppose que la concentration en particules est N_p et qu'elles ont un volume moyen V_p . La fraction volumique en or(0) appartenant aux particules est donc :

$$\Phi_p = N_p V_p. \quad (4.13)$$

Cette grandeur varie avec le temps à la fois car N_p change (nucléation) et car V_p change (croissance). A chaque instant, on peut donc définir une sursaturation S qui est la concentration « normalisée » en or (0) dans la solution soit par différence :

$$S = \frac{\Phi_j - \Phi_p}{\Phi_{eq}} \quad (4.14)$$

A chaque instant, il faut donc prendre en compte trois phénomènes distincts :

1. La croissance de la concentration en or (0) dans la solution par voie « chimique ». Ce phénomène fait croître la sursaturation.
2. La croissance des particules déjà formées dont la quantification passe par l'expression (pour une croissance limitée par la réaction de surface) :

$$\dot{V}_p = 4\pi R^2 K \Phi_{eq} (S - \exp(R_{cc}/R)). \quad (4.15)$$

Ceci fait décroître la sursaturation. Il est important de noter que cette équation indique qu'une particule de rayon critique (au sens de la nucléation) ne va croître que si la sursaturation est un fonction croissante du temps. En effet, considérons une particule dont le

rayon est le rayon critique au sens de la nucléation $R^* = R_{cc}/\ln S(t)$. A l'instant suivant $(t+\delta t)$, sa vitesse de croissance sera proportionnelle à $(S(t+\delta t) - \exp(R_{cc}\ln S(t)/R_{cc})) = S(t+\delta t) - S(t) < 0$. Ceci montre que des particules apparaissant ne peuvent croître que lorsque la sursaturation *augmente* avec le temps. Si elle est constante, la vitesse de croissance est nulle et si elle est négative, les particules se dissolvent.

3. La nucléation de nouvelles particules qui s'exprime par $\dot{N}_p = J$, où J est le taux de nucléation. Ce terme consomme également les monomères.

On a donc un terme « source » d'origine chimique qui fait apparaître les monomères et deux termes « puits » qui consomment tout ou partie des monomères présents en solution. On peut raisonnablement envisager quatre étapes. Pendant la première phase $S < 1$. Dans ce cas, rien ne se passe puisque la sursaturation doit atteindre cette valeur pour que les premières particules apparaissent. Dans une seconde phase, la nucléation commence car $S > 1$. Des nucléis apparaissent alors à un taux $\dot{N}_p = J$. Cette phase est définie par la condition $JV_p < \dot{\Phi}_j - N_p\dot{V}_p$ qui assure que $\dot{S} > 0$. Durant cette phase, tout nouveau nucléi va être amené à croître puisque S est croissant. Cette seconde phase prend fin quand $JV_p = \dot{\Phi}_j - N_p\dot{V}_p$ et ce pour un temps t_1 . En effet, dans la mesure où S est croissant J est fortement croissant alors que $\dot{\Phi}_j$ décroît. Le temps t_1 est donc fini.

Dans une troisième phase, pour $t > t_1$ le taux de nucléation ne plus suivre J car il imposerait une décroissance immédiate de S et donc une dissolution immédiate des nouveaux nucléi formés pendant cette période. On a alors un taux de nucléation limité à :

$$\dot{N}_p V_p = \dot{\Phi}_j - N_p \dot{V}_p \quad (4.16)$$

Et la sursaturation reste strictement constante si aucun nucléi ne se dissout. On note cette valeur S_c . L'absence de dissolution est à examiner en détail. En effet, dans cette phase, deux types de particules coexistent. Les nucléi formés pendant la phase précédente continuent de croître car ils sont nés avec un rayon supérieur au rayon critique. Les nouveaux nucléi qui apparaissent dans cette phase. Dans l'hypothèse où les nucléi formés auraient exactement cette taille critique, leur vitesse de croissance serait nulle. Cette hypothèse restrictive n'a pas d'influence quand la sursaturation est croissante mais lorsque cette dernière est constante tout noyau de taille r_c a une vitesse de croissance nulle. Le rayon à partir duquel on doit gérer les particules par l'équation régissant la croissance n'étant pas très bien défini, il n'y a pas de raison de privilégier une taille r_c stricte. Nous considérons donc que tous les nouveaux nucléi ont une taille $r_c + \epsilon$ (avec $\epsilon < r_c$). Cette période prend fin quand la vitesse de croissance des premiers nucléi impose que :

$$\dot{\Phi}_j < N_p \dot{V}_p \quad (4.17)$$

puisque dans ce cas il ne peut plus y avoir de nucléation. Il est à noter que \dot{V}_p étant proportionnel à r^2 le terme de droite est initialement croissant alors que le terme de gauche est toujours décroissant. Le temps t_2 pour lequel cette relation est vérifiée est donc également fini.

Au-delà de $t > t_2$, les nucléi des phases 2 et 3 continuent de croître et donc S diminue avec le temps. La nucléation de nouveaux nucléi devient impossible. C'est la fin de la phase de nucléation et le début de la phase de croissance pure. Cependant au delà de t_2 , le rayon critique augmente après un temps donnée (qui dépend de ϵ et « rattrape » les plus petites particules (celles qui sont générées à la fin de la phase 3). Commence alors la phase de mûrissement où une partie des petites particules se dissout et alimente la croissance des plus grosses.

Cette description est en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux obtenus dans la mesure où on voit qu'en prenant en compte ces phénomènes il est possible d'expliquer que la nucléation s'arrête sans que la totalité des monomères ne soit consommée.

Cinétique de nucléation-croissance : effet des paramètres de synthèse

Le chapitre précédent a détaillé la cinétique de nucléation-croissance pour une séquence de référence faisant intervenir l'acide décanoïque comme ligand. La taille finale des particules et la cinétique de réaction sont cependant fortement dépendantes des paramètres de la synthèse. La nature chimique du ligand (à la fois la fonction chimique de la tête, la longueur et la ramification de la chaîne carbonée) ainsi que sa concentration en solution peuvent en effet affecter les paramètres physico-chimiques pertinents lors de la synthèse. Ce chapitre a pour but de détailler quelques uns de ces effets. Nous commençons par identifier l'effet de ces différents paramètres sur la taille finale des particules avant de détailler leur impact sur la cinétique de nucléation-croissance grâce à des expériences similaires à celles présentées précédemment. Les résultats sont ensuite discutés pour identifier les mécanismes à l'oeuvre lors de la formation des nanoparticules.

5.1 Effet des ligands sur la taille finale des particules

Comme déjà noté dans la publication originale [6], la nature chimique des ligands permet de contrôler la taille des particules. Trois fonctions chimiques différentes ont été testées : acide carboxylique, amine et thiol. Les deux premières interviennent dans la synthèse de la plupart des nanoparticules [10]. La liaison or-soufre est très forte [158] et la fonction thiol est courante dans les synthèses de nanoparticules d'or [5]. Dans toutes les expériences, sauf mention contraire, la chaîne carbonée des ligands possède 10 carbones et est linéaire. Les concentrations ainsi que le protocole de synthèse sont identiques à celles utilisées dans le chapitre précédent. Seule la nature du ligand et/ou la concentration de ce dernier sont modifiées. La figure 5.1 présente l'influence de la nature du ligand sur les spectres UV-visible et les diagrammes de diffusion des solutions obtenues. Les diagrammes de diffusion correspondent aux états « finaux » (i.e. après

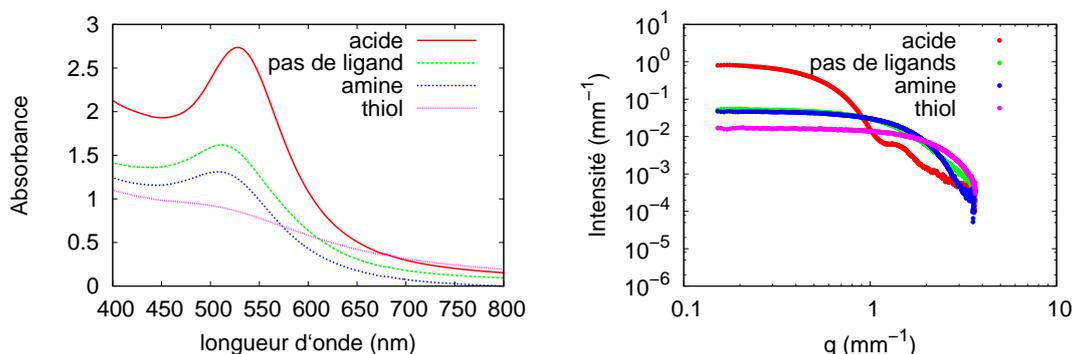


Figure 5.1 – Gauche : Spectres UV-visible pour différents ligands et pour les concentrations correspondant à la synthèse de référence. Droite : diagrammes de diffusion pour les mêmes conditions.

15 secondes) observés lors d'expériences cinétiques similaires à celles présentées au chapitre précédent.

Les spectres UV-visible obtenus sans ligand ou avec un ligand amine sont similaires et présentent une bande plasmon décalée vers les faibles longueurs d'onde par rapport à celui obtenu avec l'acide carboxylique. Ce décalage indique que la taille des particules est réduite par l'utilisation d'une amine en lieu et place de l'acide carboxylique. La similarité entre les spectres obtenus avec amine ou sans ligand montre que l'influence de l'amine sur la nucléation-croissance des particules est faible. Le spectre UV-visible obtenu avec un ligand thiol présente une bande plasmon très peu marquée dont il est difficile de déterminer le maximum.

En complément, les diagrammes de diffusion correspondant confirment que les particules obtenues avec l'amine en tant que ligands sont plus petites qu'avec l'acide carboxylique, la décroissance de l'intensité diffusée ayant lieu à des vecteurs de diffusion plus grands. La première oscillation du facteur de forme d'une sphère ayant lieu pour $q_{min}R = 4,5$ nm, on peut évaluer la taille moyenne maximale des particules à environ 1,5 nm. Cette valeur doit être considérée comme une borne supérieure dans la mesure où la gamme de vecteurs de diffusion ne permet pas de déterminer la valeur de q_{min} de façon précise. Les diagrammes correspondant au ligand amine et à la synthèse sans ligands sont semblables ce qui confirme que l'amine a peu d'effet sur la taille finale des particules. Dans le cas du ligand thiol, les particules sont encore plus petites, la décroissance de l'intensité diffusée étant visible mais limitée par la gamme de vecteurs de diffusion accessible. Dans ce cas, une évaluation qualitative du rayon à partir de ces données est difficile, la première oscillation n'étant pas visible.

La figure 5.2 présente des images de microscopie électronique de nanoparticules obtenues par deux synthèses distinctes, l'une faisant intervenir le ligand amine, l'autre ne faisant intervenir aucun ligand. Malgré la résolution insuffisante pour obtenir une évaluation précise de la taille des particules, on constate que le rayon des particules est de l'ordre du nanomètre dans les deux cas ce qui est en accord avec les expériences de diffusion et les spectres UV-visible.

Ces expériences permettent donc d'évaluer de façon qualitative l'influence de la nature chimique des ligands sur la taille finale des nanoparticules. La substitution de l'acide carboxylique par une amine a pour effet de fortement diminuer la taille des particules. L'effet « ligand »

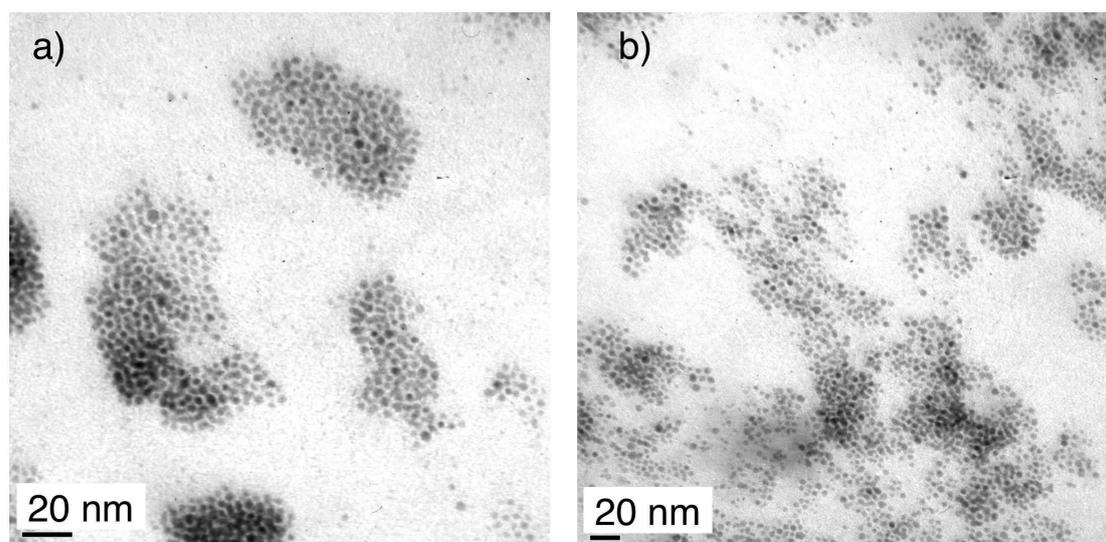


Figure 5.2 – Images de microscopie électronique en transmission. Nanoparticules obtenues avec a) le ligand amine, b) sans ligand.

de l'amine semble d'autant plus faible que l'absence de ligand donne, au final, une taille de particules similaire. En revanche, la fonction thiol permet de diminuer encore la taille des particules, on peut donc penser que cette fonction chimique est « active » et que, tout comme l'acide carboxylique, elle agit sur le processus de nucléation-croissance. En revanche, l'amine semble « inerte » dans la mesure où sa présence ne modifie pas la taille des particules en comparaison de ce qui est obtenu sans ligand.

5.2 Effet des ligands sur la cinétique de nucléation-croissance

Pour révéler l'effet des ligands sur la cinétique de nucléation-croissance des particules, des expériences similaires à celles présentées au chapitre précédent ont été conduites. Les aspects expérimentaux ont déjà été présentés dans ce chapitre et restent inchangés.

5.2.1 Spectroscopie UV-visible résolue en temps

La figure 5.3 présente les résultats d'une expérience de spectroscopie UV-visible résolue en temps. L'analyse des spectres UV-visible bruts indique que la réaction est, par rapport à la synthèse de référence, plus rapide. Tandis que pour cette dernière, la phase de disparition de l'or (III) était clairement visible, avec l'amine, la décroissance de l'absorbance à 400 nm n'est pas visible. Les premiers spectres ne présentent pas la bande vers 400 nm caractéristique des complexes DDAB-AuCl₃. La réduction est donc beaucoup plus rapide dans ce cas. En revanche, on observe toujours la phase transitoire durant laquelle l'absorbance est proche de 0 sur toute la gamme de longueur d'onde. Cette dernière est cependant de plus courte durée. Elle ne dure que 0,05 s pour 0,4 s dans le cas du ligand acide. La bande plasmon apparaît ensuite et la figure 5.3 c) présente l'évolution de l'absorbance pour une longueur d'onde de 544 nm. Dans le

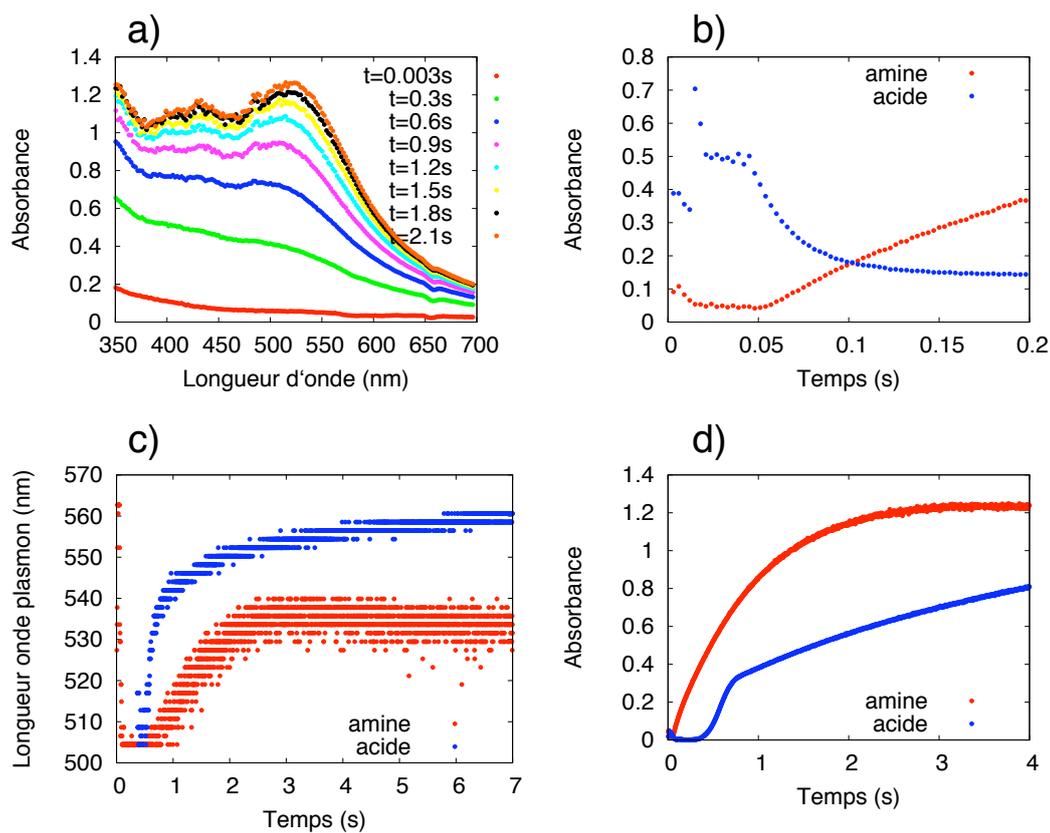


Figure 5.3 – Spectroscopie UV-visible résolue en temps pour la synthèse de référence avec le ligand amine. a) Spectres UV-visible pour différents temps. b) Absorbance à 400 nm pour les premiers instants de la réaction. c) Longueur d'onde de la bande plasmon en fonction du temps. d) Absorbance à 544 nm en fonction du temps.

cas de l'acide, une rupture de pente nette est observée dans l'évolution de l'absorbance à cette longueur d'onde à 0.8 s. Lorsque le ligand est une amine, cette rupture de pente disparaît et l'absorbance à 544 nm évolue de manière continue du début à la fin de la réaction. Un plateau est atteint vers 3 secondes tandis que l'absorbance continue d'augmenter après 4 secondes dans le cas de l'acide. Enfin, la longueur d'onde de la bande plasmon évolue également de manière différente. Dans le cas de l'acide, une forte augmentation est observée au début de la réaction à laquelle succède une évolution plus lente sur plusieurs secondes. Avec l'amine, la longueur d'onde augmente plus lentement entre 1 et 1,5 s avant d'atteindre un plateau qui s'étend de 1,5 s au terme de l'expérience.

Ces expériences permettent d'avoir un premier aperçu du mécanisme de nucléation-croissance des particules dans le cas d'un ligand amine. La réduction de l'or (III) est beaucoup plus rapide que dans le cas du ligand acide. La période de transition pendant laquelle la sursaturation en or(0) croît sans que les premières particules ne soient visibles est également fortement raccourcie passant de 0,4 s à 0,05 s. La rupture de pente observée dans le cas de l'acide avait été attribuée au passage du régime de nucléation au régime de croissance d'après les expériences de diffusion de rayonnement. Cette rupture disparaissant dans le cas de l'amine, on peut penser que la nucléation et la croissance ne sont pas découplées dans ce cas mais ont lieu en même temps. Les expériences de diffusion devraient nous permettre de confirmer (ou d'infirmar) cette hypothèse.

5.2.2 Diffusion des rayons X résolue en temps

Soustraction du solvant Les diagrammes de diffusion exploités lors de ces expériences ont été obtenus comme détaillé section 4.8. Nous avons justifié la procédure de soustraction par le fait que le premier diagramme de diffusion était acquis pendant la période durant laquelle les nanoparticules ne sont pas encore présentes en solution. Certaines des réactions présentées ici étant beaucoup plus rapides, il est légitime de se demander si cette procédure est toujours rigoureuse. Le premier diagramme est acquis après 6 ms pour une durée de 50 ms. La figure 5.3b) indique qu'à 56 ms l'absorbance à 400 nm n'a pas commencé de croître. On se trouve donc encore dans la phase où tout l'or (III) a disparu sans que la nucléation n'ait commencé. Il est donc légitime d'appliquer la même procédure de soustraction.

Ajustement des diagrammes de diffusion Les diagrammes de diffusion sont ajustés comme indiqué section 4.6 en considérant une population gaussienne de sphères. La figure 5.4 présentent les ajustements obtenus pour quelques diagrammes de la séquence correspondant au ligand amine.

On constate que la qualité des ajustements est excellente sur toute la gamme de vecteur de diffusion. La qualité des ajustements est similaire pour toutes les réactions faisant intervenir le ligand amine et pour celles faisant intervenir l'acide carboxylique dans des quantités moindres que pour la synthèse de référence. Dans les autres cas (synthèse de référence avec 4 fois plus de ligands et avec acide adamantanoïque), on retrouve le mauvais ajustement aux grands angles constaté dans le chapitre précédent. La figure 5.5 présente les résultats des ajustements pour différentes conditions expérimentales. L'effet de la quantité du ligand acide décanoïque est présenté figure 5.5 a). Dans ce cas, la quantité de ligands est rapportée à celle utilisée dans la synthèse de référence exposée au chapitre 4. La figure 5.5 b) présente les données obtenues avec le ligand amine pour deux concentrations différentes. Dans le cas des petites particules

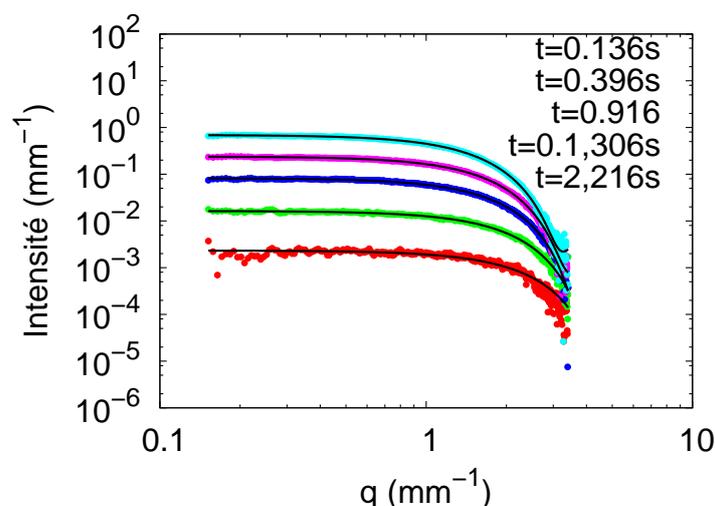


Figure 5.4 – Diagrammes de diffusion acquis lors de la nucléation-croissance pour les conditions expérimentales correspondant à la synthèse de référence avec le ligands décylamine. Les ajustements obtenus pour une distribution gaussienne de sphères sont représentés en traits pleins. Pour plus de clarté, l'intensité diffusée du i^{e} diagramme est multipliée par 2^{i-1} .

(faibles quantités de ligand acide ou ligand amine), le rayon des particules est de l'ordre du nanomètre. Du fait de la gamme de vecteur de diffusion accessibles à la distance échantillon-détecteur utilisée, les ajustement effectués ne prennent en compte qu'une partie du facteur de forme. De ce fait, les deux paramètres caractérisant la distribution en taille (le rayon central de la gaussienne et la polydispersité σ) sont fortement couplés. La détermination précise de ces deux paramètres de façon indépendante est impossible avec la gamme de q utilisée dans la mesure où la première oscillation du facteur de forme est à peine visible. Pour pallier cela, on représente le rayon moyen en nombre des particules qui est la grandeur pertinente dans ce cas. Dans le cas du ligand thiol, les particules sont encore plus petites que dans le cas du ligand amine, comme l'atteste l'interprétation qualitative de la figure 5.1. Un ajustement des données correct *avec le même modèle* que dans les autres cas ne fournit cependant pas de paramètre pertinent dans la gamme de vecteur de diffusion explorée dans la mesure où la décroissance du facteur de forme n'est visible que très partiellement. Il aurait fallu, pour cela, diminuer la distance échantillon-détecteur de manière à avoir accès à des vecteurs de diffusion plus grands. Il est cependant possible dans ce cas d'avoir une idée du rayon moyen des particules par l'analyse de Guinier (voir section 3.5). La détermination du rayon de Guinier pour une séquence dans le cas du ligand thiol indique que ce dernier est constant pendant toute la durée de la séquence et égal à 0,7 nm.

Résultats La figure 5.5 présente les résultats de l'ajustement des données pour différentes conditions expérimentales. Dans une première série d'expériences (figure 5.5 a)) la quantité de ligand acide décanoïque est changée et on compare les résultats obtenus par rapport à la synthèse de référence. Dans le cas où la quantité de ligand est doublée par rapport à la synthèse de référence (ref $\times 2$ dans la légende), seuls les premiers points de la séquence sont présentés

Ligands	Concentration en ligand	Rayon final (nm)	Taux de nucléation (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
C ₁₀ OOH	0	≈ 0,7	7,4.10 ⁻⁶
C ₁₀ OOH	[ref]/4	≈ 0,8	6,0.10 ⁻⁶
C ₁₀ OOH	[ref]	3,5	9,9.10 ⁻⁸
C ₁₀ OOH	[ref]×2	3,8	8,6.10 ⁻⁹
C ₁₀ NH ₂	[ref]	≈ 1,1	2,8.10 ⁻⁶
C ₁₀ NH ₂	[ref]×2	≈ 1,2	2,77.10 ⁻⁶

Tableau 5.1 – Taux de nucléation en fonction de la quantité et de la nature des ligands utilisés.

car ensuite l'apparition de super-réseaux empêche le bon ajustement de données. La formation de ces super-réseaux est détaillée dans le chapitre 6. On observe de grandes différences dans la nucléation-croissance des particules en fonction de la quantité de ligands. En ce qui concerne la nucléation, on constate que plus la concentration en acide est importante, moins le nombre de particules à la fin de la nucléation est important. En outre, le temps nécessaire à la formation des particules est d'autant plus faible que la quantité de ligands est faible. Le taux de nucléation est donc fortement augmenté par la diminution de la concentration en acide. Les valeurs du taux de nucléation sont reportées dans le tableau 5.1. La quantité d'acide a aussi une forte influence sur la croissance des particules. Si, dans les cas où la quantité de ligands est importante (ref et ref×2), une phase de croissance est clairement observable, dans les autres cas ([lig]=0 et ref/4), la phase de croissance est pratiquement inexistante et le rayon final des particules est égal à celui atteint à la fin de la nucléation. Lorsque la quantité d'acide carboxylique est diminuée, on observe donc une nucléation plus rapide qui donne lieu à un nombre de particules plus important dont le rayon n'évolue pratiquement pas au cours du temps.

La figure 5.5 b) présente les mêmes résultats lorsque la décylamine est utilisée en lieu et place de l'acide carboxylique. Là encore, la nucléation est plus rapide et le nombre de particules plus important dans le cas du ligand acide, toutes choses égales par ailleurs. On observe cependant une courte phase de croissance pendant laquelle le rayon moyen des particules passe de 1 à 1,3 nm. Si on compare cette croissance au cas acide carboxylique, on constate tout d'abord qu'elle est de moindre ampleur et ensuite qu'elle n'est pas découplée dans le temps à la phase de nucléation. Dans les deux premières secondes, la nucléation et la croissance ont lieu en même temps et le rayon moyen des particules ainsi que leur nombre restent ensuite constants. Cela confirme parfaitement les expériences de spectroscopie UV-visible, dans la mesure où la rupture de pente dans l'absorption caractéristique de la transition entre nucléation et croissance n'est pas présente dans le cas d'un ligand amine. Enfin, lorsque la quantité de décylamine est multipliée par 4 *ceteris paribus*, la cinétique de nucléation-croissance reste pratiquement inchangée. Même si l'on observe une légère augmentation du rayon et une légère diminution concomitante du nombre de particules, ces changements ne sont pas du même ordre de grandeur pour l'acide carboxylique.

Si la fonction chimique du ligand a une forte influence sur la nucléation-croissance des nanoparticules, il est légitime de se demander si la chaîne carbonée peut également influencer sur la cinétique de formation. Dans ce but, différentes expériences ont été conduites en changeant la taille ou l'encombrement de la chaîne carbonée en gardant la tête acide carboxylique. La figure

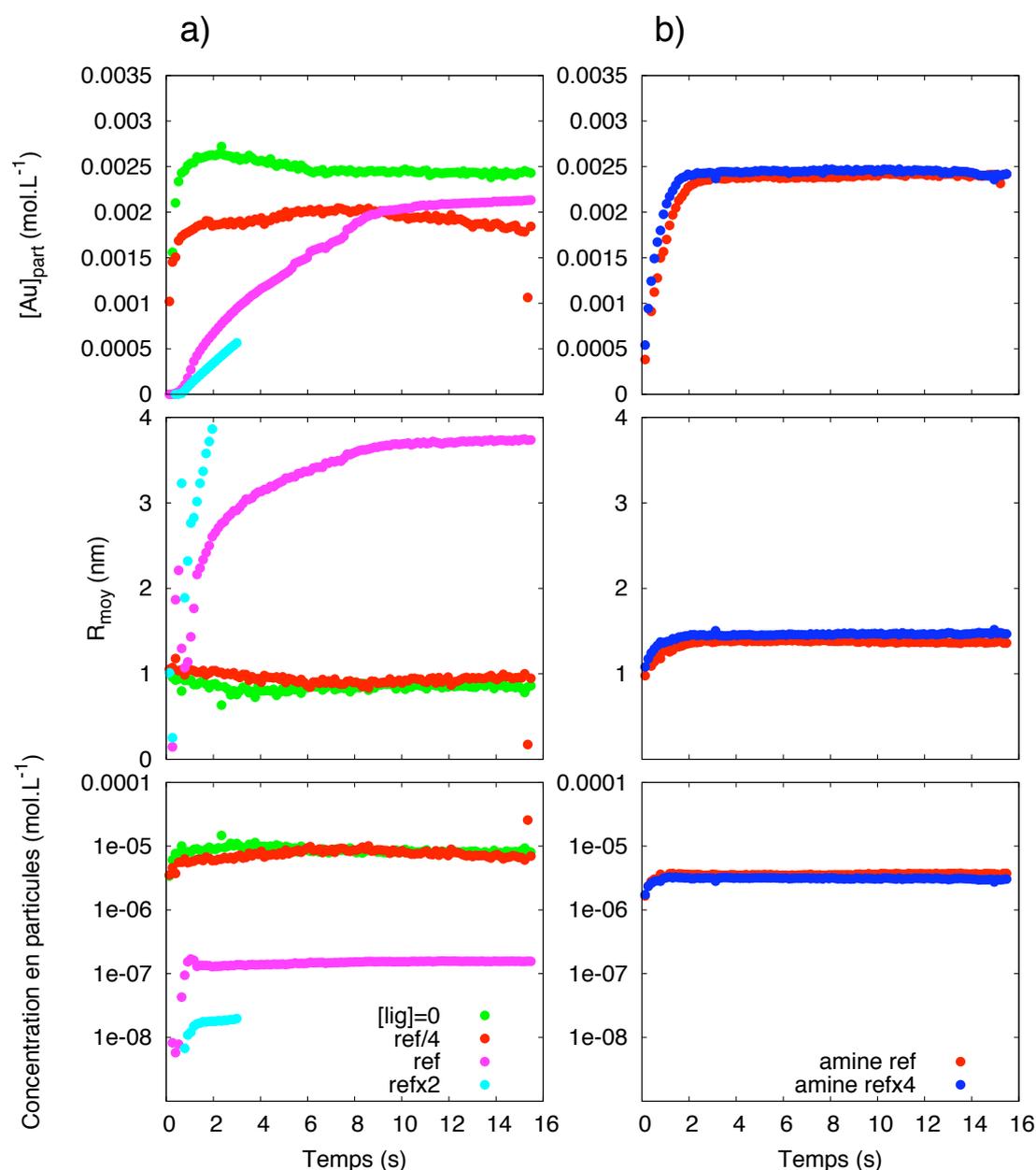


Figure 5.5 – Résultats de l’ajustement des diagrammes de diffusion pour différentes conditions expérimentales. a) Effet de la quantité de ligand dans le cas de la synthèse de référence avec un ligand acide décanoïque. ref/4 correspond à une quantité de ligands divisée par quatre toutes choses égales par ailleurs. b) Effet de la quantité de ligand dans le cas de la synthèse de référence avec le ligand dodecylamine. Au_{part} désigne la quantité d’or incluse dans les particules. Elle est calculée à partir des ajustements. R_{moy} désigne le rayon moyen des particules (en nombre).

5.6 présente les résultats des ajustements des diagrammes de diffusion pour des chaînes hexane, décane (synthèse de référence), tétradécane et adamantane (Tricyclo[3.3.1.1(3,7)]décane). Cette dernière molécule de formule brute $C_{10}H_{16}$, représentée figure 5.7 est une chaîne carbonée très encombrée en comparaison d'un alcane linéaire. On constate d'abord que la taille finale des particules n'est pas influencée de manière importante par la nature de la chaîne. Dans tous les cas, un rayon de l'ordre de 3 nm est obtenu à la fin de la réaction. De manière similaire, le nombre de particules ne dépend pas fortement de ce paramètre. Si de petites variations sont observables, il n'est pas possible de les rationaliser d'une quelconque manière. Par exemple, le nombre de particules va croissant quand on passe du décane au tétradécane puis à l'hexane. Les cinétiques de nucléation-croissance sont également très similaires. On observe comme dans le cas de la synthèse de référence, une phase de nucléation ayant lieu dans la première seconde suivie d'une phase de croissance qui dure une dizaine de seconde. Les différences observées entre les différentes chaînes carbonées sont donc difficilement attribuables à un quelconque effet de leur taille ou de leur encombrement stérique. La source de ces différences est plutôt à chercher dans la reproductibilité des expériences. Comme déjà signalé au chapitre 4, la solution de réducteur vieillit en présence d'acide et son efficacité varie lentement avec le temps. Il est donc possible que les solutions de réducteurs utilisées pour les différentes synthèses soient plus ou moins âgées et donnent donc des cinétiques légèrement modifiées. Les changements observés sont, en outre, beaucoup moins drastiques que lorsque la quantité de ligands acide est réduite ou lorsque l'on remplace le ligand acide par une amine.

5.3 Discussion

Les expériences conduites nous ont donc permis d'évaluer l'influence de la quantité et de la nature des ligands utilisés lors de la synthèse de nanoparticules d'or. Trois fonctions chimiques ont été testées, la fonction acide carboxylique, la fonction amine et la fonction thiol. Dans le cas de l'acide carboxylique, la taille finale des particules dépend fortement de la quantité de ligands. Plus la concentration en acide est importante, plus la réaction est lente et le taux de nucléation faible. Dans ce cas, les phases de nucléation et de croissance sont clairement découplées et le rayon final des particules est supérieur à 3 nm. Nous avons également montré que la longueur de la chaîne alkyle et son encombrement n'ont qu'une faible influence. Le remplacement de l'acide par une amine à chaîne longue permet la synthèse de particules dont le rayon est de l'ordre du nanomètre. Les phases de nucléation et de croissance sont alors concomitantes et ont lieu dans la première seconde après le mélange des réactifs. Ces résultats sont à mettre en rapport avec le fait que les expériences de spectroscopie UV-visible prouvent que la réduction de l'or (III) est dans ce cas beaucoup plus rapide. Des résultats similaires sont obtenus en absence de ligand ce qui prouve que l'amine est pratiquement inerte et n'intervient pas en tant que telle dans le mécanisme de nucléation-croissance. Enfin, lorsqu'un thiol est utilisé, l'interprétation qualitative des diagrammes de diffusion montre que les particules obtenues sont encore plus petites que dans le cas de l'amine (ou dans le cas sans ligand).

L'influence de ces ligands sur la nucléation-croissance des nanoparticules peut être de deux natures différentes. Dans une première hypothèse, ces molécules agissent à la surface des particules en s'adsorbant sur ces dernières. Les nanoparticules étant stables dans le toluène, une monocouche de tensioactifs recouvre nécessairement les particules. Leff *et al.* [159] ont ex-

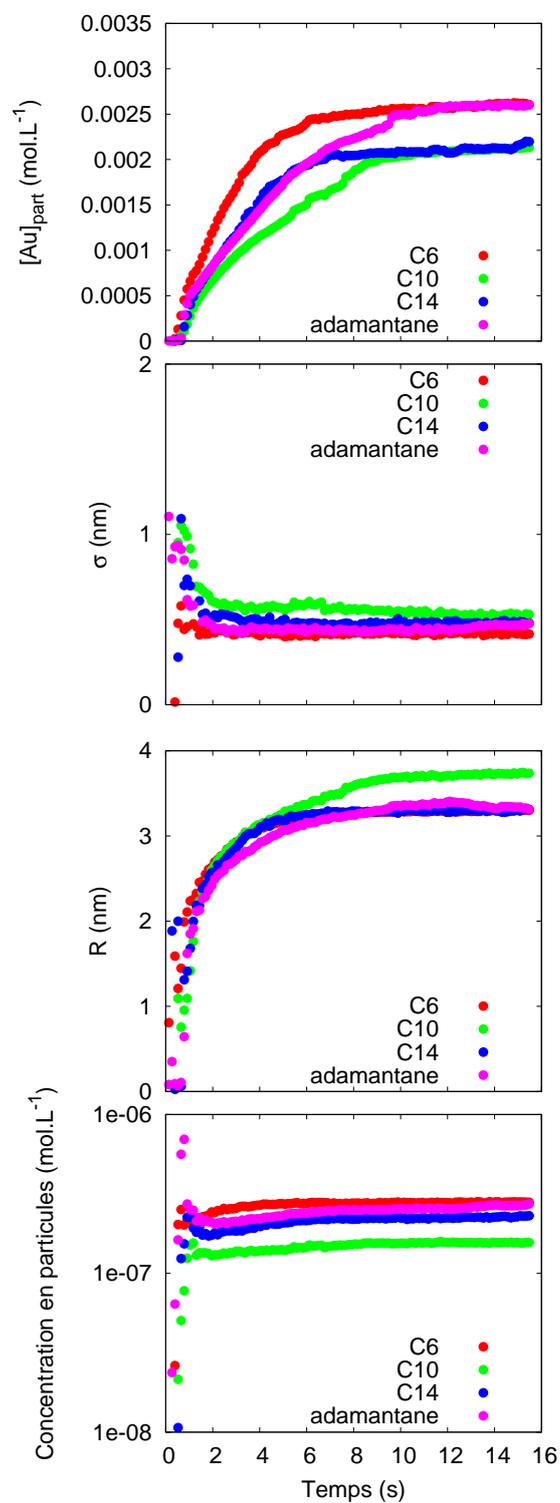


Figure 5.6 – Résultats de l'ajustement des diagrammes de diffusion pour différentes chaînes carbonées dans le cas d'un ligand acide.

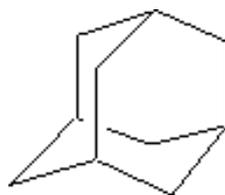


Figure 5.7 – Formule chimique de l’adamantane.

pliqué les différences de taille observées lors de la synthèse de nanoparticules d’or en présence de thiol en considérant un mélange thiol-nanoparticules à l’équilibre thermodynamique. Dans cette hypothèse la taille est régie par l’énergie de surface dépendant fortement du rayon des particules et de la quantité de thiol présente en solution. Ils expliquent ainsi le fait que la taille des particules croisse avec la diminution de la quantité de thiol. L’application de cette théorie suppose cependant que le rayon final est le résultat d’un équilibre thermodynamique et que c’est l’interaction de surface métal-ligand et l’énergie interfaciale qui dominent. Dans notre cas, il n’est pas prouvé que le ligand s’adsorbe à l’interface or/toluène. Le DDAB peut également jouer ce rôle dans la mesure où il a déjà été montré que cette molécule peut s’adsorber à la surface de nanoparticules d’or [160]. Le fait que l’on obtienne des nanoparticules sans ligand mais juste en présence du DDAB, tendrait à montrer que ce rôle peut être tenu seulement par ce dernier. En outre, dans cette hypothèse, les interactions à prendre en compte sont celles entre l’or (0) qui compose les particules et les ligands. Si les thiols sont connus pour stabiliser l’or à de faibles degrés d’oxydation de part leur caractère mou, la différence importante de comportement observée lors de l’utilisation de l’acide carboxylique ne peut être expliquée par l’interaction de ce dernier avec la surface des particules. Nous n’avons pas trouvé, dans la littérature, de faits expérimentaux, relatant une forte différence de complexation entre une fonction amine et un acide carboxylique sur l’or (I) ou l’or (0). Si il est probable que ces deux fonctions chimiques aient un comportement différent vis à vis de l’adsorption à la surface des particules, nous ne pouvons conclure de manière rigoureuse sur ce point par manque de faits expérimentaux. Nos expériences tendraient à montrer que c’est donc plutôt vers une deuxième hypothèse qu’il faut se tourner pour expliquer les résultats observés.

L’influence des ligands sur la nucléation-croissance de nanoparticules est souvent interprété en terme de modification de l’activité des monomères [161]. En se complexant aux différents réactifs en solution, les ligands peuvent finement agir sur le taux de sursaturation pendant la synthèse et ainsi influencer grandement le taux de nucléation et/ou la croissance des particules [162]. Dans notre cas, les espèces en solution durant la formation des particules sont les suivantes. Du côté du métal, nous avons montré que l’or (III) avait totalement disparu bien avant la formation de la première particule. Les espèces en solution sont donc l’or (I) et l’or (0), ce dernier pouvant être sous la forme de monomères ou de particules. Là encore si l’or (I) peut être stabilisé fortement par un thiol, l’acide carboxylique ne devrait pas avoir un effet complexant important sur cette espèce. En revanche, l’acide carboxylique réagit fortement avec le réducteur. En tant que base de Lewis, le borohydrure va réagir avec l’acide carboxylique selon deux réactions :



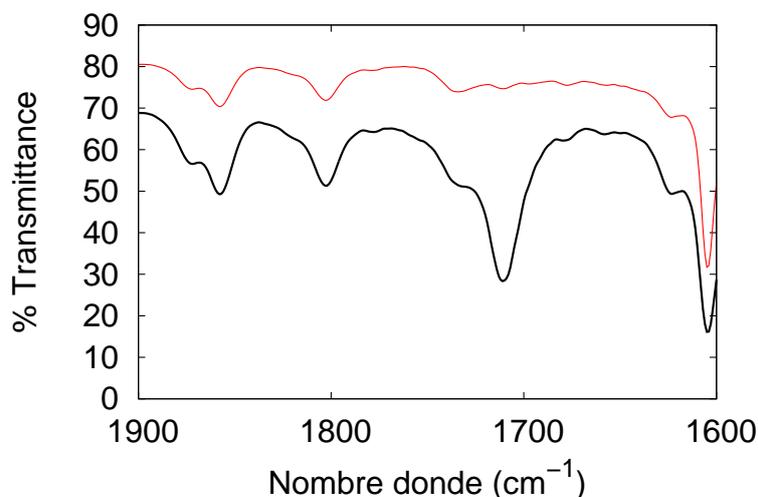


Figure 5.8 – Spectre infrarouge pour deux solutions. L'une (en noir) ne contenant que l'acide carboxylique dans un mélange DDAB toluène au mêmes concentration que pour la synthèse de référence. L'autre (en rouge) contenant en place le réducteur à la concentration de la synthèse de référence. On note la disparition de la bande à 1710 cm^{-1} caractéristique de l'acide carboxylique.

dans le cas d'un fort excès d'acide carboxylique. Ou dans le cas stœchiométrique :



Dans les deux cas, le produit de la réaction est un (tri)acyloxyborohydrure dont la réactivité sera fortement moindre que celle du borohydrure initial. Cette classe de produit est utilisée en chimie organique en tant que réducteur « doux » et permet la réduction de nombreuses fonctions organiques de manière sélective [163–165]. Le fait que cette réaction ait effectivement lieu est confirmé tout d'abord, par le fait que l'on observe un dégagement gazeux lors du mélange entre l'acide et le réducteur comme prévu par la réaction. Pour confirmer cette assertion des expériences de spectroscopie infrarouge ont été conduites. La figure 5.8 présente les spectres infrarouge de deux solutions, l'une contient l'acide seul dans le mélange DDAB/toluène (en noir). On observe clairement la bande à 1710 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison C=O. L'autre solution contient en plus le réducteur dans les mêmes proportions que dans la synthèse de référence et on constate que cette bande a disparu. On rappelle que dans le cas de la synthèse de référence, la concentration en acide carboxylique est $15/4$ plus élevée que la concentration en TBAB. L'acide est donc en fort excès. Cette réaction va donc fortement diminuer le pouvoir réducteur du TBAB, ce qui explique d'abord le ralentissement notable de cinétique de disparition de l'or (III) constatée lors des expériences de spectroscopie UV-visible. Même si nous n'avons pas accès expérimentalement à la concentration en or (0) dans la solution, il est légitime de postuler que la réduction de l'or (I) en or (0) va de la même manière être fortement ralenti. Cela permet ainsi d'expliquer les différences notables dans la nucléation des particules. La vitesse de nucléation et le nombre final de particules dépend, en effet, en grande partie de

la vitesse d'apparition des monomères (ici l'or (0) moléculaire) en solution. Si la concentration en or (0) augmente brutalement la nucléation va être rapide et ne cessera que lorsque la sursaturation diminuera. c'est ce que l'on observe dans le cas du ligand amine et dans les cas où la quantité d'acide n'est pas suffisante pour diminuer la réactivité du précurseur de façon suffisamment importante. En revanche, lorsque le pouvoir réducteur du TBAB est fortement diminué, la nucléation ne donne lieu qu'à un nombre plus faible de particules. La diminution transitoire de la sursaturation va réduire grandement le taux de nucléation et le nombre de particules reste constant. Les monomères restant vont alors servir à faire croître les particules jusqu'à épuisement de ces derniers. L'amine ne réagissant ni avec le réducteur, ni avec l'or, son rôle est limité et les cinétiques de nucléation-croissance sont très semblables à ce qui est observé sans ligand du tout. Dans le cas du thiol en revanche, même si le caractère légèrement acide de ce dernier devrait induire une réaction avec le réducteur, l'effet observé n'est pas le même que dans le cas de l'acide. Une diminution de la taille des particules est observée et la réaction est beaucoup plus rapide. C'est donc plutôt l'interaction avec l'or (I) issu de la réduction de l'or (III) qui pourrait expliquer cette variation. Une élucidation claire des réactions chimiques dans ce cas précis demanderait des expériences complémentaires.

Ces expériences montrent donc que l'étape clé qui va déterminer la taille finale des particules est l'étape de nucléation. Dans le cas où la sursaturation croît très rapidement de par la forte réactivité du réducteur, la nucléation ne s'arrête qu'à un stade où la quantité d'or restante n'est pas suffisante pour permettre une croissance significative des particules. Si l'augmentation de la sursaturation est plus lente, sa diminution progressive, créée par la nucléation, va entraîner une forte décroissance du taux de nucléation et permettre une croissance subséquente des particules en laissant une quantité suffisamment importante de monomères disponible.

Ces résultats sont en accord avec la publication de Frens [78] qui postulait, il y a plus de 30 ans, que la taille finale des particules était conditionnée par le taux de nucléation et le nombre de particules en solution. Plus récemment, Shevchenko *et al.* expliquent également les différences de tailles observées lors la synthèse de nanoparticules de CoPt_3 en fonction de la quantité de ligands par une variation de la sursaturation due à une complexation des monomères par des ligands. Enfin, van Embden et Mulvaney ont mis en avant le rôle possible des ligands dans la nucléation de nanoparticules de CdSe pour expliquer leurs résultats [162]. Nos expériences permettent de confirmer que les ligands peuvent avoir un effet drastique sur la nucléation. Cet effet est cependant dû aux interactions chimiques entre ces derniers et les précurseurs qui permettent de contrôler finement leur activité [161]. L'effet d'un ligand donné sur la taille des particules va donc dépendre grandement de la chimie propre au système étudié. Dans notre cas, c'est la diminution de l'activité du réducteur qui domine, mais il est possible que dans d'autres systèmes chimiques, la variation de la concentration en ligands entraîne des effets différents.

Organisation en super-réseaux

Dans certaines conditions expérimentales, nous avons observé l'apparition de pics de structure dans les diagrammes de diffusion traduisant la formation de réseaux organisés de nanoparticules dans la solution. Ce chapitre a pour but de caractériser ces super-réseaux et d'en expliquer la formation.

6.1 Introduction

Au delà de la synthèse de nanoparticules de taille et de forme contrôlées, leur utilisation dans des dispositifs fonctionnels passera par leur assemblage hiérarchisé en des structures de taille plus grande [166]. La formation de super-réseaux en deux dimensions sur une surface ou en trois dimensions est donc un enjeu important à l'heure où les propriétés des nanoparticules visent à être utilisées pour différentes applications. La faible distribution en taille des particules est un pré-requis pour qu'elles puissent s'assembler en des réseaux cristallins [167]. En outre, ces super-réseaux sont généralement observés par microscopie électronique en transmission et non en solution, nous montrons ici que des nanoparticules d'or peuvent s'auto-assembler en solution sous forme de super-réseaux cristallins.

6.2 Conditions d'obtention

Dans certaines de nos conditions expérimentales, après la nucléation-croissance des particules, l'apparition de pics dans les diagrammes de diffusion a été observée. Les figures 6.1 et 6.2 a) montrent de tels diagrammes pour différents temps. A partir d'un diagramme caractéristique d'une assemblée de sphères, une structuration naît qui se traduit par l'apparition de trois pics clairement visibles. Ces pics indiquent la formation d'un ordre à l'échelle de la nanoparticule. Ces dernières s'organisent sur un réseau cristallin dont les pics dans la gamme des petits angles sont la signature.

Cet ordre apparaît à des échelles de temps de l'ordre de la dizaine de secondes c'est à dire une fois la nucléation-croissance des particules terminée. La formation de ces super-réseaux est

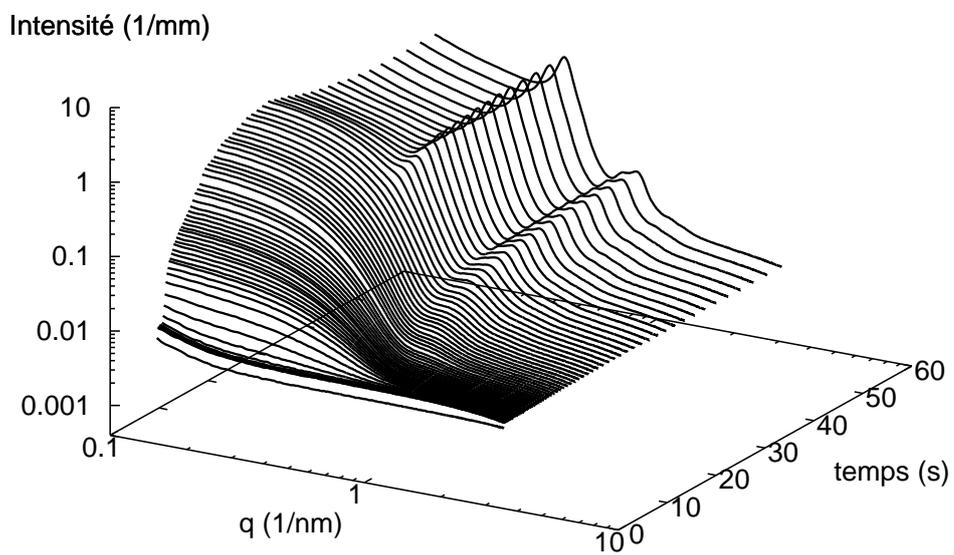


Figure 6.1 – Diagrammes de diffusion pour une séquence donnant lieu à la formation de super-réseaux.

conditionnée par la taille des particules. En effet, ce phénomène n'a été observé que lorsque des « grosses » particules sont présentes en solution. Parmi les conditions expérimentales explorées, celles qui mènent à la formation des super-réseaux sont celles qui aboutissent à des rayons en fin de réaction de l'ordre de 5 nm. En terme de composition, cette gamme de taille est obtenue, par exemple, en diminuant la quantité de réducteur par deux ou en doublant la quantité d'acide carboxylique par rapport à la synthèse de référence. Dans cette section, toutes les expériences présentées correspondent à la synthèse de référence avec une quantité de ligand double de celle utilisée habituellement.

La reproductibilité de ce phénomène n'est néanmoins pas parfaite. Il nous est arrivé de ne pas obtenir de super-réseaux même dans des conditions qui étaient censées conduire à leur formation. Il arrive également que les pics ne soient pas aussi bien définis que dans l'exemple indiqué. La cinétique de formation n'est également pas exactement reproductible. Le pic de structuration apparaît généralement au bout d'une vingtaine de secondes mais le phénomène peut être plus lent et le pic ne se montrer qu'après 10 ou 20 secondes de plus. Il ne s'agit pas cependant d'un artefact imprévisible dans la mesure où nous avons observé ces super-réseaux une dizaine de fois aussi bien lors des expériences de cinétique à l'ESRF qu'au laboratoire avec un environnement échantillon différent et une méthode de mélange différente.

La gamme de temps pendant laquelle les super-réseaux sont observables est de l'ordre de l'heure. Après un certain temps, une sédimentation est observée et les particules d'or s'agrègent sous formes de grains microniques qui tombent au fond du tube.

6.3 Structure

Les diagrammes de diffusion permettent d'extraire le facteur de structure qui correspond aux interactions entre les nanoparticules et vont pouvoir nous renseigner sur la structure cristallographique du réseau sur lequel se placent ces dernières. On rappelle que l'intensité diffusée par une assemblée de sphères de même taille en interaction est donnée par (voir équation 3.27) :

$$I(\vec{q}) = \Phi V_{\text{part}} P(\vec{q}) S(\vec{q}). \quad (6.1)$$

Cette formule n'est, en toute rigueur, pas applicable dans le cas d'une assemblée de sphères polydisperses où il est nécessaire de prendre en compte les interactions entre particules de tailles différentes. En première approximation, il est cependant possible d'avoir une idée du facteur de structure en divisant l'intensité totale par $\Phi V_{\text{part}} P(\vec{q})$. Dans notre cas, nous divisons l'intensité totale par le diagramme obtenu juste avant l'apparition des pics. Ce diagramme est, en outre, ajusté à un modèle de sphères polydisperses suivant une distribution gaussienne. L'ajustement donne les valeurs suivantes : $R_0 = 5$ nm et $\sigma = 0,86$ nm. Ce traitement permet d'obtenir les facteurs de structure $S(q)$ en fonction du temps (figure 6.2 b)).

Cette représentation permet de distinguer clairement un pic situé à $0,5 \text{ nm}^{-1}$, un pic double entre $0,8$ et $1,2 \text{ nm}^{-1}$ et une bosse molle entre $1,3$ et $1,6 \text{ nm}^{-1}$. L'intensité de ces pics augmente avec le temps sans que leurs places ne soient modifiées. Il est possible d'indexer ces pics selon un réseau cubique face centré. Les vecteurs de diffusion correspondant aux différentes réflexions sont alors donnés par :

$$q_{\text{hkl}} = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}, \quad (6.2)$$

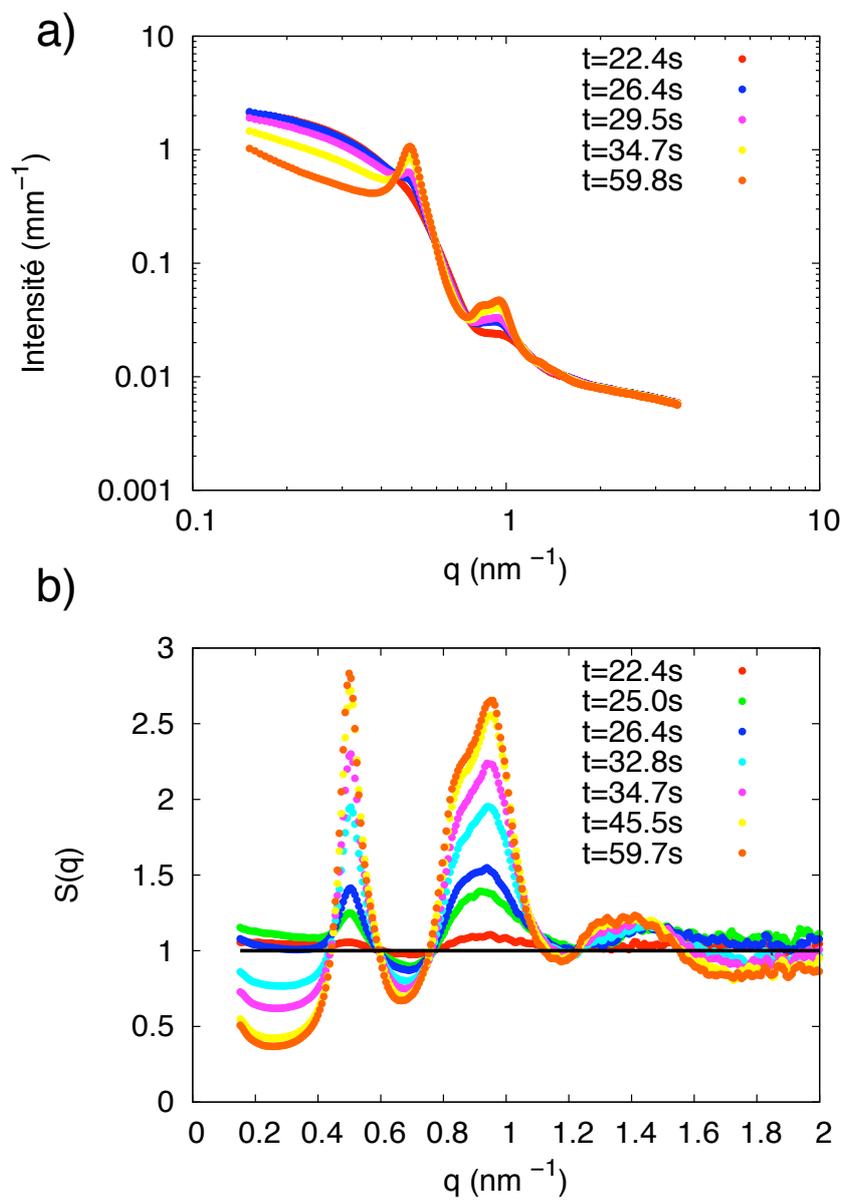


Figure 6.2 – a) Diagrammes SAXS pour différents temps montrant la formation de super-réseaux. b) Facteurs de structure ($S(q)$) pour différents temps.

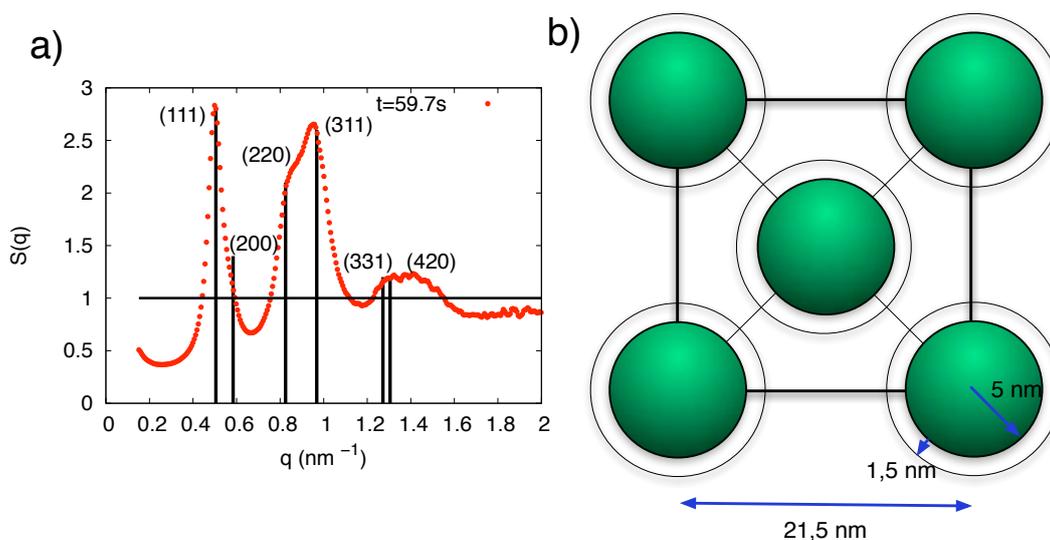


Figure 6.3 – a) Facteur de structure à l’instant $t = 59,7$ s et positions des pics attendues pour un réseau cubique face centré de paramètre de maille 21,5 nm. b) Représentation schématique à l’échelle du réseau cubique faces centrées. Les boules vertes représentent les nanoparticules qui sont entourées d’une monocouche de tensioactifs (cercles noirs).

où h, k, l sont les indices cristallographiques des différents plans et a est le paramètre de maille. La figure 6.3 présente un facteur de structure typique ainsi que les valeurs attendues pour les réflexions d’un réseau cubique faces centrées de paramètre de maille $a = 21,5$ nm.

Les trois pics (111), (220) et (311) sont parfaitement indexés. Le pic (200) d’intensité plus faible n’apparaît pas mais peut être contenu dans la décroissance du pic (111). Les pics (331) et (420) sont inclus dans la bosse molle qui s’étend entre 1,2 et 1,6 nm. Le paramètre de maille trouvé correspond à une demi-diagonale des faces égale à $\bar{a} = \sqrt{2}a/2 = 15,2$ nm. Si on ajoute au rayon des particules une monocouche de tensioactifs mesurant 1,4 nm (ce qui correspond à une chaîne étirée de 10 atomes de carbone d’après la formule de Tanford¹) on obtient une distance de 12,8 nm, les chaînes carbonées de 2 particules situées sur la diagonale du cube sont donc séparées de 2,4 nm.

Dans la gamme de vecteurs de diffusion accessible pour une distance échantillon-détecteur de 1 m 50, nous avons vu précédemment qu’il est possible d’avoir accès à la structure des super-réseaux à l’échelle de la nanoparticule. Au cours du temps, l’intensité des pics de diffraction croît sans que leur position ni leur forme ne changent. Ces expériences ne nous donnent cependant pas de renseignement sur les super-réseaux à une échelle plus grande, i.e. au facteur de forme de leur enveloppe. Pour cela, il est nécessaire d’augmenter la distance échantillon-détecteur pour avoir accès à des vecteurs d’onde plus petits (et donc à des distances plus grandes). La figure 6.4 présente des diagrammes de diffusion pour les mêmes conditions expérimentales que précédemment mais pour une distance échantillon de 10 m ce qui permet d’avoir

¹Une chaîne carbonée composée de n atomes de carbones mesure $0,154 + 0,1265n$ nanomètres

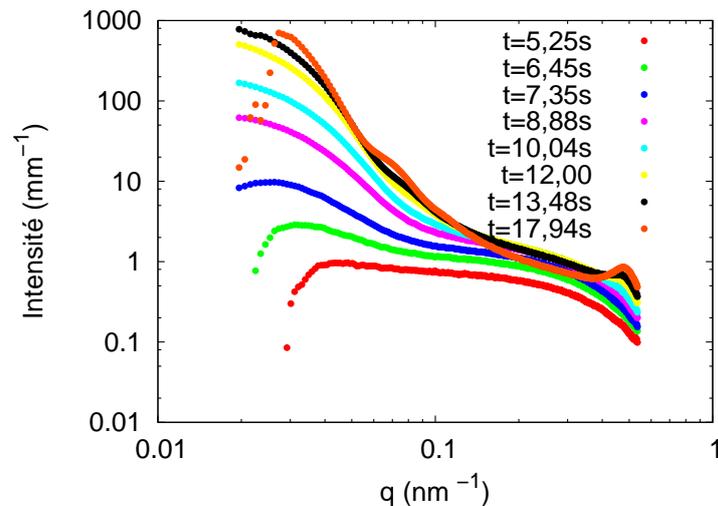


Figure 6.4 – Diagrammes de diffusion en fonction du temps pour une distance échantillon-détecteur de 10 m. Le facteur de forme des super-réseaux est visible aux petits vecteurs de diffusion tandis que le pic de diffraction (111) est toujours présent à $q \simeq 0,5 \text{ nm}^{-1}$

accès à des vecteurs de diffusion compris entre $0,02$ et $0,6 \text{ nm}^{-1}$.

Le premier diagramme (en rouge à $t = 5,25 \text{ s}$) est typique de nanoparticules de rayon 5 nm sans interaction. Le plateau couvre pratiquement toute la gamme de q et la décroissance du facteur de forme est visible aux grands angles. Dans les instants suivants, l'intensité aux petits q commence à augmenter sans que le pic de structuration ne soit clairement visible aux « grands » angles. Cette remontée est la signature du facteur de forme des super-réseaux. Avec le temps l'intensité de cette remontée croît ce qui peut indiquer soit une augmentation du rayon des amas, soit une augmentation de leur nombre. Les derniers diagrammes de diffusion font apparaître une oscillation située vers $0,06 \text{ nm}$. La première oscillation du facteur de forme d'une sphère a lieu pour $qR = 4,5$. On peut donc remonter au rayon moyen des agrégats, ce qui donne $R = 4,5/0,06 = 75 \text{ nm}$. Si on considère qu'un tel amas est constitué de particules de 5 nm , en prenant en compte la compacité d'un réseau cubique face centrée, il vient que le nombre de particules par super-réseau est environ 2000.

6.4 Microscopie électronique en transmission

La figure 6.5 présente des clichés de microscopie électronique en transmission pour la synthèse de référence avec 2 fois plus de ligands. Il est clair que les particules sont organisées en amas d'une centaine de nanomètres. Dans certaines parties de ces amas, les particules sont alignées en faisceaux selon une direction privilégiée. Ces zones sont désignées par des flèches rouges sur la figure. Certaines autres zones sont organisées de manières différentes (flèches vertes). Dans ce cas, une particule centrale semble entourée de façon régulière par d'autres par-

ticules.

Il est important de signaler que cette structuration est une propriété générale de l'échantillon dans la mesure où ce type d'organisation peut être observé de très nombreuses fois sur une même grille. Dans des conditions expérimentales différentes (comme par exemple pour la synthèse de référence), il arrive que les particules soient organisées en amas mais aucune structuration particulière n'est observée. Obtenir des informations plus précises sur cette organisation à partir simplement des clichés de microscopie n'est pas chose aisée. Dans la plupart des cas, les amas sont constitués de nombreuses particules dans la direction parallèle au trajet des électrons ce qui les rend très opaques (très « noirs »). Il est alors difficile de distinguer les détails de ces amas à l'échelle d'une particule. Dans les clichés exposés ici, il s'agit d'une organisation en deux dimensions plutôt qu'en trois dimensions comme dans le cas des expériences de diffusion. Ces clichés montrent cependant que les particules s'organisent en réseaux et ce, dans les mêmes conditions de synthèse que lorsque des réseaux sont observés en diffusion. Dans le cas de la microscopie, cependant, une étape de séchage s'intercale entre la préparation des particules et leur observation. Les forces hydrodynamiques à l'œuvre durant le séchage peuvent induire la formation de réseaux qui ne sont pas présents à l'équilibre thermodynamique dans la solution. Ce point sera développé de manière plus approfondie dans la section discussion.

6.5 Discussion

Lorsque leur taille est suffisante, les nanoparticules d'or s'auto-assemblent sous forme de super-réseaux cubiques à faces centrées. Ces agrégats croissent en une dizaine de secondes pour atteindre environ 70 nm sur la plage de temps que nous avons étudié. Il est probable que cette croissance se poursuive plus longtemps pour aboutir à des particules de taille de l'ordre du micron. Il a en effet été observé que les solutions contenant ces super-réseaux ne sont stables que quelques heures après quoi elles sédimentent.

L'attraction entre les particules à l'origine de cette structuration est certainement causée par les forces de van der Waals. Ces forces sont d'autant plus fortes dans notre cas que l'or est un matériau extrêmement polarisable possédant une constante de Hamaker élevée. Cette origine physique permet en tout cas d'expliquer qualitativement pourquoi on n'observe ce phénomène que pour des particules atteignant une certaine taille. La figure 6.6 présente le potentiel d'interaction en fonction de la distance entre particules pour trois rayons de particules différents.

Ce potentiel est donné par [168]

$$U(D, R) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D + 2R)^2} + \ln \left(\frac{D + 4RD}{(D + 2R)^2} \right) \right], \quad (6.3)$$

où A est la constante d'Hamaker (1,95 eV d'après [169]), R le rayon des particules et D la distance entre elles. A ce potentiel, il faut également ajouter un potentiel répulsif à courte portée de type sphère dure qui empêche l'interpénétration des chaînes et qui réduit la distance D accessible à des distances supérieures à 3 nm. On constate que pour un rayon de particules de 5 nm, le potentiel d'attraction van der Waals est exactement de l'ordre de kT pour une distance inter particule de 3 nm ce qui permet de compenser l'agitation thermique. Pour obtenir un

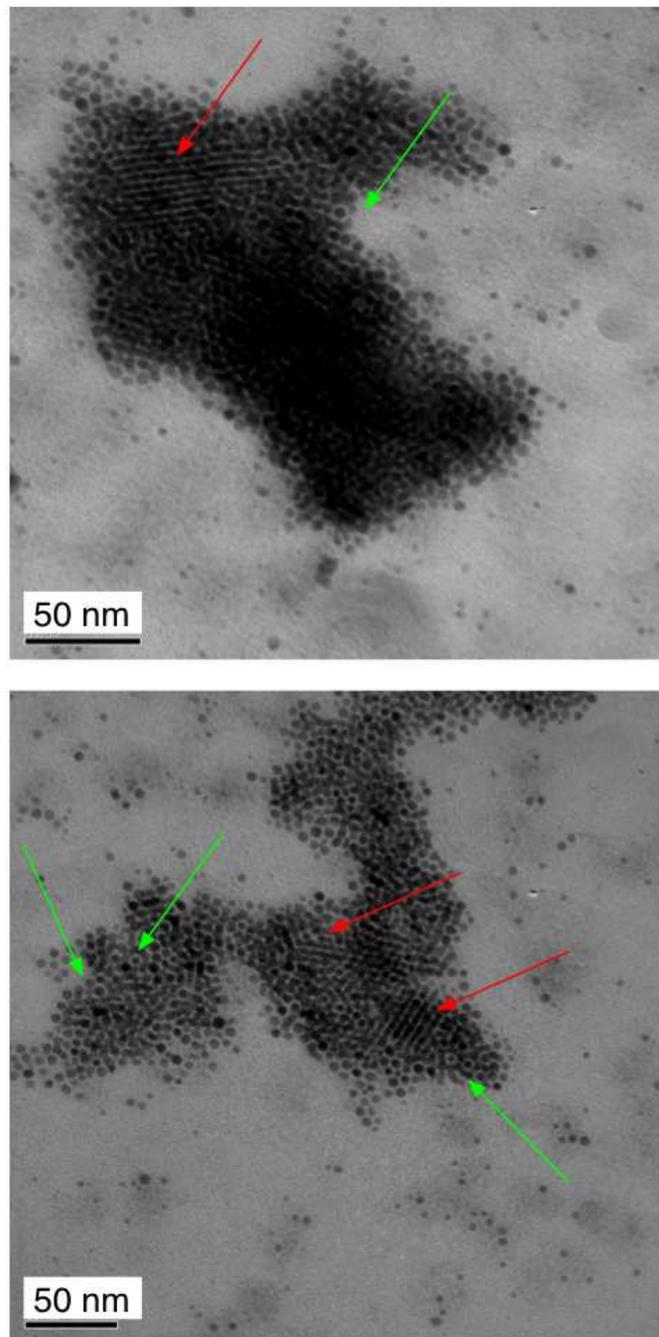


Figure 6.5 – Micrographies de microscopie électronique en transmission indiquant la présence d’une organisation des nanoparticules. Les flèches rouges désignent des faisceaux de particules alignées tandis que les flèches vertes pointent vers des zones où une particule est entourée par d’autres de manière régulière.

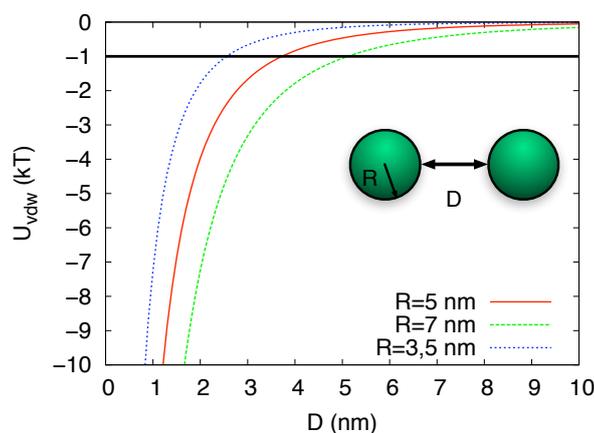


Figure 6.6 – Potentiel d’interaction de van der Waals entre deux sphères d’or de rayon R en fonction de la distance de séparation.

réseau organisé à l’équilibre thermodynamique, il faut cependant que l’attraction ne soit pas trop forte ou qu’elle soit compensée par une répulsion à moyenne portée. Dans le cas contraire, une agrégation irréversible limitée par la diffusion [170] a lieu et la structure des clusters obtenus est fractale [171]. Pour de petites particules, l’attraction de van der Waals n’est pas assez forte pour compenser l’agitation thermique et les particules restent dispersées. Si les particules sont bien plus grosses que 3 nm, les forces de dispersion sont trop fortes et les particules s’agrègent sous forme d’amas amorphe. Cela permet donc d’expliquer pourquoi nous n’obtenons de super-réseaux que pour des tailles de particules importantes.

Une des originalités de ce travail est que ces super-réseaux sont observés *in-situ* et sous la forme d’amas flottant en solution. Ces résultats étendent les observations de Lin *et al.* [172] qui ont déjà observé par diffusion dynamique de la lumière des nanoparticules d’or formant des super-réseaux de plusieurs centaines de nanomètres. Dans cette étude, la formation et la dissolution des super-réseaux sont contrôlées de façon fine par la température suggérant que les forces à l’œuvre dans leur formation sont de l’ordre de kT . En revanche, la technique utilisée ne permet pas d’obtenir la structure des réseaux de façon aussi détaillée qu’en diffusion de rayonnement. C’est, en revanche, une des seules études à notre connaissance qui montre la présence d’une organisation de nanoparticules en solution en dehors d’interactions spécifiques entre ces dernières (tel que des ligands bi-dentates ou des brins d’ADN complémentaires par exemple). Dans la plupart des cas, ce type d’organisation est en effet observé uniquement par microscopie électronique. Le séchage des particules nécessaire à leur observation fait qu’elles sont confinées dans un volume de plus en plus petit et les forces hydrodynamiques provoquées par le séchage peuvent induire l’organisation [173]. Il est d’ailleurs souvent nécessaire de contrôler précisément les conditions de séchage pour obtenir des super-réseaux de manière reproductible et en quantité importante [174, 175]. Récemment, il a même été proposé que l’organisation observée en faisant sécher des bâtonnets manométriques de CdS était contrôlée par ces forces hydrodynamiques [176].

La diffusion de rayonnement permet de montrer que ce type d'organisation pré-existe en solution, du moins dans le cas précis étudié ici. La structure cristallographique et les tailles des agrégats peuvent être obtenus. Une généralisation à d'autres systèmes pourrait permettre de comprendre finement les forces pertinentes et les mécanismes qui contrôlent l'auto-assemblage des nanoparticules.

Troisième partie

Synthèse de nanoparticules d'or en micelles inverses de tensioactifs catanioniques

Structure de microémulsions inverses de tensioactifs catanioniques

Nous présentons dans ce chapitre une étude sur des microémulsions catanioniques dans la partie pauvre en eau du diagramme de phase. Par des techniques expérimentales complémentaires (diffusion des neutrons aux petits angles, diffusion dynamique de la lumière, conductivité) nous identifions les transitions de phases et les différentes topologies en fonction de la composition de la solution et de la température. Ces résultats sont ensuite discutés par rapport aux théories sur les microémulsions.

7.1 Introduction

Les tensioactifs catanioniques sont des mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques. Ce terme fut d'abord employé par l'équipe de Lund en Suède alors qu'elle étudiait le gonflement de phase lamellaire en fonction de la charge de surface [177]. Dans l'eau, selon la composition des tensioactifs, ils s'assemblent en des microstructures originales telles que des vésicules à l'équilibre thermodynamique [178], des micelles cylindriques longues et flexibles [179], des disques de taille de l'ordre du micron [7] ou des icosaèdres creux [8] dont la structure rappelle celle des capsules virales. Dans les deux derniers cas, les tensioactifs forment une bi-couche rigide où les chaînes alkyles sont gelées à température ambiante.

On peut distinguer deux classes de tensioactifs catanioniques :

- les catanioniques « vrais » résultent du mélange d'un acide à chaîne longue et d'une amine ou d'un tensioactif à contre-ion hydroxyde : OH^- réagit avec H^+ pour former H_2O , il n'y a pas de contre-ion à proprement parler ce qui réduit le nombre de composants. Il est alors possible d'établir des diagrammes de phases complets [180] ;

- dans le deuxième cas, des contre-ions sont présents et les tensioactifs utilisés sont sous forme de sel (de sodium et de chlore par exemple). Il n'y a pas de diagramme de phase complet pour ce type de système très complexe.

Dans ces systèmes, le paramètre pertinent est le rapport molaire entre tensioactifs cationiques et anioniques qui contrôle la charge de surface du film de tensioactifs. A l'équimolarité, il y a autant de charges négatives que de charges positives et le film est globalement neutre. Si un des tensioactifs est présent en excès, la charge globale devient non-nulle et le signe ainsi que la valeur structurale de la charge peuvent être choisis.

Dans une perspective d'élucidation des mécanismes de nucléation croissance de nanoparticules en micelles inverses, les tensioactifs catanioniques possèdent en outre des avantages qui leurs sont propres :

1. les tensioactifs composant les systèmes catanioniques « vrais » sont souvent utilisés comme ligands lors de la synthèse de nanoparticules inorganiques ;
2. le contrôle de la charge par la stœchiométrie du tensioactif catanionique fournit un paramètre supplémentaire qui n'est pas présent dans le cas de tensioactifs simples. Il serait ainsi possible d'imaginer pouvoir découpler les différents paramètres pertinents aux mécanismes de synthèse de nanoparticules en micelles inverses (comme par exemple, la charge de surface du film de tensioactif et la topologie de la microémulsion) ;
3. des études récentes [11–14] ont montré que des nanoparticules de BaWO_4 et de BaCrO_4 pouvaient être synthétisées en utilisant des microémulsions catanioniques. Les formes obtenues et l'arrangement complexe de ces nanoparticules sont originaux et peu comprises.

Si les tensioactifs catanioniques ont été étudiés en phase aqueuse, il y a peu de données structurales sur les systèmes de microémulsions obtenus avec ces tensioactifs. Nous étudions dans cette partie un système catanionique « vrai » composé d'acide octanoïque et d'octylamine. Lorsque ces deux molécules sont mélangées, le proton acide de l'acide carboxylique vient rejoindre l'amine, formant ainsi la paire octylammonium d'octanoate. Ce complexe peut être vu comme un tensioactif bi-caténaire zwitterionique dont la distance entre les charges n'est pas fixée par la chimie mais peut varier avec l'interaction électrostatique entre les deux têtes. Jonsson *et al.* [181] ont déterminé le diagramme de phase du système octylammonium d'octanoate/eau/octane et ont montré que l'ajout d'une petite quantité d'octanoate de sodium pouvait augmenter de façon considérable la quantité d'eau incorporable dans la microémulsion à concentration en tensioactif constante. L'extension de la zone microémulsion inverse dépend fortement de la charge structurale du film de tensioactif. Plus le tensioactif est chargé, plus la zone microémulsion est étendue et plus elle se déplace vers le centre du diagramme de phase ternaire tensioactif/eau/huile (figure 7.1).

Leur étude RMN a également mis en évidence le fait que ces micelles inverses n'étaient certainement pas de forme sphérique. D'autres auteurs se sont également intéressés à des systèmes proches tels que : heptylammonium d'heptanoate/eau/heptane [182] ou décylammonium d'undécanoate/eau/décane [183]. Cependant, aucune de ces études n'élucide la microstructure des ces microémulsions. Il est donc intéressant *a priori* d'étudier ces systèmes qui sont encore peu connus et dont le comportement gagnerait à être comparé à celui de systèmes mieux documentés.

Ainsi plusieurs questions sont sans réponse :

- quelle est la rigidité du film de tensioactifs et comment varie-t-elle en fonction de la charge de surface ?

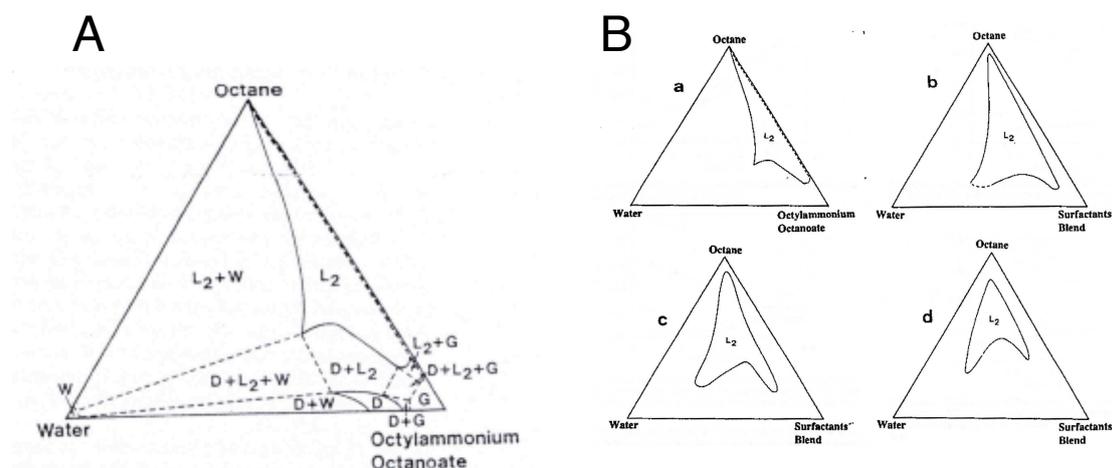


Figure 7.1 – Diagramme de phase du système octanoate d’octylammonium/octane/eau. A) à l’équimolarité. B) Pour différentes stœchiométries du tensioactifs. En allant de a vers d, la proportion d’octanoate de sodium croît. On observe que la zone microémulsions s’étend et se décolle de l’axe tensioactif/huile. Figures tirées de la référence [181]

- quelle est la microstructure de ces microémulsions et comment varie-t-elle avec la température, la force ionique et la charge de surface ?
- comment varie la courbure spontanée de ces systèmes ?

Toutes ces raisons ont justifié à nos yeux de mener plus avant la caractérisation de microémulsions catanioniques. Dans le chapitre suivant, nous verrons comment elles peuvent être utilisées pour la synthèse de nanoparticules d’or.

7.2 Partie expérimentale

7.2.1 Préparation des microémulsions

Le tensioactif catanionique à l’équimolarité est préparé en mélangeant des quantités égales d’acide octanoïque et d’octylamine dans de l’éther [181]. La réaction exothermique d’échange de proton entraîne un échauffement du milieu. L’évaporation du solvant sous vide permet la récupération d’une poudre blanche d’octanoate d’octylammonium avec un rendement quantitatif. Pour faire varier la proportion entre tensioactifs cationique et anionique (et ainsi faire varier la charge de surface des microémulsions), il faut ajouter un sel correspondant soit à l’amine (pour obtenir une charge positive), soit à l’acide (pour obtenir une charge négative). Les sels utilisés sont le chlorure d’octylammonium (abrégé C_8NHCl) et l’octanoate de sodium (C_7COONa). La préparation des microémulsions se fait simplement par pesée des différents constituants (alcane, eau, tensioactif catanionique à l’équimolarité, éventuellement un des deux sels). La solution est ensuite agitée par un mélangeur vortex pendant quelques secondes pour obtenir une solution translucide dont la viscosité est proche de celle de l’octane.

Pour toutes les études, exceptée la diffusion des neutrons, le solvant utilisé est l’alcane hydrogéné « classique ». Pour la diffusion des neutrons, de l’octane deutéré est utilisé à la place. Ce

changement entraîne de très légères différences dans le diagramme de phase que nous n'avons pas étudiées plus en profondeur.

Une microémulsion catanionique peut être caractérisée par trois paramètres distincts :

1. la concentration totale en tensioactifs, abrégée c dans la suite :

$$c = \frac{n_{C_7COOH} + n_{C_8NH_2}}{2} \quad (7.1)$$

2. le rapport des concentrations en eau et en tensioactifs : $R_w = [H_2O]/c$
3. le rapport r qui caractérise l'excès de charge dans le film de tensioactifs :

$$r = \frac{[C_7COOH] + [C_7COONa]}{[C_7COOH] + [C_7COONa] + [C_8NH_2] + [C_8NHCl]} \quad (7.2)$$

Lorsque qu'il n'y a pas de charges en excès : $[C_7COONa] = [C_8NHCl] = 0$ et donc $r = 0,5$. Une charge de surface négative ($[C_8NHCl] = 0$, $[C_7COONa] \neq 0$) se traduit par un rapport $r > 0,5$.

Les fractions volumiques des échantillons étudiés sont comprises entre 0,8 % et 15%.

7.2.2 Détermination du diagramme de phase

La quantité maximale d'eau pouvant être solubilisée dans une microémulsion donnée est déterminée en contactant un mélange binaire tensioactif/alcane à la concentration voulue avec de l'eau pure. L'échantillon bi-phasique est ensuite mélangé au vortex et laissé au repos à la température désirée pendant une douzaine d'heures. La quantité d'eau présente dans la microémulsion est ensuite déterminée par dosage Karl-Fischer.

7.2.3 Mesures de conductivité

Les mesures de conductivité sont effectuées en utilisant un titrateur automatique METTLER DL77 couplé à un conductimètre. De petites quantités d'octane ou d'eau sont ajoutées automatiquement à la microémulsion sous agitation magnétique. Le temps entre le changement de composition de la microémulsion et la mesure est d'une minute. Pour vérifier que cette mesure est fiable et ne présente pas d'artéfact de nature cinétique, la conductivité de différentes microémulsions est mesurée après qu'elles aient été laissées à l'équilibre 24 heures. La différence de conductivité entre les deux méthodes de préparation n'étant pas significative, les mesures de conductivité faites par le titrateur automatique peuvent être considérées comme étant celles des microémulsions à l'équilibre.

7.2.4 Détermination du volume moléculaire

La densité de solutions de tensioactifs à différentes fractions massiques x est mesurée grâce à un densimètre Anton Paar DMA 500. La pente de la droite $1/\rho$ en fonction de x donne le volume moléculaire du soluté par l'équation :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} + x \left(\frac{V_2}{M_2} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (7.3)$$

avec ρ_0 la densité du solvant, ρ la densité de la solution, V_2 le volume molaire du soluté, M_2 la masse molaire du soluté. Le volume molaire de la paire acide octanoïque-octylamine est de 520 \AA^3 soit 260 \AA^3 pour une molécule de tensioactif. Le volume moléculaire de l'eau est de 30 \AA^3 .

7.2.5 Diffusion des neutrons aux petits angles

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles présentées dans cette partie ont été effectuées sur les lignes D11 et D22 de l'institut Laue-Langevin à Grenoble. Trois (D22) ou quatre (D11) combinaisons différentes de collimation et de distance détecteur-échantillon permettent de couvrir une large gamme de vecteurs de diffusion et d'obtenir un bon recouvrement entre les données obtenues pour différentes configurations. Les diagrammes de diffusion sont ensuite regroupés radialement, soustrait du bruit de fond et mis à l'échelle absolue selon les procédures classiques propres à chaque instrument. Les mesures ont été effectuées dans des cellules en quartz Helma d'épaisseur 1 ou 2 mm placées dans un passeur d'échantillons thermostaté.

7.2.6 Diffusion dynamique de la lumière

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été effectuées sur un instrument Brookhaven Instruments comprenant un corrélateur numérique BI9000AT et un laser Argon Ion de longueur d'onde 514,5 nm. L'échantillon contenu dans un pilulier en verre a été placé dans une cellule de mesure contenant de la decaline et laissé équilibrer à 25 °C pendant 15 minutes avant chaque mesure. La fonction de corrélation fut ensuite mesurée pendant 30 secondes et ajustée à une fonction bi-exponentielle. Chaque mesure fut répétée 5 fois et les valeurs reportées correspondent aux moyennes des rayons hydrodynamiques.

7.3 Analyse des données de diffusion de neutrons aux petits angles

Les diagrammes de diffusion sont ajustés par différents modèles de micelles. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Lise Arleth et Steen Hansen de l'Université de Copenhague. Trois modèles différents ont été utilisés selon l'analyse qualitative préalable des diagrammes :

- un modèle de micelles sphériques
- un modèle de micelles cylindriques rigides à section ellipsoïdale
- un modèle de micelles cylindriques longues et flexibles.

Dans tous les cas, on considère une suspension de micelles *hydrogénées* de densité de longueur de diffusion ρ_m dans un solvant (ici l'octane) *deutééré* de densité de longueur de diffusion ρ_s . L'intensité diffusée est donc donnée par (voir chapitre 3) :

$$I(q) = \Phi V (\rho_m - \rho_s)^2 P(q) S(q), \quad (7.4)$$

où Φ est la fraction volumique en micelles, calculée à partir de la composition de l'échantillon. V est le volume d'une micelle soit $4/3\pi R^3$ pour une micelle sphérique et $V = \pi \epsilon R^2 L$, où R est le petit axe de la section ellipsoïdale, ϵ son ellipticité et L la longueur totale des micelles dans les autres cas.

Dans tous les cas, on considère que la densité de longueur de diffusion de la micelle est homogène et égale à celle du tensioactif catanionique soit $-0,068 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.¹ L'excès de densité de longueur de diffusion $\Delta\rho$ est donc égal à $6.44 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Dans le cas des micelles cylindriques, les corrélations inter micellaires sont négligées et donc $S(q) = 1$. Les facteurs de

¹Cette approximation est justifiée dans la mesure où le volume moléculaire du tensioactif est environ 10 fois supérieur à celui de l'eau. En outre, les échantillons étudiés ne comportent qu'au maximum 3 molécules d'eau par tensioactif et la densité de longueur de diffusion de l'eau est très proche de celle du tensioactif.

forme correspondant sont explicités dans le chapitre 3. Les paramètres de l'ajustement sont alors le rayon et la polydispersité pour les micelles sphériques, le petit axe, l'ellipticité et la longueur du cylindre dans le cas des micelles cylindriques. Le modèle de micelles cylindriques flexibles est présenté en annexe. Les paramètres ajustés sont, dans ce cas, la longueur totale des micelles, le petit axe, l'ellipticité de la section et la longueur de Kuhn pour le facteur de forme. Il est important de signaler que dans ce cas, différents paramètres sont couplés. En effet, la longueur totale des micelles et les paramètres du facteur de structure ont tous une influence déterminante sur les valeurs de l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion. On ne peut ainsi avoir accès qu'à une longueur *minimale* des micelles. La présence de jonctions n'est, en outre, pas prise en compte dans ce modèle.

7.4 Microémulsions catanioniques à l'équimolarité

Dans cette section nous présentons des résultats obtenus pour des microémulsions de tensioactifs catanioniques à l'équimolarité. Dans toute cette section le paramètre r est donc égal à 0,5 et le film de tensioactif présente une alternance de charge + et - en étant globalement neutre.

7.4.1 Résultats

Diagramme de phase : extension du domaine microémulsion inverse L_2

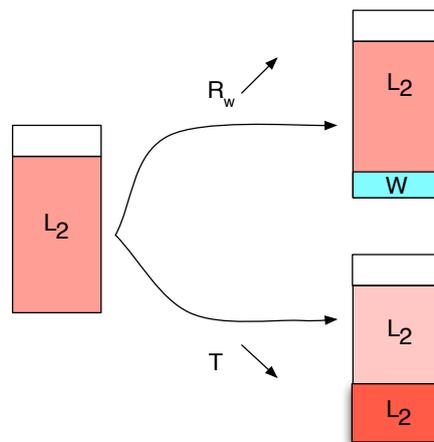


Figure 7.2 – Les deux types d'instabilités observées dans nos systèmes de microémulsions. Le défaut d'émulsification (L_2+W) et la transition L_2+L_2' .

Les microémulsions étudiées présentent deux types distincts d'instabilité comme décrit dans le chapitre 2. La première est l'instabilité classique observée dans la plupart de microémulsions. Le long d'une ligne de dilution par l'eau (concentration en tensioactif constante), lorsque de l'eau est ajoutée au système binaire tensioactif-alcane, une microémulsion se forme. A partir d'une certaine quantité (qui dépend de la nature du tensioactif, de l'huile utilisée et de la température), la microémulsion ne parvient plus à solubiliser l'eau qui est éjectée et deux phases co-existent : une phase d'eau pure et une microémulsion. La valeur du rapport R_w

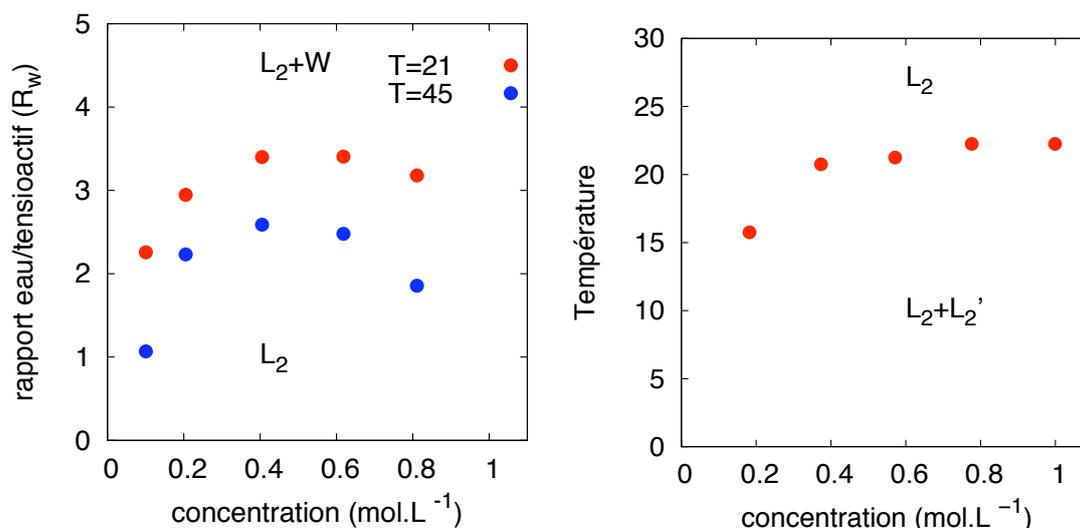


Figure 7.3 – A gauche : Maximum de solubilisation d'eau pour deux températures différentes. A droite : température de démixtion L_2+L_2' en fonction de la concentration en tensioactif.

maximum est reportée sur la figure 7.3 en fonction de la concentration en tensioactifs pour deux températures. Les valeurs trouvées sont bien plus faibles que celles observées pour des tensioactifs tels que l'AOT ou le DDAB. La deuxième instabilité observée se produit pour des concentrations comprises entre 0,2 et 0,8 M pour des valeurs du rapport R_w comprises entre 1,5 et 2. Lorsque la température est abaissée, la microémulsion, originellement monophasique, se sépare en deux microémulsions distinctes. L'une des phases (la plus dense) contient pratiquement toute l'eau initialement introduite alors que l'autre phase n'en contient pratiquement pas. La phase dense présente une viscosité importante par rapport à l'autre microémulsion en équilibre et à la microémulsion initiale. Elle ne présente cependant pas de biréfringence, ni statique, ni sous écoulement. Lorsque le rapport eau/tensioactif augmente, le volume de la phase dense augmente également. L'augmentation de la force ionique de la phase aqueuse a le même effet sur le diagramme de phase qu'un abaissement de la température. Par exemple, si la phase aqueuse est une solution de $BaCl_2$ à 0,5M pour une microémulsion de concentration 0,4M en tensioactif, l'échantillon est biphasique à 25 °C alors qu'il est monophasique à la même température pour de l'eau pure.

La température de séparation de phase dépend en outre, pour une concentration et un rapport R_w donnés, de façon drastique du degré de branchement de l'huile. Le tableau 7.1 présente les températures de transition de phase en fonction de l'huile utilisée. Il est constaté que la température de démixtion augmente de façon significative avec la longueur de la chaîne carbonée. Ce comportement peut être relié à la capacité de l'huile à pénétrer la monocouche de tensioactif qui sépare l'eau de l'huile. Plus la chaîne de l'alcane est courte et plus elle est branchée, plus elle parviendra facilement à mouiller le côté hydrophobe de la monocouche. La température de transition est donc d'autant plus faible que l'huile possède un caractère « pénétrant » important. Ces deux séparations sont donc de natures physiques différentes. Dans le premier cas, le contenu de la phase interne est rejeté pour former une seconde phase d'eau pure en équilibre

Solvant	Température de démixtion
Hexane	6
Isooctane	21
Octane	23
Decane	41

Tableau 7.1 – Température d'apparition de la démixtion L_2+L_2' en fonction de la nature de l'alcane pour une concentration de 0,8M et un rapport eau sur tensioactif de 2.

thermodynamique avec la microémulsion saturée. Alors que dans le deuxième cas, ce sont deux microémulsions de compositions différentes qui sont en équilibre.

Mesures de conductivité

La conductivité d'une microémulsion est liée dans une certaine mesure à sa topologie. Pour une microémulsion bi-continue où le domaine composé d'eau est percolant, on s'attend à une conductivité proche de celle de l'eau pure alors que pour une microémulsion dont les domaines en eau sont séparés par une phase huile continue, le transport de charge se faisant principalement par échange entre les gouttelettes la conductivité sera proche de celle de l'alcane. La figure 7.4 présente des mesures de conductivité pour différentes compositions de microémulsions. Pour permettre une comparaison entre des échantillons de concentrations différentes, les mesures brutes sont divisées par la concentration en tensioactif de l'échantillon.

Lorsque de l'eau est ajoutée à un mélange huile/tensioactif, la conductivité augmente fortement (d'au moins un ordre de grandeur) entre $R_w = 0$ et $R_w = 2$. Un plateau est ensuite atteint avant l'apparition de la démixtion et le rejet d'une phase d'eau pure.

L'évolution de la conductivité en fonction de la concentration en micelles dépend fortement du rapport eau sur tensioactif. Pour $R_w = 1$, la conductivité est pratiquement constante pour des valeurs de concentration comprises entre 0,1 M et 0,6 M. S'ensuit une légère augmentation jusqu'à 0,8M. Pour $R_w = 2$, la conductivité est constante entre 0,1 M et 0,3 M mais augmente très fortement par la suite. Pour une composition donnée, la conductivité *croît* quand la température *décroît*, comme en atteste la figure 7.5. La conductivité des microémulsions est, en résumé, très sensible aux paramètres de composition et à la température. Ces changements de conductivité traduisent des variations de structure de la microémulsion le long des lignes de dilution qui devraient pouvoir être suivies par diffusion de rayonnement.

Diffusion des neutrons aux petits angles

Premières observations qualitatives Des diagrammes de diffusion de neutrons aux petits angles et les transformées de Fourier inverses correspondantes sont présentés figures 7.6 à 7.9.

Le fait que l'intensité diffusée soit non nulle indique que des hétérogénéités de densité de longueur de diffusion sont bien présentes dans notre système. Le signal observé est donc celui créé par des micelles hydrogénées dans un solvant deutéré.

Pour toutes les concentrations étudiées, l'ajout d'eau entraîne une augmentation de l'intensité diffusée aux petits angles. Cette augmentation ne pouvant être expliquée seulement par

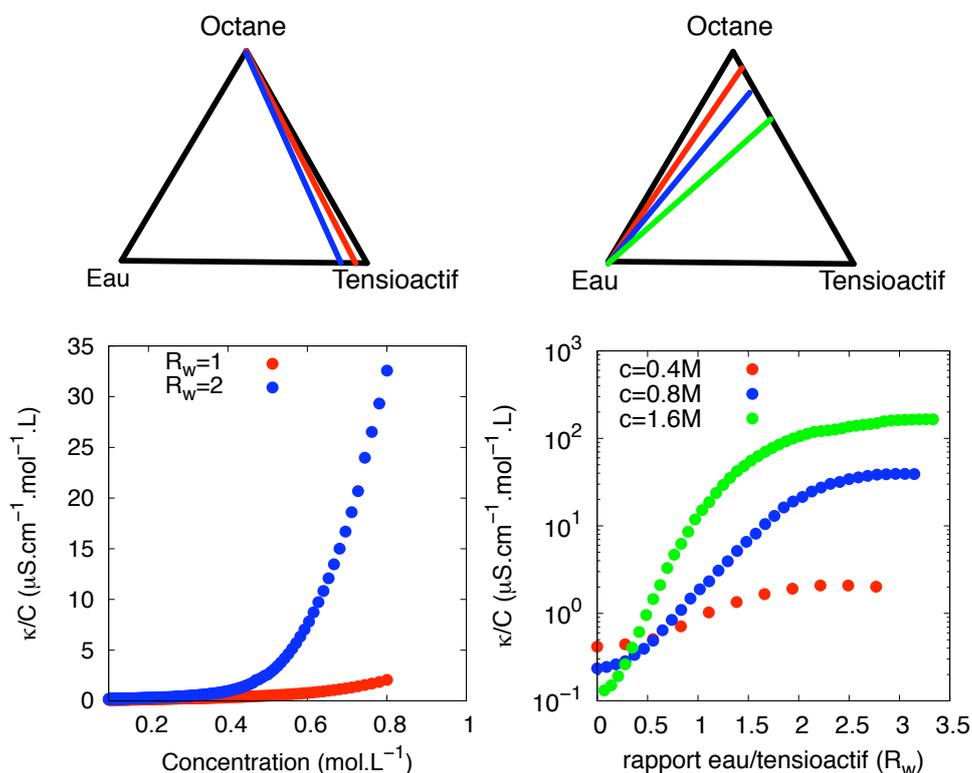


Figure 7.4 – Conductivité normalisée en fonction du rapport eau sur tensioactif pour différentes concentrations sur le graphique de droite et en fonction de la concentration sur le graphique de gauche pour des rapports eau sur tensioactif différents.

une augmentation du volume diffusant, l'addition d'eau entraîne soit l'augmentation du volume des micelles individuelles, soit la création d'attraction entre elles, soit une combinaison des deux phénomènes. Les diagrammes de diffusion des échantillons à faibles rapports R_w ou à très faibles concentrations (voir par exemple $c = 0,1\text{ M}$; $c = 0,2\text{ M}$ et $R_w = 0$ ou $R_w = 0,9$) sont caractéristiques de petites micelles sphériques. Les fonctions de distributions de distances de paires confirment cette assertion puisqu'elles possèdent la forme typique « en cloche » attendue pour des micelles sphériques. La distance à laquelle $p(r) = 0$ permet d'évaluer un diamètre de micelle de 30 \AA .

Pour des valeurs légèrement supérieures du rapport eau sur tensioactif (voir par exemple l'échantillon $R_w = 2$ et $c = 0,2\text{ M}$, figure 7.7), une pente en q^{-1} apparaît pour des vecteurs d'onde compris entre $0,03$ et $0,1\text{ \AA}^{-1}$ ce qui traduit la présence de cylindres rigides. Les fonctions $p(r)$ correspondant à ces échantillons gardent leur forme « en cloche » aux petites distances, mais la décroissance aux distances plus grandes est plus lente que dans le cas des sphères. La présence de cette queue est facilement expliquée par les corrélations à longues distances dues à la forme anisotrope de l'objet. La valeur à laquelle $p(r)=0$ peut donc donner une indication de la longueur totale des cylindres alors que la distance pour laquelle $p(r)$ est maximum va fournir le rayon de la section du cylindre. Ainsi, pour $c = 0,2\text{ M}$ et $R_w = 2$, la longueur

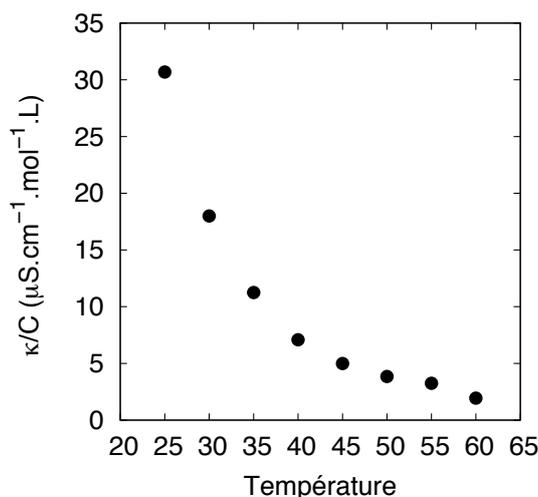


Figure 7.5 – Conductivité normalisée en fonction de la température pour une microémulsion de composition $c = 0,8$ M et $R_w = 2$.

des cylindres est environ de 100 \AA et le rayon de la section est compris entre 30 et 35 \AA .

Selon la concentration en tensioactifs, cette transition sphère-cylindre se produit à des valeurs différentes de R_w . Plus la concentration est élevée, plus elle a lieu à des R_w faibles. Pour des valeurs plus importantes du rapport eau sur tensioactifs, la pente en q^{-1} se transforme en pente en $q^{-5/3}$ pour les faibles valeurs du vecteur de diffusion ($q \approx 0,01$ à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$, voir par exemple l'échantillon $R_w = 2$, $c = 0,8$ M). Ceci indique que de longues micelles flexibles se forment. Les fonctions $p(r)$ correspondantes présentent deux bosses caractéristiques : la deuxième bosse est située à une distance double de la première ce qui indique un maximum de probabilité à une distance double de celle de la section des cylindres.

Un allongement significatif des micelles est également observé comme l'atteste les distances auxquelles $p(r)$ s'approche de 0 (800 \AA par exemple pour $c = 0,8$ M et $R_w = 2$). Comme déjà observé lors de la transition sphères-cylindre, la quantité d'eau nécessaire à l'obtention de longues micelles flexibles est d'autant plus faible que la concentration en tensioactif est élevée. Pour des concentrations en tensioactifs élevées, après la croissance observée, une addition supplémentaire d'eau va entraîner une diminution de la longueur des micelles. Par exemple, pour l'échantillon $c = 0,8$ M, les micelles correspondant à un rapport eau sur tensioactifs de $3,2$ sont plus courtes que celles obtenues pour $R_w = 2$. Après une phase de croissance forte déclenchée par l'addition d'eau, la même variation de ce paramètre entraîne l'effet inverse. Pour les échantillons moins concentrés, la transition de phase L_2+W apparaît avant que l'on ne puisse éventuellement observer cet effet.

Résultats de l'ajustement des diagrammes de diffusion Pour obtenir des informations plus quantitatives, l'intensité diffusée expérimentalement a été confrontée à celle prédite pour différents modèles géométriques. A partir des informations qualitatives explicitées dans le paragraphe précédent, un modèle de sphères est appliqué aux diagrammes correspondant aux faibles va-

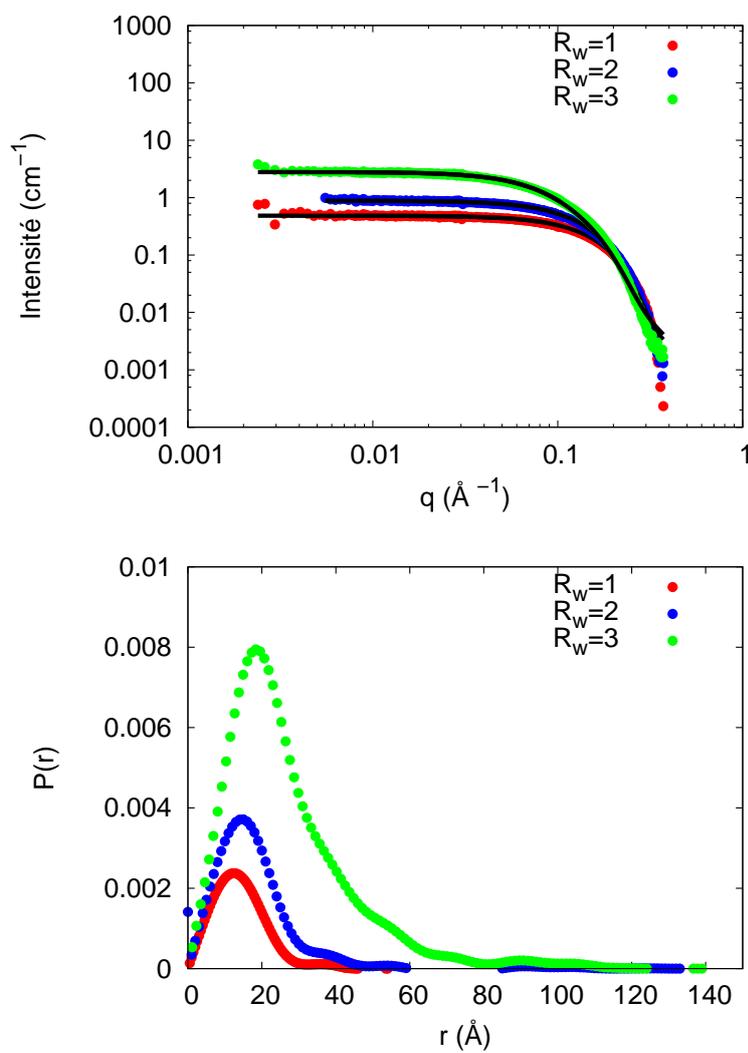


Figure 7.6 – Diagrammes de diffusion des neutrons aux petits angles, ajustements et $p(r)$ obtenus le long d'une ligne de dilution par l'eau pour $c = 0,1$ M.

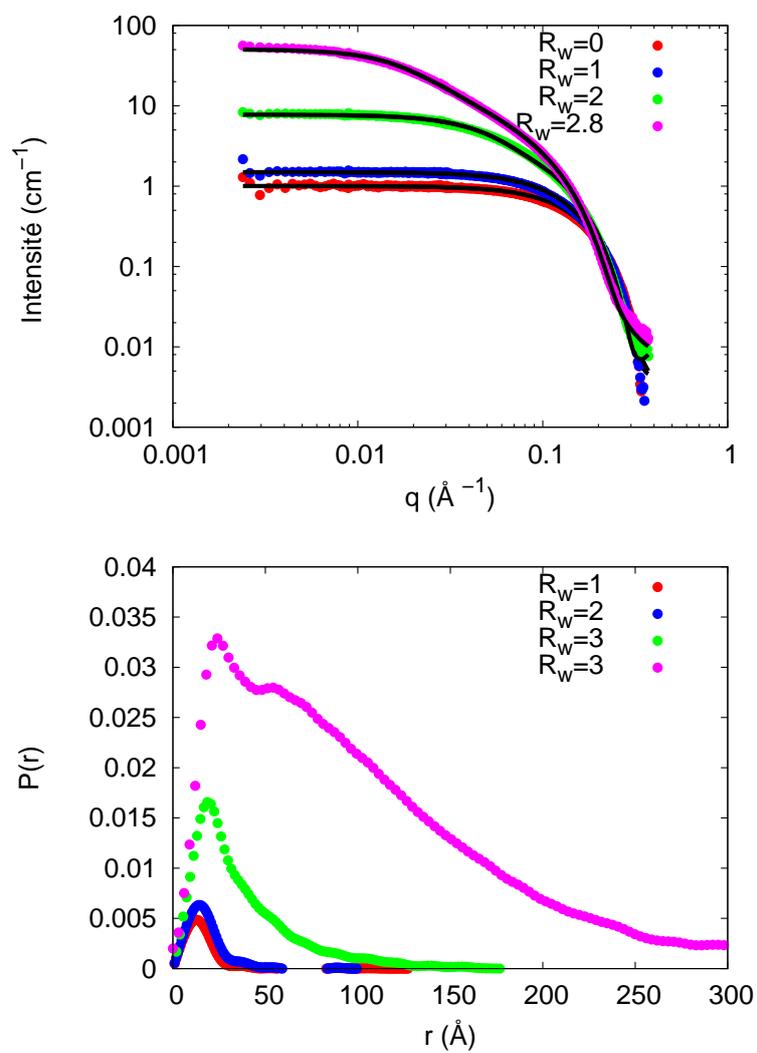


Figure 7.7 – Diagrammes de diffusion des neutrons aux petits angles et $p(r)$ obtenus le long d'une ligne de dilution par l'eau pour $c=0,2$ M

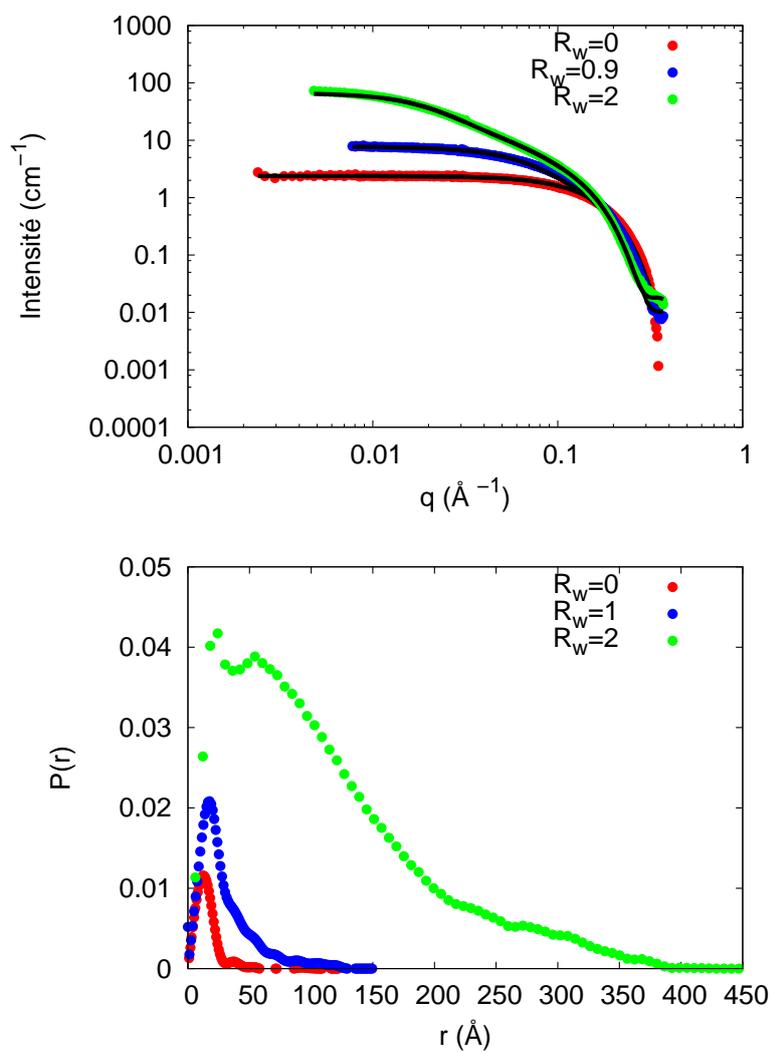


Figure 7.8 – Diagrammes de diffusion des neutrons aux petits angles, ajustements et $p(r)$ obtenus le long d'une ligne de dilution par l'eau pour $c = 0,4 \text{ M}$

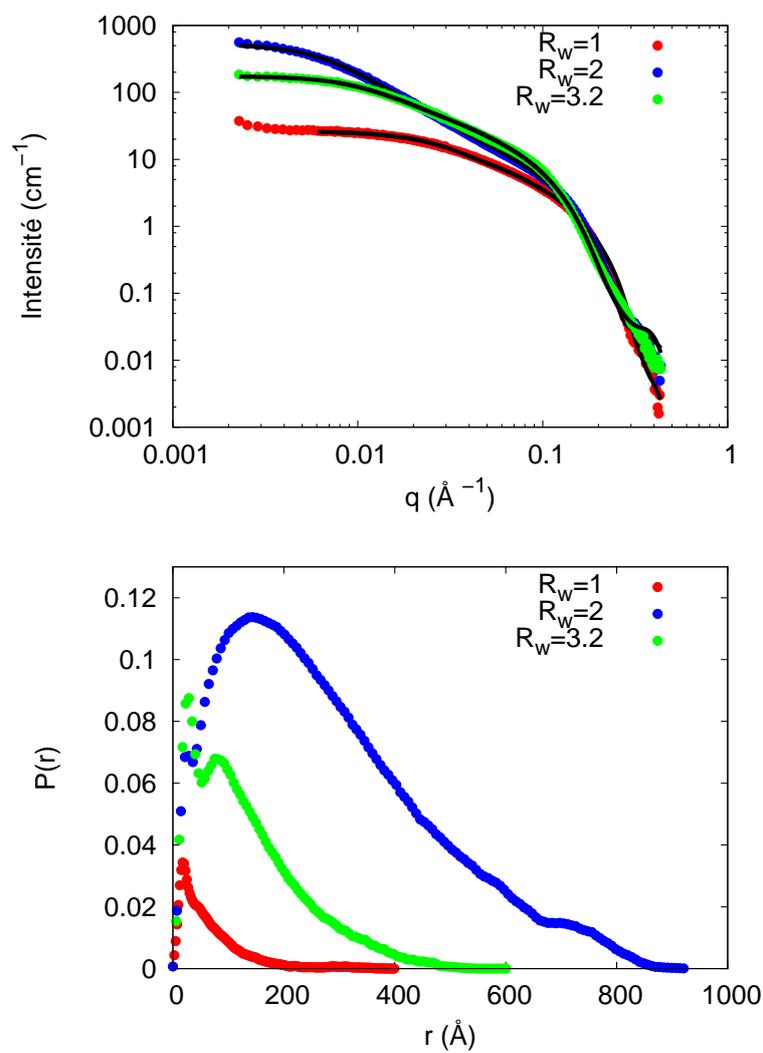


Figure 7.9 – Diagrammes de diffusion des neutrons aux petits angles, ajustements et $p(r)$ obtenus le long d'une ligne de dilution par l'eau pour $c = 0,8 M$

leurs de c et/ou R_w . Pour des valeurs intermédiaires de c et/ou R_w , un modèle de micelles cylindriques est utilisée pour ajuster les données et le modèle de micelles flexibles sert à exploiter les données pour les autres échantillons. Le meilleur ajustement est tracé sur les figures 7.6 à 7.9 et les valeurs correspondantes sont indiquées dans le tableau 7.2.

	$c = 0,05$ M	$c = 0,1$ M	$c = 0,2$ M	$c = 0,4$ M	$c = 0,6$ M	$c = 0,8$ M
$R_w = 0$	-	Sphères $\bar{R} = 12,6$ Å $\sigma = 0,13$ $X_s = 1,0$	Sphères $\bar{R} = 12,7$ Å $\sigma = 0,16$ $X_s = 0,82$	Sphères $\bar{R} = 12,7$ Å $\sigma = 0,16$ $X_s = 0,97$	-	-
$R_w = 1$	-	Sphères $\bar{R} = 12,1$ Å $\sigma = 0,19$ $X_s = 0,73$	Sphères $\bar{R} = 13,0$ Å $\sigma = 0,27$ $X_s = 0,81$	Cylindres rigides $R_{cs} = 12,3$ Å $\epsilon = 1,30$ $L = 70$ Å $X_s = 0,83$	Cylindres rigides $R_{cs} = 12,4$ Å $\epsilon = 1,21$ $L = 200$ Å $X_s = 0,78$	Chaînes flexibles $R_{cs} = 12,3$ Å $\epsilon = 1,50$ $L > 350$ Å $b = 120$ Å $X_s = 0,70$
$R_w = 2$	Sphères $\bar{R} = 10,0$ Å $\sigma = 0,26$ $X_s = 0,73$	Sphères $\bar{R} = 13,1$ Å $\sigma = 0,27$ $X_s = 0,82$	Cylindres rigides $R_{cs} = 12,5$ Å $\epsilon = 1,29$ $L = 90$ Å $X_s = 1,12$	Chaînes flexibles $R_{cs} = 13,5$ Å $\epsilon = 1,48$ $L > 500$ Å $b = 100$ Å $X_s = 1,05$	Chaînes flexibles $R_{cs} = 15,0$ Å $\epsilon = 1,49$ $L > 1500$ Å $b = 103$ Å $X_s = 0,70$	Chaînes flexibles $R_{cs} = 14,1$ Å $\epsilon = 1,50$ $L > 2000$ Å $b = 93$ Å $X_s = 0,72$
$R_w = 3$	Sphères $\bar{R} = 11,3$ Å $\sigma = 0,22$ $X_s = 0,72$	Cylindres rigides $R_{cs} = 12,8$ Å $\epsilon = 1,0$ $L = 61$ Å $X_s = 1,0$	Chaînes flexibles $R_{cs} = 14,8$ Å $\epsilon = 1,56$ $L > 1000$ Å $b = 70$ Å $X_s = 1,27$	-	Chaînes flexibles $R_{cs} = 17,8$ Å $\epsilon = 1,67$ $L > 1200$ Å $b = 148$ Å $X_s = 0,82$	Chaînes flexibles $R_{cs} = 17,1$ Å $\epsilon = 1,70$ $L > 1200$ Å $b = 175$ Å $X_s = 0,73$

Tableau 7.2 – Paramètres obtenus lors de l'ajustement des données **Sphères** : modèle de sphères polydisperse : \bar{R} est le rayon moyen, σ la polydispersité **Cylindres rigides** et **Chaînes flexibles** : Respectivement, micelles cylindriques rigides et micelles longues et flexibles : R_{cs} est le rayon moyen de la section des cylindres, ϵ est l'ellipticité. Dans tous les cas X_s désigne le facteur multiplicatif nécessaire à l'ajustement correct des données.

L'accord entre les diagrammes expérimentaux et les modèles est excellent sur toute la gamme de vecteur de diffusion. Les valeurs indiquées dans le tableau sont en accord avec les résultats qualitatifs du paragraphe précédent. On constate bien que la transition sphère-cylindre et la croissance subséquente des micelles sont favorisées à la fois par une augmentation de la quantité d'eau à concentration en tensioactifs constante et par une augmentation de la concentration en tensioactifs pour un même rapport eau sur tensioactifs. Pour les petites valeurs de concentration (c) et de rapport eau sur tensioactifs (R_w), le modèle de sphères polydisperses permet un bon ajustement des diagrammes de diffusion. Un modèle de micelles ellipsoïdales aurait également pu être utilisé et aurait permis un ajustement tout aussi correct. Il est cependant impossible de distinguer une polydispersité en taille d'une polydispersité en forme dans le cas présent puisque les deux effets entraînent la disparition des oscillations du facteur de forme aux grands vecteurs de diffusion. Il est donc probable que les micelles soient à la fois polydisperses et ellipsoïdales.

Pour les valeurs intermédiaires de concentration et de R_w , les meilleurs ajustements sont obtenus pour un modèle de cylindres rigides. Le rayon moyen de la section des cylindres donné par $\sqrt{\epsilon R^2}$ est comparable à celui trouvé pour les micelles sphériques. Les diagrammes de dif-

fusion des échantillons correspondant à des valeurs de $c > 0,2$ et $R_w > 1$ sont bien décrits par le modèle de micelles longues et flexibles. Comme indiqué précédemment, il n'est possible de donner qu'une borne inférieure de la longueur totale des micelles. Il est cependant clair que l'ajout d'eau induit un allongement des micelles et que ces dernières deviennent flexibles par la même occasion. La longueur minimum est plus petite pour $R_w = 3$ que pour $R_w = 2$ pour les deux concentrations extrêmes ($c = 0,6$ M et $0,8$ M) comme l'analyse qualitative des fonctions de distribution de paires le laissait présager.

Les intensités expérimentales qui ont été ajustées sont à l'échelle absolue et la fraction volumique diffusante ainsi que le contraste ont été déterminés à partir de la composition des échantillons. Cependant, pour obtenir un bon ajustement de ces données il a été nécessaire de multiplier l'intensité calculée à partir du modèle par un facteur correctif X_s . Comme indiqué tableau 7.2, ce paramètre est généralement de l'ordre de l'unité mais sa valeur dévie systématiquement de l'incertitude de 10 % attendue classiquement lors de ce type d'expérience. Une explication plausible à cet état de fait est la présence de tensioactifs solubles dans le solvant sous forme de monomère et ne participant à l'auto-association. Cette concentration micellaire critique n'est pas prise en compte dans le calcul de fraction volumique diffusante et pourrait entraîner sa sur-évaluation. Le modèle prendrait alors en compte une fraction volumique diffusante trop importante, d'où la nécessité de multiplier l'intensité prédite par un facteur correctif inférieur à l'unité.

Effet de la température Nous avons vu précédemment que la température avait une grande influence sur la zone de stabilité de la phase L_2 et qu'une baisse de la température entraînait une transition de phase L_2+L_2' . Pour obtenir des informations sur l'effet de la température sur la structure des micelles les diagrammes de diffusion d'un même échantillon ($c = 0,8$ M et $R_w = 2$) à différentes températures ont été mesurés (figure 7.10). L'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion croît lorsque la température décroît pour s'approcher de la démixtion L_2+L_2' qui apparaît pour $T = 23$ °C. Ceci indique que la longueur des micelles augmente ou que les attractions deviennent de plus en plus forte lorsque la température diminue. En outre, la partie grands vecteurs de diffusion des diagrammes est indépendante de la température. La section des micelles reste donc inchangée lorsque la température varie alors qu'à des échelles plus grandes, l'effet de la température sur la microémulsion est drastique. Les énergies déterminant la structure de la microémulsion sont donc plus importantes à petite qu'à grande échelles.

Diffusion dynamique de la lumière

Pour obtenir des informations complémentaires sur la croissance de micelles, des expériences de diffusion dynamique de la lumière permettant de déterminer le rayon hydrodynamique des micelles ont été réalisées. La figure 7.11 présente l'évolution du rayon hydrodynamique des micelles en fonction de la concentration pour deux valeurs différentes du rapport eau sur tensioactifs. Dans les deux cas étudiés, le rayon hydrodynamique des objets croît avec la concentration dans un premier temps avant d'atteindre un plateau. Dans un troisième, temps une légère diminution de la taille apparente des objets est observée. L'amplitude de la croissance dépend cependant fortement du rapport R_w . Pour $R_w = 1$, le rayon suit une loi en $c^{0,6}$ avant le plateau alors que pour $R_w = 2$, la loi de croissance est en $c^{1,44}$. La croissance est donc d'autant plus rapide que R_w est grand.

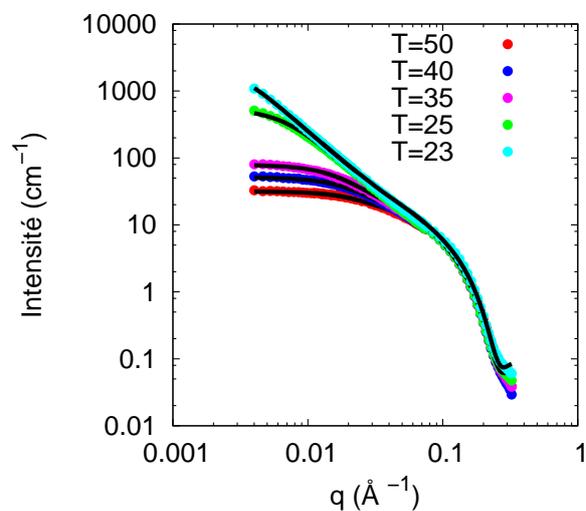


Figure 7.10 – Diagrammes de diffusion des neutrons aux petits angles obtenus pour l'échantillon de composition $c = 0,8 \text{ M}$ et $R_w = 2$ pour différentes températures. La transition de phase L_2+L_2' a lieu à 23 °C .

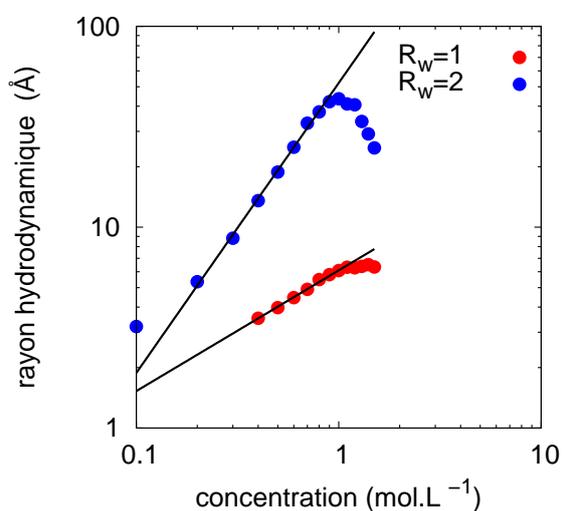


Figure 7.11 – Rayon hydrodynamique mesuré par diffusion dynamique de la lumière en fonction de la concentration en micelles pour deux rapports eau sur tensioactifs différents.

Lorsque $R_w = 1$, l'étude par diffusion des neutrons a montré que les micelles pouvaient être correctement décrites comme étant des cylindres rigides. Dans ce cas, $R_h \simeq R_g$ où R_h est le rayon hydrodynamique et R_g le rayon de gyration. Pour un cylindre rigide, le rayon de gyration est donné par :

$$R_g^2 = \frac{\bar{L}^2}{12}, \quad (7.5)$$

où \bar{L} est la longueur moyenne des cylindres. Donc $\bar{L} \simeq R_h$ et nos mesures montrent que la longueur des cylindres obéit à une loi en $c^{0,6}$. Cette loi est en bon accord avec les théories champ moyen qui prédisent [95] :

$$\bar{L} \simeq c^{0,5} \exp(E/2k_bT), \quad (7.6)$$

où E désigne l'énergie de scission de la chaîne polymérique (soit l'énergie de création de deux bouts). Des lois d'échelles [95] prédisent un exposant légèrement plus important (0,6) en très bon accord avec nos expériences. Dans le cas où $R_w = 2$, on peut considérer les micelles comme des chaînes semi-flexibles. Dans ce cas, il a été montré expérimentalement pour des polymères en solvant Θ que $\bar{R}_h \propto M_w^{0,5}$, où M_w est la masse molaire du polymère [184]. En combinant cette relation (qui implique que $\bar{R}_h \propto \bar{L}^{0,5}$) avec l'équation 7.6, on en déduit que la loi de croissance que l'on devrait observer est $R_h \propto c^{0,25}$ ce qui est en forte contradiction avec nos mesures. Il est cependant important de noter que le rayon hydrodynamique obtenu par cette technique est un rayon « apparent » dans le sens où il ne correspond au rayon hydrodynamique réel que si les objets sont totalement décorrélés les uns des autres. En d'autres termes la présence d'interaction modifie le rayon hydrodynamique obtenu.

7.4.2 Discussion

Cette étude expérimentale nous a donc permis de montrer que le système étudié présente les deux instabilités classiques des microémulsions. L'une consiste en le rejet de la phase interne pour minimiser l'énergie de courbure du système. Elle apparaît quand la formation d'une deuxième phase d'eau pure est plus favorable thermodynamiquement que l'incorporation d'eau à l'intérieur des micelles. Dans notre système, cette démixtion apparaît alors que la conductivité est encore élevée, la structure de la microémulsion est alors localement cylindrique. La deuxième instabilité est obtenue dans notre système lorsque la température est abaissée en deçà d'une certaine température critique. Cette démixtion résulte de l'augmentation des interactions attractives entre micelles. Une diminution de la température entraîne, avant l'apparition de cette instabilité, une croissance de la conductivité couplée à une augmentation de l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion. La température à laquelle cette instabilité apparaît dépend fortement de la nature de l'huile utilisée.

Polymorphisme La diffusion de rayonnement montre une succession claire de phases lorsque de l'eau est ajoutée à partir du mélange binaire huile/tensioactifs. Les micelles sphériques initialement présentes s'allongent progressivement pour devenir cylindriques puis lorsque l'allongement devient important, la meilleure description du système correspond à une chaîne unidimensionnelle flexible. Le rapport R_w auquel ces transitions apparaissent est d'autant plus faible que la concentration en tensioactif est élevée. Cette augmentation de la taille des micelles est confirmée par l'étude de diffusion de la lumière qui montre l'influence cruciale du contenu en

eau sur l'amplitude de la croissance.

Dans toute la discussion on considère la courbure *positive* lorsqu'elle est tournée vers l'eau.

C'est la minimisation de l'énergie de courbure du film de tensioactifs qui va dicter la forme préférentielle qu'il va adopter. Cette énergie dépend, dans le cas des microémulsions et outre les paramètres élastiques κ et $\bar{\kappa}$ du paramètre sans dimension $c_0\rho$ où c_0 est la *courbure spontanée* du tensioactif et ρ le rayon de courbure imposé au film par la fraction volumique de phase interne.¹ Dans notre cas, ρ est directement proportionnel au paramètre expérimental R_w . A courbure spontanée constante, et pour des valeurs croissantes de ρ , la topologie la plus stable sera d'abord lamellaire, puis cylindrique flexible connectée, cylindrique déconnectée et enfin sphérique [185]. Le passage de la topologie cylindrique connectée à cylindrique déconnectée s'accompagne naturellement d'une diminution de la longueur des cylindres et a pour moteur la différence de courbure entre les bouts des cylindres et les jonctions entre ces derniers. Dans notre système la succession des phases est inversée puisque l'on passe de sphères à cylindres en augmentant le rapport R_w . Cependant, il est probable que dans notre cas, la courbure spontanée ne soit pas constante pour les faibles valeurs du rapport eau sur tensioactifs. En effet, la première molécule d'eau, en s'adsorbant sur la tête polaire du tensioactif va diminuer la courbure spontanée et ainsi entraîner la transition sphère-cylindre. C'est ici l'augmentation du volume de la partie polaire du tensioactif qui favorise la courbure vers l'huile. Le fait que la forme préférentielle des micelles pour $R_w = 0$ soit des sphères implique que la courbure spontanée est non nulle (en tout cas supérieur à $(2l)^{-1}$ où l est la longueur de la chaîne alkyle) sans quoi la topologie adoptée serait celle de bicouches.

La réduction apparente de la longueur des micelles avec l'addition d'eau qui est observée pour les échantillons concentrés peut en revanche être expliquée par une augmentation du paramètre $c_0\rho$ à courbure spontanée constante. Après l'adsorption d'une ou deux molécules, la courbure spontanée peut être considérée comme constante et la succession de phase prédite a bien lieu. La transition cylindre - sphères n'est par contre pas visible ici puisque le rejet de la phase eau a lieu avant². La phase en équilibre avec la phase aqueuse est dans notre cas composée de micelles cylindriques comme indiqué à la fois par la diffusion de neutrons et les mesures de conductivités. Dans le cas où le module gaussien ($\bar{\kappa}$) est négatif et le module de courbure (κ) positif, la microémulsion en équilibre avec la phase eau est forcément sphérique (et le rayon des sphères est c_0^{-1}) puisque cette topologie est la plus stable possible. Ce n'est pas le cas pour notre système. La coexistence entre une phase microémulsion cylindrique et une phase d'eau pure est prédite si les fluctuations thermiques ne sont pas négligées devant le terme de courbure [186]. En effet, lorsque la courbure spontanée est proche de zéro, le module de courbure gaussien peut devenir prédominant et atteindre des valeurs positives ($\bar{\kappa} \sim \ln\left(\frac{R}{\xi}\right)$ où $R \sim 1/c_0$ et ξ est la longueur de persistance thermique), ce qui va rendre la topologie cylindrique favorable. Ceci montre que dans notre système la courbure spontanée est proche de zéro à la température ambiante. Les fluctuations thermiques ne peuvent être négligées et l'on doit prendre en compte la renormalisation du module de rigidité gaussien. L'influence de ce paramètre est peu documenté expérimentalement dans la littérature et nos expériences montrent que son rôle peut être im-

¹voir le chapitre 2 pour plus de détails

²la présence de charge en excès va changer cet état de fait comme nous le montrerons dans la section suivante

portant dans le comportement de certaines microémulsions, particulièrement dans les cas où la chaîne carbonée est courte car dans ce cas, le modèle de courbure est faible.

Une courbure spontanée qui dépend de la température La dépendance de la courbure spontanée envers la température est directement reliée à la forte croissance des micelles avec la diminution de la température comme l'atteste la figure 7.10. Le rapport eau sur tensioactif étant constant, le changement de topologie observé peut être expliqué par un changement de la courbure spontanée du film de tensioactifs. Lorsque la température décroît, la courbure spontanée décroît et favorise ainsi l'allongement des micelles. En effet, les extrémités sphériques des cylindres ont une courbure tournée vers l'eau. Si la courbure diminue, les bouts vont avoir tendance à être moins nombreux et les micelles vont s'allonger à quantité de matière constante. L'effet de la température sur la démixtion L_2+W peut également être expliquée en ces termes. Plus la courbure spontanée est importante, moins la microémulsion peut incorporer d'eau puisque le rayon critique auquel a lieu la démixtion est proportionnel à $1/c_0$. Le fait que cette limite de phase dépende de la température montre cependant que la courbure spontanée, bien que faible, n'est pas nulle. En effet, si c_0 était égale à 0 le rayon critique ne dépendrait pas de la température [186]. D'un point de vue moléculaire, la raison profonde de la variation de la courbure spontanée avec la température peut être due à l'hydratation des têtes du tensioactifs. Quand la température augmente, l'eau hydrate moins les têtes, diminuant ainsi la surface par tête polaire et augmentant la courbure spontanée du tensioactif. Cet effet est généralement admis pour expliquer la variation de la courbure spontanée des C_iE_j [187].

Présence de jonctions L'autre instabilité de phase peut également être interprétée en prenant en compte la dépendance de la courbure spontanée envers la température. Ce type de séparation de phase a déjà été observé dans des solutions de micelles géantes flexibles [101, 188]. Dans tous les cas, elle apparaît après une forte augmentation de la taille des micelles induite par la variation d'un paramètre de contrôle (addition d'eau [101, 189] ou d'un sel biliaire [188] dans le cas de la lecithine). Cette transition de phase concentrée/diluée peut avoir trois origines physiques distinctes :

1. une transition nématique/isotrope, plausible en raison du caractère anisotrope de nos objets ;
2. une transition liquide-gaz induite par des attractions de van der Waals entre cœurs polarisables des micelles ;
3. une transition de nature entropique induite par la multiplication des jonctions entre cylindres.

Le premier cas de figure peut être écarté car la phase dense ne présente pas de bi-réfringence. La deuxième hypothèse est tout à fait probable. La croissance des micelles induites par la température augmenterait alors l'intensité des forces de dispersion ce qui entraînerait *in fine* la séparation de phase. Le troisième scénario a le mérite de ne pas introduire de force supplémentaire dans la description du système. Ce type de séparation de phase, prédite théoriquement par S. Safran *et al.* [115, 120, 121, 186], de nature entropique, est induite par la multiplication de jonctions entre cylindres. Dans le cas des microémulsions, ¹ le coût énergétique d'une jonction dépend

¹cette théorie est en fait plus générale et a été appliquée aux ferrofluides [121] ou à des filaments d'actine [190]

de la courbure spontanée. Plus la courbure spontanée est faible, plus les jonctions sont favorisées par rapport aux bouts. Dans notre cas, quand la température décroît, la courbure spontanée décroît également. Ainsi les jonctions sont favorisées quand la température décroît et la démixtion observée pourrait donc être induite par la multiplication des jonctions. Cette assertion est à mettre en rapport avec la variation de la température de démixtion en fonction de la nature de l'huile. Un alcane « pénétrant » va en effet avoir tendance à accroître la courbure spontanée du tensioactif en favorisant la courbure du film de tensioactif vers l'eau. Ainsi, la présence de jonctions va être défavorisée par des huiles pénétrantes. Pour atteindre la concentration en jonctions nécessaires à la transition de phase il faudra compenser l'élévation de la courbure spontanée induite par l'huile par un abaissement plus important de la température. C'est exactement ce qui est observé expérimentalement (tableau 7.1). La présence de jonctions peut également expliquer les propriétés macroscopiques de nos échantillons :

1. la variation de la conductivité est difficilement explicable par une simple croissance des micelles. Or plus le nombre de jonction est important, plus la conductivité macroscopique de la microémulsion sera importante, les domaines en eau étant ainsi reliés, le transport de charge ne se fait plus uniquement par échange entre les cœurs aqueux. On observe bien une forte augmentation de la conductivité à l'approche de la transition de phase ;
2. la faible viscosité de nos échantillons peut également être expliquée par la présence de jonctions. Les solutions de micelles géantes flexibles sont effet très visqueuses. Or nos solutions ont une viscosité proche de celle du solvant et nous n'observons pas de changement drastique des propriétés rhéologiques lors de la croissance des micelles (par ajout d'eau par exemple). La présence de jonction entraîne une diminution de la viscosité de l'échantillon puisqu'elle permet un « glissement » entre les micelles reliées qui n'est pas permis dans le cas où les micelles ne sont qu'enchevêtrées. [103]

Jonctions et diffusion Si les propriétés macroscopiques des microémulsions étudiées, le bon accord entre le modèle de Tlusty-Safran et le comportement général de notre système suggèrent fortement la présence de jonctions, il est naturel d'examiner à cette aune les résultats des expériences de diffusion. Les échantillons les plus susceptibles de présenter une telle structure sont ceux proches de la transition L_2+L_2' , c'est à dire par exemple l'échantillon $c = 0,8 \text{ M}$ et $R_w = 2$ pour une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et en deça. Les diagrammes de diffusion correspondant présentent une pente en $q^{-5/3}$ aux petits vecteurs de diffusion et les fonctions $p(r)$ correspondantes ont la caractéristique remarquable de présenter une bosse de forte intensité pour des distances comprises entre 50 et 200 Å. Les ajustements effectués ont montré que l'intensité diffusée pouvait être reproduite par un modèle de micelles géantes flexibles en prenant en compte une répulsion stérique à courte portée entre les micelles. Cependant, l'apparition d'une transition de phase de type liquide-gaz implique nécessairement la présence d'attraction entre les micelles sans quoi il n'y aurait aucun moteur physique à la démixtion. Il est très difficile (voire impossible) de faire la distinction, lors d'une expérience de diffusion entre les corrélations inter et intra particulaires. Une forte croissance des micelles implique une augmentation de l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusion, comme le ferait l'apparition d'une attraction entre les micelles (dans le cas d'une attraction la compressibilité osmotique augmente et cette dernière est proportionnelle à $S(0)$). Différencier ces deux effets n'est pas chose facile.

La présence de la bosse dans les fonctions $p(r)$ de nos échantillons peut également être interprétée de différentes manières. La présence d'attraction entre cylindres va faire que la probabilité de trouver un cylindre au voisinage immédiat d'un autre cylindre va devenir plus grande. Ceci va donc entraîner un excès de probabilité à des distances auxquelles on observe le pic de corrélation. Une plus grande flexibilité des cylindres va avoir le même effet. En effet, en autorisant un cylindre à fluctuer autour de sa position moyenne, il est clair que la probabilité de trouver une paire de diffuseurs à des distances plus grandes que le rayon de la section va être augmentée. Enfin, la présence de jonctions peut également expliquer cette bosse. Autour d'une jonction, deux diffuseurs présents sur deux bras différents de la jonction peuvent être corrélés ce qui implique une augmentation de $p(r)$ pour des distances supérieures au rayon de la section. Fondamentalement, il est très difficile (voire impossible) de faire la distinction entre ces trois hypothèses par de simples expériences de rayonnement. Cela reviendrait à pouvoir découpler les corrélations inter et intra micelles dans le cas d'objets anisotropes. L'apparition d'une attraction entre cylindre à mesure que l'on approche de la transition de phase apparaît cependant dans l'ajustement des données par l'intermédiaire d'un paramètre ajusté qui traduit la force des interactions *répulsives*.¹ Cette concentration apparente diminue à mesure que l'on s'approche de la démixtion, minimisant ainsi l'amplitude de la répulsion stérique. Cet effet n'a aucune signification physique mais traduit plutôt l'apparition d'attractions qui contrebalancent la répulsion incluse dans le modèle.

Les expériences de diffusion dynamique de la lumière montrent également que la loi de croissance observée ne correspond pas à celle prédite pour des micelles géantes flexibles. Là encore, la présence d'attraction est négligée dans le calcul du rayon hydrodynamique puisqu'on considère que les « particules » diffusent (au sens de la diffusion brownienne) indépendamment les unes des autres. Dans le cas où les micelles sont reliées entre elles par des jonctions ou lorsqu'elles s'attirent, le mouvement d'une particule va dépendre du mouvement des autres et le rayon *apparent* qui est alors mesuré n'a plus grand chose à voir avec une quelconque dimension physique de l'objet.

Conclusion dans le cas de l'équimolarité Les différents résultats expérimentaux présentés permettent donc de montrer que le système octanoate d'octylammonium-eau-octane présente deux instabilités de phase classiquement observées dans les microémulsions : le défaut d'émulsification et la transition de type liquide-gaz. Le diagramme de phase et la succession des topologies observées en changeant les différents paramètres correspondent à ce qui est attendu pour un tensioactif dont la courbure spontanée est modérée et dépendante de la température. Une croissance unidirectionnelle des agrégats est observée avec l'augmentation du rapport eau sur tensioactif, la diminution de la température et l'augmentation de la concentration totale en micelles. La particularité de ce système réside dans le fait que cet allongement des micelles n'entraîne pas d'augmentation drastique de la viscosité. Si les techniques de diffusion ne permettent pas de prouver de manière formelle la présence de jonctions, les propriétés macroscopiques de nos échantillons (conductivité, viscosité) et la démixtion L_2+L_2' sont autant d'indices convergeant vers une structure de micelles géantes flexibles et connectées.

¹Lise Arleth, communication personnelle. Ce paramètre appelé concentration « apparente » intervient dans le facteur de structure utilisé pour modéliser les interactions sphères dures entre les micelles.

7.5 Microémulsions catanioniques hors de l'équimolarité

Dans cette section, nous étudions le même tensioactif mais en sortant, désormais, du cas de l'équimolarité. On rappelle que le paramètre r caractérise cet écart à l'équimolarité. Pour $r > 0,5$, le tensioactif anionique est ajouté en excès sous la forme d'un carboxylate de sodium. La charge structurale est alors négative. Tandis que pour $r < 0,5$, c'est un chlorure d'ammonium qui induit une charge positive du film de tensioactif.

7.5.1 Résultats

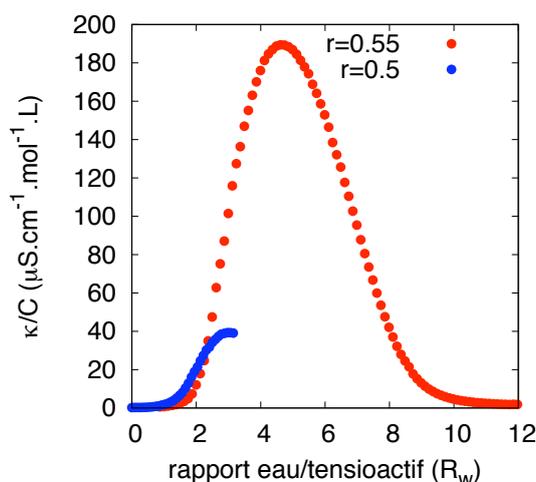


Figure 7.12 – Conductivité normalisée en fonction du rapport eau sur tensioactif pour un rapport r de 0,55 et une concentration de 0,8M à 25 °C. Le résultat obtenu à l'équimolarité ($r=0,5$) est rappelé pour comparaison.

La figure 7.12 présente la variation de la conductivité en fonction du rapport eau sur tensioactif pour un excès d'octanoate de sodium, le film de tensioactif est alors chargé négativement. Il est d'abord important de remarquer que la quantité d'eau qui peut être incorporée dans la microémulsion est bien plus importante que dans le cas équimolaire toutes choses égales par ailleurs. Le rapport R_w maximal qui peut être atteint est ainsi d'environ 12 alors que dans le cas équimolaire, la démixtion L_2+W intervient à $R_w = 3,5$. Ensuite, une antipercolation très marquée est observée après une forte croissance de la conductivité. On désigne par antipercolation une décroissance de la conductivité lorsque la quantité d'eau dans la microémulsion est accrue. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Rushforth *et al.* [191]. Comme observé dans le système à l'équimolarité, la conductivité augmente fortement pour les faibles contenus en eau. Elle atteint ensuite un maximum à $R_w = 5$ avant de décroître pour atteindre la valeur de la conductivité du solvant juste avant la démixtion L_2+W . Une antipercolation du même type a déjà été observée dans des microémulsions de DDAB et indique un changement de topologie de la solution. Un réseau de micelles connectées est, au fur et à mesure de l'ajout d'eau, remplacé par des micelles non connectées ce qui entraîne une forte chute de la conductivité. Dans le cas du DDAB, la transition micelles cylindriques connectées-sphères, observée

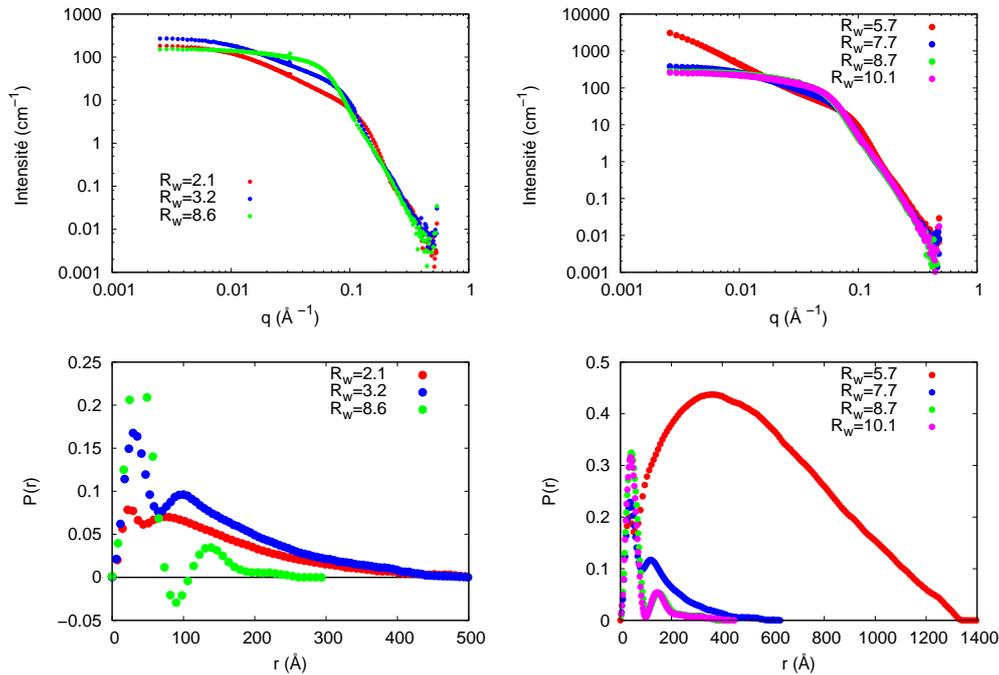


Figure 7.13 – Diagrammes de diffusion et $p(r)$ obtenus le long d’une ligne de dilution par l’eau pour une concentration $c=0,8M$ et $r=0,55$ (à gauche) et $c=0,8M$ et $r=0,45$ (à droite).

le long d’une ligne de dilution par l’eau a été clairement démontrée. Dans notre système, ce changement de topologie est confirmé par l’étude des diagrammes de diffusion de neutrons aux petits angles d’échantillons correspondant à des compositions situées sur la même ligne de dilution (figure 7.13). Les échantillons $R_w = 2, 1$ et $3,2$ sont situés dans la partie croissante de la courbe de conductivité. Les $p(r)$ correspondent à des micelles anisotropes connectées telles que celles observées à l’équimolarité. Pour l’échantillon à plus forte teneur en eau situé après la décroissance de la conductivité, on observe que l’intensité à petit vecteur de diffusion diminue et que la pente proche de q^{-1} aux vecteurs de diffusion intermédiaires disparaît. L’analyse des fonctions $p(r)$ correspondantes indiquent qu’après l’antipercolation, les corrélations à longues distances disparaissent. La fonction de distribution de paire de l’échantillon situé après l’antipercolation (figure 7.13) est typique de sphères en interaction via un potentiel répulsif à courte portée (comme l’atteste la déplétion juste après 65 \AA , valeur qui correspond au rayon des sphères). Les deux techniques complémentaires vont donc dans le même sens et montrent que la géométrie locale du film de tensioactif change pour passer de cylindrique à sphérique. Un réseau de longues micelles flexibles est progressivement remplacé par une phase de sphères. Quand la charge du film de tensioactif est globalement nulle, la démixtion L_2+W apparaît alors que la microémulsion est composée de micelles cylindriques ; l’addition de charge agrandit la zone microémulsion en déplaçant la démixtion vers les plus grands rapport R_w , laissant ainsi « la place » pour la transition sphère-cylindre que l’on n’observe pas dans le cas neutre. La conductivité pour une microémulsion de composition $r = 0,55$; $c = 0,4 M$ et à $15 \text{ }^\circ\text{C}$ est indiquée figure 7.14. Lors des premiers ajouts d’eau, la conductivité augmente comme ob-

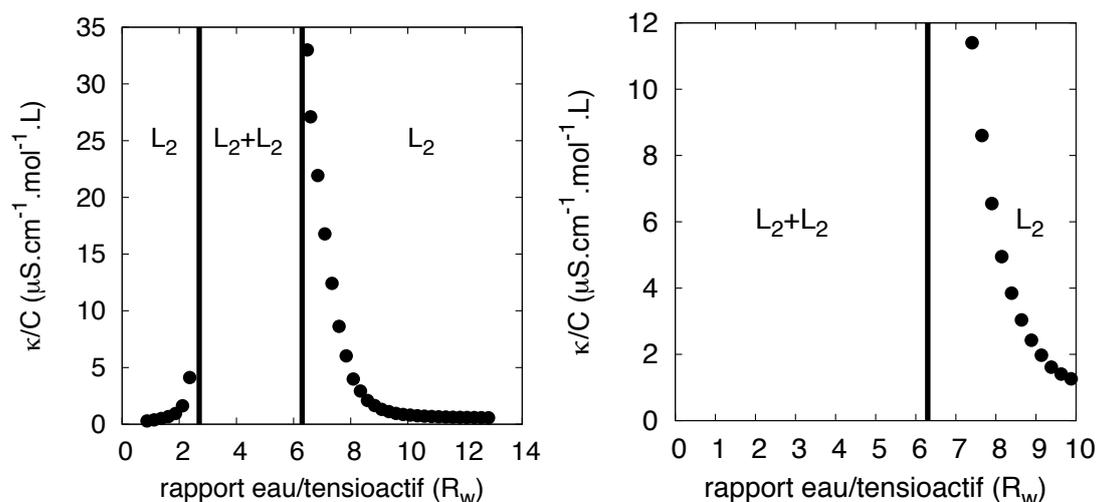


Figure 7.14 – A gauche : conductivité en fonction du rapport R_w pour $c = 0,4 \text{ M}$; $r = 0,55$ et $T = 15 \text{ °C}$. A droite : mêmes conditions mais pour $r = 0,45$.

servé généralement avant que la démixtion L_2+L_2' n'apparaisse pour $R_w = 2,5$. La nature de la transition de phase est la même que dans le cas équimolaire. Une phase dense contenant toute l'eau et une grande partie du tensioactif est en équilibre avec une microémulsion très diluée. Le volume de la phase dense croît au fur et à mesure que le contenu en eau total augmente. A $R_w = 6,1$, l'échantillon redevient monophasique et l'ajout subséquent d'eau entraîne une forte diminution de la conductivité comme observé précédemment. Un comportement similaire est observé pour un excès de charges positives (figure 7.14 pour $r=0,45$), excepté le fait que la petite zone microémulsion aux faibles valeurs de R_w n'est pas observée dans ce cas. Là encore les deux phases se re-mélangent à partir d'un certain contenu en eau et une antipercolation est observée par la suite. Les diagrammes de diffusion, correspondants (figure 7.13) indique là aussi le passage d'une solution de micelles géantes cylindriques à des sphères.

L'addition de tensioactifs chargés, positivement ou négativement, a donc le même effet sur le comportement en phase des microémulsions catanioniques. L'extension de la zone microémulsion est plus importante quand le film est chargé. Les charges induisent une répulsion entre les têtes polaires du tensioactif, il est alors plus favorable d'avoir des gouttes gonflées pour limiter cette répulsion. Une transition de phase ré-entrante est observée quand la température est abaissée à 15 °C dans le cas d'un film chargé négativement et à 25 °C quand la charge structurale est positive. Les mesures de conductivité et les expériences de diffusion montrent une transition cylindre-sphères le long de la ligne de dilution avant la démixtion L_2+W .

7.5.2 Discussion

Ces résultats peuvent être interprétés en discutant l'influence des différents paramètres explorés sur l'énergie de courbure du film tensioactif. On (voir chapitre 2) rappelle que à courbure spontanée constante, et dans l'hypothèse d'un module gaussien négatif, la forme cylindrique est la plus stable pour les petites valeurs de ρ . Lorsque le contenu en eau est augmenté, une transition cylindre-sphère est prédite et la transition L_2+W (défaut d'émulsification) apparaît alors, la

phase d'eau pure étant en équilibre avec des micelles inverses sphériques.

Dans le cas où $r = 0,5$, la courbure spontanée est trop faible et la démixtion L_2+W a lieu avant la transition cylindre-sphère. Le raccourcissement des cylindres observé pour les concentrations importantes juste avant la démixtion est cependant un indice précurseur de cette transition déjà visible dans le système neutre. Une microémulsion dont la structure est cylindrique est en équilibre avec de l'eau en excès. Lorsque le film est chargé, l'augmentation de la courbure spontanée augmente et autorise le développement complet de la transition.

Dans la section précédente, nous avons interprété la transition L_2+L_2' comme une démixtion d'origine entropique due à une attraction créée par la multiplication des points de connexion entre cylindres. Les résultats que l'on vient d'exposer sont en accord avec cette hypothèse. En effet, lorsque la température est abaissée à 15 °C pour l'échantillon $r = 0,55$ et $c = 0,4$ M, la démixtion apparaît après une augmentation de la conductivité, signe de la présence de jonctions. La ré-entrée de cette transition peut s'expliquer par la théorie de Tlusty-Safran [120] qui prédit que l'énergie de courbure d'une jonction ($\epsilon(\rho, T)$) ne dépend pas de façon monotone du rayon des cylindres. L'énergie de courbure ayant un maximum pour $c_0\rho = 1/2$ (voir équation 2.18), le nombre de jonctions (proportionnel à $e^{-\epsilon(\rho, T)/kT}$) va donc augmenter dans un premier temps avec ρ (i.e. avec R_w) puis décroître. Cette attraction est contre-balançée par deux termes qui ne dépendent que de la fraction volumique : la répulsion stérique et la restriction des fluctuations thermiques des micelles [120]. Quand ces forces sont suffisantes pour compenser l'attraction créée par les jonctions, la démixtion n'apparaît pas et le nombre de jonction diminue avec le contenu en eau comme observé à 25 °C pour l'échantillon $c = 0,8$ M et $r = 0,55$. La courbe conductivité-contenu en eau ressemble alors fortement à celle obtenue en traçant le nombre de jonctions prédit par la théorie en fonction du rayon des tubes. En revanche, si les jonctions sont trop nombreuses, la démixtion est inévitable.

Comme nous l'avons montré dans la section précédente, la présence de jonctions est favorisée par un abaissement de la température. Dans le cas chargé, la démixtion apparaît également quand la température diminue (figure 7.14 gauche). Dans ce cas, une augmentation du contenu en eau entraîne une multiplication des jonctions, lorsque leur nombre devient trop important, la démixtion apparaît. Si R_w est à nouveau augmenté, à un certain point (pour $c_0\rho=1/2$) le nombre de jonctions va diminuer ce qui entraîne le retour à une seule microémulsion. C'est exactement ce qui observé figure 7.14. Le même comportement est observé à 25 °C pour un excès de charge positive. Dans ce cas, un abaissement de la température n'est pas nécessaire et la démixtion apparaît même avant que l'on puisse observer une microémulsion monophasique. Cela montre que l'abaissement de la courbure spontanée est plus important pour un film chargé positivement que négativement. A l'échelle microscopique, cette différence peut s'expliquer par la différence de volume de tête polaire entre le groupement acide carboxylique et le groupement amine et plus particulièrement l'effet du contre-ion Cl^- du sel d'ammonium.

Tous ces résultats peuvent être résumés par la figure 7.15 qui représente le diagramme de phase en fonction du rayon de courbure spontané ($\rho_0 = 1/c_0$) et du rayon imposé par la composition (R_w). Ce diagramme a été prédit par Menes *et al.* [192] et est repris ici pour montrer que notre système rentre bien dans le cadre de ce modèle. On considère ici que la courbure spontanée dépend de la charge de surface et de la température. Pour un film non chargé à 25 °C, un seul domaine de microémulsion est présent. Si on augmente le rayon de courbure spontané, la droite horizontale va couper la zone biphasique et l'on observera une transition de phase ré-entrante.

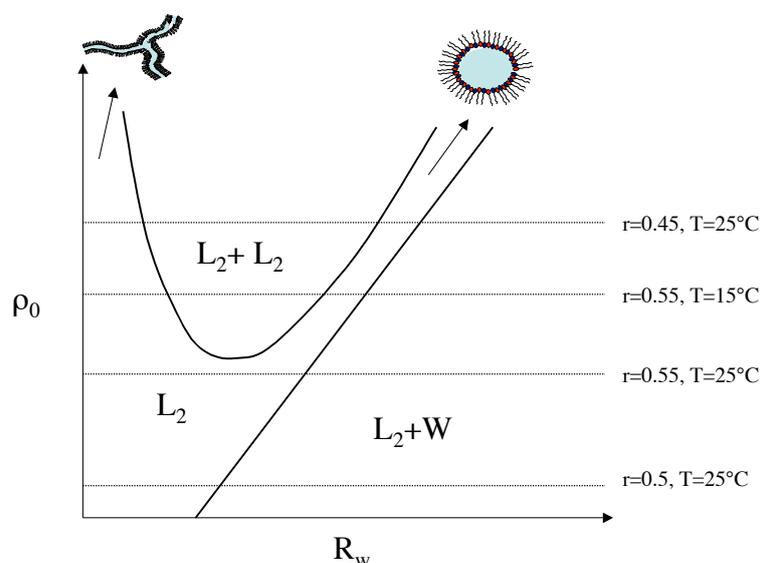


Figure 7.15 – Diagramme de phase résumant le comportement en phase et en topologie observé dans les systèmes de microémulsions catanioniques en fonction du rayon de courbure spontané ($\rho_0 = 1/c_0$) et du rapport eau sur tensioactif (R_w)

En parallèle, la diminution de la courbure spontanée entraîne un déplacement de la démixtion L_2+W vers des valeurs plus grandes de R_w . Les variations de courbure spontanée sont cependant plus franches lorsque l'on joue sur la charge que sur la température. La décroissance de la température étant rapidement limitée par la solidification de l'eau à 0 °C ! La région bi-phasique est dépacée vers de plus grande valeur de rayon de courbure spontané si la fraction volumique augmente puisque la répulsion sphère dure va compenser dans une certaine mesure l'attraction créée par les jonctions.

Ce type de diagramme de phase a été analytiquement prédit par Menes et Safran [192] dans le cas de microémulsions dont la courbure spontanée varie avec la température. Qualitativement, c'est la combinaison d'une attraction dépendant du rayon des objets et le changement de géométrie locale cylindres-sphères qui explique la transition de phase ré-entrante. L'attraction fournit le moteur de la séparation de phase, alors que la diminution de la taille caractéristique des objets va causer la reformation d'une seule phase pour des raisons entropiques. L'origine physique de l'attraction ne change pas qualitativement le diagramme de phase. Il peut s'agir de force de dispersions dont l'intensité va varier avec la longueur et le rayon des cylindres ou de jonctions entre cylindres qui vont induire une attraction effective d'autant plus forte que les jonctions sont nombreuses.

7.6 Conclusion

Les différents comportements de notre système peuvent ainsi être expliqués en considérant que la topologie de la microémulsion est gouvernée par l'énergie de courbure du film de tensio-

actifs. Cette dernière dépend à la fois des propriétés « intrinsèques » du tensioactifs (courbure spontanée, modules de courbure) et de la courbure imposée par la composition. En faisant varier la courbure spontanée (via la température ou la charge) et le contenu en eau, nous observons une succession de topologies et de transitions de phase d'une grande richesse. Les caractéristiques observées sont conformes aux prédictions de la théorie de Tlusty-Safran sur les microémulsions et sont similaires à celles observées dans les systèmes nonioniques de type C_iE_j . Dans le cas des microémulsions catanioniques, la charge de surface permet de fournir une variable de contrôle supplémentaire pour faire varier la courbure spontanée.

Une comparaison plus quantitative avec la théorie, notamment par la détermination précise de diagramme de phases, pourrait (en cas d'accord !) fournir des valeurs numériques des modules de courbure et une estimation plus précise de la courbure spontanée en fonction de la température et de la charge. Une étude de microscopie électronique à cryofracture, rendue possible avec des solutions composées essentiellement d'alcanes par de récents développement techniques, pourrait confirmer (ou infirmer !) la présence de jonctions dans ces systèmes. Enfin, les propriétés rhéologiques de ces microémulsions mériteraient d'être étudiées plus avant. Les solutions de micelles géantes, dont les diagrammes de diffusion ressemblent fortement à ceux obtenus dans cette étude, ont généralement un comportement rhéologique riche [101] et qui semble à première vue bien différent de celui de notre système.

Ce système, de part sa richesse, semble propice à la synthèse de nanoparticules. Il serait intéressant de voir comment la structure originale de ces microémulsions influence la forme et/ou la taille de nanoparticules synthétisées en leur sein. C'est le sujet du chapitre suivant.

Synthèse de nanoparticules d'or en micelles inverses catanioniques

Nous exposons dans ce chapitre des expériences concernant la synthèse de nanoparticules d'or dans les microémulsions catanioniques décrites au chapitre précédent. Après avoir décrit le protocole expérimental et caractérisé ces particules, nous montrons que la transition liquide-gaz observée dans les microémulsions catanioniques peut être mise à profit pour séparer et purifier les particules. Nous discutons ensuite de l'effet de la structure de la microémulsion sur la formation des particules en s'appuyant sur des expériences de diffusion et de spectroscopie UV-visible telles que celles décrites dans la 2^e partie.

8.1 Introduction

Comme déjà indiqué dans le premier chapitre, les microémulsions sont souvent utilisées pour synthétiser des nanoparticules. La formation des particules est obtenue en mélangeant deux microémulsions contenant, dans leur phase aqueuse chacune un réactif. En mélangeant leur contenu les micelles inverses vont permettre la réaction entre les deux réactifs et la nucléation-croissance des particules. Ces solutions structurées peuvent ainsi être vues comme des « nano réacteurs » dans lesquels la réaction chimique produisant les particules a lieu. Si un supposé effet « moule » est souvent avancé pour expliquer l'obtention des nanoparticules les études rendant compte de la structure des microémulsions *et* de la synthèse de nanoparticules dans ces dernières sont peu nombreuses. Le but de ce chapitre est de relier la topologie des microémulsions, étudiées en détail au chapitre précédent, à celle des particules d'or obtenues en leur sein. On peut également se demander si la structure des microémulsions est modifiée par la formation des particules ou si ces deux éléments « cohabitent » en solution.

8.2 Synthèse et caractérisation

8.2.1 Mode opératoire

La synthèse des nanoparticules en micelles inverses catanioniques implique la préparation préalable de deux microémulsions qui ne diffèrent que par le contenu de leur phase aqueuse. L'une contient un sel d'or, l'autre un réducteur. Le sel d'or utilisé est l'acide chloroaurique de formule chimique HAuCl_4 . Le réducteur est le borohydrure de sodium NaBH_4 . Les différents constituants de la microémulsion (tensioactif catanionique, octane, phase aqueuse) sont pesés et mélangés quelques secondes grâce à un mélangeur vortex jusqu'à l'obtention d'une solution translucide sans trace de solide. Les deux solutions sont ensuite mélangées aussi vite que possible sous agitation magnétique. La solution prend instantanément une coloration rouge vif caractéristique de la présence de nanoparticules d'or. Les colloïdes obtenus sont stables sur une échelle de plusieurs mois et aucune trace de solide n'a (pour l'instant) été observée.

Le rapport R_w est défini comme précédemment par le rapport molaire eau sur tensioactif. Le rapport entre la concentration en réducteur et la concentration en or est appelé h . Dans l'étude qui suit, la concentration en HAuCl_4 dans la phase aqueuse est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration en tensioactifs catanioniques est de $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour assurer une réduction complète de l'or, la concentration en réducteur est supérieure à la concentration en or. Au total, la concentration en or dans la solution est de $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire inférieure à celle utilisée dans la synthèse de la 2^e partie d'un facteur 2,5. La concentration en tensioactifs est en revanche plus élevée d'un ordre de grandeur ($0,8 \text{ M}$ dans le cas des microémulsions pour $0,05 \text{ M}$ dans le cas « homogène »).

8.2.2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission

La figure 8.1 présente des micrographies de microscopie électronique en transmission pour différentes conditions. On rappelle que dans ces conditions ($c = 0,8 \text{ M}$ et $R_w = 1$ ou 2), les micelles inverses ont une structure anisotrope. On observe dans tous les cas la présence de nanoparticules. Ces dernières sont cependant plus régulières et monodisperses dans le cas où $R_w = 2$ que lorsque $R_w = 1$ pour un rapport h dans les deux cas égal à 10. Le diamètre moyen des particules peut dans le cas $R_w = 2$ être estimé à 8 nm . Dans le cas où la quantité de réducteur est abaissée ($h = 5$), pour le même rapport eau sur tensioactif, on constate que la forme des particules change pour devenir légèrement oblongue. Cette déformation en « grain de riz » est clairement visible bien que l'anisotropie ne soit que faiblement marquée.

Ces expériences permettent de montrer que l'effet « moule » est dans ce cas inexistant. Eût-il existé que les particules seraient fortement anisotropes puisque dans les conditions expérimentales de la synthèse la diffusion de rayonnement nous indique que les micelles mesurent plusieurs centaines de nanomètres. Même si une petite anisotropie est observée quand la quantité de réducteur est moindre, il ne peut s'agir d'un effet moule qui forcerait les particules à grandir dans une direction privilégiée.

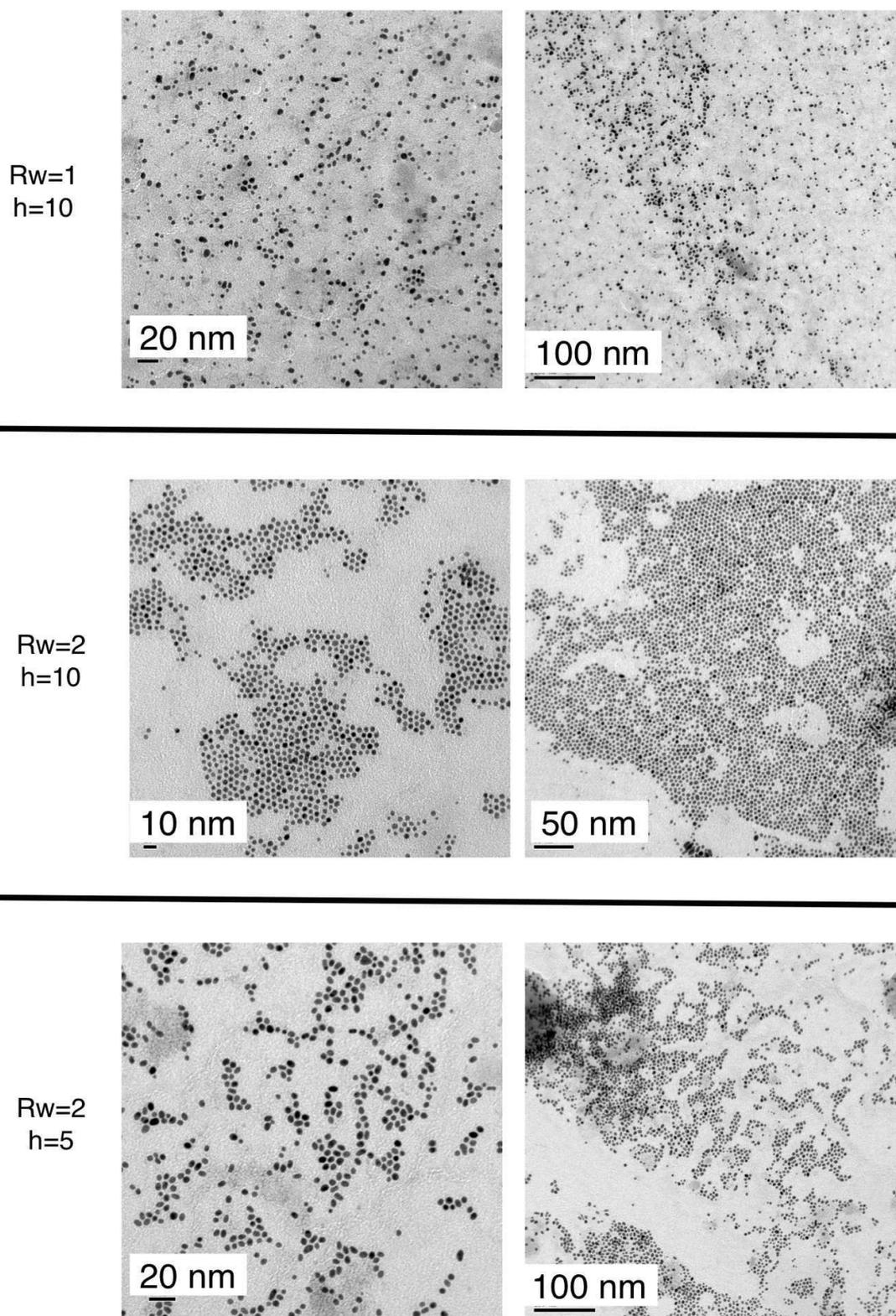


Figure 8.1 – Micrographies de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'or obtenues par réaction de deux microémulsions cationiques de concentration en tensioactifs $c = 0,8$ M. Les valeurs des paramètres R_w et h sont précisées sur la figure.

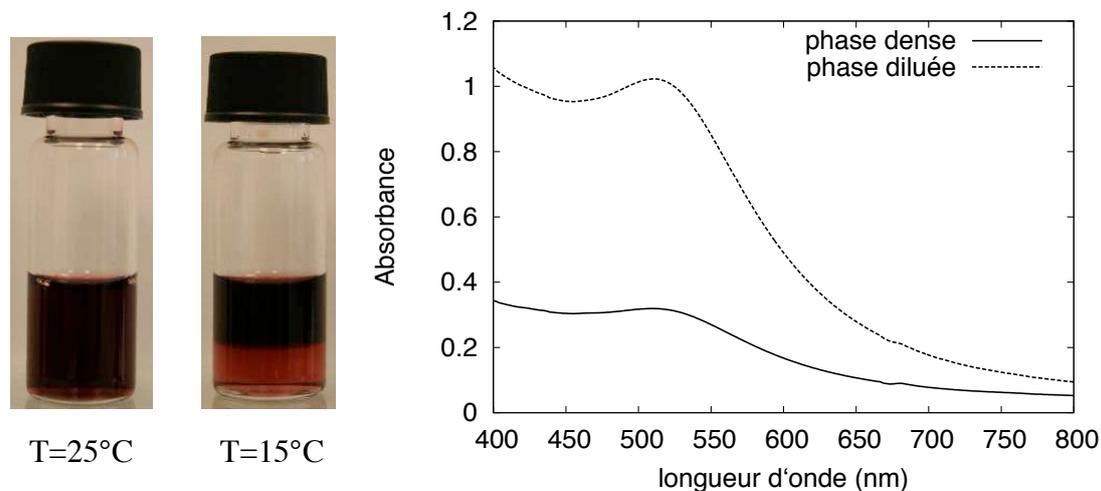


Figure 8.2 – A gauche : photos d'un échantillon microémulsion-nanoparticules à 25 °C et à 15 °C. A droite : spectre UV-Visible de la phase dense et de la phase diluée prélevées après la transtion de phase $L_2+L'_2$.

8.3 Séparer et purifier les nanoparticules

Lors de l'étude sur les microémulsions catanioniques, il avait été observé dans certaines conditions la présence d'une transition de phase $L_2+L'_2$. Rappelons que cette démixtion consiste en la formation de deux microémulsions distinctes : l'une, dense, contenant la majeure partie de l'eau et du tensioactif ; l'autre, diluée ne contenant pratiquement que du solvant. Cette transition de phase apparaît dans les microémulsions catanioniques lorsque la température décroît pour des concentrations en tensioactifs comprises entre 0,4 et 1 mol.L⁻¹ et des rapports R_w de l'ordre de deux. Ce type de démixtion est toujours présent dans les systèmes microémulsions catanionique/nanoparticules d'or. En effet, un système $c = 0,8$ M et $R_w = 2$ dans lequel sont synthétisées des nanoparticules d'or tel qu'explicité plus haut est mono-phasique à 25 °C. Lorsque la température est abaissée, la transition de phase observée avec le système pure est conservée et l'on obtient deux microémulsions en équilibre. Cependant, dans ce cas, les nanoparticules ne se partitionnent pas de façon équitable entre les deux microémulsions. La phase légère contient une bien plus forte proportion de nanoparticules que la phase riche en eau, comme l'attestent les photos des échantillons (figure 8.2). Les spectres UV-visible des deux phases (figure 8.2) confirment cette impression visuelle. La bande plasmon (située à 510 nm) de la phase concentrée en nanoparticules a une absorbance 3,2 fois moindre que la phase diluée. En outre, il est légitime de se demander comment se partitionnent les autres composants entre les deux phases. L'eau est située quasi intégralement dans la phase dense comme vérifié par un dosage Karl-Fischer. Pour connaître la concentration précise en or et en réducteur des deux solutions, des analyses élémentaires ont été effectuées (au centre d'analyse élémentaire du CNRS à Vernaison, France). Le tableau 8.1 présente les résultats obtenus. La majeure partie du tensioactif et du bore est restée dans la phase dense plus polaire alors que l'or « préfère » être dans la phase légère apolaire. En partant d'un mélange microémulsion-nanoparticules monophasique

	Phase dense	Phase légère
Bore	178 ppm	14 ppm
or	85 ppm	150 ppm
azote	1,75 %	0,16 %

Tableau 8.1 – Résultats de l'analyse élémentaire conduite sur les deux phases après démixtion

et par un simple abaissement de la température, les nanoparticules sont donc séparées du reste de la solution. L'essentiel du tensioactif, de l'eau et des sous produits de réduction restent dans la phase dense tandis que dans la phase légère réside la majeure partie des nanoparticules dans de l'octane quasiment pur. La présence de cette démixtion qui est caractéristique du système microémulsion « pur » alors qu'un composant supplémentaire est présent indique que la structure de la microémulsion n'a pas été perturbée pas la synthèse des nanoparticules en son sein. Cette transition de phase avait été expliquée par la multiplication de jonctions entre micelles géantes flexibles. La persistance de ce phénomène indique que cette structure est certainement conservée dans le mélange microémulsions–nanoparticules. La microémulsion semble donc peu affectée par la présence de nanoparticules du moins dans son comportement en phase qui est lié de façon intime à sa structure à l'échelle supramoléculaire.

Il est également légitime de se demander pourquoi les nanoparticules sont rejetées dans la phase peu dense et ne restent pas dans la phase dense. Une première explication serait que les particules étant recouvertes de tensioactifs, leur solubilité est meilleure dans les milieux apolaires. La phase dense étant très riche en eau, sa polarité est élevée et les nanoparticules ont donc tendance à lui préférer la phase diluée moins polaire. La structure de la microémulsion qui compose la phase dense n'est, en outre, pas propice à la présence de nanoparticules. En effet, la forte concentration en eau et en tensioactif dans cette phase ne laisse que « peu de place » aux nanoparticules, leur passage dans la phase diluée va donc être favorisé pour des raisons entropiques.

Ce phénomène est intéressant à plusieurs titres. Tout d'abord, il permet une purification–séparation des nanoparticules par un moyen très simple : un simple abaissement raisonnable de la température. La récupération des nanoparticules après leur synthèse en microémulsions inverses est en effet souvent problématique. Deux cas de figures se présentent généralement. Soit pendant la synthèse, les particules précipitent. Dans ce cas, il suffit de les récupérer par centrifugation puis de les laver avec un solvant. Dans un deuxième cas de figure, les nanoparticules restent en solution et l'on obtient un mélange microémulsion/nanoparticules. Il est alors souvent difficile d'extraire les nanoparticules. La méthode classique impliquant l'addition d'un anti-solvant pour faire précipiter les nanoparticules est souvent inefficace, et des méthodes de séchage super critique ou de lyophilisation doivent être utilisées. Ces dernières, outre le fait qu'elles soient relativement complexes à mettre en œuvre, impliquent souvent une agrégation irréversible des nanoparticules qui rend leur solubilisation subséquente plus difficile. En comparaison, la séparation présentée ici apparaît donc comme étant simple et peu coûteuse.

Enfin, cette méthode pourrait être généralisée. Les microémulsions catanioniques pourraient être utilisées comme agent de séparation-purification pour d'autres synthèses de nanoparti-

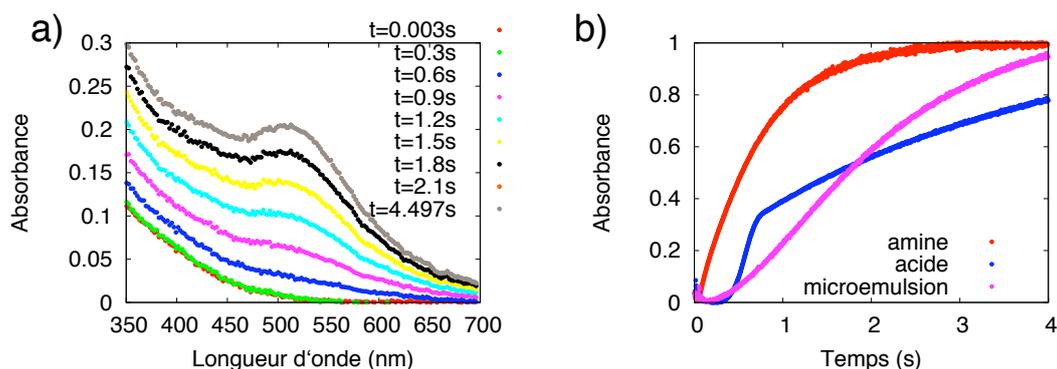


Figure 8.3 – a) Spectres UV-visible pour différents temps. b) Absorption à 510 nm pour le cas des microémulsions. A titre de comparaison, les données correspondant à la synthèse de la deuxième partie pour le cas d'un ligand acide et pour le cas d'un ligand amine sont reportées également. Pour plus de clarté, les absorbances ont été normalisées.

cules. Après la synthèse, l'addition d'une microémulsion cationique et l'abaissement de la température, entraînerait la séparation des nanoparticules des autres produits comme dans le cas présent où les particules avaient été synthétisées *in situ*. Cette technique pourrait fonctionner dans le cas où les nanoparticules sont solubles en phase organique. Il n'est cependant pas assuré que la démixtion soit présente pour tous les solvants utilisés couramment, notamment pour les alcanes à très longues chaînes tels que ceux utilisés dans de nombreuses synthèses haute température mais ce point mériterait d'être approfondi.

8.4 Etude résolue en temps

Si le fait que la transition $L_2+L'_2$ soit toujours observée en présence de nanoparticules laisse à penser que la structure de la microémulsion n'est en rien perturbée par la synthèse des nanoparticules, des expériences telles que celles présentées dans la deuxième partie de cette thèse pourraient permettre de prouver cette assertion. Nous avons donc conduit des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles et de spectroscopie UV-visible résolues en temps similaires à celles présentées dans les chapitres 4 et 5. Nous renvoyons le lecteur aux parties correspondantes pour les aspects expérimentaux. Pour les expériences qui suivent, la concentration en tensioactifs cationiques est de 0,8 M, le rapport eau sur tensioactif est de 2, la concentration en or de la phase aqueuse est de 0,1 M et celle en NaBH_4 de 1 M.

8.4.1 Spectroscopie UV-visible

La figure 8.3 présente les résultats d'une expérience de spectroscopie UV-visible résolue en temps. La bande plasmon présente à 510 nm, dont l'intensité croît avec le temps, indique la formation des nanoparticules d'or. Dans ce cas, il n'est cependant pas possible d'observer la réduction du sel comme cela avait été fait pour les synthèses en milieu homogène. L'absorbance à 510 nm en fonction du temps montre que la réaction est plus lente que dans le cas de l'amine.

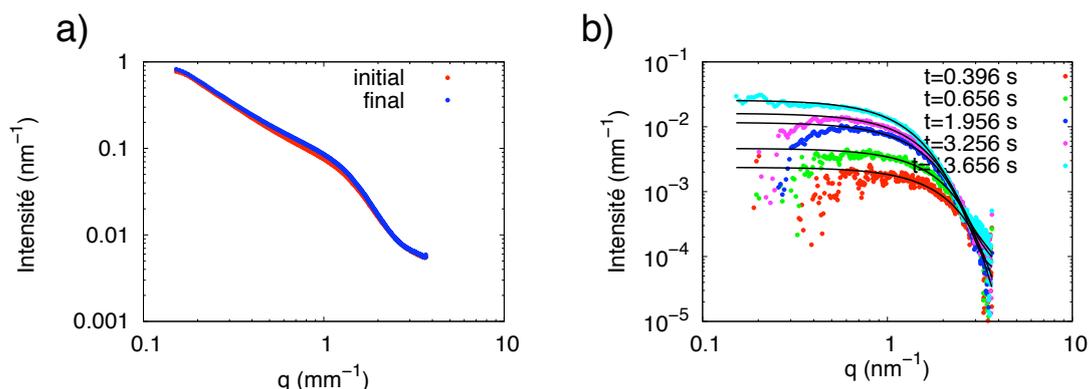


Figure 8.4 – a) Diagrammes de diffusion pour le premier temps après mélange et pour l'état « final ». On reconnaît la pente dans la gamme des vecteurs d'onde moyens caractéristique des microémulsions étudiées au chapitre 7. Une légère différence est perceptible entre les deux diagrammes pour q compris entre 0,2 et 1,1 nm^{-1} . b) Diagrammes obtenus pour différents temps après soustraction du premier diagramme de la séquence et les ajustement correspondants.

L'intensité du plasmon commence à devenir non nulle après 0,4 seconde. On n'observe pas, en revanche, comme dans le cas du ligand acide pour la synthèse en milieu non structuré de « casure » traduisant la séparation entre nucléation et croissance. Ces données nous indiquent donc que la nucléation et la croissance ne semblent pas séparées franchement et que le mécanisme serait plus proche de celui observé dans le cas du ligand amine de la synthèse sans microémulsion. La formation des particules est cependant plus lente dans le cas des microémulsions alors que la quantité du réducteur est deux fois plus importante.

8.4.2 Diffusion des rayons X aux petits angles

Pour mieux appréhender la structure de la solution à l'échelle nanométrique, des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles ont été réalisées. La figure 8.4 a) présente deux diagrammes de diffusion, l'un est le premier diagramme obtenu après mélange tandis que l'autre correspond à l'état final. Dans ce cas de figure, au signal des nanoparticules d'or, s'ajoute la diffusion par la microémulsion. Alors que dans la 2^e partie la solution de départ présentait une légère structuration (voir §4.8), dans le cas étudié ici le signal produit par la microémulsion est beaucoup plus important (de l'ordre de 1 nm^{-1} alors que les petites micelles présentes dans le cas de la synthèse en milieu homogène donnait un signal de l'ordre de $1.10^{-3} \text{ nm}^{-1}$). Ces deux diagrammes sont caractéristiques de micelles allongées telles que celles étudiées plus en détail dans le chapitre 7. On observe cependant une légère différence, l'intensité diffusée à la fin de la réaction étant légèrement supérieure à celle de départ dans la gamme intermédiaire de vecteurs de diffusion. La microémulsion ne semble donc en rien perturbée par la formation des nanoparticules et conserve sa structure originelle. En revanche, son signal entrave l'étude de la nucléation-croissance des particules dans la mesure ou il faudrait soustraire le signal de la microémulsion pour pouvoir extraire la diffusion due aux nanoparticules seules. Nous avons pour ce faire, pris comme hypothèse que le signal observé est la somme de l'intensité diffusée par

les particules et de celle diffusée par la microémulsion de départ. Nous avons ainsi soustrait des diagrammes de diffusion au cours de la séquence, l'intensité diffusée par la première solution après mélange dans une démarche similaire à celle adoptée dans l'étude du système précédent. L'intensité obtenue est représentée figure 8.4. On constate que pour une partie des diagrammes (ceux du début de la séquence), la soustraction est mauvaise aux petits angles puisque l'on n'obtient pas le plateau caractéristique de l'intensité diffusée par une assemblée de sphères. Il est donc difficile, dans ces conditions, d'ajuster de façon rigoureuse ces diagrammes en vue d'obtenir le nombre et la taille des particules durant la synthèse. Nous avons tout de même ajusté les diagrammes de la séquence à un modèle de sphères dont le rayon suit une distribution gaussienne. Les résultats sont présentés figure 8.5. Le rayon moyen déterminé par l'ajustement ne correspond pas à celui observé par microscopie. On trouve ici un rayon moyen de l'ordre de 1 nm alors que la microscopie indiquait plutôt un rayon d'environ 4 nm. Ceci peut être dû à la mauvaise soustraction du signal de la microémulsion. La nombre de particules ne dépend, en revanche, que de l'intensité diffusée aux petits angles. On constate que la concentration en particules augmente durant la réaction sans que l'on ne puisse distinguer clairement une phase de nucléation suivie d'une phase de croissance. L'augmentation du nombre de particules a lieu pendant environ 5 secondes après quoi il reste à peu près constant dans la limite de l'incertitude due à la qualité des diagrammes. Ces résultats, bien que qualitatifs, confirment cependant les expériences de spectroscopie UV-visible où l'on observait une croissance lente de l'absorbance.

8.5 Discussion

Les différentes expériences effectuées indiquent que la structure de la microémulsion est conservée pendant la formation des nanoparticules. Tout d'abord, le comportement en phase reste inchangé comme l'atteste la préservation de la transition liquide-gaz après la synthèse des particules. Les expériences de diffusion de rayonnement vont dans le même sens puisque le fort signal diffusé par la microémulsion n'est pas perturbé au cours de la synthèse des particules. En outre, l'effet « moule » est inexistant dans notre cas de figure. La forme sphérique des particules obtenues ne correspond pas à celle de la microémulsion initiale dont la structure est cylindrique branchée. L'idée selon laquelle la forme des particules serait dictée par le confinement de la nucléation croissance des particules dans les micelles inverses est ainsi infirmée de façon claire par nos expériences. Un tel confinement est, de toute façon, difficile à imaginer dans notre cas dans la mesure où la section des micelles inverses ne mesure que quelques angströms (la taille de deux molécules d'eau) alors que le rayon final des particules est d'environ 8 nm.

En revanche, la structure des microémulsions telle que nous l'avons décrite lors du chapitre précédent présente une ressemblance frappante avec les nanoparticules inorganiques synthétisées par Shi *et al* dans une série d'articles récents [11–14]. Des nanoparticules de BaWO_4 et BaCrO_4 sont obtenues dans des micelles inverses de tensioactifs catanioniques proches de celles que nous avons étudiées. Ces particules sont fortement anisotropes et s'arrangent entre elles de façon hiérarchique en des formes arborescentes qui correspondent bien aux structures en longues micelles branchées observées dans les microémulsions de départ. Les auteurs expliquent leurs résultats par l'adsorption sélective d'un des deux tensioactifs sur une face cristallographique donnée en considérant que les micelles inverses de départ sont sphériques. Nos résultats tendraient à confirmer ce type de mécanisme puisqu'un éventuel effet « moule » ne devrait pas

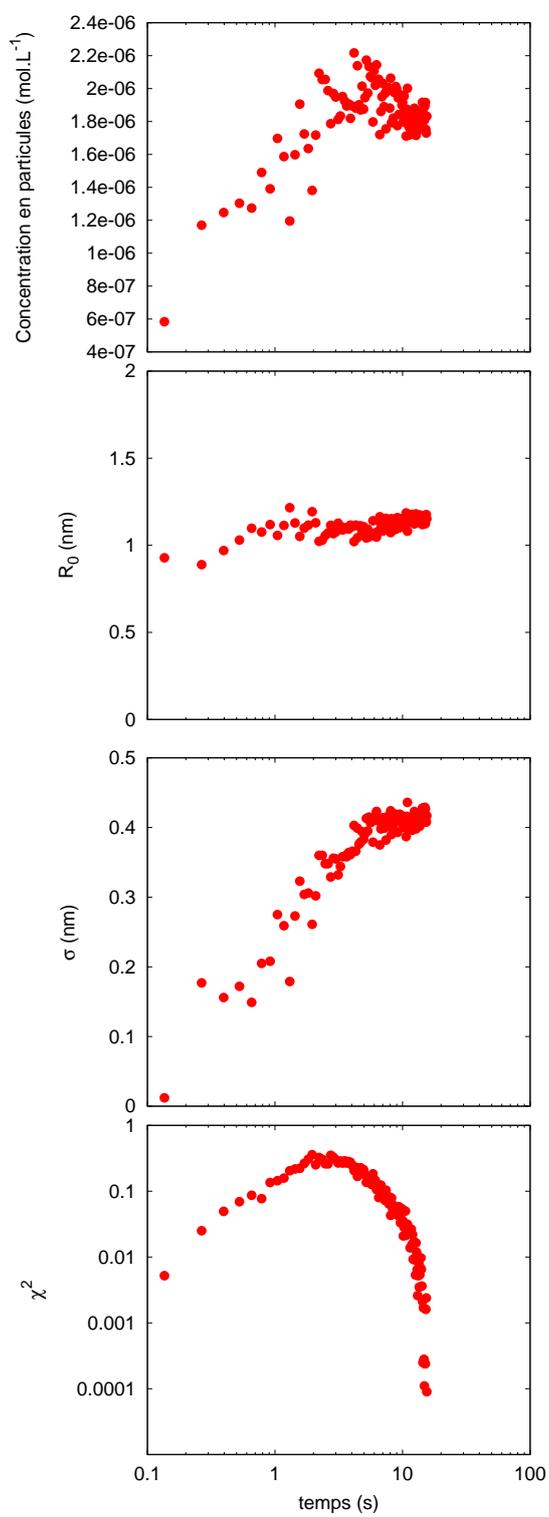


Figure 8.5 – Résultats de l'ajustement des données par une distribution gaussienne de sphères.

dépendre du matériau synthétisé. Le fait que deux géométries très différentes soient obtenues dans le même « moule » montre que ce n'est pas l'effet de ce dernier qui est dominant dans tous les cas mais plutôt la nature et la structure cristallographique du matériau et l'interaction spécifique entre les tensioactifs et les différentes facettes du matériau.

On observe une différence de cinétique entre la synthèse en microémulsion et celle étudiée précédemment en milieu non structuré. La formation des particules est en effet plus lente dans le cas des microémulsions. Le fait que le rapport or/réducteur soit dans ce cas plus important aurait tendance, au contraire, à rendre la réaction plus rapide. Il est difficile d'expliquer cette différence seulement par la présence des micelles, puisque d'autres paramètres peuvent jouer comme la quantité de tensioactif ou la nature du solvant. Cependant, le mécanisme semble différent dans le cas des microémulsions. Lors de l'étude de la 2^e partie, nous avons observé deux mécanismes. Dans un premier cas, la nucléation et la croissance étaient clairement séparées dans le temps. Dans un deuxième cas, les deux phénomènes avaient lieu en même temps et très rapidement. Lors de la synthèse en microémulsion, la rupture de pente dans l'absorbance plasmon que l'on avait observé lors du passage du régime de nucléation à celui de croissance n'est pas visible, ce qui aurait tendance à montrer que la nucléation et la croissance ne sont pas séparées aussi franchement. Mais la formation des particules est beaucoup plus lente que dans le cas « amine » de la synthèse en milieu homogène. Il est cependant difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de nos résultats étant donné la difficulté d'extraire correctement, lors des expériences de diffusion, le signal dû aux nanoparticules. La diffusion des neutrons aux petits angles pourrait, grâce à une variation de contraste appropriée, permettre d'« éteindre » le signal de la microémulsion et ainsi de pouvoir étudier le signal des particules seul. Dans notre cas précis, l'utilisation d'un réducteur contenant du bore, très fort absorbant de neutrons empêche ces expériences mais d'autres systèmes pourraient être étudiés par cette technique. La diffusion anormale des rayons X aux petits angles au seuil de l'or pourrait être une technique de choix pour ce système.

8.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de montrer que l'on pouvait synthétiser des nanoparticules d'or en micelles inverses de tensioactifs catanioniques. Alors que, dans les conditions expérimentales testées, la microémulsion a une structure de tubes interconnectés, les nanoparticules sont sphériques. L'effet « moule » est donc inexistant dans ce cas de figure. Les expériences de diffusion de rayonnement indiquent que la structure de la microémulsion est conservée pendant la formation des particules. Le fait que la transition liquide-gaz déjà observée dans les microémulsions « pures » soit conservée en présence de particules vient le confirmer. Cette demixtion a été utilisée pour séparer et purifier les nanoparticules de l'excès de tensioactif et de réducteur par un simple abaissement de la température. Enfin, les expériences de spectroscopie uv-visible montrent que la formation des particules est plus lente que dans le cas de la synthèse en milieu « homogène » sans pour autant que nucléation et croissance soient clairement séparées.

Conclusion générale et perspectives

La nucléation et la croissance de nanoparticules en solution sont, de par leur caractère rapide et transitoire, des phénomènes difficiles à observer *in situ* et en temps réel. Comme nous l'avons vu lors du premier chapitre de cette thèse, peu d'études ont décrit jusqu'alors de façon précise et quantitative le chemin réactionnel qui mène d'une solution de précurseurs à une assemblée de nanoparticules.

Cette thèse démontre la possibilité de comprendre certains aspects du mécanisme de formation de nanoparticules d'or en milieu complexe. Il a d'abord été démontré qu'il était possible, grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron couplée à une technique de mélange par « flux stoppé » de suivre la nucléation-croissance de nanoparticules d'or *in situ* avec une résolution en temps de quelques centaines de millisecondes. L'ajustement subséquent des diagrammes de diffusion permet de déterminer le nombre et la distribution en taille des particules en fonction du temps. Plus particulièrement, un cas modèle a été étudié : la réduction d'un sel d'or trivalent par un réducteur borohydrure dans un système monophasique en présence de ligands (acide alcanoïque ou alkylamine). Deux comportements typiques ont été observés. Dans un premier cas, avec le ligand acide, la nucléation et la croissance sont découplées dans le temps. Après une courte période de nucléation, pendant laquelle seulement 10% de l'or initialement présent est consommé, le nombre de particules reste constant et ces dernières croissent pendant quelques secondes pour atteindre leur taille finale. La croissance des particules est limitée par la réaction à l'interface et elle est plusieurs ordres de grandeur trop lente pour être limitée par la diffusion des monomères vers la surface. Dans un deuxième cas, obtenu en remplaçant l'acide par une amine, un fort taux de nucléation est observé et cette phase consomme 70 % des précurseurs. Aucune phase de croissance n'est observée. Lorsque la nucléation et la croissance sont découplées, les particules obtenues sont plus grosses et moins nombreuses. Pour la première, le taux de nucléation a été mesuré expérimentalement et directement relié à la taille des nanoparticules obtenues après réaction. Ces effets ont été attribués à la réactivité du réducteur qui dépend fortement de la fonction chimique du ligand. Cela démontre la nécessité de prendre en compte, pour une description complète du processus de nucléation croissance la réactivité chimique des différents précurseurs qui influence grandement la sursaturation.

Nous avons, dans le chapitre 6, observé la formation de super-réseaux lorsque la taille des particules dépasse un certain seuil. Les forces attractives de type van der Waals sont à l'origine de cette organisation à l'échelle du micron. Ce type d'organisation n'avait jusqu'à alors jamais

été observé et caractérisé si précisément en solution.

Dans une deuxième partie, une étude précise de microémulsions obtenues avec des tensioactifs catanioniques a été menée. Les microémulsions peuvent en effet servir de « réacteur » pour la synthèse de nanoparticules et les catanioniques sont obtenus à partir de molécules classiquement utilisées comme ligand dans de nombreuses synthèses de nanoparticules. Il est rare de trouver dans la littérature une étude conjointe de la structure des microémulsions et de la relation à celle des particules synthétisées dans ces milieux. Les microémulsions de catanioniques octylammonium d'octanoate présentent un riche polymorphisme. La partie riche en huile du diagramme de phase et plus précisément le domaine microémulsion inverse ont été étudiés. La succession des différentes structures en fonction de la dilution, de la température, de la force ionique et de la concentration a été expliquée par la minimisation de l'énergie de courbure du film de tensioactifs. Les micelles étudiées forment, dans certaines conditions, des micelles géantes unidimensionnelles. La présence de jonctions entre ces micelles a permis de comprendre la transition de phase observée en fonction de la température et les propriétés rhéologiques de ces micelles.

Des nanoparticules d'or ont ensuite été synthétisées dans ces microémulsions (chapitre 7) et nous avons pu observer que la forme des particules et celle de la microémulsion de départ n'était pas corrélées. La structure de la microémulsion n'est pas affectée par la formation des nanoparticules en leur sein et demeure inchangée au cours de la réaction. Enfin, la transition liquide-gaz observée dans les microémulsions catanioniques à une température proche de l'ambiante a été mise à profit pour procéder à une séparation/purification des nanoparticules réversible et contrôlée par la température.

Les perspectives qu'offrent cette thèse sont de plusieurs ordres. Les discussions des chapitres 4 et 5 ont montré l'intérêt que susciterait une mesure précise de la sursaturation de la solution aux différents instants de la réaction. De telles données couplées aux expériences présentées ici permettrait d'avoir accès en temps réel, au nombre, à la taille des particules et à la concentration des différents réactifs en solution. Pour ce faire, l'EXAFS, (là encore une technique synchrotron !) semble tout indiquée dans le cas précis de l'or dans la mesure où cette technique permettrait de déterminer précisément les concentrations en or (0) et en or (I) dans la solution. Une ligne comme ID24 à l'ESRF permet déjà d'obtenir des spectres EXAFS en un temps de l'ordre de la milliseconde.

Ce type d'approche, pourrait être étendue à d'autres systèmes. Les synthèses de nanoparticules à haute température en milieu coordinant telles que celle décrites au chapitre 1 pourrait fournir un grand nombre de systèmes à étudier. Cela nécessiterait, tout d'abord, la fabrication de dispositifs permettant un mélange rapide et reproductible des différents précurseurs à des températures élevées. La microfluidique a déjà été utilisée pour produire des nanoparticules de CdSe [193, 194]. Ces procédés de microfabrication, pourraient permettre d'obtenir également une résolution en temps encore meilleure si leur insertion en tant qu'environnement échantillon dans des expériences synchrotron est possible.

Cette démarche expérimentale pourrait être mise à profit pour l'étude de la synthèse de nanoparticules anisotropes. La diffusion de rayonnement est particulièrement adaptée pour ca-

ractériser de façon précise la forme de telles particules en fonction du temps. Le couplage de cette technique avec des expériences de diffraction des rayons X serait utile pour étudier la croissance préférentielle des différentes faces cristallographiques mais nécessiterait l'utilisation d'une ligne synchrotron dédiée.

Dans une démarche plus générale, notons l'intérêt de coupler la diffusion de rayonnement à d'autres techniques permettant d'avoir une vision plus moléculaire des processus physico-chimiques à l'œuvre lors de la nucléation-croissance des particules. Le contrôle de la sursaturation, dont le rôle est crucial dans l'étape de nucléation, passera en effet par une bonne compréhension des réactions chimiques qui précèdent la formation des particules et par une identification des espèces moléculaires en solution. Des techniques de routine en chimie organique telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie de masse ou même la RMN pourrait se révéler fructueuses à cette aune. Les précurseurs étant généralement des complexes métal-molécule, cette démarche devra s'appuyer sur les nombreuses connaissances déjà accumulées en chimie organo-métallique.

Diffusion par des particules facettées

Nous avons dans les chapitres 4 et 5 modélisé les particules d'or comme des sphères parfaites. L'hypothèse d'un facettage des particules est cependant à prendre en considération dans la mesure où des géométries polyédriques sont couramment observées pour des nanoparticules métalliques. En effet, si la forme qui minimise l'énergie interfaciale (et donc le rapport surface sur volume) est la sphère, le fait de placer les atomes selon cette géométrie entraîne une distorsion du réseau cristallin qui n'est pas favorable d'un point de vue thermodynamique. Cela est d'autant plus vrai que les particules sont petites puisque, dans ce cas, la proportion d'atomes à la surface est d'autant plus grande. La forme géométrique qui minimise l'énergie de surface pour une structure cristalline donnée est obtenue par la construction de Wulff. Dans un cristal, la tension interfaciale dépend la face cristallographique. En exposant les faces de plus faibles énergies il est ainsi possible de minimiser l'énergie interfaciale. La forme que va adopter une particule de quelques centaines d'atomes va donc être le résultat d'un compromis entre énergie de surface qui favorise la géométrie sphérique et les contraintes cristallographiques qui favorisent les formes facettées. De ce compromis, résulte une grande variété de formes dont la stabilité relative va grandement dépendre de la taille des particules. Ces questions ont été l'objet d'intenses recherches ces dernières années, notamment par le biais de simulation. Une revue récente est disponible sur le sujet [195].

Dans le cas des métaux à structure cristalline cubique à face centrée, quatre formes géométriques sont possibles (figure A.1) : l'octaèdre tronqué, le cuboctaèdre, l'icosaèdre, et le décaèdre tronqué (ou décaèdre de Marks) . Selon la taille des particules, l'une ou l'autre des géométries sera privilégiée. Il a par exemple été montré par dynamique moléculaire que l'icosaèdre est plus stable que l'octaèdre tronqué aux petites tailles [196]. Toutes ces structures sont suffisamment proches de la sphère pour donner un signal similaire en diffusion de rayonnement aux petits et moyens vecteurs de diffusion. En revanche, aux grands angles, le fait que ces structures soient tronquées va entraîner une augmentation de l'intensité diffusée. Le théorème de Porod (équation 3.38), stipule en effet que pour une surface infiniment fine, l'intensité diffusée tend vers une constante proportionnelle au rapport surface sur volume. Le tableau A.1 indique les surfaces, volumes et rapport surface sur volume pour différentes géométries. On constate qu'entre une sphère et un icosaèdre (par exemple) la surface spécifique passe de $3/a$ à environ $4/a$.

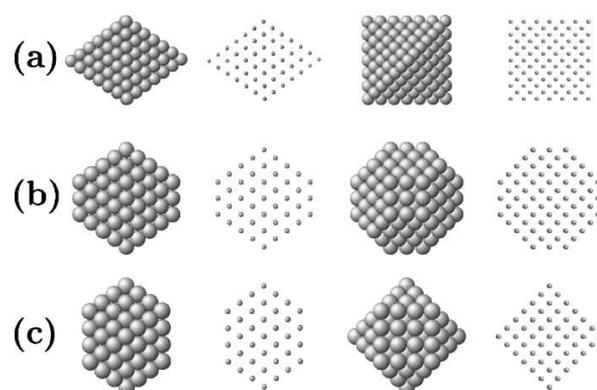


Figure A.1 – Différentes géométries possibles pour une structure cubique à face centrée ; (a) : octaèdre, (b) : octaèdre tronqué, (c) : cubo-octaèdre.

Forme	surface	volume	surface spécifique
Sphère	$4\pi a^2$	$4/3\pi a^3$	$3/a$
Cube	$6a^2$	a^3	$6/a$
Icosaèdre	$5\sqrt{3}a^2$	$5/6 \varphi^2 a^3$	$\simeq 3,97/a$
Cubo-octaèdre	$(6 + 2\sqrt{3})a^2$	$(5/3 \sqrt{2})a^3$	$\simeq 4,015/a$

Tableau A.1 – Volume, surface et rapport surface sur volume pour différentes géométries. Le paramètre a désigne la longueur caractéristique de l'objet (rayon pour la sphère, arête pour les autres formes). φ désigne le nombre d'or : $(1 + \sqrt{5})/2$.

Pour comparer ces différentes géométries, il faut cependant se placer à volume constant. Pour le cuboctaèdre, cette contrainte implique : $a_s/a_c = (5\sqrt{2}/4\pi)^{1/3}$ où a_s désigne le rayon de la sphère et a_c l'arête du cuboctaèdre. Ceci permet de calculer le rapport des surfaces spécifiques : $\Sigma_s/\Sigma_c = (3/4,015)(a_c/a_s) \simeq 0,9$. Par rapport à une sphère parfaite, l'intensité diffusée au grands angles par un cuboctaèdre sera donc multipliée par un facteur 1/0,9. Une telle différence serait clairement visible dans notre cas et nous pouvons donc considérer que les particules d'or étudiées, du moins pendant la gamme de temps de nos expériences où les ajustements sont parfaits, sont plus proches de la sphère que d'une géométrie facettée. En revanche, le comportement aux grands vecteurs de diffusion dépend fortement de la soustraction du solvant et il est possible qu'à des temps plus longs, une mauvaise soustraction masque le facettage.

Diffusion par des micelles flexibles

Facteur de forme Le facteur de forme d'une longue micelle flexible peut être décrit par une expression prenant en compte deux contributions : l'une faisant intervenir la section de la chaîne ($P_{CS}(q)$) et une contribution longitudinale ($P_{WC}(q)$). Quand la chaîne est suffisamment longue ($L > 10R$), le facteur de forme total est donné par :

$$P(q) = P_{CS}(q)P_{WC}(q), \quad (\text{B.1})$$

Pour une section ellipsoïdale, le facteur de forme de la section est donné par [197] :

$$P_{CS}(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR(\epsilon, \theta))}{qR(\epsilon, \theta)} \right]^2 d\theta, \quad (\text{B.2})$$

Une expression numérique de la contribution longitudinale a été développée par J.S. Pedersen et P. Schurtenberger par le biais de simulation Monte-Carlo [198]. Les configurations des chaînes ont été échantillonnées pour permettre l'évaluation de leur facteur de forme. Ces derniers ont ensuite été paramétrés numériquement suivant une procédure décrite par Yoshizaki and Yamakawa [199], permettant ainsi de trouver une expression décrivant au mieux le facteur de forme d'une chaîne semi-flexible [198] :

$$F_{WC}(q, L, b) = [(1 - \chi(q, L, b))F_c(q, L, b) + \chi(q, L, b)F_r(q, L)] \Gamma(q, L, b), \quad (\text{B.3})$$

où L est la longueur totale de la micelles, b est la longueur de Kuhn. $F_c(q, L, b)$ correspond au facteur de forme d'une chaîne flexible avec des interactions de volume exclu donné par une formule empirique (eq. 13 dans la référence [198]). $F_r(q, L)$ est le facteur de forme d'un cylindre infiniment fin (eq. 6 et 7 dans la référence [198]). Cette expression a été originellement décrite par Neugebauer [200]. Aux petits angles (i.e. aux grandes distances), la chaîne peut être vue comme infiniment fine et $F_c(q, L, b)$ domine le diagramme de diffusion. Pour les grands vecteurs de diffusion, (i.e. aux petites échelles spatiales), c'est la contribution de la section cylindrique qui domine par l'intermédiaire de $F_r(q, L)$. Dans la région intermédiaire, c'est une combinaison des deux expressions qu'il faut utiliser. $\chi(q, L, b)$ et $\Gamma(q, L, b)$ sont deux fonctions qui permettent de modéliser correctement l'intensité dans cette région [198, 199].

Facteur de structure Lorsque les micelles atteignent une longueur importante, il n'est plus possible de négliger les contributions inter micelles (c'est à dire le facteur de structure). Nous avons utilisé, pour décrire ces interactions, une approche basée sur le Polymer Reference Interaction Site Model (PRISM). Le facteur de structure est donné par [201] :

$$S(q) = \frac{1}{1 + \nu(X)c(q)P_{WC}(q)}, \quad (\text{B.4})$$

où $\nu(X)$ is relié à la concentration en micelles, X est la concentration réduite et $c(q)$ est la transformée de Fourier normalisée de la fonction de corrélation directe (voir pour plus de détails les références [201–203]). Malheureusement, l'information concernant la longueur des micelles et le facteur de structure jouent de concert dans la même gamme de vecteurs de diffusion. Ainsi, les paramètres du facteur de structure et la longueur des micelles sont couplés et leur détermination concomitante est rendue difficile. Dans des études récentes, ce problème a été abordé en déterminant d'abord la longueur de Khun et une loi de croissance reliant la longueur des micelles à leur concentration. Cette approche n'a cependant pas pu être appliquée au cas nous concernant par manque d'information détaillée sur la loi de croissance. Cela entraîne que nous ne pouvons déduire des ajustements effectués qu'une valeur minimale de la longueur des micelles du fait d'un trop grand couplage entre les différents paramètres.

Enfin, il doit être précisé que le modèle utilisé ne prend pas en compte d'éventuelles jonctions entre les micelles flexibles. La présence de ces défauts topologiques peut entraîner une attraction supplémentaire et donc conduire à une valeur de la concentration effective plus faible que celle qui serait trouvée sans jonction. A notre connaissance, une description complète de la diffusion aux petits angles par des micelles semi-flexibles et connectées n'a pas encore été élaborée.

Bibliographie

- [1] Balluffi, R., Allen, S. & Carter, W. *Kinetics of Materials* (Wiley, 2005).
- [2] Ratke, L. & Voorhees, P. *Growth and coarsening, Ripening in materials processing*. (Springer-Verlag, 2001).
- [3] Pileni, M. P. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nat. Mater.* **2**, 145–150 (2003).
- [4] Lopez-Quintela, M. A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions : formation mechanisms and growth control. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 137–144 (2003).
- [5] Daniel, M. & Astruc, D. Gold nanoparticles : Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties and applications towards biology, catalysis and nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293–346 (2004).
- [6] Jana, N. & Peng, X. Single-phase and gram-scale routes towards nearly monodisperse Au and other noble metal nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14280–14281 (2003).
- [7] Zemb, T., Dubois, M., Deme, B. & Gulik-Krzywicki, T. Self-assembly of flat nanodiscs in salt-free cationic surfactant solutions. *Science* **283**, 816–819 (1999).
- [8] Dubois, M. *et al.* Self-assembly of regular hollow icosahedra in salt-free cationic solutions. *Nature* **411**, 672–675 (2001).
- [9] Dubois, M. *et al.* Shape control through molecular segregation in giant surfactant aggregates. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **101**, 15082–15087 (2004).
- [10] Yin, Y. & Alivisatos, P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature* **437**, 664–670 (2005).
- [11] Shi, H. T., Qi, L. M., Ma, J. M. & Cheng, H. M. Synthesis of single crystal bawo4 nanowires in cationic reverse micelles. *Chem. Commun.* 1704–1705 (2002).
- [12] Shi, H. T., Qi, L. M., Ma, J. M., Cheng, H. M. & Zhu, B. Y. Synthesis of hierarchical superstructures consisting of bawo4 nanobelts in cationic reverse micelles. *Adv. Mater.* **15**, 1647 (2003).
- [13] Shi, H. T., Qi, L. M., Ma, J. M. & Wu, N. Z. Architectural control of hierarchical nanobelt superstructures in cationic reverse micelles. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 442–450 (2005).
- [14] Shi, H. T., Wang, X. H., Zhao, N. N., Qi, L. M. & Ma, J. M. Growth mechanism of penniform bawo4 nanostructures in cationic reverse micelles involving polymers. *J. Phys. Chem. B.* **110**, 748–753 (2006).

- [15] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. & O'Connor, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* **104**, 3893–3946 (2004).
- [16] Burda, C., Chen, X. B., Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* **105**, 1025–1102 (2005).
- [17] Faraday, M. The bakerian lecture : experimental relations of gold (and other metals) to light. *Phil. Trans. Royal. Chem. Soc. of London* **147**, 145–181 (1847).
- [18] Turkevich, J., Stevenson, P. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
- [19] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system. *Chem. Commun.* **7**, 801–802 (1994).
- [20] Wilcoxon, J., Williamson, R. & Baughan, R. Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles. *J. Chem. Phys.* **98**, 9933 (1993).
- [21] Lin, X., Sorensen, C. & Klabunde, K. Ligand induces gold nanocrystal superlattice formation in colloidal solution. *Chem. Mater.* **11**, 198–202 (1999).
- [22] Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 4065–4067 (2001).
- [23] Feldmann, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 101–107 (2003).
- [24] Im, S. H., Lee, Y. T., Wiley, B. & Xia, Y. N. Large-scale synthesis of silver nanocubes : The role of hcl in promoting cube perfection and monodispersity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 2154–2157 (2005).
- [25] Sun, Y. G., Mayers, B., Herricks, T. & Xia, Y. N. Polyol synthesis of uniform silver nanowires : A plausible growth mechanism and the supporting evidence. *Nano Lett.* **3**, 955–960 (2003).
- [26] Sun, Y. G. & Xia, Y. N. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Adv. Mater.* **14**, 833–837 (2002).
- [27] Sun, Y. G., Yin, Y. D., Mayers, B. T., Herricks, T. & Xia, Y. N. Uniform silver nanowires synthesis by reducing $AgNO_3$ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *Chem. Mater.* **14**, 4736–4745 (2002).
- [28] Wiley, B., Herricks, T., Sun, Y. G. & Xia, Y. N. Polyol synthesis of silver nanoparticles : Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons. *Nano Lett.* **4**, 1733–1739 (2004).
- [29] Xiong, Y. J., Chen, J. Y., Wiley, B. & Xia, Y. N. Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of pd nanoparticles with uniform shape and size. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7332–7333 (2005).
- [30] Petit, C., Lixon, P. & Pileni, M. In-situ synthesis of silver nanocluster in aot reverse micelles. *J. Phys. Chem.* **97**, 12974–12983 (1993).
- [31] Pileni, M. Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir* **13**, 3266–3276 (1997).
- [32] Pileni, M. P. Mesosstructured fluids in oil-rich regions : Structural and templating approaches. *Langmuir* **17**, 7476–7486 (2001).

- [33] Li, M. & Mann, S. Emergence of morphological complexity in baso4 fibers synthesized in aot microemulsions. *Langmuir* **16**, 7088–7094 (2000).
- [34] Simmons, B., Agarwal, V., McPherson, G., John, V. & Bose, A. Small angle neutron scattering study of mixed aot plus lecithin reverse micelles. *Langmuir* **18**, 8345–8349 (2002).
- [35] Murray, C., Norris, D. & Bawendi, M. Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = s, se, te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
- [36] Qu, L., Peng, Z. & Peng, X. Alternative routes toward high quality cdse nanocrystals. *Nano Lett.* **1**, 333–337 (2001).
- [37] Peng, Z. & Peng, X. Nearly monodisperse and shape-controlled cdse nanocrystals via alternative routes : Nucleation and growth. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3343–3353 (2002).
- [38] Hines, M. & Guyot-Sionnest, P. Bright uv-blue luminescent colloidal znse nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3655–3657 (1998).
- [39] Shim, M. & Guyot-Sionnest, P. Organic-capped zno nanocrystals : Synthesis and n-type character. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11651–11654 (2001).
- [40] Battaglia, D. & Peng, X. Formation of high quality inp and inas nanocrystals in a non-coordinating solvent. *Nano Lett.* **2**, 1027–1030 (2002).
- [41] Peng, X. G., Wickham, J. & Alivisatos, A. P. Kinetics of ii-vi and iii-v colloidal semiconductor nanocrystal growth : "focusing" of size distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343–5344 (1998).
- [42] Steckel, J., Coe-Sullivan, S., Bulovic, V. & Bawendi, M. 1.3 μm to 1.55 μm tunable electroluminescence from pbse quantum dots embedded within an organic device. *Adv. Mater.* **15**, 1862–1866 (2003).
- [43] Donega, C., Liljeroth, P. & Vanmaekelbergh, D. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals . *Small* **1**, 1152–1162 (2005).
- [44] Park, J. *et al.* One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 2872–2877 (2005).
- [45] Peng, X. G. *et al.* Shape control of cdse nanocrystals. *Nature* **404**, 59–61 (2000).
- [46] Puntès, V. F., Krishnan, K. M. & Alivisatos, A. P. Colloidal nanocrystal shape and size control : The case of cobalt. *Science* **291**, 2115–2117 (2001).
- [47] Manna, L., Milliron, D. J., Meisel, A., Scher, E. C. & Alivisatos, A. P. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nat. Mater.* **2**, 382–385 (2003).
- [48] Jana, N. R., Chen, Y. F. & Peng, X. G. Size- and shape-controlled magnetic (cr, mn, fe, co, ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach. *Chem. Mater.* **16**, 3931–3935 (2004).
- [49] Yu, T. Y., Joo, J., Park, Y. I. & Hyeon, T. Large-scale nonhydrolytic sol-gel synthesis of uniform-sized ceria nanocrystals with spherical, wire, and tadpole shapes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 7411–7414 (2005).
- [50] Yin, M. & O'Brien, S. Synthesis of monodisperse nanocrystals of manganese oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10180–10181 (2003).

- [51] Cho, K. S., Talapin, D. V., Gaschler, W. & Murray, C. B. Designing pbse nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140–7147 (2005).
- [52] Zhang, Z. H., Zhong, X. H., Liu, S. H., Li, D. F. & Han, M. Y. Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio. *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 3466–3470 (2005).
- [53] Joo, J. *et al.* Large-scale synthesis of tio₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of e. coli. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 15297–15302 (2005).
- [54] Joo, J. *et al.* Multigram scale synthesis and characterization of monodisperse tetragonal zirconia nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6553–6557 (2003).
- [55] Park, J. *et al.* Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat. Mater.* **3**, 891–895 (2004).
- [56] Zhang, Y. W., Sun, X., Si, R., You, L. P. & Yan, C. H. Single-crystalline and monodisperse laf₃ triangular nanoplates from a single-source precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3260–3261 (2005).
- [57] Mai, H. X. *et al.* High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals : Controlled synthesis and optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6426–6436 (2006).
- [58] Park, J. *et al.* Generalized synthesis of metal phosphide nanorods via thermal decomposition of continuously delivered metal-phosphine complexes using a syringe pump. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8433–8440 (2005).
- [59] Shevchenko, E. V. *et al.* Colloidal synthesis and self-assembly of copt₃ nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11480–11485 (2002).
- [60] Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Kotov, N. A., O'Brien, S. & Murray, C. B. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature* **439**, 55–59 (2006).
- [61] Liu, Q. S. *et al.* Study of quasi-monodisperse In₂O₃ nanocrystals : Synthesis and optical determination. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5276–5277 (2005).
- [62] Dumestre, F., Chaudret, B., Amiens, C., Renaud, P. & Fejes, P. Superlattices of iron nanocubes synthesized from fe[n(sime₃)(₂)](₂). *Science* **303**, 821–823 (2004).
- [63] Amiens, C., Chaudret, B., Respaud, M. & Lecante, P. Organometallic synthesis of magnetic nano-objects with controlled physical properties. *Actualité Chimique* 19–27 (2005).
- [64] Xia, Y. *et al.* One-dimensional nanostructures : Synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.* **15**, 353–389 (2003).
- [65] Oxtoby, D. W. Homogeneous nucleation theory and experiment. *J. Phys. : Cond. Mat.* **4**, 7627–7650 (1992).
- [66] Palberg, T. Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres. *J. Phys. : Cond. Mat.* **11**, R323–R360 (1999).
- [67] Pusey, P. N. & Vanmegen, W. Phase-behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature* **320**, 340–342 (1986).
- [68] Gasser, U., Weeks, E. R., Schofield, A., Pusey, P. N. & Weitz, D. A. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization. *Science* **292**, 258–262 (2001).

- [69] Zhang, K. Q. & Liu, X. Y. In situ observation of colloidal monolayer nucleation driven by an alternating electric field. *Nature* **429**, 739–743 (2004).
- [70] Harland, J. L. & vanMegen, W. Crystallization kinetics of suspensions of hard colloidal spheres. *Phys. Rev. E* **55**, 3054–3067 (1997).
- [71] Schöpe, H. J., Bryant, G. & van Megen, W. Two-step crystallization kinetics in colloidal hard-sphere systems. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 175701 (2006).
- [72] Auer, S. & Frenkel, D. Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy. *Nature* **413**, 711–713 (2001).
- [73] Auer, S. & Frenkel, D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids. *Nature* **409**, 1020–1023 (2001).
- [74] Reiss, H. The growth of uniform colloidal dispersions. *J. Chem. Phys.* **19**, 482–487 (1951).
- [75] Lifshitz, I. M. & Slyozov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35–50 (1961).
- [76] Wagner, C. Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (ostwald-reifung). *Z. Elektrochem.* **65**, 581–591 (1961).
- [77] Lamer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
- [78] Frens, G. Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions. *Nature-Physical Science* **241**, 20–22 (1973).
- [79] Shevchenko, E. V. *et al.* Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals : The role of nucleation rate in size control of copt3 nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9090–9101 (2003).
- [80] Qu, L. H., Yu, W. W. & Peng, X. P. In situ observation of the nucleation and growth of cdse nanocrystals. *Nano Lett.* **4**, 465–469 (2004).
- [81] Bullen, C. R. & Mulvaney, P. Nucleation and growth kinetics of cdse nanocrystals in octadecene. *Nano Lett.* **4**, 2303–2307 (2004).
- [82] Watzky, M. A. & Finke, R. G. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. a new mechanism when hydrogen is the reductant : Slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10382–10400 (1997).
- [83] Weddle, K. S., Aiken, J. D. & Finke, R. G. Rh(0) nanoclusters in benzene hydrogenation catalysis : Kinetic and mechanistic evidence that a putative [(c8h17)(3)nch3](+)[rhcl4](-) ion-pair catalyst is actually a distribution of cl- and [(c8h17)(3)nch3](+) stabilized rh(0) nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5653–5666 (1998).
- [84] Widgren, J. A., Aiken, J. D., Ozkar, S. & Finke, R. G. Additional investigations of a new kinetic method to follow transition-metal nanocluster formation, including the discovery of heterolytic hydrogen activation in nanocluster nucleation reactions. *Chem. Mater.* **13**, 312–324 (2001).
- [85] Ozkar, S. & Finke, R. G. Nanocluster formation and stabilization fundamental studies : Ranking commonly employed anionic stabilizers via the development, then application, of five comparative criteria. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5796–5810 (2002).

- [86] Hornstein, B. J. & Finke, R. G. Transition-metal nanocluster kinetic and mechanistic studies emphasizing nanocluster agglomeration : Demonstration of a kinetic method that allows monitoring of all three phases of nanocluster formation and aging (vol 16, pg 139, 2004). *Chem. Mater.* **16**, 3972–3972 (2004).
- [87] Hornstein, B. J. & Finke, R. G. Transition-metal nanocluster kinetic and mechanistic studies emphasizing nanocluster agglomeration : Demonstration of a kinetic method that allows monitoring of all three phases of nanocluster formation and aging. *Chem. Mater.* **16**, 139–150 (2004).
- [88] Besson, C., Finney, E. E. & Finke, R. G. Nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration kinetic and mechanistic studies : A more general, four-step mechanism involving double autocatalysis. *Chem. Mater.* **17**, 4925–4938 (2005).
- [89] Besson, C., Finney, E. E. & Finke, R. G. A mechanism for transition-metal nanoparticle self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8179–8184 (2005).
- [90] Puvvada, S. & Blankschtein, D. Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase-behavior and phase-separation of micellar solutions .1. application to nonionic surfactants. *J. Chem. Phys.* **92**, 3710–3724 (1990).
- [91] Rosen, M. *Surfactant and Interfacial phenomena* (John Wiley and Sons, New York., 2004).
- [92] Israelachvili, J., Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles. *J. Chem. Soc. Faraday II* **72**, 1525–1568 (1976).
- [93] Maitland, G. C. Oil and gas production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **5**, 301–311 (2000).
- [94] De Gennes, P. Reptation of a polymer chain in presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.* **55**, 572–& (1971).
- [95] Cates, M. & Candau, S. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J. Phys. :Cond. Mat.* **2**, 6869–6892 (1990).
- [96] Magid, L. J. The surfactant-polyelectrolyte analogy. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4064–4074 (1998).
- [97] Kalur, G. C., Frounfelker, B. D., Cipriano, B. H., Norman, A. I. & Raghavan, S. R. Viscosity increase with temperature in cationic surfactant solutions due to the growth of wormlike micelles. *Langmuir* **21**, 10998–11004 (2005).
- [98] Duval, M., Waton, G. & Schosseler, F. Temperature-induced growth of wormlike copolymer micelles. *Langmuir* **21**, 4904–4911 (2005).
- [99] Stradner, A., Glatter, O. & Schurtenberger, P. A hexanol-induced sphere-to-flexible cylinder transition in aqueous alkyl polyglucoside solutions. *Langmuir* **16**, 5354–5364 (2000).
- [100] Acharya, D. P. & Kunieda, H. Formation of viscoelastic wormlike micellar solutions in mixed nonionic surfactant systems. *J. Phys. Chem. B.* **107**, 10168–10175 (2003).
- [101] Shchipunov, Y. A. & Hoffmann, H. Growth, branching, and local ordering of lecithin polymer-like micelles. *Langmuir* **14**, 6350–6360 (1998).
- [102] Angelico, R. *et al.* Phase behavior of the lecithin/water/isooctane and lecithin/water/decane systems. *Langmuir* **20**, 619–631 (2004).

- [103] Khatory, A. *et al.* Entangled versus multiconnected network of wormlike micelles. *Langmuir* 933–939 (1993).
- [104] Drye, T. & Cates, M. Living networks - the role of cross-links in entangled surfactant solutions. *J. Phys. Chem.* **96**, 1367–1375 (1992).
- [105] Lin, Z. Branched worm-like micelles and their networks. *Langmuir* 1729–1737 (1996).
- [106] Bernheim-Groswasser, A., Tlusty, T., Safran, S. & Talmon, Y. Direct observation of phase separation in microemulsion networks. *Langmuir* **15**, 5448–5453 (1999).
- [107] Helfrich, W. Elastic properties of lipid bilayers - theory and possible experiments. *Z. Naturforsch., C : J. Biosci* **28**, 693–703 (1973).
- [108] Szleifer, I., Kramer, D., Ben-Shaul, A., Gelbart, W. & Safran, S. Molecular theory of curvature elasticity in surfactant films. *J. Chem. Phys.* **92**, 6800–6817 (1990).
- [109] de Gennes, P. & Taupin, C. Microemulsion and the flexibility of oil/water interfaces. *J. Phys. Chem.* **86**, 2294–2304 (1982).
- [110] Peliti, L. & Leibler, S. Effects of thermal fluctuations on systems with small surface-tension. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1690–1693 (1985).
- [111] Safran, S. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*. (Westview Press, 2003).
- [112] Kahlweit, M. & Strey, R. Phase-behavior of ternary-systems of the type H_2O -oil-nonionic amphiphile (microemulsions). *Angew. Chem., Int. Ed.* **24**, 654–668 (1985).
- [113] Safran, S. & Turkevich, L. Phase-diagrams for microemulsions. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1930–1933 (1983).
- [114] Hou, M. J. & Shah, D. O. Effects of the molecular-structure of the interface and continuous phase of solubilization of water in water oil microemulsions. *Langmuir* **3**, 1086–1096 (1987).
- [115] Zilman, A., Safran, S., Sottman, T. & Strey, R. Temperature dependence of the thermodynamics and kinetics of micellar solutions. *Langmuir* **20**, 2199–2207 (2004).
- [116] Ninham, B., Barne, I., Hyde, S., Derian, P. & T.N., Z. Random connected cylinders - a new structure in 3-component microemulsions. *Eur. Phys. Lett.* **4**, 561–568 (1987).
- [117] Hyde, S. T., Ninham, B. W. & Zemb, T. Phase boundaries for ternary microemulsions-predictions of a geometric model. *J. Phys. Chem.* **93**, 1464–1471 (1989).
- [118] Barnes, I. *et al.* Small-angle x-ray-scattering from ternary microemulsions determines microstructure. *J. Phys. Chem* **92**, 2286–2293 (1988).
- [119] Zemb, T. The doc model of microemulsions : microstructure, scattering, conductivity and phase limits imposed by sterical constraints. *Colloids Surf., A.* **129-130**, 435–454 (1997).
- [120] Tlusty, T., Safran, S., Menes, R. & Strey, R. Scaling laws for microemulsions governed by spontaneous curvature. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2616–2619 (1997).
- [121] Tlusty, T., Safran, S. & R., S. Topology, phase instabilities, and wetting of microemulsion networks. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1244–1247 (2000).
- [122] Tlusty, T. & Safran, S. Microemulsion networks : the onset of bicontinuity. *J. Phys. :Cond. Mat.* **12**, A253–A262 (2000).

- [123] Zilman, A. & Safran, S. Thermodynamics and structure of self-assembled networks. *Phys. Rev. E* **66**, 51107–51134 (2002).
- [124] Zilman, A., Tlusty, T. & Safran, S. Entropic networks in colloidal, polymeric and amphiphilic systems. *J. Phys. :Cond. Mat.* **15**, S57–S64 (2003).
- [125] Zilman, A., Safran, S. A., Sottmann, T. & Strey, R. Temperature dependence of the thermodynamics and kinetics of micellar solutions. *Langmuir* **20**, 2199–2207 (2004).
- [126] Spalla, O. *Neutrons, X-rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chap. 3, 49–72 (Elsevier, 2002).
- [127] PPedersen, J. *Neutrons, X-rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chap. 16, 391–420 (Elsevier, 2002).
- [128] Belloni, L. Colloidal interactions. *J. Phys. : Cond. Mat.* **12**, R549–R587 (2000).
- [129] Belloni, L. Communication personnelle.
- [130] Glatter, O. New method for evaluation of small-angle scattering data. *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 415–421 (1977).
- [131] Hansen, S. Bayesian estimation of hyperparameters for indirect fourier transformation in small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 1415–1421 (2000).
- [132] Narayanan, T., Diat, O. & Bosecke, P. Saxs and usaxs on the high brilliance beamline at the esrf. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467**, 1005–1009 (2001).
- [133] Pontoni, D., Narayanan, T. & Rennie, A. High-dynamic range saxs data acquisition with an x-ray image intensifier. *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 207–211 (2002).
- [134] Kreibig, U. & Vollmer, M. *Optical properties of metal clusters* (Springer, 1995).
- [135] Alivisatos, A. P. *et al.* Organization of 'nanocrystal molecules' using dna. *Nature* **382**, 609–611 (1996).
- [136] Mirkin, C. A., Letsinger, R. L., Mucic, R. C. & Storhoff, J. J. A dna-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* **382**, 607–609 (1996).
- [137] Storhoff, J. J., Elghanian, R., Mucic, R. C., Mirkin, C. A. & Letsinger, R. L. One-pot colorimetric differentiation of polynucleotides with single base imperfections using gold nanoparticle probes. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1959–1964 (1998).
- [138] Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today* **36**, 153–166 (1997).
- [139] Haruta, M. & Date, M. Advances in the catalysis of au nanoparticles. *Applied Catalysis A-General* **222**, 427–437 (2001).
- [140] Bond, G. C. & Thompson, D. T. Catalysis by gold. *Catalysis reviews-science and engineering* **41**, 319–388 (1999).
- [141] Olsen, A. W. & Kafafi, Z. H. Gold cluster laden polydiacetylenes novel materials for nonlinear optics. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7758–7760 (1991).
- [142] Park, J. H., Lim, Y. T., Park, O. O. & Kim, Y. C. Enhancement of photostability in blue-light-emitting polymers doped with gold nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 331–334 (2003).

- [143] Chance, B. Rapid and sensitive spectrophotometry .1. the accelerated and stopped-flow methods for the measurement of the reaction kinetics and spectra of unstable compounds in the visible region of the spectrum. *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 619–627 (1951).
- [144] Jennings, P. A. & Wright, P. E. Formation of a molten globule intermediate early in the kinetic folding pathway of apomyoglobin. *Science* **262**, 892–896 (1993).
- [145] Weissman, J. S., Rye, H. S., Fenton, W. A., Beechem, J. M. & Horwich, A. L. Characterization of the active intermediate of a groel-groes-mediated protein folding reaction. *Cell* **84**, 481–490 (1996).
- [146] Ne, F., Testard, F., Zemb, T. & Grillo, I. How does zro2/surfactant mesophase nucleate ? formation mechanism. *Langmuir* **19**, 8503–8510 (2003).
- [147] Bolze, J. *et al.* Formation and growth of amorphous colloidal caco3 precursor particles as detected by time-resolved saxs. *Langmuir* **18**, 8364–8369 (2002).
- [148] Pontoni, D., Narayanan, T. & Rennie, A. R. Time-resolved saxs study of nucleation and growth of silica colloids. *Langmuir* **18**, 56–59 (2002).
- [149] Grillo, I., Kats, E. I. & Muratov, A. R. Formation and growth of anionic vesicles followed by small-angle neutron scattering. *Langmuir* **19**, 4573–4581 (2003).
- [150] Schmolzer, S., Grabner, D., Gradzielski, M. & Narayanan, T. Millisecond-range time-resolved small-angle x-ray scattering studies of micellar transformations. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 258301 (2002).
- [151] Weiss, T. M. *et al.* Dynamics of the self-assembly of unilamellar vesicles. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 038303 (2005).
- [152] Andreescu, D., Sau, T. K. & Goia, D. V. Stabilizer-free nanosized gold sols. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 742–751 (2006).
- [153] Kimling, J. *et al.* Turkevich method for gold nanoparticles synthesis revisited. *J. Phys. Chem. B.* **110**, 15700–15707 (2006).
- [154] Press, W. *Numerical Recipe in C++*.
- [155] Galkin, O. & Vekilov, P. G. Control of protein crystal nucleation around the metastable liquid-liquid phase boundary. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **97**, 6277–6281 (2000).
- [156] Yau, S. T. & Vekilov, P. G. Quasi-planar nucleus structure in apoferritin crystallization. *Nature* **406**, 494–497 (2000).
- [157] Sugimoto, T. The theory of the nucleation of monodisperse particles in open systems and its application to agbr systems. *J. Colloid Interface Sci.* **150**, 208–225 (1992).
- [158] Sellers, H., Ulman, A., Shnidman, Y. & Eilers, J. E. Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces - implications for self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9389–9401 (1993).
- [159] Leff, D. V., Ohara, P. C., Heath, J. R. & Gelbart, W. M. Thermodynamic control of gold nanocrystal sizeexperiment and theory. *J. Phys. Chem.* **99**, 7036–7041 (1995).
- [160] Sau, T. K. & Murphy, C. J. Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes. *Langmuir* **21**, 2923–2929 (2005).

- [161] Yu, W. W. & Peng, X. G. Formation of high-quality cds and other ii-vi semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents : Tunable reactivity of monomers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 2368–2371 (2002).
- [162] van Embden, J. & Mulvaney, P. Nucleation and growth of cdse nanocrystals in a binary ligand system. *Langmuir* **21**, 10226–10233 (2005).
- [163] Marchini, p., liso, g., reho, a., liberatore, f. & moracci, f. m. Sodium borohydride carboxylic acid systemsuseful reagents for alkylation of amines. *J. Org. Chem.* **40**, 3453–3456 (1975).
- [164] Gribble, G. W. & Nutaitis, C. F. Sodium-borohydride in carboxylic-acid mediaa review of the synthetic utility of acyloxyborohydrides. *Org. Prep. Proced. Int.* **17**, 317–384 (1985).
- [165] Gribble, G. W. Sodium borohydride in carboxylic acid media : a phenomenal reduction system. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 395–404 (1998).
- [166] Desvaux, C. *et al.* Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles. *Nat. Mater.* **4**, 750–753 (2005).
- [167] Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review Of Materials Science* **30**, 545–610 (2000).
- [168] Lyklema, H. *Fundamentals of colloid and interface Science-Volume 1* (Academic Press, 1991).
- [169] Ohara, P. C., Leff, D. V., Heath, J. R. & Gelbart, W. M. Crystallization of opals from polydisperse nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3466–3469 (1995).
- [170] Witten, T. A. & Sander, I. M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400–1403 (1981).
- [171] Weitz, D. A. & Oliveria, M. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1433–1436 (1984).
- [172] Lin, X. M., Wang, G. M., Sorensen, C. M. & Klabunde, K. J. Formation and dissolution of gold nanocrystal superlattices in a colloidal solution. *J. Phys. Chem. B.* **103**, 5488–5492 (1999).
- [173] Bigioni, T. P. *et al.* Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. *Nat. Mater.* **5**, 265–270 (2006).
- [174] Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Murray, C. B. & O'Brien, S. Structural characterization of self-assembled multifunctional binary nanoparticle superlattices. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3620–3637 (2006).
- [175] Kalsin, A. M. *et al.* Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice. *Science* **312**, 420–424 (2006).
- [176] Ghezelbash, A., Koo, B. & Korgel, B. A. Self-assembled stripe patterns of cds nanorods. *Nano Lett.* **6**, 1832–1836 (2006).
- [177] Jokela, P., Jonsson, B. & Khan, A. Phase equilibria of cataionic surfactant-water systems. *J. Phys. Chem.* **91**, 3291–3298 (1987).
- [178] Kaler, E., Murthy, A., Rodriguez, B. & Zasadzinski, J. Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants. *Science* **245**, 1371 (1989).

- [179] Schubert, B. A., Kaler, E. W. & Wagner, N. J. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. *Langmuir* **19**, 4079–4089 (2003).
- [180] Zemb, T. & Dubois, M. Catanionic microcrystals : Organic platelets, gigadalton 'molecules', or ionic solids ? *Aust. J. Chem.* **56**, 971–979 (2003).
- [181] Jonsson, B., Jokela, P., Lindman, B. & Sadaghiani, A. Catanionic surfactants : phase behaviour and microemulsions. *Langmuir* **7**, 889–895 (1991).
- [182] Friman, R., Backlund, S., Hognesen, E. & Austad, T. A comparative study of phase behaviour in aqueous systems of catanionic surfactants and ionic surfactants with organic counterions. *Tenside Surf. Det.* **41**, 190–194 (2004).
- [183] Zhu, B., Shi, H., Huang, J. & He, X. Study on reversed microemulsion and reversed micelle in catanionic surfactant system. *Acta Chimica Sinica* **59**, 913–917 (2001).
- [184] Schmidt, M. & Burchard, W. Translational diffusion and hydrodynamic radius of unperturbed flexible chains. *Macromolecules* **14**, 210–211 (1981).
- [185] Safran, S., Turkevich, L. & Pincus, P. Cylindrical microemulsions - a polymer-like phase. *J. Phys. (Paris) Lett.* **45**, 19 (1984).
- [186] Tlusty, T. & Safran, S. Defect-induced phase separation in dipolar fluids. *Science* **290**, 1328–1331 (2000).
- [187] Strey, R. Microemulsion microstructure and interfacial curvature. *Coll. Polym. Science* **272** (8), 1005–1019 (1994).
- [188] Tung, S., Huang, Y. & Raghavan, S. A new reverse wormlike micellar system : Mixtures of bile salt and lecithin in organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (17), 5751–5765 (2006).
- [189] Cirkel, P. & Koper, G. Characterization of lecithin cylindrical micelles in dilute solution. *Langmuir* 7095–7103 (1998).
- [190] Zilman, A. G. & Safran, S. A. Role of cross-links in bundle formation, phase separation and gelation of long filaments (vol 63, pg 139, 2003). *Europhys. Lett.* **71**, 515–516 (2005).
- [191] Rushforth, D. *et al.* Structural study of one-phase microemulsions. *J. Phys. Chem.* **90**, 6668–6673 (1986).
- [192] Menes, R., Safran, S. & Strey, R. Reentrant phase-separation in microemulsions. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3399–3402 (1995).
- [193] Chan, E. M., Mathies, R. A. & Alivisatos, A. P. Size-controlled growth of cdse nanocrystals in microfluidic reactors. *Nano Lett.* **3**, 199–201 (2003).
- [194] Chan, E. M., Alivisatos, A. P. & Mathies, R. A. High-temperature microfluidic synthesis of cdse nanocrystals in nanoliter droplets. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13854–13861 (2005).
- [195] Baletto, F. & Ferrando, R. Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics* **77**, 371–423 (2005).
- [196] Mottet, C., Goniakowski, J., Baletto, F., Ferrando, R. & Treglia, G. Modeling free and supported metallic nanoclusters : Structure and dynamics. *Phase Transitions* **77**, 101–113 (2004).
- [197] Lindner, P. & Zemb, T. (eds.) *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (North-Holland, 2002).

- [198] Pedersen, J. & Schurtenberger, P. Monte carlo study of excluded volume effects in wormlike micelles and semiflexible polymers. *Phys. Rev. E* **54**, R5917–R5920 (1996).
- [199] Yoshizaki, T. & Yamakawa, H. Scattering functions of wormlike and helical wormlike chains. *Macromolecules* 1518–1525 (1980).
- [200] Neugebauer, T. *Ann. Phys. (Leipzig)* **42**, 509–533 (1943).
- [201] Pedersen, J. & Schurtenberger, P. Static properties of polystyrene in semidilute solutions : A comparison of monte carlo simulation and small-angle neutron scattering results. *Europhys. Lett.* **45**, 666–672 (1999).
- [202] Arleth, L., Bergstrom, M. & Pedersen, J. S. Small-angle neutron scattering study of the growth behavior, flexibility, and intermicellar interactions of wormlike sds micelles in aqueous solutions. *Langmuir* **18**, 5343–5353 (2002).
- [203] Arleth, L. *et al.* Growth behavior of mixed wormlike micelles : a small-angle scattering study of the lecithin-bile salt system. *Langmuir* **19**, 4096–4104 (2003).