

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:.....

Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
SPECIALITE : RAYONNEMENT ET APPLICATIONS

THEME

Radiolyse gamma et caractérisation physicochimique de
nano-objets organométalliques

Par

Amina KIMOUCHE

Soutenu le : 08 / 09 /2008

Devant le jury :

Président :	A. Roustila	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	N. Keghouche	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Examineurs :	S. Chettibi	MC. Univ. 8 Mai 45 Guelma
	W. Kaabar	MC. Univ. Mentouri Constantine
	M. S. Aida	Prof. Univ. Mentouri Constantine

*The aim of science is not to open the door to everlasting wisdom, but
to set a limit on everlasting error.*

Bertolt Brecht

A ma famille, qui a toujours cru en moi.

A tous les êtres chers à mon cœur.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse M^{me}. Nassira KEGHOUCHE, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, j'ai beaucoup apprécié son soutien pendant ces années. Je la remercie vivement pour ses conseils et la liberté avec laquelle j'ai pu mettre en application mes idées.

Mes remerciements les plus profonds vont à M^{elle} A. Roustila, professeur à l'université Mentouri de Constantine pour avoir accepté de juger ce travail et de l'avoir présidé

Je voudrais remercier M^r M.S. Aida, professeur à l'université Mentouri de Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepté de juger ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M^{me} S. Chettibi, maître de conférences à l'université 8 Mai 45 de Guelma en acceptant de faire partie de mon jury.

Je désire témoigner toute ma gratitude à M^{me} W. Kaabar, maître de conférences à l'université Mentouri pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie vivement M^r S. Rémita, Professeur au CNAM (Paris) pour l'aide qu'il m'a apportée à travers la documentation précieuse fournie.

Je remercie sincèrement Souici Abd el Hafid pour son aide à l'irradiation de mes échantillons ainsi que ses discussions bénéfiques.

Un mémoire, c'est aussi un laboratoire où l'on passe de nombreuses heures et où il est bon de se sentir bien. Alors un grand merci à toutes les personnes du laboratoire LMDM : Zahia, Fayçal, Sabrina, Nora, Abd el Ali et Chiraz ... J'en garderai un souvenir délicieux.

Je souhaite enfin adresser mes remerciements aux collègues de ma promotion : Amel Ben Ahmed, Abdenour Yakhlef, Fatima Akel et Nadjla Bouamama pour leur soutien et encouragement.

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
INTRODUCTION	5
I. ETUDE PROSPECTIVE DE NANO-OBJETS	5
I.1. Définitions	5
I.1.1 Nano-sciences	5
I.1.2. Nano-technologie	6
I.1.3. Nano-matériaux	6
I.1.4. Colloïde	6
I.1.5. Agrégat	6
I.1.6. Micelle	6
I.1.7. Films de Langmuir	7
I.2. Différents types de nano-matériaux	7
I.2.1. Les matériaux nano-renforcés	8
I.2.2. Les matériaux nano-structurés en surface	8
I.2.3. Les matériaux nano-structurés en volume	8
I.3. Les procédés d'élaboration des nano-matériaux	8
I.3.1. La voie physique	9
a. Méthode laser pulsé	9
b. Implantation ionique	9
c. Pyrolyse laser	9
I.3.2. La voie chimique	10
a. Sol gel	10
b. Système micellaire	10
c. Le dépôt chimique en phase vapeur	11
I.4. Applications des nano-objets	11
I.4.1. Application en spintronique	11
I.4.2. Application en catalyse	12

I.4.3. Application en optique non linéaire	12
I.4.4. Application en biologie	12
II. SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE D'AGREGATS METALLIQUES	13
II.1. Introduction.....	13
II.2. Interaction rayonnement ionisant / matière	13
II.2.1. L'étape physique	14
II.2.2. L'étape physico-chimique	14
a- Les électrons de subexcitation	15
b- H_2O^+	15
c- H_2O^*	15
II.2.3. L'étape chimique	16
II.3. Moyens d'irradiation	19
II.3.1. Radiolyse pulsée	19
II.3.2. Radiolyse continue	19
II.3.3. Dose d'irradiation	19
II.3.4. Evolution du rendement radiolytique en fonction de la dose d'irradiation	20
II.4. Synthèse radiolytique d'agrégats métalliques	21
II.4.1. Réduction radiolytique d'ions métalliques	21
II.4.2. Agrégation	22
II.5. Avantage de la réduction radiolytique	22
Conclusion	24

Chapitre 2 : ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES OPTIQUES DES

NANOPARTICULES METALLIQUES

I. INTRODUCTION.....	26
II. PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES METALLIQUES	26
II.1. Structure électronique	26

II.2. Propriétés optiques d'un métal massif.....	28
II.2.1 Réponse optique	28
II.2.2 Modèle de Drude	29
II.2.3 Métaux nobles (transitions interbandes)	31
II.3. propriétés optiques des nanoparticules métalliques	31
II.3.1. Sphère dans l'approximation dipolaire	32
II.3.2. Théorie de Maxwell Garnett	33
II.3.2 Théorie de Mie	35
II.4. Résonance plasmon de surface	36
II.4.1. Influence de la nature du matériau sur la fonction diélectrique	37
II.4.2. Effet de taille	37
II.4.3. Effet de forme.....	39
Conclusion	40
Chapitre 3 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	41
I. PREPARATION DES ECHANTILLONS	42
I.1. Produits chimiques utilisés	42
I.2. Préparation des solutions / complexant	43
I.2.1. Préparation de Ag^+ /EDTA	43
I.2.2. Préparation de Ag^+ /AL	43
I.2.3. Préparation de Ag^+ / SDS	43
II. REDUCTION RADIOLYTIQUE	44
II.1. Source de radiolyse	44
II.2. Dosimétrie	45
III. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION.....	45
III.1. Spectrophotométrie UV-Visible	45
III.2. Photoluminescence	46
III.3. Microscopie optique	46

III.4. Analyse X	46
III.5. pH-métrie	47
Conclusion.....	47
Chapitre 4 : PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES D'ARGENT	48
I. PROPRIETES OPTIQUES DES CLUSTERS D'ARGENT.....	49
I.1. Introduction	49
I.2. Radiolyse de l'argent	49
I.3. Etude d'agrégats d'argent non complexés en solution aqueuse	50
I.3.1. Spectres d'absorption d'agrégats d'argent solvatés seuls	50
I.3.2. Variation du potentiel redox avec la taille	52
I.3.3. Effet du solvant	53
II. PROPRIETES OPTIQUES D'ARGENT COLLOIDAL STABILISE PAR EDTA	54
II.1 introduction	54
I.1.1. Complexation des ions Ag^+	54
I.1.2. Irradiation	54
II.2. Formation d'agrégats d'argent en présence de EDTA	57
II.2.1. Effet du pH	57
II.2.2. Effet de dose	58
II.2.3. Effet du rapport de la concentration R	60
II.2.4. Effet de vieillissement	61
II.3. Caractérisation par photoluminescence	62
III. SYNTHESE RADIOLYTIQUE DE NANO-OBJETS D'ARGENT EN PRESENCE DE	
STRUCTURES ORGANISEES	65
III.1. Introduction	65
III.2. Réalisation des nanostructures organométallique	66
III.3. Définition des tensioactifs	66

III.4. Formation des moules	68
III.5. Contrôle de la formation des moules	68
III.6. Synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques	68
III.6.1. Synthèse radiolytique d'une solution d'acide linoléique	69
III.6.2. Synthèse radiolytique d'une solution de SDS	70
Conclusion	71
CONCLUSION GENERALE	72
REFERENCES	75

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'élaboration de structures, dispositifs et systèmes à partir de procédés permettant de synthétiser la matière à l'échelle atomique, moléculaire ou supramoléculaire de 1 à 100 nanomètres (nm). La réduction de la taille des objets ouvre de nouvelles voies pour explorer et exploiter des propriétés singulières et des concepts dictés par la mécanique quantique. Ainsi, la maîtrise de la construction, la compréhension et le contrôle de nano-objets et de leurs propriétés constituent un défi en ce début du XXI^{ème} siècle.

Parmi les nanostructures étudiées, on peut citer les nanotubes de carbone, les nanofils, les puits quantiques Quantum Dots (QD's), les films fins, les structures à base d'acide ribonucléique, ... Ces nanostructures possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leur applications technologiques (technologie des lasers, spintronique, catalyse, biologie), mais aussi elle constitue un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

Les méthodes de préparation ainsi que les propriétés physiques des nanoparticules métalliques ou semi-conductrices représentent un domaine de recherche qui ne cesse de se développer avec l'évolution et la maîtrise de nouvelles techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique. Deux grandes approches coexistent pour la synthèse de tels systèmes. La première, qualifiée de Top-Down, consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse, qualifiée de Bottom-up, consiste à assembler des motifs atomiques ou molécules afin de constituer des objets nanométriques.

Plusieurs méthodes de préparation ont été développées dans l'objectif de préparer des nanoparticules métalliques de taille nanométrique contrôlée et monodisperse. Parmi ces méthodes, la voie radiolytique a permis la synthèse d'agrégats métalliques ou semiconducteurs en solution ou sous forme de composite. Cette méthode basée sur la décomposition de l'eau par un rayonnement ionisant conduit à la formation en majeure partie des radicaux hydroxyles et d'électron solvate. L'électron solvate considéré comme

l'espèce la plus réductrice permettant de réduire in situ un très grand nombre de produits organiques et inorganiques.

Les agrégats d'argent ont fait l'objet de nombreuses études. Ils possèdent un spectre optique dans le domaine UV-visible et constituent un système modèle d'étude des premiers stades de nucléation et de croissance des agrégats métalliques. Outre le solvant, l'environnement qui détermine les propriétés d'un agrégat peut inclure des espèces supplémentaires. Il est donc important de connaître l'effet de ces ligands sur les propriétés optiques des agrégats d'argent en solution aqueuse. Les clusters oligomères d'argent ou d'agrégats d'argent de quelques atomes ($n < 10$), n'étaient connus en phase solvatée que comme espèces transitoires à très courte durée de vie. Ils ont été stabilisés grâce au pouvoir complexant des ligands.

Dans ce travail nous nous intéresserons à l'étude d'agrégats d'argent stabilisés par divers ligands tels que l'EDTA : éthylène diamine tétraacétique, AL : acide linoléique, SDS : sodium dodecyl sulfate et formés sous l'action d'un rayonnement ionisant. Les ligands présents dans le milieu sont en interaction forte avec les particules métalliques.

Ce manuscrit est articulé en quatre chapitres, le premier est consacré à une introduction sur les nano-objets et leurs méthodes d'élaboration ainsi que leurs applications dans les différents domaines. A la fin de ce chapitre, nous présentons les agrégats métalliques et semi-conducteurs, et rappelons le procédé radiolytique, une méthode de choix pour la synthèse de ces agrégats.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude théorique des propriétés optiques des nanoparticules métalliques.

Dans le troisième chapitre nous présentons les produits chimiques utilisés dans la préparation des échantillons ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation des clusters d'argent (spectrophotométrie ; microscopie).

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les propriétés optiques des agrégats d'argent en présence de divers ligands, l'influence de divers facteurs (la dose d'irradiation, le pH, le surfactant, le vieillissement) sur les propriétés optiques de ces agrégats.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Les nanomatériaux ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, la biologie [1].

Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité. Leur particularité est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques, par comparaison à celles du matériau massif.

I. ETUDE PROSPECTIVE DES NANO-OBJETS

I.1. Définitions

Les nano-objets sont la pierre de base des nano-sciences et des nano-technologies. Parmi ces nano-objets, on peut citer les nanotubes de carbone, les nanofils, les particules quantiques (quantum dots), les structures à base d'ADN, ... Ces nano-objets peuvent exhiber de nouvelles propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ouvrant donc la voie à une palette très large d'applications [2].

I.1.1 Nano-sciences

Les nano-sciences s'intéressent à des systèmes qui ont une échelle du milliardième de mètre. A cette échelle de l'atome et de la molécule, les effets quantiques sont prépondérants ; par exemple, les effets de taille et de confinement révèlent des propriétés uniques et radicalement nouvelles nécessitant de revisiter l'ensemble des disciplines traditionnelles. Ainsi, il est possible de parler de nano-magnétisme, nano-optique et de nano-conduction comme de nouvelles disciplines dont les aspects tant fondamentaux qu'appliqués restent largement à explorer.

I.1.2. Nano-technologie

Les nano-technologies définies comme la conception, la caractérisation, la production et les applications des structures, dispositifs et systèmes en contrôlant leur forme et leur taille à l'échelle du nanomètre [2].

I.1.3. Nano-matériaux

Les nano-matériaux sont des objets constitués de particules dont la taille comporte au moins une dimension qui peut varier entre 1 et 100 nm et qui lui permet d'acquérir des propriétés particulières.

I.1.4. Colloïde

Le colloïde est une substance sous forme de liquide ou gel qui contient en suspension des particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène, leur taille est comprise entre un nm et une dizaine de μm .

I.1.5. Agrégat

Les agrégats correspondent à des amas d'atomes ou de molécules souvent identiques, de taille intermédiaire entre l'atome et le solide massif. Il est difficile de donner une limite précise entre l'agrégat et le métal massif, mais cette limite se situe dans la gamme des dizaines d'atomes.

I.1.6. Micelle

Une micelle est un agrégat de molécules d'agent tensioactif dispersées dans un colloïde liquide. Une micelle typique dans le soluté forme un agrégat avec les régions « principales » hydrophiles en contact avec le dissolvant environnant, séquestrant les régions hydrophobes de queue au centre de micelle. Ce type de micelle est dite normale (exemple micelle huile/eau). Les micelles inverses ont des groupements de tête (headgroups) au centre avec les queues se prolongeant dehors (exemple micelle d'eau dans l'huile). La forme des micelles est généralement sphérique, et peut être ellipsoïdale ou cylindrique. La forme et la

taille d'une micelle est contrôlée par la concentration en agent tensioactif, la température, le pH, et la concentration ionique.

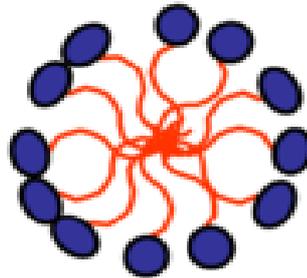


Figure 1-1 : Schémas d'une micelle

I.1.7. Films de Langmuir

Les molécules amphiphiles sont constituées de deux parties distinctes et antagonistes : une partie polaire hydrophile et une autre hydrophobe. A l'interface eau-air, la molécule s'accommode de cette dualité afin de minimiser l'énergie de l'interface. Si le caractère hydrophobe l'emporte, on peut observer des multicouches, voire des agrégats tridimensionnels. Si le caractère hydrophile domine, la molécule se solubilise dans la sous-phase. Dans le cas où il y a un équilibre amphiphile, une couche monomoléculaire appelée film de Langmuir se forme à l'interface.

Les monocouches sont réalisées en déposant à la surface de l'eau quelques gouttes de solution de la molécule étudiée. Cette solution est préparée à l'aide d'un solvant volatil dans lequel les molécules amphiphiles sont solubles.

I.2. Différents types de nano-matériaux

Un nano-matériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.

Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits [3] :

- les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés.
- les matériaux nano-structurés en surface.
- les matériaux nano-structurés en volume.

I.2.1. Les matériaux nano-renforcés

Les nano-objets sont incorporés ou produits au sein d'une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple [4].

I.2.2. Les matériaux nano-structurés en surface

Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface [5]. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, implantation ionique, pyrolyse laser...) ou chimique (CVD, micelle, sol-gel).

I.2.3. Les matériaux nano-structurés en volume

Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.

I.3. Les procédés d'élaboration des nano-matériaux

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : la taille, la forme,...

Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de « Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse qualifiée de « Bottom-up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [5], [6]. Dans ces approches, des méthodes sont fondées sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide ou d'un solide.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

- élaboration par voie physique.
- élaboration par voie chimique.

I.3.1. La voie physique

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.

Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition).

a. Méthode laser pulsé

Cette méthode a été utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'Argent. Une solution AgNO_3 et un agent réducteur sont mélangés à l'aide d'un dispositif mélangeur « blenderlike », dans lequel y a un disque solide en rotation dans la solution. Ce disque est soumis aux impulsions d'un faisceau laser. Sous l'effet de ces impulsions, le nitrate d'argent et l'agent réducteur réagissent dans les zones de surfaces du disque irradiées donnant des particules d'argent qui peuvent être séparées de la solution par centrifugation. La taille des particules est contrôlée par l'énergie du laser et la vitesse de rotation du disque. Cette méthode peut donner de 2 à 3 g/mn [2].

b. Implantation ionique

L'implantation ionique est largement utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie (10-100 keV). Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [7].

c. Pyrolyse laser

Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire. Son principe repose sur l'interaction en jet croisé entre l'émission d'un laser IR (CO_2) et un flux de réactifs

dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie résonant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme.

Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur une grande variété de poudre a été synthétisée (Si, TiO₂). Les applications potentielles de ces nanopoudres sont très diverses citons par exemple la catalyse [8].

I.3.2. La voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :

La méthode sol-gel, les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur CVD.

a. Sol gel

La méthode de sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configuration (films minces, fibres, poudres). Ce procédé consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant. Ce « sol » va se transformer en un réseau solide expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Celui-ci est ensuite transformé en matière sèche par simple évaporation sous pression atmosphérique [9].

b. Système micellaire

La micelle inverse est l'une des méthodes chimiques de synthèse des nanoparticules. Ces micelles sont des gouttelettes d'eau dans l'huile stabilisées par un surfactant tel que bis-(2-ethylhexylsulfosuccinate) de sodium (AOT), le paramètre qui caractérise ces systèmes est le rapport entre la concentration de l'eau et la concentration du surfactant $w = \frac{[H_2O]}{[AOT]}$. Ce paramètre est relié à la taille des nanoparticules synthétisées par cette méthode selon $d \text{ (nm)} = 1.5 w$.

Des nanoparticules métalliques peuvent être préparées par la réduction des sels métalliques dans les micelles qui favorisent la nucléation et limitent la croissance des particules métalliques telles que Pt, Pd, Ag, Au, Co [10], [11].

c. Le dépôt chimique en phase vapeur CVD

Ce dépôt repose sur une réaction chimique entre un composé volatil contenant les atomes constitutifs du matériau à déposer (les précurseurs) et la surface du substrat à recouvrir [12]. Le procédé est mis en œuvre dans une chambre de dépôt généralement sous pression réduite (qq mbar), le dépôt implique la décomposition des précurseurs utilisés et la recombinaison des atomes libérés.

Cette technique permet d'élaborer des couches minces de l'ordre du micron à quelques dizaines de microns d'épaisseur de matériaux de natures très diverses (alliages, oxydes métalliques).

I.4. Applications des nano-objets

Un aspect important des nano-objets est en effet l'interdisciplinarité qu'ils entraînent: l'étude de la matière à l'échelle atomique provoque la convergence de la biologie, la chimie, la physique, ainsi que les mathématiques et l'informatique ; les applications envisagées se retrouvent par conséquent dans tous ces domaines.

I.4.1. Application en spintronique

La spintronique ou l'électronique de spin est un domaine très prometteur de la physique d'aujourd'hui. Ce domaine de recherche a déjà permis de mettre au point des composants largement utilisés dans les technologies modernes comme l'atteste le succès des têtes de lecture des disques durs qui utilisent la GMR (Magnéto Résistance Géante) ce qui permet de détecter avec une grande sensibilité des petits champs magnétiques générés par les inscriptions sur un disque dur et ainsi d'augmenter considérablement la densité d'information stockée 130 gigabits/pouce² en 2000.

La perspective du développement des mémoires magnétiques intégrés, les MRAMs (Magnetic Random Access Memories) est un autre exemple de champ d'application de la spintronique.

I.4.2. Application en catalyse

La recherche de matériaux catalytiques nouveaux porte principalement sur la synthèse de matières à grande surface spécifique et à propriétés superficielles bien définies [13].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, des études fondamentales ont montré l'activité remarquable des nanoparticules d'or dispersées sur supports oxydes. Les propriétés de ces particules sont étudiées le plus souvent sur des supports habituels en catalyse tels que l'alumine (Al_2O_3), la zirconie (ZrO_2) et aussi la cérine (CeO_2). Ces particules trouvent leurs applications dans le domaine de la dépollution et de l'environnement.

I.4.3. Application en optique non linéaire

Les technologies de futur utilisent de nouveaux matériaux en vue d'application à l'optique non linéaire en limitation optique pour la réalisation des filtres transitoires sélectifs en longueur d'onde et qui supportent la lumière intense, dans le traitement du signal optique et dans les guides d'onde qui utilisent des semi-conducteurs dans le visible ou IR [14].

I.4.4. Application en biologie

Les nano-objets recouvrent plusieurs champs d'applications biologiques, particulièrement en imagerie médicale et en pharmacie.

Les progrès dans la synthèse des nanomatériaux permettent aujourd'hui de préparer des nanoparticules semi-conductrices dont la taille est contrôlée à l'échelle du nanomètre. Ces nanocristaux sont les quantum dots qui sont de grande qualité optique et peuvent servir de nanosources de lumière dans de nombreuses applications, notamment l'imagerie biologique [15]. En outre, en raison de leur petite taille, les QD's ont été utilisés comme marqueurs fluorescents notamment le cas des DQ's de type cœur-coquille de CdSe/ZnS. La préparation de ces QD's en milieu aqueux lui confère une capacité d'accrochage sur des molécules biologiques telles que les protéines et les acides nucléiques (ADN).

Les nanoparticules peuvent servir de vecteurs de distribution de médicaments dans un organisme. Par exemple, on peut fixer les nanoparticules sur certaines cellules ou certains tissus et les irradier pour qu'elles s'échauffent et détruisent par un effet thermique très localisé les cellules dans leur voisinage [16], [17]. Ainsi, la conception de systèmes de libération contrôlée et de ciblage de médicaments est l'un des autres domaines d'application [18].

II. SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE D'AGREGATS METALLIQUES

II.1. Introduction

La chimie sous rayonnement étudie les modifications chimiques produites par le passage d'un rayonnement ionisant dans la matière. Comme l'action de ce rayonnement, une ou plusieurs liaisons chimiques peuvent être coupées, ce phénomène s'appelle la radiolyse. Le principe de ce procédé consiste en l'irradiation d'une solution d'ions métalliques dans un solvant polaire (le plus souvent l'eau) en présence d'agents tensioactifs, de ligands, ou de support permettant de limiter l'agrégation.

La radiolyse de l'eau a été découverte suite aux observations de Giesel en 1903 [19] qui a observé un dégagement d'hydrogène moléculaire ainsi que d'oxygène moléculaire provenant de solutions de bromure du radium. Quelques années plus tard, Debiere a prouvé par une expérience simple que l'eau se décomposait sous l'effet du rayonnement ionisant et a montré que les molécules d'eau ionisées conduisent à la formation des radicaux H^\bullet et OH^\bullet [20] qui réagissent entre eux pour former de l'eau, de l'hydrogène moléculaire et du peroxyde d'hydrogène.

II.2. Interaction rayonnement ionisant / matière

L'irradiation d'un milieu par un rayonnement très énergétique (rayons γ , X, électrons accélérés et autres particules) provoque l'excitation et l'ionisation des molécules qui le composent, proportionnellement à la densité électronique des différents composants. Par conséquent, pour une solution, la part d'énergie absorbée par le solvant est de loin la plus importante. Les effets induits sur le soluté (effets directs) sont négligeables en regard des

effets que supportera plus tard le soluté en réagissant avec les entités radiolytiques issues du solvant (effets indirects).

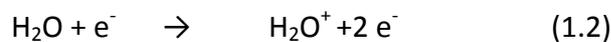
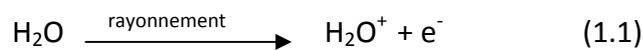
Le modèle de diffusion est particulièrement bien adapté pour décrire les processus mis en jeu lors de la radiolyse de l'eau. On distingue plusieurs phases. Dans un premier temps, les espèces sont créées localement autour des traces des particules formant une distribution spatiale très hétérogène.

On distingue trois étapes :

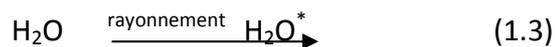
- L'étape physique.
- L'étape physico-chimique.
- L'étape chimique.

II.2.1. L'étape physique

Lors de l'étape physique, l'énergie est transférée au système. Suite à ce dépôt d'énergie, les molécules d'eau sont soit ionisées :



Soit excitées:



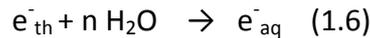
Dans les réactions (2) et (4), e^- représente un électron éjecté lors de la réaction (1). L'étape physique est terminée au bout de 10^{-15} s. A ce stade, les espèces présentées sont e^- , H_2O^+ , H_2O^* .

II.2.2. L'étape physico-chimique

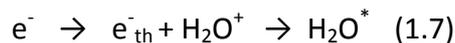
Au cours de l'étape physico-chimique, un équilibre thermique s'établit dans le système. Dans les paragraphes suivants sont décrits les différents processus de cette étape pour les électrons de subexcitation, les molécules d'eau ionisées et excitées. Cette étape a lieu entre 10^{-15} et 10^{-12} s.

a- Les électrons de subexcitation

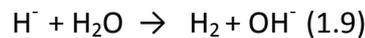
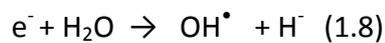
Les électrons éjectés lors de l'ionisation de l'eau se ralentissent en ionisant et en excitant les molécules voisines, puis lorsque leur énergie est trop faible, ils se ralentissent lors de collisions en excitant des vibrations ou des rotations. Lorsqu'ils sont thermalisés leur énergie est alors de l'ordre de 0.025 eV à 25⁰ C et ils s'entourent de molécules d'eau.



Suivant la position à laquelle ces électrons se thermalisent, en particulier si leur énergie cinétique est faible, ils peuvent être rappelés par effet coulombien sur l'ion positif H₂O⁺ si la distance n'est pas trop grande. Ainsi ils se recombinaient avec leur ion parent, c'est la recombinaison géminée:

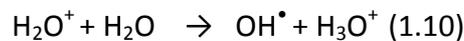


Les électrons de subexcitation peuvent avant la thermalisation s'attacher temporairement à une molécule d'eau qui se dissocie immédiatement pour donner le dihydrogène moléculaire et le radical OH[•] :



b- H₂O⁺

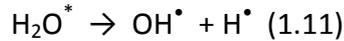
L'ion H₂O⁺ n'est pas stable et réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner l'ion H₃O⁺ et le radical OH[•].



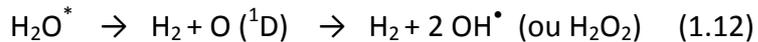
Par conséquent, puisque OH[•] et H₃O⁺ sont créés par la même réaction, la distribution spatiale initiale de H₃O⁺ et de OH[•] est la même. En outre, la position de ces espèces est voisine de celle de H₂O⁺. Par contre, elle diffère de celle de l'électron hydraté. En effet, l'électron lors de son processus de thermalisation peut s'éloigner de quelques nanomètres de son ion parent avant de se solvater.

c- H_2O^*

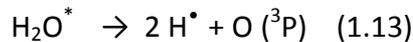
La réaction principale de dissociation de la molécule d'eau excitée est la production de radicaux OH^\bullet et H^\bullet



Deux autres modes sont décrits dans la littérature. Le premier conduit à la formation de dihydrogène moléculaire et de $\text{O} (^1\text{D})$ qui réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner le radical OH^\bullet :



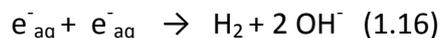
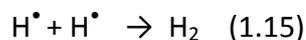
$\text{O} (^3\text{P})$ et le radical H^\bullet peuvent se former suivant la voie suivante:



II.2.3. L'étape chimique

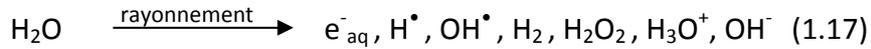
L'étape chimique consiste en la diffusion des espèces radiolytiques dans la masse de la solution à partir de leur lieu de formation. Au cours de la diffusion, elles donnent lieu à des réactions chimiques. Cette étape conduit à l'établissement d'un équilibre chimique. Elle peut être divisée en deux parties: la cinétique hétérogène et la cinétique homogène.

Entre 10^{-11} et 10^{-8} s se déroule l'étape de chimie hétérogène. Au cours de cette phase, ont lieu les réactions entre les radicaux dans les grappes. Etant donné la concentration élevée en radicaux dans ces zones de petite taille, les réactions de recombinaison sont favorisées. Elles conduisent à la formation des produits moléculaires.



Puis les espèces dites primaires [21], sortent des grappes pour diffuser dans la masse de la solution. Alors, commence la phase de chimie hétérogène. Dans la masse de la solution pourront avoir lieu les réactions entre radicaux de traces différentes et des réactions entre les radicaux et le soluté. On considère que la distribution des espèces radiolytiques est homogène à partir de 10^{-6} s.

Suite à toutes ces étapes, on résume le résultat de la radiolyse de l'eau par l'équation suivante où sont présentés les produits primaires de la radiolyse, c'est à dire ceux qui ont pu s'échapper des grappes [22] :



Ces espèces primaires diffusent dans le milieu et réagissent selon les lois de la cinétique homogène avec les solutés présents tels que les ions métalliques.

Les vitesses d'apparition des différents espèces sont proportionnelles aux rendements radiolytiques ou moléculaires G ($\mu\text{mol}/\text{J}$) (RRM). Ce rendement est défini comme le nombre de molécules disparues ou formées pour une dose d'énergie absorbée égale, par convention, à 100 eV, ou comme le nombre des moles produites ou consommées par Joule absorbé. Le tableau donne les RRM des espèces primaires. Ces valeurs montrent que la radiolyse de l'eau conduit à la formation en majeure quantité de radicaux hydroxyles et d'électrons solvatés.

RRM	G(e^-_{aq})	G(OH)	G(H)	G(H ₂ O ₂)	G(H ₂)
Mole/100 e V	2,65	2,80	0,60	0,68	0,45

Tableau 1-1: RRM obtenues par radiolyse γ de ⁶⁰Co, pH= 7 [22].

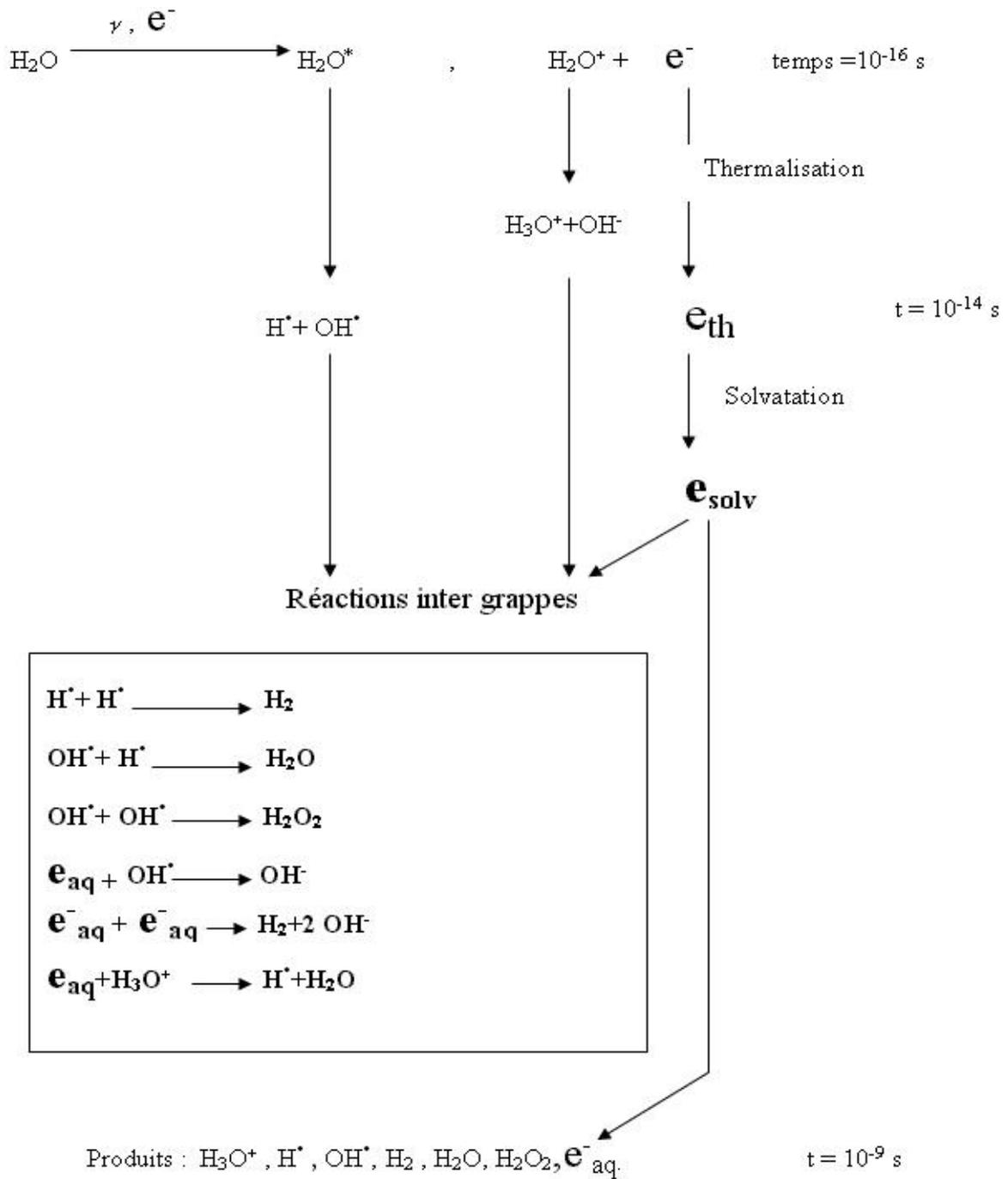


Figure 1-2 : Schémas de la radiolyse de l'eau

II.3. Moyens d'irradiation

Différents types de rayonnements ont été utilisés pour des expériences de radiolyse pulsée et de radiolyse en continu.

II.3.1. Radiolyse pulsée

Le développement des accélérateurs d'électrons délivrant des impulsions intenses et brèves, à partir du début des années 60 a permis le développement de la chimie sous rayonnement. Le principe de la radiolyse pulsée est le dépôt d'une dose importante dans l'échantillon en un temps très court. Une acquisition de signal résolu en temps par un oscilloscope est synchronisée avec l'impulsion d'électrons. Par spectrophotométrie d'absorption résolue en temps, lorsque les radicaux ont un spectre d'absorption adéquat, la concentration des radicaux est analysée en fonction du temps. Par cette méthode on peut détecter des espèces chimiques dont la durée de vie est courte, de quelques nanosecondes à 1 milliseconde, tel que l'électron solvaté.

La plupart des constantes de vitesse des réactions où interviennent des radicaux ont été déterminées par radiolyse pulsée. Elle permet la mesure des rendements radicalaires à des temps très courts, qui peuvent descendre à la nanoseconde.

II.3.2. Radiolyse continue

En radiolyse continue, l'échantillon est irradié pendant un temps donné, puis les produits stables formés sont dosés. Ces produits peuvent être des produits directs de la radiolyse ou résultant de la réaction d'un radical avec un soluté.

II.3.3. Dose d'irradiation

La dose nécessaire à la réduction totale d'une concentration C en sels métalliques peut être calculée si on connaît le rendement radiolytique.

Pour un métal de degré d'oxydation Z la dose nécessaire de réduction est donnée par :

$$D(\text{Gy}) = \frac{z \cdot C_{r.d.} (\text{mol} / \text{L})}{G_{r.d. \text{max}} (\text{mol} / \text{J})} \quad (1.18)$$

Pour une dose donnée, les résultats peuvent dépendre du débit de dose I , c'est-à-dire de la dose fournie D par unité de temps t : $I \text{ (Gy/s)} = D \text{ (Gy)} / t \text{ (s)}$

La connaissance du coefficient d'extinction molaire ϵ (en $\text{mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1}$) à une longueur d'onde donnée permet de déduire, à partir de la DO_{max} , la concentration C_{red} d'ions réduits pour une dose d'irradiation donnée:

$$DO_{\text{max}} = \epsilon \cdot I \cdot C_{\text{red}} = \epsilon \cdot I \cdot D \cdot G_{\text{red.max}} / z$$

DO : densité optique sans unité

ϵ : coefficient d'extinction molaire en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

I : parcours optique en cm

C_{red} : concentration en ions métalliques réduits en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D : dose d'irradiation en Gy

G_{red} : rendement de réduction en $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$

II.3.4. Evolution du rendement radiolytique en fonction de la dose d'irradiation

L'absorbance des agrégats métalliques augmente avec la dose d'irradiation. La connaissance du coefficient d'extinction molaire ϵ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à une longueur d'onde donnée permet de déduire, à partir de la densité optique DO , la concentration C d'ions réduits pour une dose d'irradiation D . la variation de la concentration avec la dose d'irradiation $C = f(D)$ peut être déduite simplement à partir des spectres optiques d'une série d'échantillons du même type, irradiés à différentes doses. Le plateau (DO_{max}) vers lequel tend la courbe à dose élevée correspond à la réduction totale des ions en atomes de métal. Si on suppose que la concentration finale en métal est égale à celle initiale d'ions, on déduit de la densité optique au maximum (DO_{max}) le coefficient d'extinction par atome des agrégats (ϵ_{at}) :

$$\epsilon_{\text{at}} (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = DO_{\text{max}} / I \cdot C_0 \quad (1.19)$$

De là, on peut déduire le rendement radiolytique G (partie linéaire de la courbe

$DO = f(D)$) :

$$G(\text{atomes} / 100\text{eV}) = \frac{1.6 \times 10^{-5} \times z \times N_A}{\epsilon_{\text{at}}} \times \frac{\Delta(DO)}{\Delta(D)} \quad (1.20)$$

Cette courbe a ainsi généralement l'allure suivante :

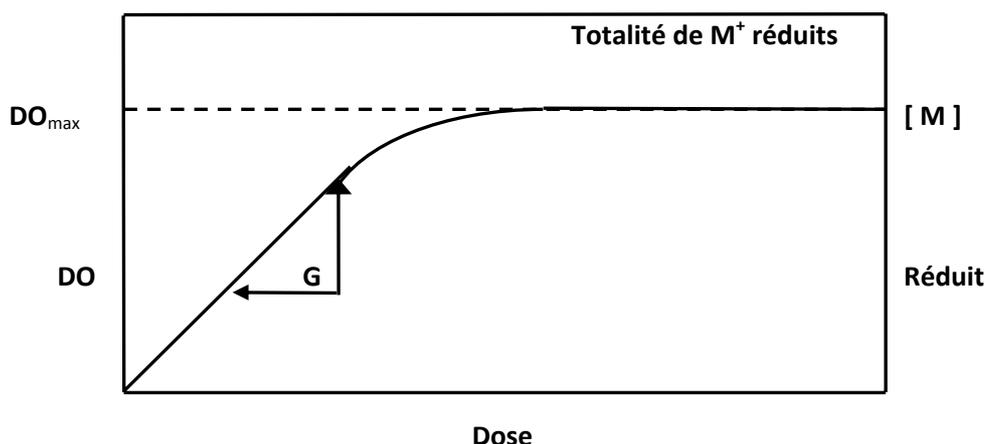
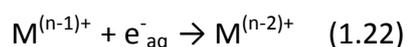


Figure 1-3: Evolution de l'avancement de la réduction radiolytique en fonction de la dose absorbée par l'échantillon [23].

II.4. Synthèse radiolytique d'agrégats métalliques

II.4.1. Réduction radiolytique d'ions métalliques

Lorsque des ions métalliques M^{n+} sont présents dans la solution irradiée, ils réagissent avec les espèces primaires de la radiolyse du solvant. Ils sont alors réduits par l'électron solvaté e^-_{aq} :



.....



Une solution irradiée produit aussi des radicaux OH^\bullet oxydants, ce qui peut entraîner des réactions inverses gênantes, lors de la préparation des atomes de métal par réduction. Ainsi, on fait réagir le radical OH^\bullet avec des alcools primaires ou secondaires $RHOH$ ajoutés par avance au milieu, afin de les remplacer par des radicaux réducteurs du type ROH^\bullet qui participent à la réduction de même que l'électron solvaté e^-_{aq} [24].



Les alcools étant de bons capteurs de H^\bullet , on a aussi:



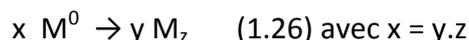
Les radicaux H^\bullet et OH^\bullet sont donc tous transformés en ROH^\bullet réducteurs.

Dans ces conditions, le rendement de réduction optimal peut atteindre la valeur :

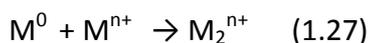
$$G_{\text{red.max}} = G_{e^-_{\text{aq}}} + G_{H^\bullet} + G_{OH^\bullet} = 2.7 + 0.6 + 2.7$$
$$= 6 \text{ réductions élémentaires / } 100 \text{ eV ou } 0.6 \mu\text{mol / J.}$$

II.4.2. Agrégation

Les atomes isolés sont très réactifs, ils s'agrègent rapidement :



Cette réaction résume le processus d'agrégation qui comporte, en fait, de multiples étapes depuis la première dimérisation des atomes isolés jusqu'à la formation d'agrégats stables en présence de stabilisant. Il est connu, d'après le cas de l'argent, que les atomes ou les agrégats s'associent aussi avec les ions non réduits en excès et que les petits agrégats chargés coalescent en même temps que se poursuit la réduction des ions et des agrégats chargés.



De telles associations entre agrégats et ions confèrent aux agrégats une charge globale qui contribue à leur stabilité du fait des répulsions électrostatiques mutuelles entre les agrégats qui sont tous chargés du même signe. La réduction des agrégats chargés se poursuit jusqu'à réduction totale du métal.

La figure (1-4) résume l'ensemble des processus pouvant avoir lieu lors de la synthèse radiolytique d'agrégats métalliques.

II.5. Avantage de la réduction radiolytique

La réduction radiolytique présente plusieurs avantages par rapport aux voies de synthèse classiquement utilisées :

- Effets exercés par le rayonnement en tout point du milieu, ce qui entraîne une dispersion homogène des agents réducteurs et une distribution étroite des tailles des agrégats en fin de processus.

- Etat de division extrême dû à la formation initiale séparée des atomes ; ce qui peut mener à la préparation de très petites particules, pourvu qu'on sache inhiber le processus d'agrégation.
- Absence de contamination par des molécules étrangères puisque les réactifs nécessaires pour la réduction des ions métalliques sont générés à partir du solvant lui-même.
- Absence de contrainte thermique dans la mesure où la préparation est possible à température ambiante. L'énergie nécessaire à la réaction est apportée par le rayonnement.

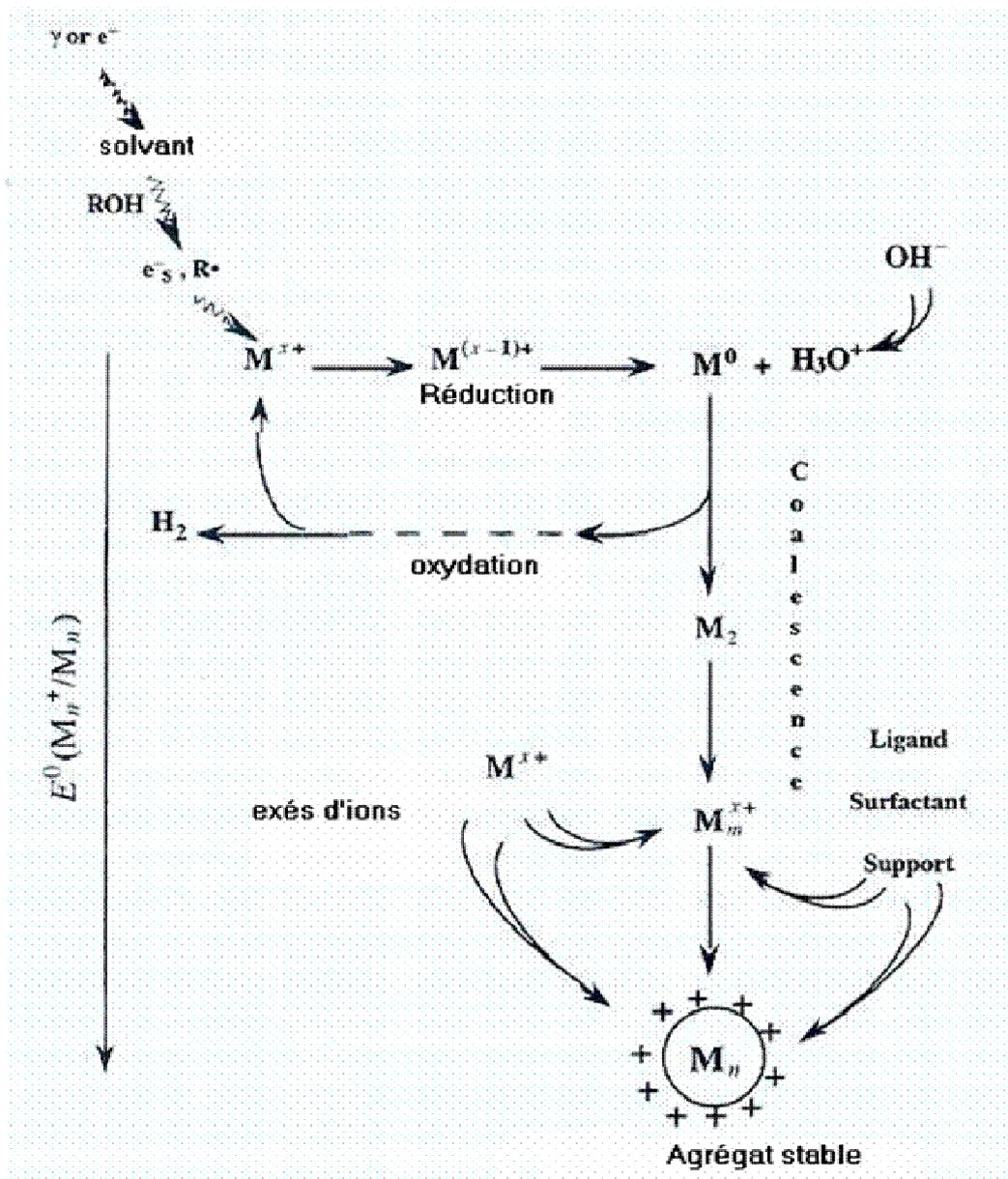


Figure 1-4 : Ensemble des processus lors de la synthèse d'agrégats métalliques.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons effectué une étude bibliographique sur les nano-objets leurs propriétés, leurs applications dans différents domaines et les méthodes d'élaboration. Finalement, nous avons présenté la synthèse radiolytique des agrégats métalliques.

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES METALLIQUES

I. INTRODUCTION

Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau à l'état massif correspondant.

La première publication faisant état de la préparation de nanoparticules remonte au XIX^{ème} siècle : Faraday y reporte le protocole de préparation de colloïdes d'or, et attribue pour la première fois la coloration du verre à la présence de particules métalliques. Plus récemment, un nombre croissant d'études a été entrepris sur des nanoparticules de nature différente ; métalliques, semi-conductrices, afin de connaître leurs propriétés optiques.

II. PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES METALLIQUES

Dans le domaine UV-visible, la réponse optique des nanoparticules métalliques se caractérise par une bande d'absorption, appelée bande de plasmon, due à l'excitation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique au sein des nanoparticules qui provoque une forte polarisation de la particule. Ce phénomène traduit l'effet de confinement diélectrique qui modifie les propriétés optiques du métal.

La largeur et la position spectrale de cette résonance sont régies non seulement par les propriétés intrinsèques des particules comme leur composition, leur taille et leur forme, mais elles dépendent aussi de leur environnement local [25]. Ainsi l'étude de la structure électronique des nanoparticules métalliques a été l'objet d'un grand nombre d'études [26].

II.1. Structure électronique

La structure électronique d'un nanocristal dépend de sa taille. Quand une particule métallique étant à l'état massif est réduite en taille à des quelques atomes, la densité d'état dans la bande de conduction contenant des électrons change considérablement. Les bandes sont remplacées par des niveaux d'énergie discrets qui ont un espacement δ d'énergie supérieure à l'énergie thermique $k_B T$, (figure (2-1)).

Cet espacement, donné par : $\delta = \frac{4E_F}{3n}$, est exprimé en fonction de l'énergie de Fermi du matériau massif E_F et le nombre d'électrons de valence dans la nanoparticule n . Lorsque la taille des nanoparticules est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des électrons, on parle l'effet quantique de taille.

La couleur du matériau est déterminée par la longueur d'onde de la lumière absorbée. L'absorption est induite par les photons incidents, lorsque des électrons passent des niveaux d'énergie occupés inférieurs (plus bas) et des niveaux d'énergie non occupés élevés du matériau. Des nanoparticules avec des tailles différentes vont avoir des structures électroniques différentes. Elles peuvent avoir ainsi une coloration variable avec la taille [2].

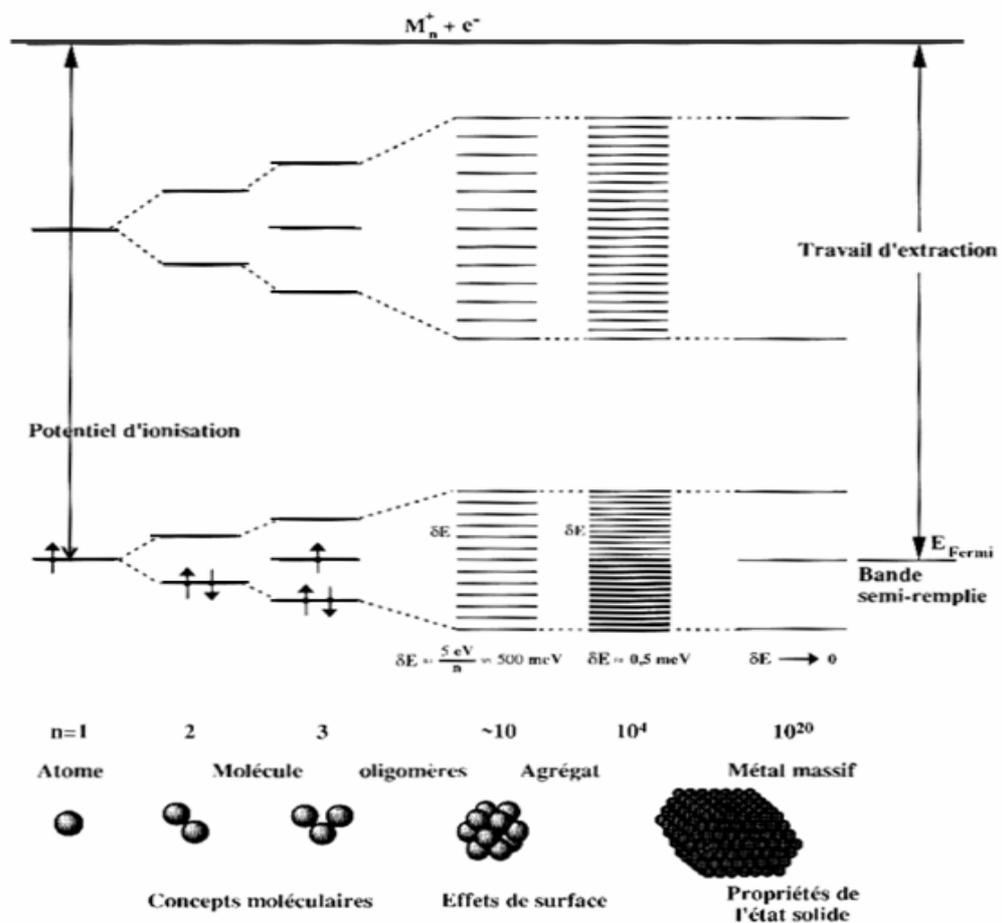


Figure 2-1 : Changement des niveaux d'énergie avec la taille

La fréquence de résonance du plasmon dépend de plusieurs facteurs à savoir la nature du matériau (fonction diélectrique), la taille et la forme des nanoparticules.

Avant de discuter des différents paramètres susceptibles d'influencer les caractéristiques de la résonance plasmon de surface, nous allons d'abord donner quelques résultats concernant les propriétés optiques des métaux à l'état massif et plus particulièrement des métaux nobles. Cette partie préliminaire consacrée aux métaux massifs n'a pas pour objectif de faire une présentation de leurs propriétés mais seulement d'introduire les éléments dont nous nous servirons ensuite pour traiter le cas des nanoparticules métalliques.

II.2. Propriétés optiques d'un métal massif

Un champ électromagnétique induit une polarisation dans les matériaux métalliques et provoque le déplacement des électrons de conduction du métal, ces deux phénomènes déterminent ses propriétés optiques. Celles-ci peuvent être décrites par la constante diélectrique qui est une grandeur complexe.

II.2.1 Réponse optique

Dans un matériau, les deux grandeurs vectorielles macroscopiques que sont le champ électrique \vec{E} et le déplacement électrique \vec{D} sont reliées entre elles par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide et \vec{P} est la polarisation électrique induite par l'application à ce matériau du champ électrique \vec{E} . La polarisation électrique \vec{P} qui représente d'une façon générale, l'ensemble des contributions multipolaires électriques peut être remplacée dans cette équation par la seule contribution de la densité de moments dipolaires p (approximation dipolaire) puisque celle-ci est, dans la plupart des cas, beaucoup plus importante que les contributions des densités multipolaires d'ordre plus élevé.

Dans la mesure où l'intensité du champ appliqué n'est pas trop forte, la polarisation \vec{P} est reliée linéairement à \vec{E} à l'aide de la susceptibilité diélectrique χ du milieu par :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.2)$$

Ce qui nous permet d'établir une relation de simple proportionnalité entre le déplacement électrique et le champ électrique en définissant la fonction diélectrique telle que :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (2.3)$$

II.2.2 Modèle de Drude

Ce modèle phénoménologique introduit par Paul Drude en 1900, s'inspire des concepts de la théorie cinétique des gaz. Il donne une bonne description de la dynamique intrabande des électrons de conduction. Dans le cadre du modèle de Drude, les électrons de conduction subissent des collisions d'autres particules (phonons) avec une probabilité de temps donnée par le taux de collision (relaxation) électronique γ [27].

Quand le métal est soumis à une onde monochromatique de vecteur d'onde \vec{k} et de pulsation ω , le champ électrique de l'onde se propageant dans le métal caractérisé par la fonction diélectrique ε vérifie l'équation d'onde :

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \vec{E} = 0 \quad (2.4)$$

c désignant la célérité de la lumière dans le vide. Le champ \vec{E} , solution de cette équation, peut ainsi s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[i \omega \left(\frac{\tilde{n}}{c} z - t \right) \right] \quad (2.5)$$

Où \tilde{n} est l'indice de réfraction complexe du matériau, défini par :

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon} \quad (2.6)$$

κ l'indice d'extinction du matériau.

Pour un électron libre, de masse effective m_{eff} et de charge $-e$, soumis au champ électrique

$$\vec{E}_{\text{moy}} = \vec{E}(r) \exp(-i\omega t) \quad (2.7)$$

L'équation du mouvement s'écrit :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} = -\frac{e}{m_{eff}} \vec{E}(r) \exp(-i\omega t) \quad (2.8)$$

Où \vec{r} est le déplacement de l'électron autour de sa position moyenne et γ un terme d'amortissement associé aux collisions (électron-phonon) subies par l'électron lors de son déplacement. γ est inversement proportionnel au libre parcours moyen ℓ de l'électron dans le métal : $\gamma = \frac{v_f}{\ell}$, v_f étant la vitesse de Fermi. La résolution de l'équation du mouvement du second ordre est ainsi :

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}}{m_{eff}\omega^2} \quad (2.9)$$

Ce déplacement induit un moment dipolaire ($\vec{P} = (-e)\vec{r}$), si N représente le nombre d'électrons par unité de volume, la polarisation est donnée par ($\vec{P} = -N.e.\vec{r}$), la constante diélectrique ε ($\varepsilon = \chi + 1$) est définie à partir de la polarisation du milieu par :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1).\vec{E}_0 \quad (2.10)$$

Et l'on obtient pour la fonction diélectrique, l'expression de Drude [26]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.11)$$

Où $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_{eff}\varepsilon_0}}$ est appelée fréquence plasmon.

Les constantes diélectriques sont telles que $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ sont écrites :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_0 \left(\frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \right) \end{aligned} \right\} (2.12)$$

Dans le domaine optique UV-visible, les fréquences sont telles que $\omega(10^{17} s^{-1}) \gg \gamma(10^{15} s^{-1})$, ce qui nous permet d'exprimer les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique selon :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &\approx \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \\ \varepsilon_2 &\approx \varepsilon_0 \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

II.2.3 Métaux nobles (transitions interbandes)

Contrairement au cas des métaux alcalins, la réponse optique des métaux nobles ne peut être complètement décrite par le modèle de Drude. Ce modèle ne tient pas compte des transitions interbandes (transitions électroniques à partir des bandes internes du métal vers la bande de conduction).

Afin de prendre en compte la contribution des électrons de cœur dans la réponse optique des métaux nobles, un terme va devoir être ajouté à la fonction diélectrique telle qu'elle avait été calculée à partir du modèle de Drude. Ainsi la fonction diélectrique pourra s'écrire de la façon suivante [28]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_\infty(\omega) + \chi_D(\omega) \quad (2.14)$$

Où χ_∞ et χ_D sont respectivement les contributions des électrons de cœur et des électrons de conduction à la susceptibilité diélectrique.

$$\chi_D(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i\frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.15)$$

Dans le domaine visible $\gamma \ll \omega$:

$$\chi_D(\omega) \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i\frac{\omega_p^2}{\omega^3}\gamma \quad (2.16)$$

II.3. Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Dans cette section nous portons notre intérêt à la description des propriétés optiques d'une nanoparticule métallique insérée dans un milieu diélectrique.

En suivant le raisonnement du modèle de Drude, la réponse optique d'une nanoparticule métallique est susceptible d'être affectée par des effets de taille finie dès que son rayon est comparable au libre parcours moyen $\tilde{\ell} = v_f \tau$ des électrons de conduction du métal massif animés de la vitesse de Fermi v_f .

La taille de la nanoparticule est prise en compte par la formule de Drude par le temps de collision électronique moyen τ . En effet, il peut être écrit sous la forme [29]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_f}{R} \quad (2.17)$$

Où τ_0 est le temps de collision pour le matériau à l'état massif et R est le rayon de la nanoparticule. Donc la constante diélectrique d'une nanoparticule s'écrit alors [30]:

$$\varepsilon_{nano}^R(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tilde{\gamma}(R))} \quad (2.18)$$

$$\tilde{\gamma}(R) = \gamma + 2A \frac{v_f}{R} \quad (2.19)$$

La constante A représente l'amplitude du terme correctif, $A = 0.25$. A dépend a priori du rapport $\nu = \frac{\hbar\omega}{E_f}$ et surtout du milieu diélectrique extérieur.

Nous allons nous placer dans le cas des nanoparticules assez petites vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière incidente ; c'est l'approximation dipolaire ou quasi-statique. Dans cette situation, c'est le traitement du cas d'une sphère encapsulée dans une matrice diélectrique.

II.3.1. sphère dans l'approximation dipolaire

L'action d'un champ électrique extérieur statique et uniforme crée, du fait du confinement diélectrique, un champ électrique opposé dans la nanoparticule appelé « champ de dépolarisation ». On peut décrire de manière macroscopique la lumière par une onde plane et la nanoparticule comme une sphère métallique encapsulée dans une matrice transparente.

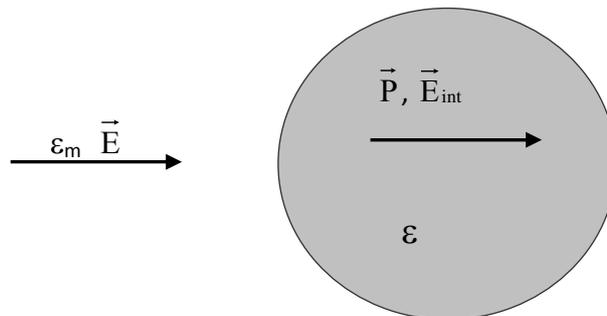


Figure 2-2 : Sphère plongée dans un champ E extérieur uniforme.

Le dipôle induit dans une sphère de rayon R est :

$$p = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_\ell \quad (2.20)$$

Où E_ℓ est le champ local régnant au voisinage de la sphère et qui correspond à la somme du champ électrique appliqué et du champ produit par la polarisation des autres sphères. La relation de Lorentz nous donne l'expression du champ local [26]:

$$E_\ell = E + \frac{P}{3\varepsilon_0 \varepsilon_m} \quad (2.21)$$

Où P est la polarisation macroscopique créée dans le milieu par l'ensemble des sphères polarisées. Si l'on désigne par q la fraction volumique de métal dans le milieu et par V le volume d'une sphère, alors la polarisation P est donné par $P = \frac{q}{V} p$ qui, d'après l'équation (2.15) s'écrit aussi :

$$P = 3q\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_\ell \quad (2.22)$$

Le champ électrique à l'intérieur de la sphère s'exprime également en fonction du champ local auquel est soumise la sphère selon la relation suivante :

$$E_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_\ell \quad (2.23)$$

Les principales théories qui ont été développées pour décrire les propriétés optiques de nanoparticules métalliques sont celles de Mie et de Maxwell Garnett.

II.3.2. Théorie de Maxwell Garnett

La théorie de Maxwell Garnett permet de calculer les propriétés optiques d'un milieu diélectrique inhomogène dans lequel sont dispersées des particules métalliques, en considérant une constante diélectrique effective lorsque la longueur d'onde du rayonnement est supérieure aux dimensions des particules de sorte que l'approximation dipolaire soit satisfaite.

Les propriétés optiques d'un milieu hétérogène constitué de plusieurs matériaux en assimilant ce milieu à un milieu homogène aux propriétés identiques. Dans ces conditions, la fonction diélectrique effective ϵ_{eff} du milieu est définie par [26] :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_{eff} - \epsilon_m) E \quad (2.24)$$

Où P est le moment dipolaire par unité de volume et E le champ macroscopique appliqué.

A partir des équations (2.21), (2.22) et (2.24), nous pouvons retrouver la formule de Maxwell Garnett reliant la fonction diélectrique effective ϵ_{eff} du milieu composite, considéré dans son ensemble, aux fonctions diélectrique de ces constituants formés d'une matrice ϵ_m , dans laquelle sont immergées des particules métalliques sphériques ϵ

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = q \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.25)$$

La solution de cette équation est [30]:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \frac{\epsilon(1+2q) + 2\epsilon_m(1-q)}{\epsilon(1-q) + \epsilon_m(2+q)} \quad (2.26)$$

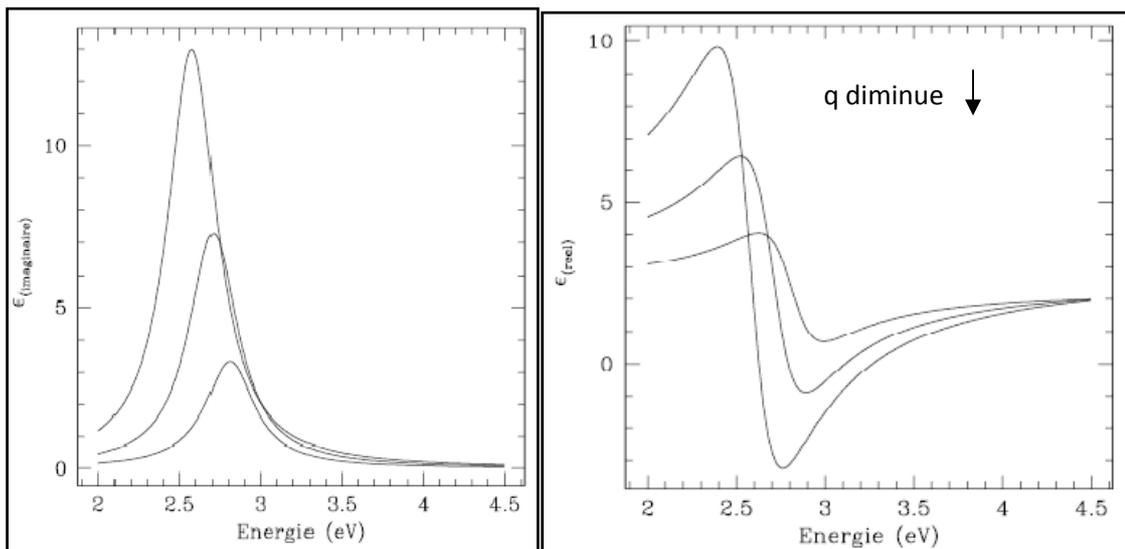


Figure 2-3 : Fonction diélectrique effective d'un film de nanocristaux d'argent pour plusieurs fractions volumiques 0,1 ; 0,2 ; 0,3. Partie réelle (gauche) et partie imaginaire (droite) [31].

II.3.3 Théorie de Mie

La théorie de Mie permet de calculer l'absorption d'une sphère isolée. Elle permet de déterminer la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère en se basant sur la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques et en choisissant des conditions aux limites particulières. Cette théorie traitée par Gustav Mie en 1908 est fondée sur le développement en harmoniques sphériques de l'onde plane incidente. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment comme la somme de contributions multipolaires [26]:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \Re(a_l + b_l) \\ \sigma_{diff} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \end{aligned} \right\} (2.27)$$

L'onde diffusée par une nanoparticule de taille arbitraire est la superposition d'ondes sphériques rayonnées par un multipôle électrique d'amplitude a_l ou magnétique d'amplitude b_l .

Les amplitudes de diffusion a_l et b_l sont données par :

$$\left. \begin{aligned} a_l &= \frac{m \psi_l(mx) \psi_l'(x) - \psi_l(x) \psi_l'(mx)}{m \psi_l(mx) \xi_l'(x) - \xi_l(x) \psi_l'(mx)} \\ b_l &= \frac{\psi_l(mx) \psi_l'(x) - m \psi_l(x) \psi_l'(mx)}{\psi_l(mx) \xi_l'(x) - m \xi_l(x) \psi_l'(mx)} \end{aligned} \right\} (2.28)$$

Où ψ_l et ξ_l sont les fonctions de Bessel d'ordre l , les paramètres x et m sont :

$$\left. \begin{aligned} m^2 &= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} = \left[\frac{n}{n_m} \right]^2 \\ x &= ka = \frac{n_m \omega a}{c} = \frac{2\pi n_m a}{\lambda} \end{aligned} \right\} (2.29)$$

Où m est le rapport des constantes diélectriques de la nanoparticule et du milieu extérieur, x est un paramètre de taille.

On obtient les expressions de la section efficace en effectuant un développement limité du terme dipolaire ($l = 1$) à l'ordre le plus bas en x . l'interaction du champ E avec une nanoparticule satisfaisant la condition $x \ll 1$ peut donc être traitée en considérant le champ appliqué comme statique [32].

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ext} &= 3V \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \\ \sigma_{diff} &= (3V)^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \end{aligned} \right\} (2.30)$$

tel que : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$

II.4. Résonance plasmon de surface

Comme nous avons déjà mentionné précédemment, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par une absorption due à la résonance plasmon de surface. Cette résonance se manifeste sous la forme d'une bande d'absorption dont la largeur et la position spectrale sont caractéristiques des propriétés physico-chimiques du matériau, c'est-à-dire des propriétés optiques du métal et de la matrice, ainsi que la taille et de la forme des agrégats métalliques.

II.4.1. Influence de la nature du matériau sur la fonction diélectrique

La figure 2-4 représente la résonance plasmon de surface d'une nanoparticule d'argent insérée dans une matrice de verre (SiO_2 , $\varepsilon_m = 2.25$) ou d'oxyde de titane (TiO_2 , $\varepsilon_m = 4$). La position de la résonance plasmon de surface se déplace de manière monotone vers le rouge (de 400 à 420 puis 440 nm). Ce déplacement correspond à une augmentation de la constante diélectrique ε_m en passant de l'air à SiO_2 puis TiO_2 . Plus ε_m est élevé plus le milieu extérieur est polarisable, et donc susceptible d'écranter les charges accumulées à la surface de la nanoparticule.

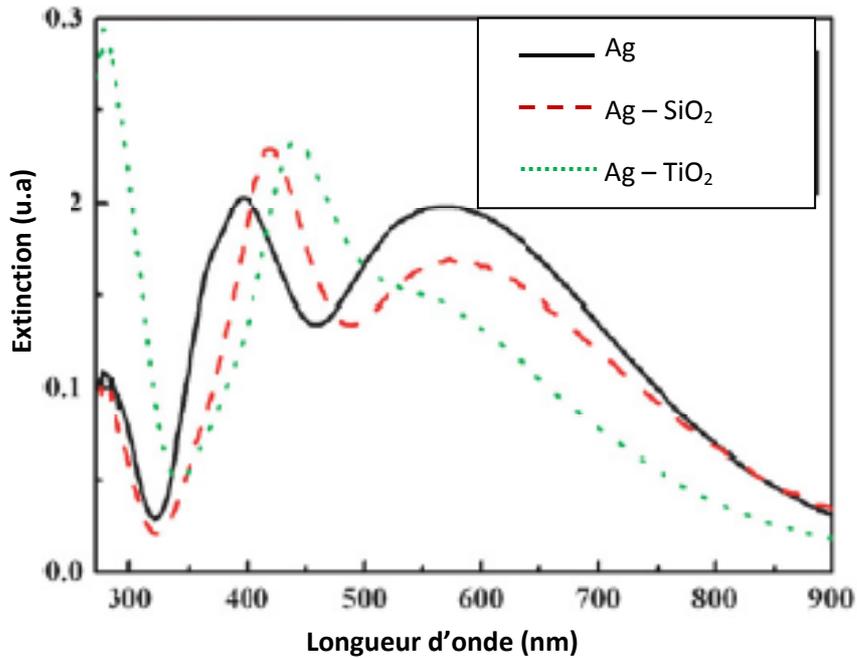


Figure 2-4 : Spectres d'extinction des films de nanoparticules d'argent dans différents milieux diélectriques (air, SiO_2 et TiO_2) [25].

II.4.2. Effet de taille

La compétition entre les contributions de la surface et du volume aux propriétés optiques des particules aboutit à leur évolution selon une loi en $1/R$. La surface constitue donc une composante essentielle des effets de taille qui affectent les propriétés optiques des particules, et tout particulièrement les caractéristiques de la résonance plasmon de surface.

Quand le rayon de la nanoparticule R est plus petit que le libre parcours moyen du métal massif, les électrons de conduction sont diffusés par la surface et le libre parcours moyen R_{eff} devient :

$$R_{\text{eff}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_{\text{bulk}}} \quad (2.25)$$

Cette équation est vérifiée par Kreibig pour l'or et l'argent avec $R < 2 \text{ nm}$ [11].

La figure (2.5) présente l'évolution de la résonance plasmon de surface pour différents paramètres d'amortissement ω_d calculée dans le cadre du modèle de Drude pour des

nanoparticules d'argent. L'avantage du modèle de Drude est de permettre de relier directement le spectre d'absorption aux propriétés du métal.

Quand la taille des nanoparticules diminue, le paramètre d'amortissement ω_d augmente. Ceci conduit à l'élargissement de la bande et la diminution de son intensité [33]. Pour la position de la résonance plasmon de surface, un déplacement vers le bleu « blue shift » se produit pour un amortissement large.

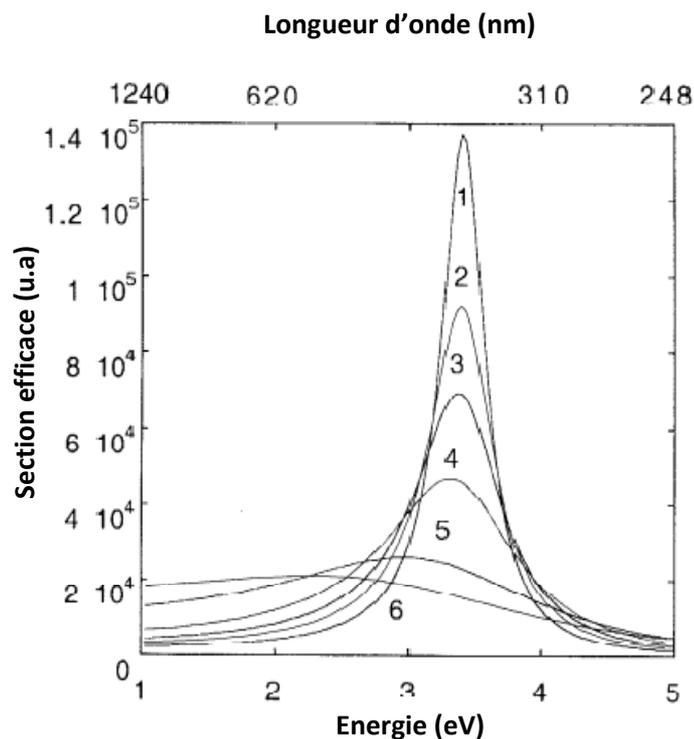


Figure 2-5 : Résonance plasmon de surface d'une nanoparticule d'argent en fonction du paramètre d'amortissement. Les valeurs d'amortissement de 1 à 6 sont 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 2.4 et 3.6 [11].

II.4.3. Effet de forme

Considérons des nanoparticules non sphériques, de forme ellipsoïdale de type « prolata » (ellipsoïde de révolution de forme allongée) ou bien de type « oblate » (ellipsoïde de forme aplatie). Un ellipsoïde est défini par ses axes a , b et c ($a > b > c$ et $a \ll \lambda$) et ses coefficients géométriques L_i , où i correspond à l'axe i tel que la somme des L_i soit égale à 1. Pour une sphère $L_i = 1/3$.

Suivant la direction de polarisation i , la longueur d'onde de résonance λ_{RPS}^i est déterminée par la relation :

$$L_i \varepsilon_1(\lambda_{RPS}^i) + (1 - L_i) \varepsilon_m = 0 \quad (2.26)$$

Dans le cas d'un sphéroïde, c'est-à-dire d'un ellipsoïde pour lequel deux axes sont identiques ($b = c$), L_i ne dépend que de son rapport d'aspect $\eta = \frac{b}{c}$.

Cette déformation s'accompagne d'une levée partielle de dégénérescence du mode de plasmon dipolaire de la nanoparticule. Dès lors, celle-ci ne possède plus une seule fréquence de résonance plasmon, comme dans le cas de la sphère, mais deux fréquences qui sont associées à une oscillation du nuage électronique soit le long de l'axe de révolution, soit dans le plan perpendiculaire à cet axe. La figure (2-6) présente le spectre d'absorption des particules d'argent prolates pour deux valeurs du rapport d'aspect.

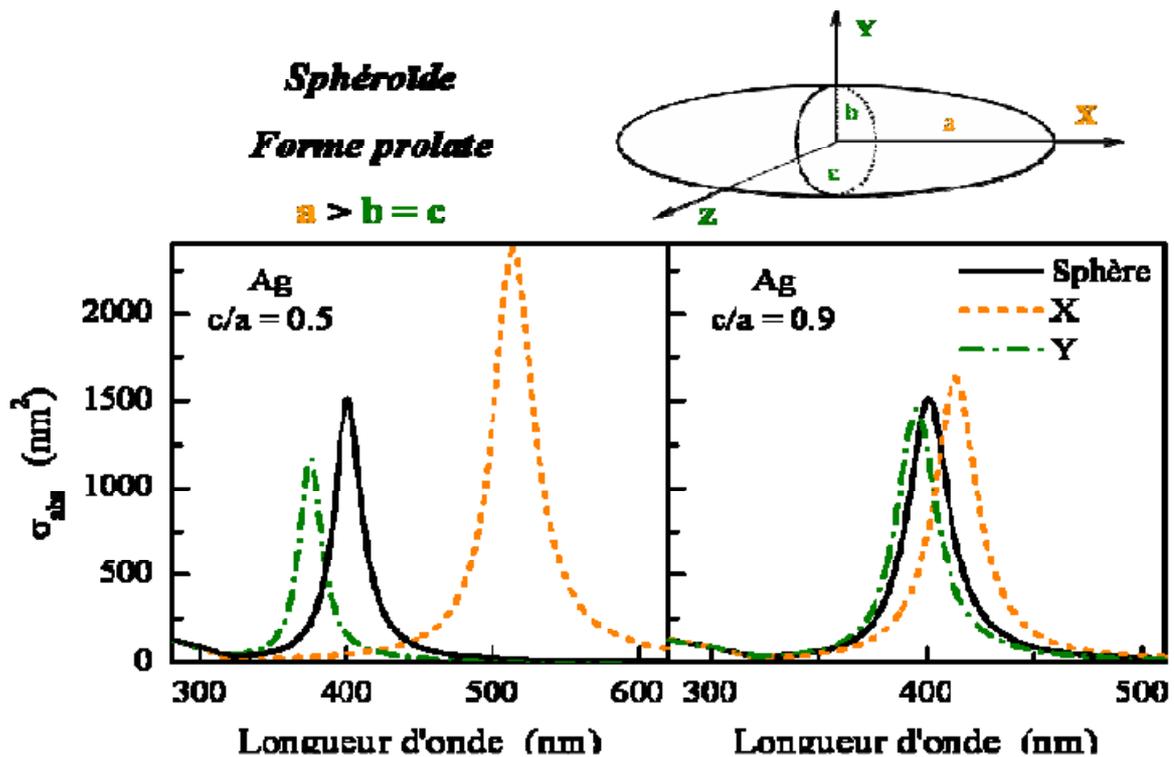


Figure 2-6: Spectre d'absorption de particules d'argent prolates pour $\eta = 0.5, 0.9$ [34].

De nombreuses études ont été entreprises sur les nanoparticules métalliques. En particulier, plusieurs équipes se sont intéressées à la caractérisation des nanoagrégats d'argent dans diverses matrices. L'absorption de ces clusters a, par exemple, été

largement étudiée dans SiO_2 [25], pour laquelle elle se situe aux alentours de 400 nm. Elle a également été caractérisée dans d'autres matrices telles que TiO_2 [35] où elle se situe à 410 nm.

Conclusion :

Au cours du deuxième chapitre de ce mémoire, nous avons porté notre intérêt à la description des propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Partant du modèle de Drude qui considère une nanoparticule comme une sphère qui interagit avec un champ électromagnétique, La description des agrégats a été effectuée sur la base de la théorie de Mie et celle de Maxwell-Garnett.

CHAPITRE III
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS

I.I. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés sont de plus haut degré de pureté disponible commercialement, tableau (3-1).

Produits	Symbole	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Remarque
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4	BIOCHEM	311,76	Peu soluble
Ethylene diamine tetra acetic acid disodium (EDTA)	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ 	PROLABO	372,24	Soluble
Sodium dodécyl sulfate (SDS)	$C_{12}H_{25}NaO_4S$ 	BIOCHEM	288,38	Peu soluble
Acide linoléique	$C_{18}H_{32}O_2$ $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	Fluka	280,45	Photosensible +4 °C
Soude	$NaOH$	PROLABO	39,99	
Ethanol absolu	CH_3CH_2OH	PROLABO	46,07	soluble
Isopropanol	$(CH_3)_2CHOH$	MERCK	60,10	inflammable

Tableau 3-1 : Produits chimiques utilisés

Le solvant utilisé est l'eau bidistillée.

I.2. Préparation des solutions / complexant

Des solutions fraîches de sel métallique sont préparées à l'abri de la lumière, car les ions Ag^+ sont photosensibles. Dans le but de s'assurer de la pureté de ces solutions, les spectres d'absorption optique sont immédiatement enregistrés. Les solutions sont préparées dans des flacons munis de bouchons étanches de type « septum ».

Le sel d'argent est mis en solution en présence du complexant et d'alcool. La présence d'alcool conduit à la capture des radicaux OH^\bullet oxydants produits par radiolyse et favorise la réduction des ions métalliques. Après homogénéisation de l'ensemble par agitation, le pH final est ajusté minutieusement avec NaOH afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde d'argent. Après préparation des échantillons, les solutions sont enfin désaérées sous atmosphère inerte puis soumises à une source γ de cobalt ^{60}Co .

I.2.1. Préparation de Ag^+ /EDTA

La complexation des ions Ag^+ par EDTA est assurée grâce à leur interaction électrostatique avec les groupements COO^- (tableau 3-1). Pour cela, nous avons travaillé à un pH basique dans des conditions de concentrations telles que les ions d'argent soient très majoritairement complexés par ces groupements COO^- .

I.2.2. Préparation de Ag^+ /AL

Afin d'éviter un effet direct du rayonnement sur l'acide linoléique nous avons travaillé à des concentrations faibles : 2 mM.

La mise en solutions de l'acide linoléique sous forme de micelles est assurée en ajustant le pH à 10.5 par addition de soude de manière à déprotoner au maximum les fonctions carboxyliques de l'acide linoléique (fonction COOH). Cette étape est longue et doit être effectuée minutieusement afin d'obtenir une solution dans laquelle tout l'acide est solubilisé. Nous avons utilisé dans ce cas l'éthanol comme capteur de radicaux oxydants.

I.2.3. Préparation de Ag^+ /SDS

Le tensioactif SDS possède un cation (Na^+) en queue de chaîne qui favorise sa solubilisation. Ainsi, la poudre SDS est préalablement solubilisée dans un certain volume

d'eau auquel on rajoute Ag_2SO_4 . Le pH de la solution est 7.5. Les conditions de préparation des échantillons sont notées dans le tableau (3-2).

Les molécules SDS empêchent l'agrégation des particules d'argent et forment les micelles grâce aux interactions électrostatiques entre les anions SO_4^{-2} et les cations Ag^+ .

	Echantillons	$[\text{Ag}^+]$	[ligand]	Rapport : R	pH
EDTA	1	10^{-4}	5×10^{-4}	5	4
	2	10^{-4}	5×10^{-4}	5	5
	3	10^{-4}	5×10^{-4}	5	6
	4	10^{-4}	5×10^{-4}	5	9,5
	5	10^{-4}	5×10^{-4}	5	10,5
	6	10^{-4}	1×10^{-4}	1	10
	7	10^{-4}	$2,5 \times 10^{-4}$	2.5	10
	8	10^{-4}	20×10^{-4}	20	10
SDS	9	10^{-3}	8×10^{-3}	8	8
AL	10	10^{-3}	2×10^{-3}	2	10,5

Tableau 3-2 : Conditions de préparation des échantillons.

II. REDUCTION RADIOLYTIQUE

II.1. Source de radiolyse

Pour l'irradiation des ions d'argent, nous avons utilisé la source du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay. Chaque position d'échantillon indique un débit de dose bien défini.

Pour cela, nous avons déterminé le débit de dose grâce au dosimètre de Fricke basé sur l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} .

II.2. Dosimétrie

Le dosimètre chimique le plus fréquemment utilisé est celui de Fricke basé sur la transformation en solution aqueuse d'ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}). Le principe de la méthode consiste, en partant d'une solution d'ions ferreux, à relier la concentration des ions ferriques après irradiation à la dose absorbée dans la solution. Cette opération nécessite au préalable l'étalonnage du système, c'est-à-dire la détermination du rendement G exprimé comme étant le nombre d'ions Fe^{3+} formés pour une énergie absorbée de 100 eV. Cette grandeur vaut $G = 15,6 (100 \text{ eV})^{-1}$ pour le rayonnement du Co^{60} . La mesure de la concentration des ions ferriques est effectuée par spectrométrie d'absorption optique à la longueur d'onde $\lambda = 340 \text{ nm}$.

Le débit de dose de la source \mathcal{J} du LCP varie entre 98 et 3700 Gy h^{-1} selon la distance source-échantillon ainsi que l'indique la dosimétrie donnée dans le Tableau 3-3.

Positions	Débit de dose (Gy h^{-1})	Positions	Débit de dose (Gy h^{-1})	Positions	Débit de dose (Gy h^{-1})
3	2420	8	3600	506	520
4	2880	9	3400	101	400
5	3300	48	2600	503	360
6	3660	209	1700	602	130
7	3700	205	1600	907	98

Tableau 3-3 : Dosimétrie de la source de ^{60}Co du LCP.

III. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

III.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres UV visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHUMADZU (UV3101PC) du département de Physique, UMC. Il est piloté par ordinateur, et sa gamme de travail varie entre 190 nm et 2200 nm. Les cellules

utilisées sont en quartz. Le parcours optique est réglable en cas de besoin et peut varier entre 0.2 et 1 cm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

III.2. Photoluminescence

C'est une technique largement utilisée pour la caractérisation des nanoparticules métalliques et semi-conductrices. Son principe de fonctionnement est simple. On excite les électrons de l'échantillon étudié à l'aide d'un rayonnement monochromatique « laser » et l'on détecte la lumière émise par cet échantillon. Généralement l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement d'excitation. Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type SPEX 1681 0.22m Fluorolog dont dispose le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) à Orsay. La gamme spectrale est 200 - 850 nm, optimisée dans le visible.

Les pics parasites qui apparaissent dans le spectre de photoluminescence (réponse Raman de l'eau, harmonique des longueurs d'onde d'excitation) sont systématiquement supprimés des spectres de photoluminescence.

III.3. Microscopie optique

Une observation par un microscope optique est effectuée sur les échantillons préparés en solution. Le microscope de type SIEMENS, disponible au Laboratoire Microstructures et Défauts, est piloté par un ordinateur. A l'aide d'une caméra intégrée on peut observer l'image sur écran et localiser ensuite la zone désirée de l'échantillon.

III.4. Analyse X

L'analyse X est une technique basée sur l'interaction rayonnement – matière. Elle se fait à l'aide de spectromètre capable de détecter et de traiter les rayonnements X émis par l'échantillon, quand ce dernier est soumis à un rayonnement très énergétique (les électrons). Elle est désignée de deux manières différentes selon le paramètre d'analyse utilisé: soit W.D.S, (Wave length Dispersive Spectrometry) lorsque le rayonnement est analysé en fonction de la longueur d'onde; soit E.D.S (Energy Dispersive Spectrometry) lorsque l'analyse est effectuée en fonction de l'énergie. Dans les deux cas, l'analyse X

fonctionne en sonde fixe et permet de donner des profils de compositions, ainsi que la répartition des éléments détectés.

L'étude par analyse X a été faite dans le laboratoire (LMDM), sur un appareillage couplé MEB-Analyse X travaillant en énergie dispersive (EDS), de marque RÖNTEC. Le traitement des données se fait à l'aide d'un logiciel RÖNTEC Edwin NT. Un analyseur multicanal permet d'afficher l'histogramme des événements détectés, classés en fonction de leur nombre (en ordonnée : Coups Par Secondes), et de leur énergie de 0 à 40 k eV (en abscisse). Connaissant les énergies auxquelles correspondent les pics du spectre enregistré, un programme d'identification fournit la composition élémentaire et les proportions de tous les éléments constituant le matériau analysé.

III.5. pH-métrie

Un pH-mètre de type CRISON 507, sert à mesurer le pH des solutions préparées.

Conclusion

Dans ce troisième chapitre, après avoir sélectionné les produits chimiques nécessaires à la préparation des échantillons, nous avons présenté les méthodes permettant leur caractérisation. Pour étudier les propriétés optiques des agrégats d'argent nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-visible et la photoluminescence.

CHAPITRE IV
PROPRIETES OPTIQUES DES
NANOPARTICULES D'ARGENT

I. PROPRIETES OPTIQUES DES CLUSTERS D'ARGENT

I.1. Introduction

Les agrégats d'argent suscitent un intérêt particulier de plusieurs chercheurs car ils possèdent un double intérêt fondamental et pratique. En effet, comme ils possèdent un spectre optique dans le domaine UV-visible, ils constituent un modèle d'étude des premiers stades de nucléation et de croissance des agrégats métalliques. Du point de vue pratique, les nanoparticules d'argent qu'elles soient à l'état colloïdal ou déposées sur des surfaces, ouvrent la voie à une large gamme d'applications en catalyse, en électronique et en photovoltaïque et plus récemment en photonique où l'argent est utilisé comme substrat pour la technique SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) [36]. Ainsi, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude des nanoparticules d'argent dans divers milieux, tels que :

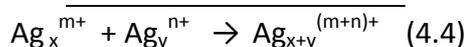
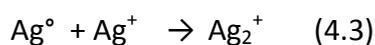
- Les micelles organiques sphériques [37] pour la synthèse des nanocoques métalliques (nanoshells).
- En solution [38] sous forme de particules colloïdales stables, ou pour les très petites tailles sous forme d'espèces transitoires à très courte durée de vie.

I.2. Radiolyse de l'argent

Lorsque que les ions métalliques Ag^+ sont présents dans la solution irradiée, ils réagissent avec les espèces primaires de la radiolyse du solvant. Ils sont en particulier réduits par l'électron solvaté e^-_{aq} et par le radical $\text{R}^{\bullet}\text{OH}$:



Les atomes isolés qui sont formés par la réaction sont thermodynamiquement instables, ils ont tendance à coalescer, donnant naissance à des agrégats plus ou moins chargés:



De telles associations confèrent aux agrégats une charge globale positive tant que la réduction est partielle, qui contribue à leur stabilité colloïdale du fait des répulsions électrostatiques. La réduction des agrégats chargés se poursuit jusqu'à réduction totale du métal [24].

Dans l'eau additionnée d'alcool, on peut estimer le rendement radiolytique maximal de réduction des ions Ag^+ :

$$\begin{aligned}
 G_{red,max} &= G(e^-_{aq}) + G(\cdot ROH) \\
 &= G(e^-_{aq}) + G(OH\cdot) + G(H\cdot) \\
 &= 0.28 + 0.28 + 0.06 \\
 &= 0.62 \mu\text{mol.J}^{-1}
 \end{aligned}$$

I.3. Etude d'agrégats d'argent non complexés en solution aqueuse

I.3.1. Spectres d'absorption d'agrégats d'argent solvatés seuls (en l'absence de ligands)

Avant d'entamer l'étude des propriétés optiques des clusters d'argent complexés par un ligand, il est nécessaire de connaître les propriétés spectrales des agrégats transitoires produits au cours des premières étapes d'irradiation.

L'évolution spontanée des atomes d'argent créés par radiolyse pulsée dans une solution aqueuse d'ions métalliques a été étudiée en détail (J. Baxendale 1965) [39]. Les ions d'argent sont réduits par l'électron hydraté (e^-_{hyd}) dont le spectre d'absorption est bien connu ($\lambda_{max} = 720 \text{ nm}$). La disparition de e^-_{aq} est concomitante avec l'apparition d'une espèce absorbant à 360 nm correspondant à l'argent atomique Ag° , puis Ag_2^+ qui possède un pic à $\lambda_{max} = 310 \text{ nm}$ et l'espèce Ag_4^{2+} qui apparaît à $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$. Le spectre d'absorption des espèces transitoires tel qu'il a déjà été observé par Pukies et al (J.Pukies1968) [40] est représenté sur la figure 4-1.

Plus tard, d'autres espèces de taille beaucoup plus grande, caractérisées par une bande à $\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$ apparaissent. Celle-ci correspond à l'absorption du plasmon et indique la formation d'agrégats de taille supérieure.

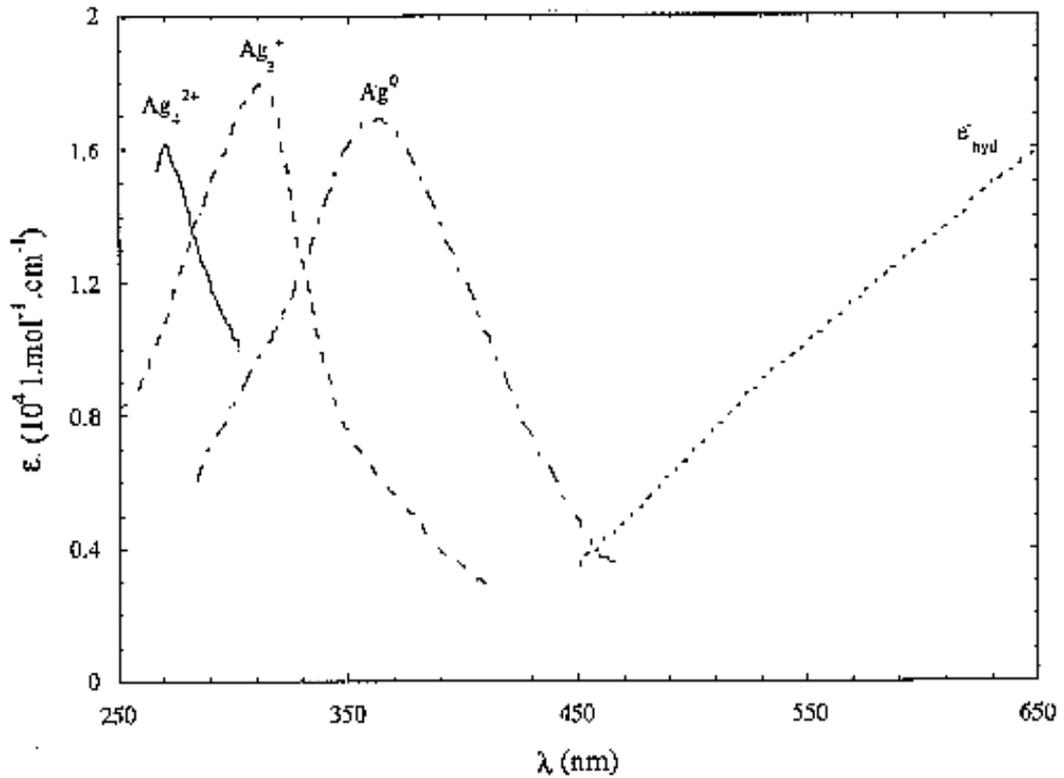


Figure 4-1: Spectres d'absorption de diverses espèces transitoires formées au cours de la radiolyse impulsionnelle d'une solution aqueuse d'argent [40]

L'évolution temporelle ($0,1 \leq t \leq 100$) ms s'accompagne d'une augmentation de l'intensité et d'une diminution de la largeur de la bande du plasmon (figure 4-2). Celle-ci se déplace progressivement vers le rouge, indiquant la formation d'agrégats de nucléarité croissante. Le spectre stable observé à $t \geq 100$ ms, présente une bande à 400 nm, caractéristique des colloïdes d'argent observés en continu [40].

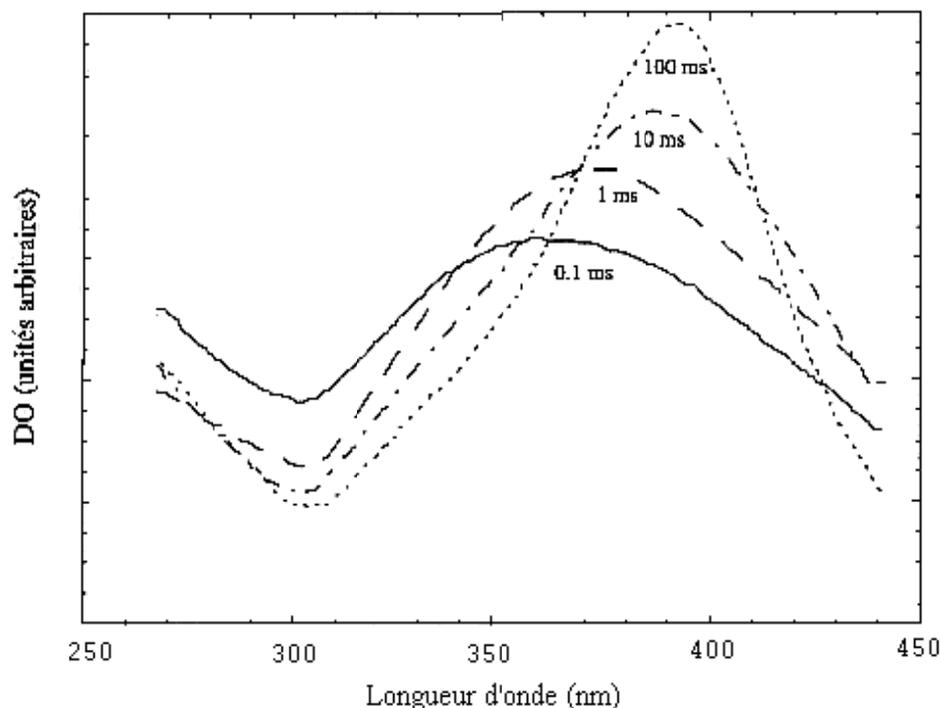


Figure 4-2 : Spectres transitoires d'agrégats d'argent à différents temps obtenus par radiolyse pulsée [24].

1.3.2. Variation du potentiel redox avec la taille

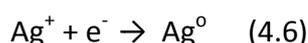
La taille des agrégats qui détermine les positions des niveaux énergétiques électroniques, est l'un des facteurs déterminants à prendre en compte pour expliquer les propriétés thermodynamiques des clusters.

Le potentiel redox correspondant au métal massif est inconnu dans le cas de l'argent. La demi-réaction redox mettant en jeu une électrode d'argent en présence d'ions Ag^+ s'écrit :



Le potentiel électrochimique correspondant vaut : $E_{\text{met}}^0 = 0,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$ [41].

Dans le cas du monomère, la réaction de réduction s'écrit :



Un calcul basé sur un cycle thermodynamique a permis à Henglein [41] de déterminer le potentiel redox du couple monomérique Ag^+/Ag^0 , ce potentiel vaut : $E_{1^0}^0 = -1,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Cette valeur, exceptionnellement basse par rapport à celle de l'argent de l'état massif, lui confère une grande aptitude à donner des électrons. L'argent à l'état divisé connu pour être noble à l'état massif est donc fragile vis-à-vis de la corrosion.

I.3.3. Effet du solvant

La forte interaction de l'atome ou de l'agrégat avec le solvant se traduit par la dépendance du spectre d'absorption optique en fonction du solvant. Le tableau (4.1) montre les maxima des transitions optiques de Ag^0 et Ag_2^+ solvatés qui se trouvent à des longueurs d'onde d'autant plus déplacées vers le bleu que la polarité du solvant augmente.

Ce type de transition est appelé transfert de charge au solvant (CTTS) et correspond à un spectre de transfert d'électron.

Milieu Espèce	H ₂ O	NH ₃		EDA	HF
		23 ° C	- 50 ° C		
Ag ⁰	360	435	450	440	
Ag ₂ ⁺	310	390	380	345	300
Ag ₄ ²⁺	260 , 275				

Tableau 4-1 : Position des maxima d'absorption optique de l'atome et des premiers agrégats d'argent dans divers solvants [41].

Les clusters oligomères d'argent ou d'agrégats d'argent de quelques atomes ($n < 10$), n'étaient connus en phase solvatée que comme espèces transitoires à très courte durée de vie. Plus récemment, ils ont été stabilisés grâce au pouvoir complexant des ligands [42]. Désormais, il est possible de synthétiser des particules d'argent dont la couleur dépend de la taille. Grâce à son grand pouvoir complexant, le polyacrylate a permis de stabiliser d'une façon exceptionnelle des agrégats d'argent de quelques atomes seulement (clusters oligomères d'argent) [43], [44], [45].

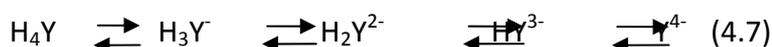
II. PROPRIETES OPTIQUES D'ARGENT COLLOIDAL STABILISE PAR EDTA

II.1 introduction :

L'éthylène diamine tétra-acétique est un agent couramment utilisé pour ses propriétés complexantes. Il présente, selon le pH, jusqu'à quatre fonctions carboxylates. Nous voulons savoir si, en l'absence de chaîne polymérique, ces groupements sont capables de stabiliser des clusters d'argent.

II.1.1 Complexation des ions Ag^+

L'éthylène diamine tétraacétique EDTA, noté H_4Y , comporte quatre groupements $COOH$. Les valeurs de pK_a sont 2 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3 pour les équilibres acido-basiques respectifs :



Lorsque le pH augmente, les groupements COO^- attirent les ions Ag^+ par effet électrostatique. L'ajout de quantités de plus en plus grandes de Y^{4-} , offre aux ions Ag^+ un nombre de sites COO^- susceptibles de les accueillir. Comme c'est la forme quatre fois déprotonée Y^{4-} de l'EDTA qui complexe les ions Ag^+ , nous avons travaillé à pH basique. En outre, nous avons utilisé un rapport $\left(\frac{[EDTA]}{[Ag^+]}\right) \geq 5$ de telle sorte que tous les ions Ag^+ soient très majoritairement complexés par Y^{4-} .

II.1.2 Irradiation

Nous avons préparé une solution de concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M en sulfate d'argent, 10^{-4} M en EDTA et 0.2 M en isopropanol en milieu basique. La dose d'irradiation est 16 krad.

L'étude par spectrophotométrie UV-Visible nous a permis d'identifier les espèces formées sous l'effet de l'irradiation. La figure (4.3) présente le spectre d'absorption de la solution avant et après irradiation.

Ce spectre montre une bande à 400 nm et un épaulement à $\lambda < 300$ nm. L'absorption à 400 nm correspond à la bande du plasmon située dans le visible, caractéristique de l'argent à caractère métallique. Elle est obtenue généralement dans le cas des agrégats libres en solution en présence d'un agent tensioactif, leur nombre d'agrégation est grand et leur taille est de

l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. L'autre bande dans le domaine UV montre la présence de clusters oligomères de faible nucléarité, ($\text{Ag}_n^{\text{x}+}$ $n < 10$) connus en phase transitoire [46], [47] et stabilisés ici grâce au pouvoir complexant des groupements COO^- de EDTA.

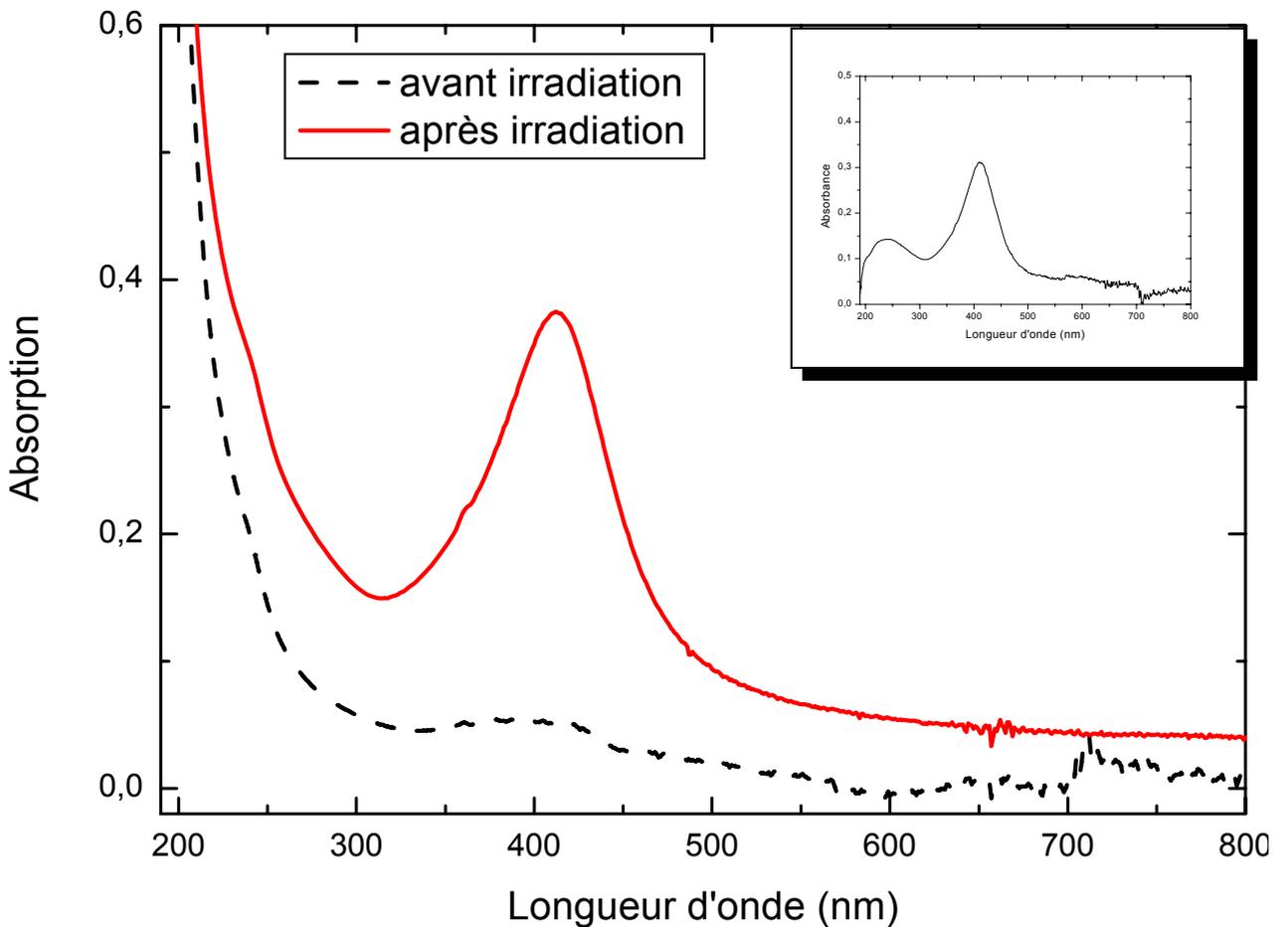


Figure 4-3 : Spectres d'une solution contenant du sulfate d'argent $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et de EDTA $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et de l'isopropanol 0.2 mol.l^{-1} à $\text{pH}= 10$, $D=16 \text{ krad}$, $l=0,2 \text{ cm}$. Encart : spectre différentiel pris par rapport à la solution non irradié.

Nous avons préparé un échantillon en couche mince, déposé sur une lame de verre, de concentration $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en ions d'argent et $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en EDTA. L'observation est représentée sur la figure (4-5).

La figure (4-4) représente la micrographie effectuée par microscopie optique de cet échantillon.

La figure (4-5) représente l'analyse X (EDS) met en évidence, la présence de Ag et des constituants de EDTA (C, Na, O, N).

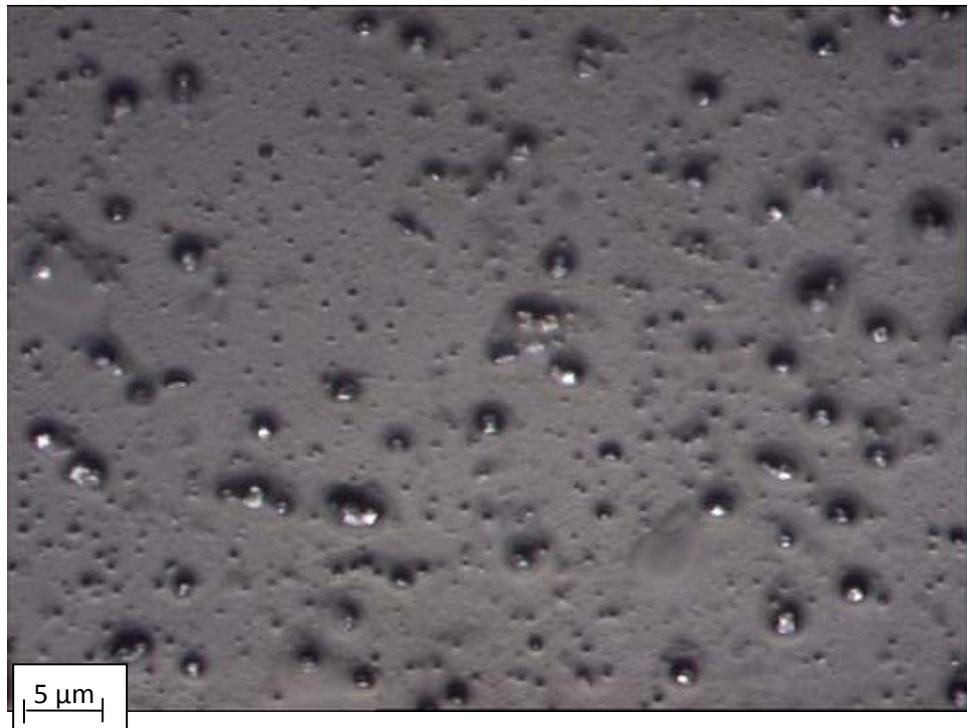


Figure 4-4 : Micrographie des clusters d'argent.

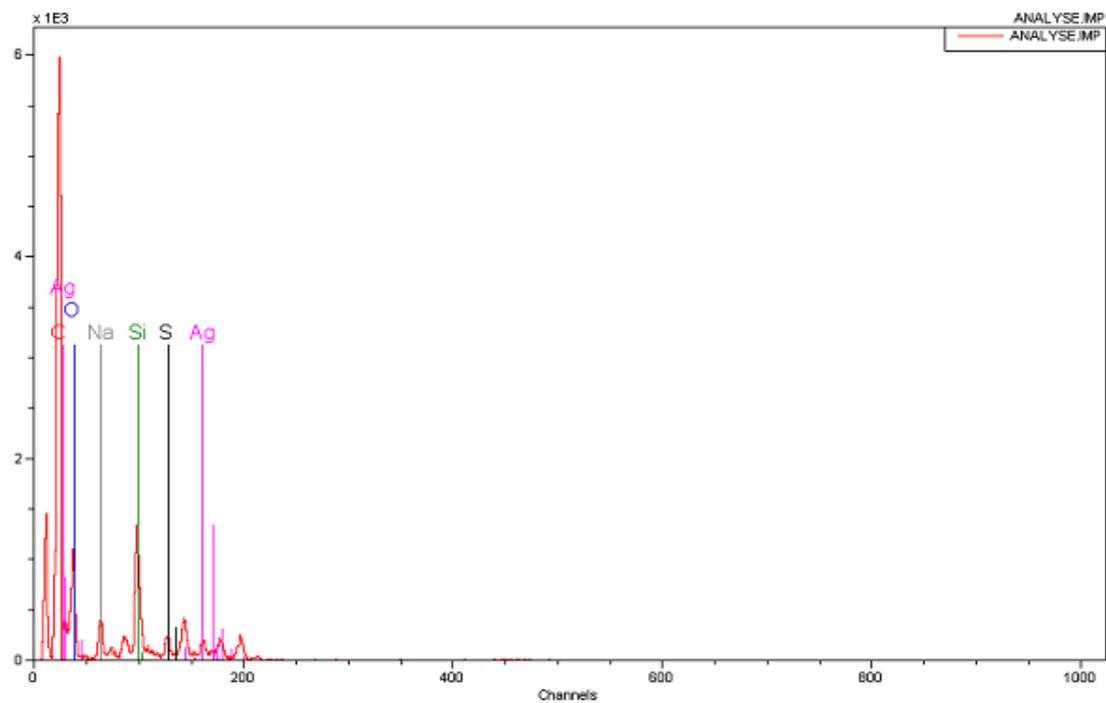


Figure 4-5: Spectre d'analyse X d'agrégats d'argent stabilisés par EDTA.

II.2 Formation d'agrégats d'argent en présence de EDTA

Nous allons maintenant étudier l'influence de divers facteurs sur les spectres d'absorption d'agrégats d'argent en présence de EDTA (dose, pH, rapport, vieillissement).

II.2.1. Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur les propriétés optiques d'agrégats d'argent, nous avons irradié une solution contenant 10^{-4} mol.l⁻¹ en ions Ag⁺ et $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ en EDTA dont le pH a été ajusté à diverses valeurs à l'aide de NaOH. Le spectre obtenu à pH ≤ 5 présente une bande de plasmon fortement asymétrique, montrant que les agrégats obtenus dans ces conditions sont polydisperses. Lorsque le pH augmente (≥ 6), la bande d'absorption se symétrise indiquant de ce fait, une répartition uniforme des agrégats générés.

Entre pH 6 et 9,5 ; la bande d'absorption reste centrée autour de 400 nm, alors que la densité optique maximale augmente avec le pH. Pour des pH $\geq 10,5$, la densité optique diminue, il se forme un précipité, défavorable à la formation d'agrégats d'argent.

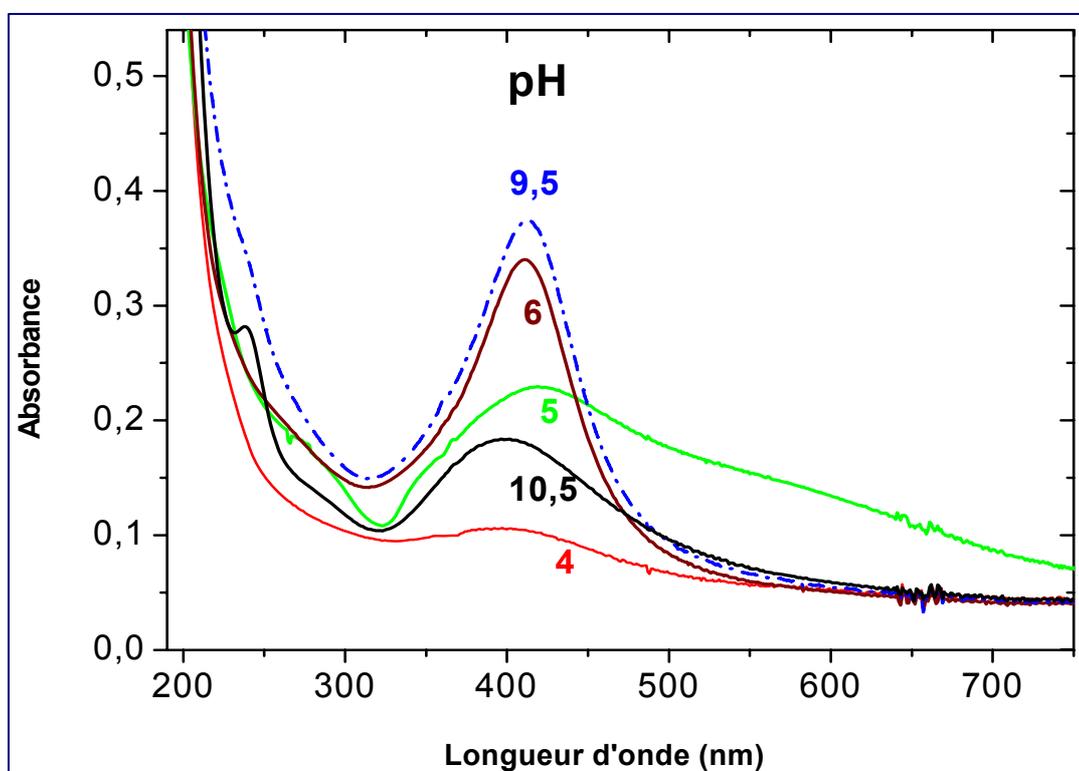


Figure 4-6 : Spectres d'une solution contenant $[Ag^+] = 10^{-4}$ mol.l⁻¹, $[EDTA] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ et $[isopropanol] = 0.2$ mol.l⁻¹ à différents pH, Dose = 16 krad, $l = 0,2$ cm.

Lorsque le pH augmente, la proportion d'ions métalliques complexés augmente. Ainsi, La présence de EDTA ralentit le processus d'agrégation. Ce ralentissement est d'autant plus important que le milieu est basique [46]. Il s'observe dès la réduction initiale des ions métalliques par l'électron solvaté.

Lorsque les agrégats sont formés, ils sont complexés par les ligands en excès, ce qui leur confère une charge globale surfacique importante. Ces charges de surfaces, d'autant plus importantes que le pH est basique, vont gêner électrostatiquement la coalescence.

II.2.2. Effet de dose

La dose nécessaire pour réduire tous les ions Ag^+ dans une solution est donnée par le rendement radiolytique G (chapitre1). La dose nécessaire à la réduction de tous les ions Ag^+ en supposant que le rendement G est de 6 réductions par 100 eV d'énergie déposée dans le milieu est de 16 krad pour une concentration 10^{-4} M en ions Ag^+ .

L'effet de dose a été effectué à deux pH différents, pH = 6 et 10 (figures 4.7 et 4.8).

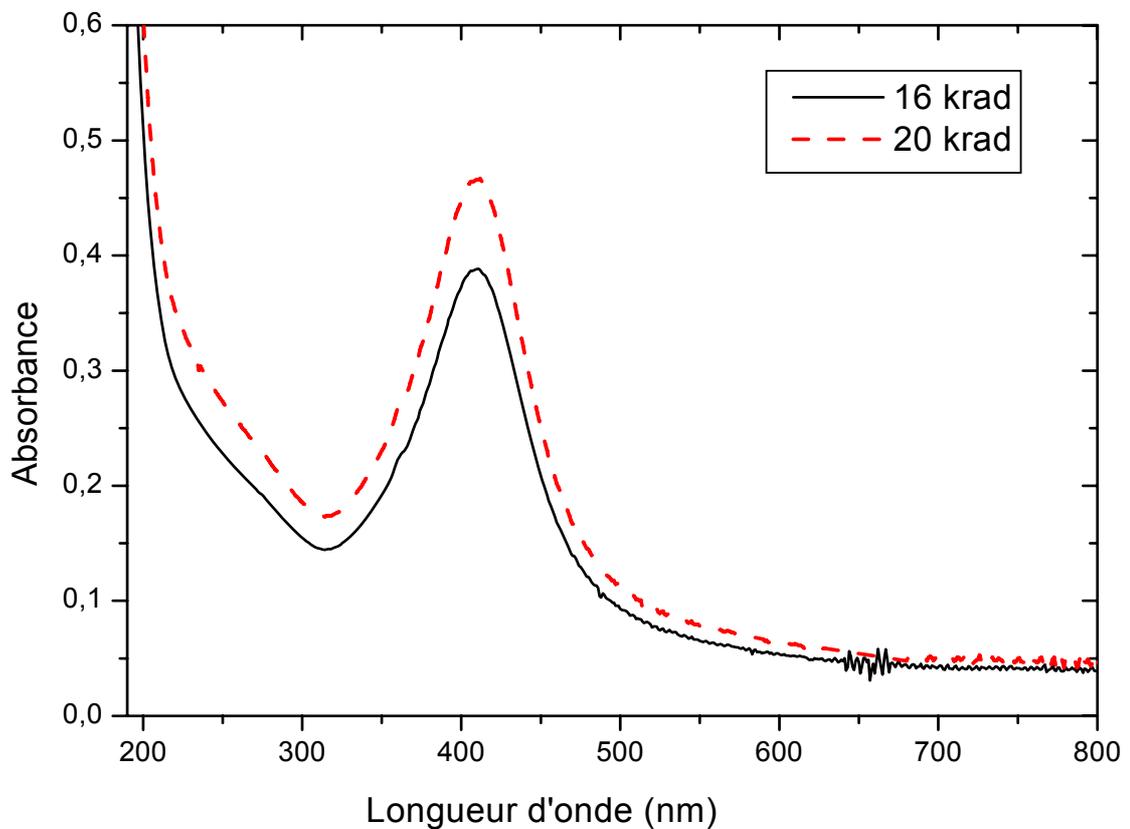


Figure 4-7 : Spectres d'une solution contenant du sulfate d'argent 10^{-4} mol.l⁻¹, EDTA 5.10^{-4} mol.l⁻¹ et de l'isopropanol 0.2 mol.l⁻¹ à différentes doses, le pH est 10, $l = 0,2$ cm.

Pour une concentration et un pH donnés, la densité optique de la bande du plasmon augmente de la même manière avec la dose d'irradiation montrant la formation d'un nombre de clusters d'argent de plus en plus grand. Les coefficients d'extinction ϵ estimés dans ces cas sont $19340 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $D= 16 \text{ krad}$ et $23275 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $D= 20 \text{ krad}$. L'augmentation de la densité optique est donc attribuée à un processus de réduction qui accroît le nombre d'atomes d'argent réduits. Ce processus s'arrête lorsque la réduction est Complète.

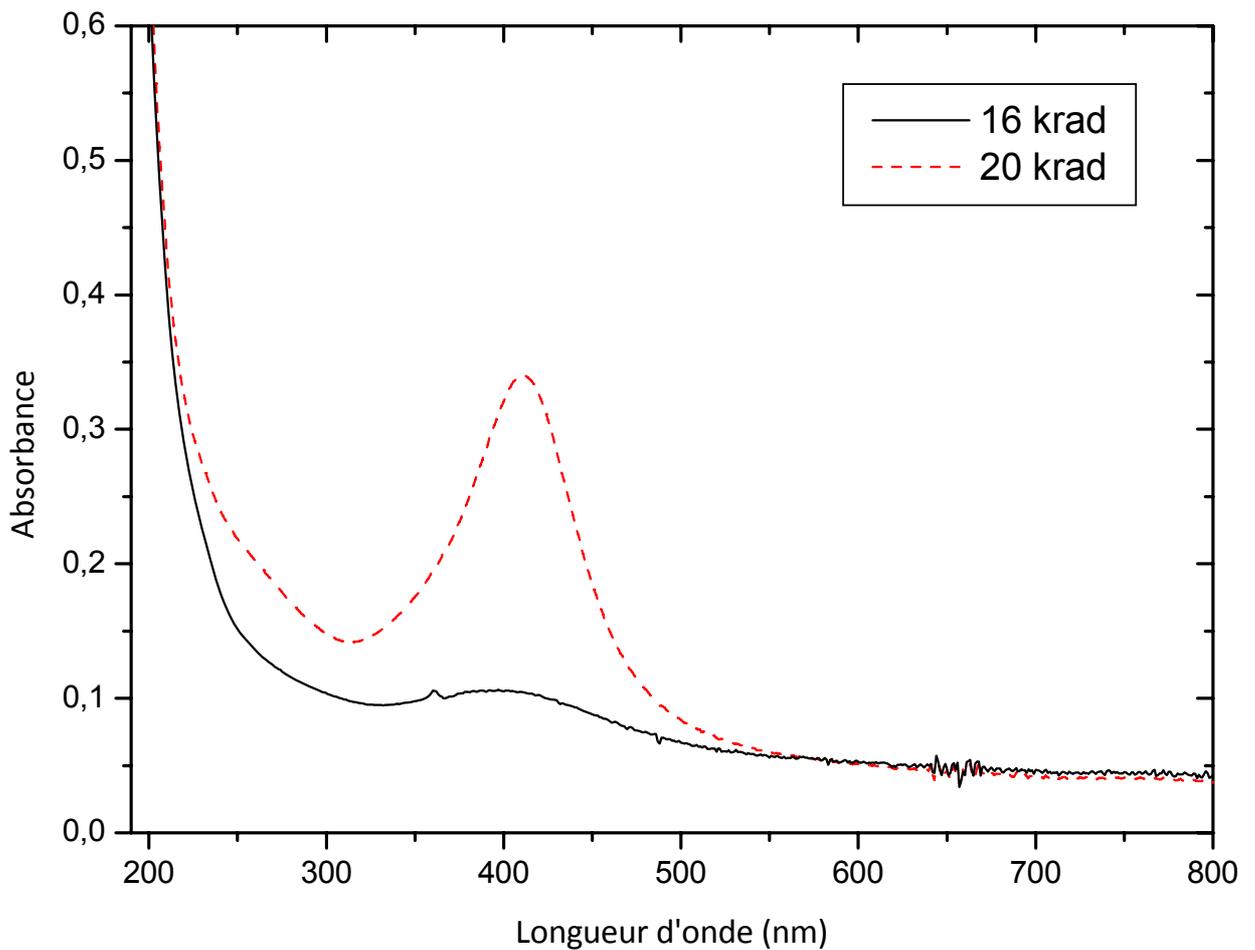


Figure 4-8 : Spectres d'une solution contenant du sulfate d'argent $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, EDTA $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et de l'isopropanol 0.2 mol.l^{-1} à différentes doses, le pH est 6.

Dans le cas d'un milieu acide (pH=6), la densité optique de la bande du plasmon augmente de la même manière avec la dose d'irradiation impliquant l'augmentation du coefficient d'extinction ϵ de $5279 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $D= 16 \text{ krad}$ et $16940 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $D= 20 \text{ krad}$. La faible densité optique à pH = 6 qu'à pH 10 peut s'interpréter en termes de complexation des ions

métalliques par EDTA. Le processus de réduction est d'autant plus important que le milieu est basique.

D'après les figures (4.7) et (4.8), le pouvoir complexant de EDTA est d'autant plus important que le pH est basique. Les ions Ag^+ sont liés aux groupements COO^- par des interactions coulombiennes dans un environnement aqueux.

II.2.3. Effet du rapport de concentrations $R = [\text{EDTA}]/[\text{Ag}^+]$

Nous avons préparé une série d'échantillons à diverses concentrations en EDTA, tel que $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ M}$. Les spectres d'absorption sont présentés sur la figure (4.9).

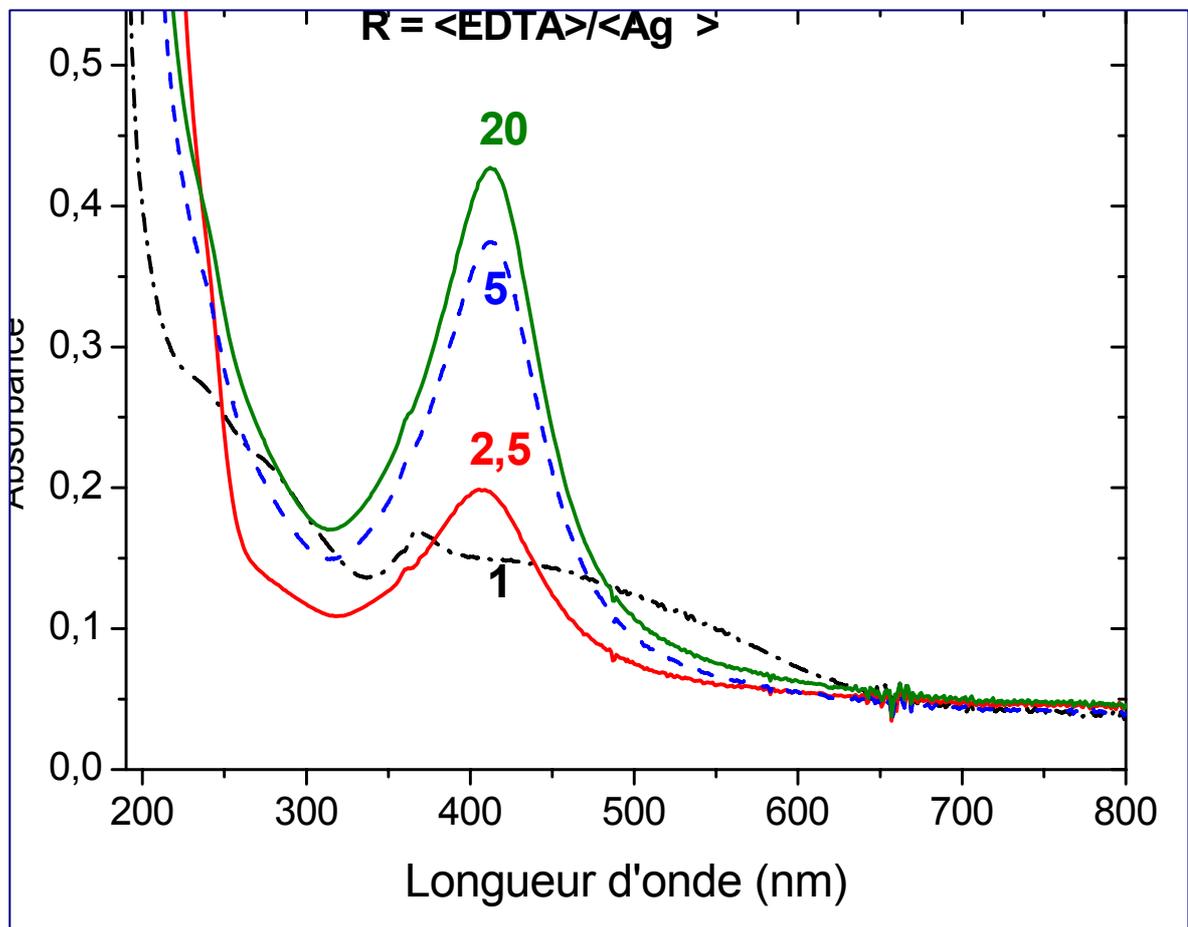


Figure 4-9 : Spectres d'une solution contenant $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ du sulfate d'argent et à différentes concentrations en EDTA et de l'isopropanol 0.2 mol.l^{-1} , la dose est 16 krad et le pH est 10, $l = 0,2 \text{ cm}$.

Le spectre montre un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ces changements indiquent une augmentation de la taille des agrégats. En ce qui concerne la densité optique, l'intensité des pics d'absorption augmente avec la

concentration initiale en EDTA. Lorsque le rapport R augmente, c'est-à-dire en augmentant la quantité d'ions γ^4 , les ions Ag^+ sont complexés par les ligands en excès, permettant la stabilisation d'un nombre de plus en plus important d'agrégats d'argent.

II.2.4. Effet de vieillissement

Afin d'étudier l'effet de vieillissement sur les propriétés optiques des clusters d'argent, le spectre d'absorption de l'échantillon de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en ion d'argent et $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en EDTA a été pris 1 mois après la préparation.

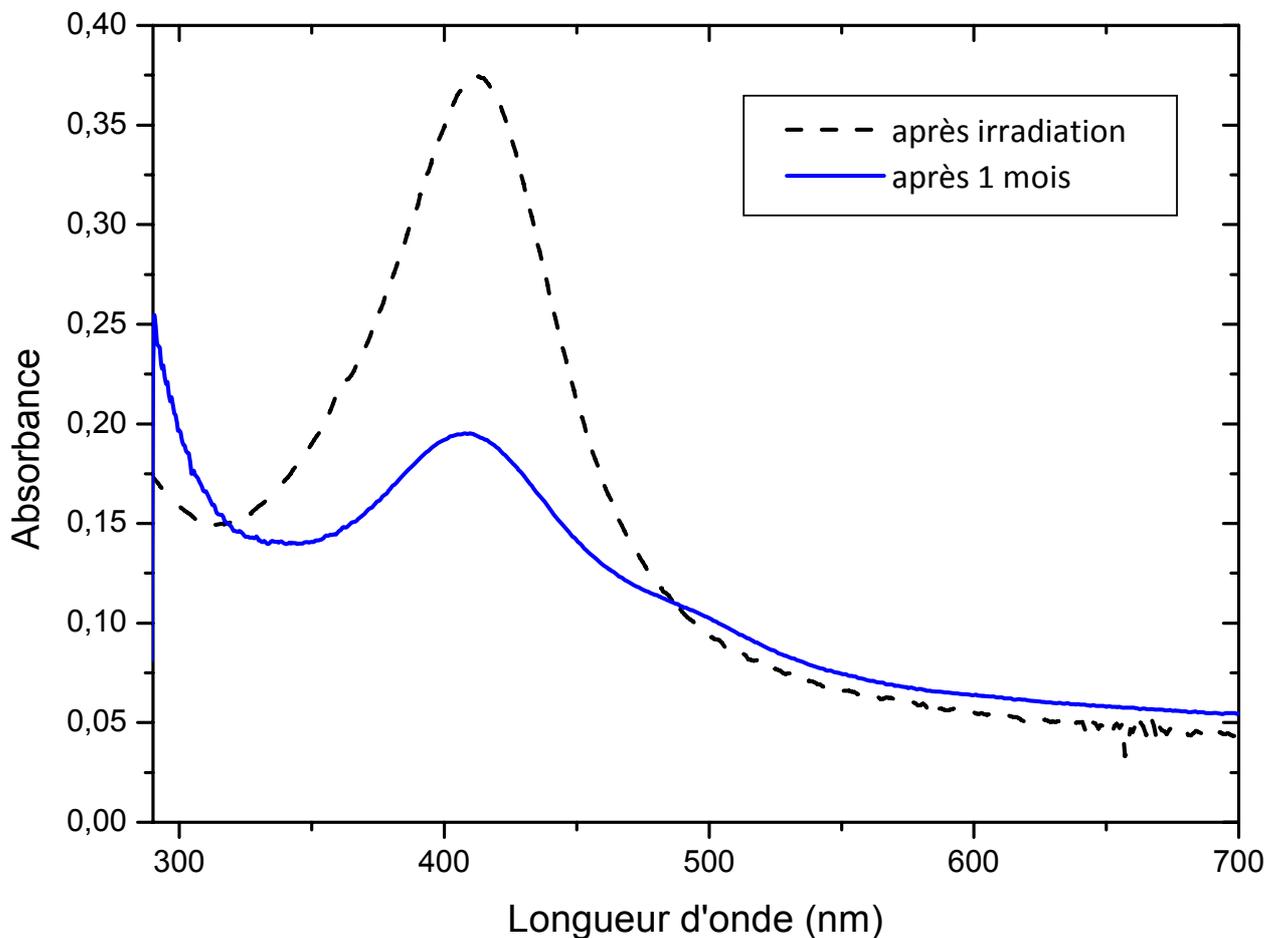


Figure 4-10 : Spectres d'une solution contenant $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ du sulfate d'argent et $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en EDTA et de l'isopropanol 0.2 mol.l^{-1} , la dose est 16 krad et le pH est 10, $l = 0,2 \text{ cm}$.

Le spectre juste après irradiation présente la bande du plasmon. Après un mois, la bande d'absorption décroît en intensité et un épaulement apparaît autour de 500 nm dû au grossissement de la taille des particules.

II.3. Caractérisation par photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence nous permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par l'ensemble des nanoparticules. Afin de compléter l'étude des propriétés optiques des nanoparticules d'argent, nous avons utilisé la technique de photoluminescence.

Pour cela, nous avons choisi une série d'échantillons de même rapport R=5 (même concentration en Ag) et préparés à divers pH et à des doses d'irradiation différentes, la longueur d'onde d'excitation est 250 nm.

Lorsque les échantillons Ag_n /EDTA sont excités à 400 nm, le spectre d'émission ne présente aucune bande. Ainsi, les particules Ag_n à caractère métallique n'émettent pas de lumière.

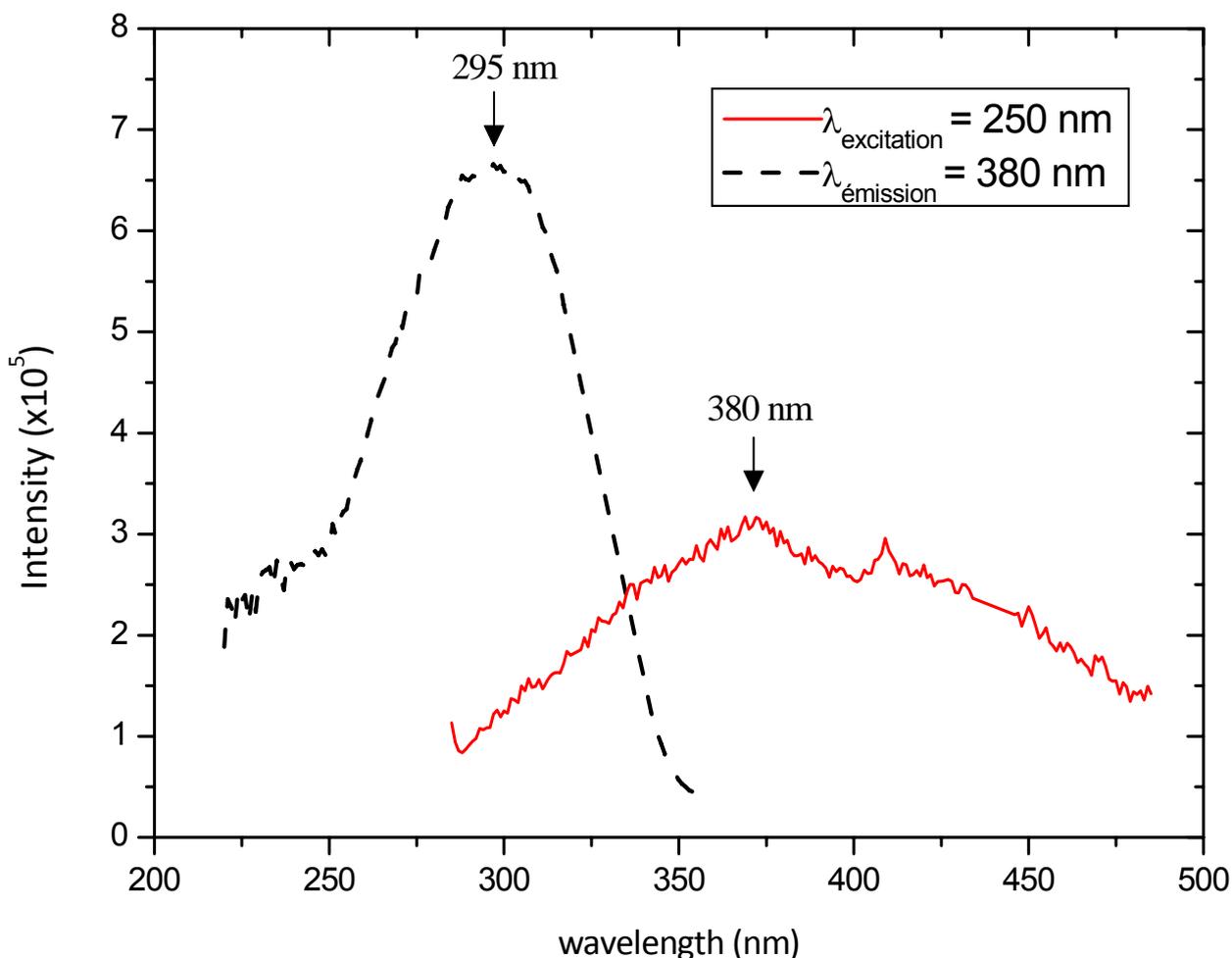


Figure 4-11 : Spectre d'excitation – émission d'une solution contenant 10^{-4} mol.l⁻¹ de sulfate d'argent, $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ de EDTA et de l'isopropanol 0.2 mol.l⁻¹, la dose est 16 krad et le pH est 6.

A pH = 6, et pour une dose d'irradiation de 16 krad, le spectre de photoluminescence (figure 4-11) montre qu'il y a une large bande d'émission dans la région UV-visible $300 \leq \lambda \leq 460$ nm. Cette émission est attribuée aux clusters oligomères Ag_n^{x+} qui absorbent autour de 295 nm [48]. En effet, le spectre d'excitation de particules $Ag_n/EDTA$ pour une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{émi}} = 380$ nm montre une bande autour de 295 nm.

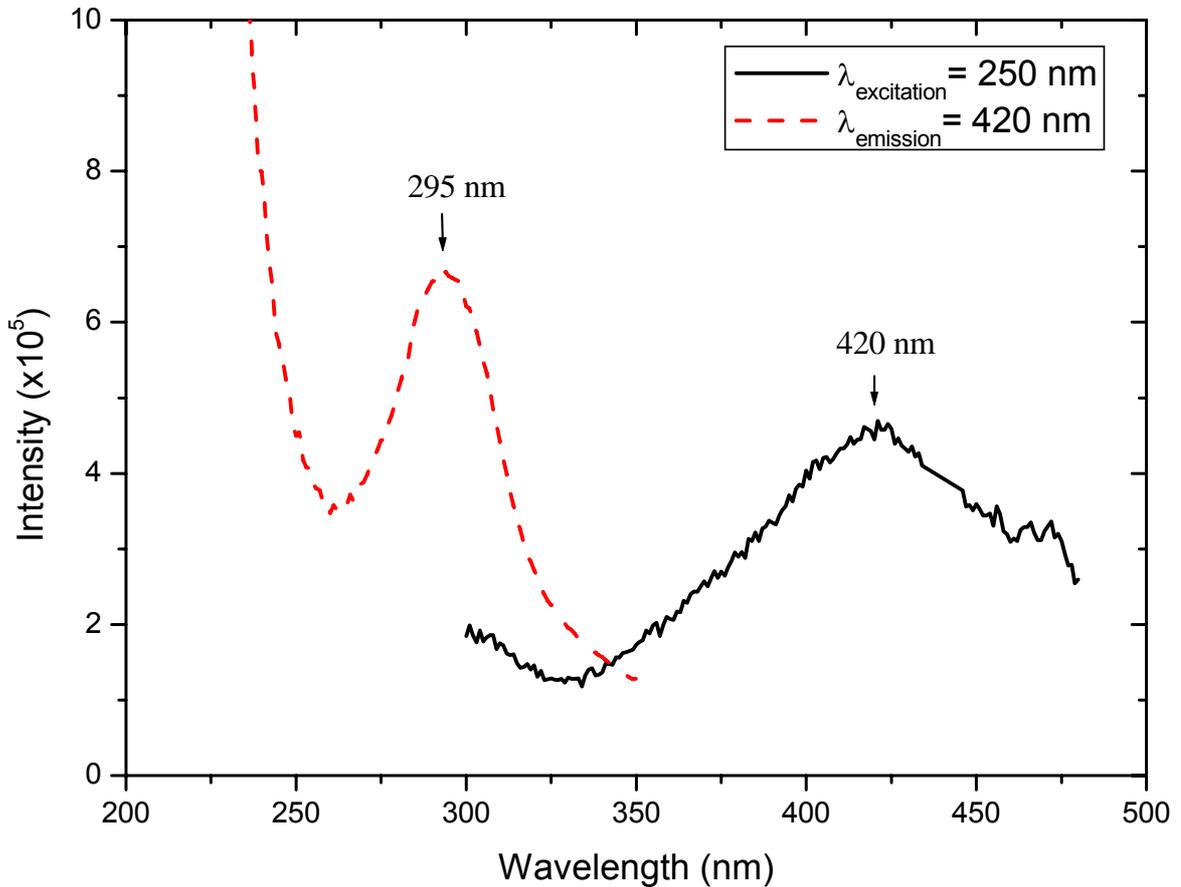


Figure 4-12 : Spectres d'une solution contenant $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en sulfate d'argent, $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en EDTA et de l'isopropanol 0.2 mol.l^{-1} , la dose est 16 krad et le pH est 10.

A pH = 10 et une dose de 16 krad, la bande d'émission des clusters absorbant à 295 nm s'étale entre 350 nm et 550 nm (figure 4.12). Ainsi, l'augmentation du nombre de groupements COO^- avec le pH, provoque un déplacement vers le rouge de la bande d'émission des clusters oligomères Ag_n^{x+} .

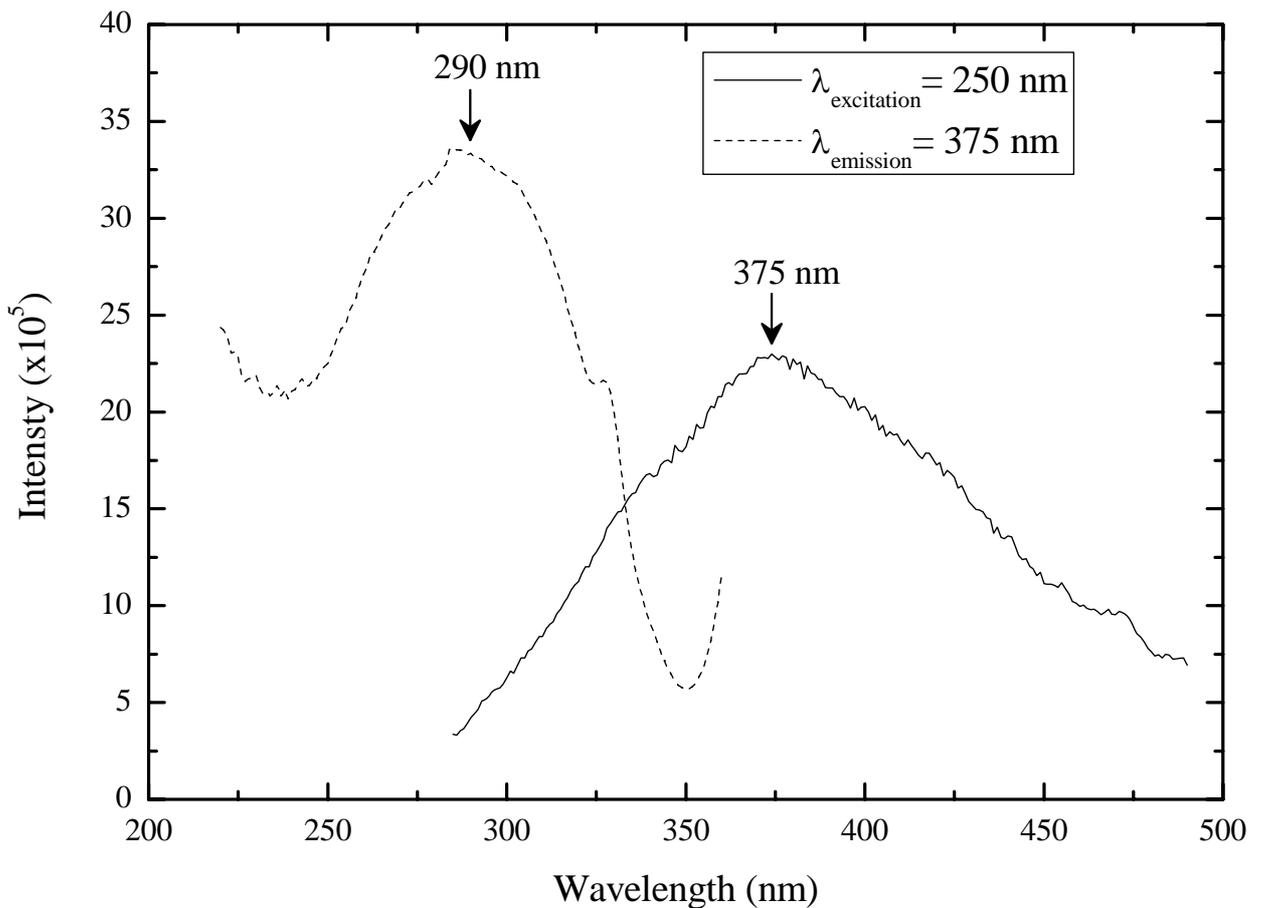


Figure 4-13 : Spectres d'une solution contenant $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en sulfate d'argent, $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en EDTA et de l'isopropanol 0.2 mol.l^{-1} , la dose est 20 krad et le pH est 6.

Le spectre d'émission d'un échantillon Ag^+/EDTA à pH= 6, irradié à une dose supérieure (20 krad) présente une bande d'émission intense à 375 nm des clusters Ag_n^{x+} (figure 4.13). Le spectre d'excitation des particules Ag_n^{x+} ainsi obtenues présente une large bande d'absorption à 290 nm.

L'augmentation de la dose d'irradiation à pH acide permet de former un nombre de clusters Ag_n^{x+} de plus en plus grand permettant de multiplier le nombre de sites émetteurs, donnant par conséquent un spectre d'émission intense, d'où l'intérêt pratique d'agrégats d'argent obtenus dans tels conditions.

Sur la figure (4.14) est reporté le spectre de photoluminescence d'un échantillon de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en ion d'argent, $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ en EDTA et 0.2 mol.l^{-1} isopropanol à pH= 10 et pour une dose de 20 krad.

Ce spectre, comparé à celui de la figure (4.12) (pH= 10, dose= 16 krad), montre que la dose n'a pratiquement pas d'effet à pH basique.

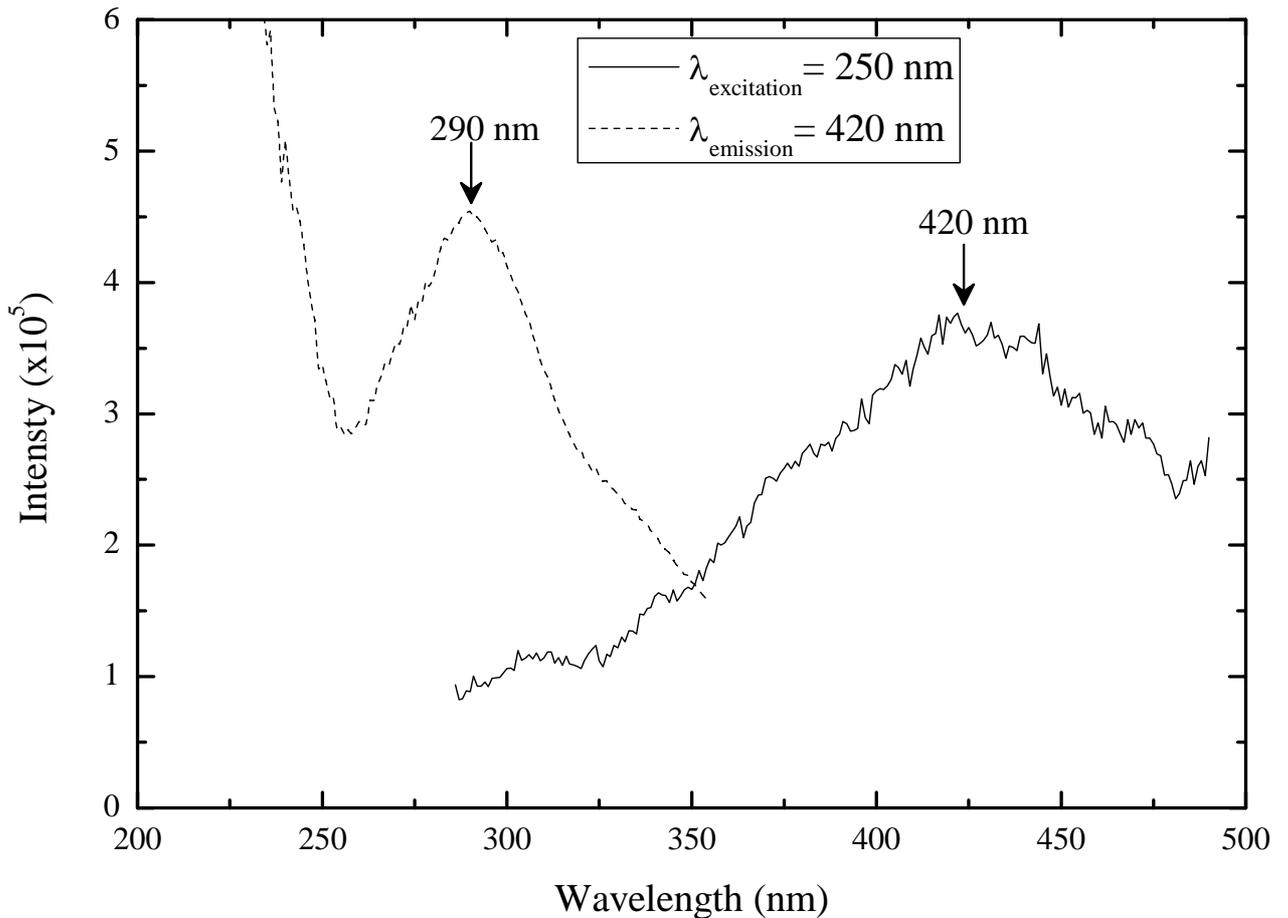


Figure 4-14 : Spectres d'une solution contenant $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ du sulfate d'argent et de EDTA $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et de l'isopropanol 0.2 mol.l^{-1} , la dose est 20 krad et le pH est 10.

Ces bandes d'émission dues à l'interaction métal/ligand (Ag/COO^-) sont attribuées aux clusters oligomères (Ag_n^{x+} ; EDTA) absorbants autour de 295 nm.

III. SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE DE NANO-OBJETS D'ARGENT EN PRESENCE DE STRUCTURES ORGANISÉES

III.1. Introduction

Les nano-objets métalliques ont un intérêt important dans le domaine des nanosciences. Les nano-coques métalliques apparaissent comme un système typique pour observer les propriétés physiques induites par une taille limitée. Leurs propriétés optiques ont été étudiées dans le cas des particules de silice couvertes par Au ou Ag. La synthèse de nano-objets présentant des propriétés optiques intéressantes variant avec la géométrie constitue un défi de nos jours.

Nous développons une stratégie basée sur l'association des propriétés d'auto-assemblage des molécules organiques et la synthèse radiolytique. En effet, d'une part, la variété des structures formées par des molécules amphiphiles mène à un panneau large pour des modèles de nano-objets. D'autre part, la procédure de la radiolyse mène à des agrégats métalliques monodisperses à partir desquels on peut s'attendre à obtenir des couches métalliques homogènes par réduction radiolytique d'ions Ag^+ présents dans la solution.

III.2. Réalisation des nanostructures organométallique

Nous allons développer dans ce paragraphe une méthode originale permettant de réaliser de nano-objets métalliques (nano-coques ou sphères creuses).

Nous avons étudié la formation de nano-coques métalliques obtenues par radiolyse de l'argent à la surface de micelles d'acide gras.

La méthode de microémulsion (micelle inverse) [49] est introduite pour la synthèse de nanoparticules avec un diamètre et une morphologie spécifiques. En outre, la micelle inverse empêche l'agrégation des nanoparticules, la nucléation et la croissance sont limitées à l'intérieur du cœur de la micelle inverse. En effet, plusieurs agents tensioactifs tels que SDS (sodium dodécyl sulfate), AL (acide linoléique) ont été utilisés pour la formation des nanoparticules d'argent stables.

III.3. Définition des tensioactifs

Les tensioactifs ou détergents sont des molécules possédant une tête hydrophile (COOH ou SO_3Na) et une chaîne carbonée hydrophobe. Adsorbés à la surface de l'eau, ils réduisent l'énergie de surface et sont donc appelés tensioactifs.

En revanche, mis à la surface de l'eau quelques molécules vont se placer à l'interface eau-air abaissant la tension de surface pendant que d'autres passent dans la sous phase aqueuse.

On montre qu'il existe une certaine quantité de détergent en solution dans l'eau, nommée concentration micellaire critique (cmc) [50], à partir de laquelle, les micelles se forment. Au dessus de la cmc, toutes les molécules rajoutées à la solution vont s'associer en micelle où les chaînes hydrocarbonées se regroupent pour ne plus être au contact avec l'eau.

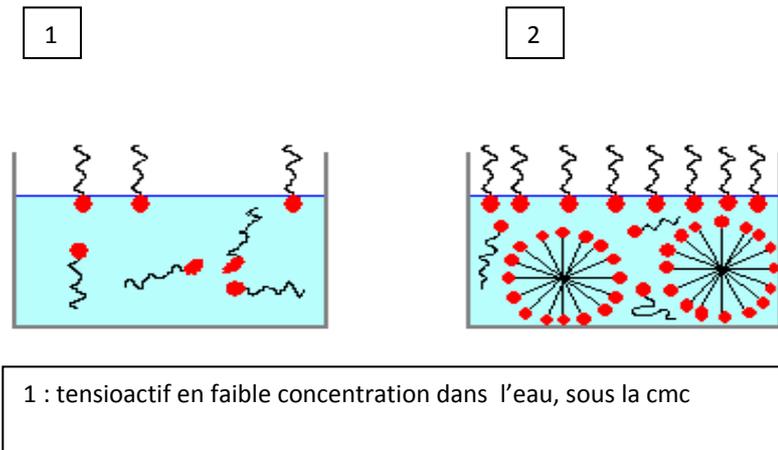


Figure 4-15 : Mécanisme d'action des tensioactifs.

L'effet des tensioactifs sur la surface peut s'observer physiquement par la mesure de la tension de surface en fonction de la concentration de détergent (fig 4.16).

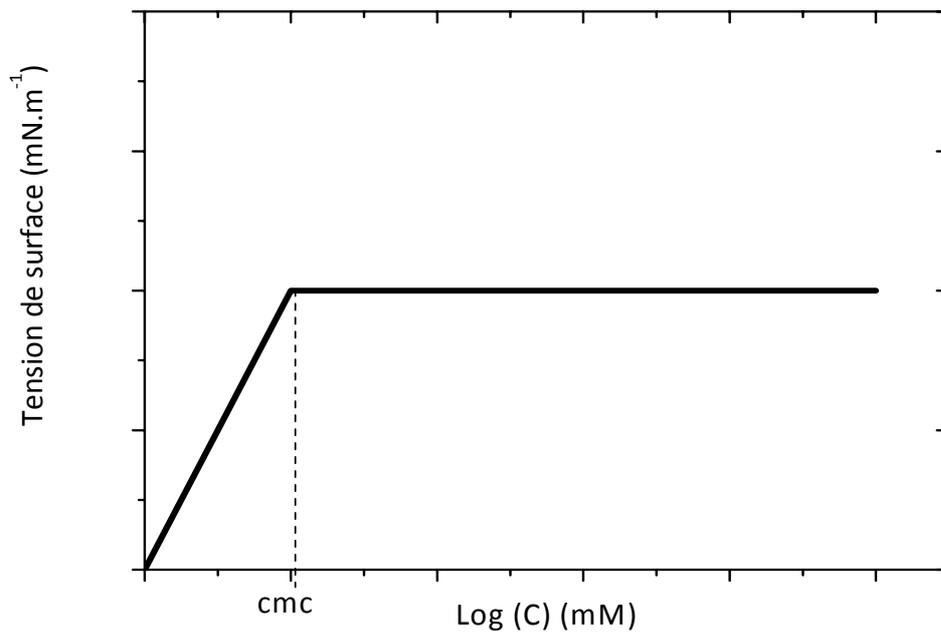


Figure 4-16 : Variation de la tension de surface en fonction de la concentration de détergent [51]

L'endroit où l'on note la cassure de la pente et la création d'un palier de la tension de surface représente la concentration micellaire critique. Avant la cmc, on ne trouve pas de micelles dans la sous phase plus on met de détergent plus de molécules se mettent à l'interface eau-air d'où l'augmentation de la tension. A partir de la cmc, on a la quantité

nécessaire pour la formation de micelles. Après la cmc, toutes molécules ajoutées participent uniquement à la formation de micelles sans changer la densité de surface et par conséquent la tension de surface n'évolue plus.

III.4. Formation des moules

Nous allons tenter de synthétiser par processus radiolytique de l'argent en présence de micelles d'acide gras. Pour cela, nous utilisons comme moules des micelles formées par de molécules amphiphiles en dessous de la cmc. Donc, il s'agit d'utiliser des micelles autour desquelles on réduit du métal d'Ag.

Le SDS (sodium dodécyl sulfate) est un très bon client, car en milieu aqueux les molécules d'acide gras sont associées sous forme de structures organisées comme les micelles. L'acide linoléique est un acide gras présent dans un grand nombre de structures.

III.5. Contrôle de la formation des moules

La morphologie des micelles inverses dépend de la concentration du surfactant. Diverses agrégations de molécules sont possible, exemple : micelles. Celles-ci sont utilisés comme des moules pour préparer des matériaux nanostructurés. May et al [52], trouvent que le changement de structure de la micelle s'oppose à une barrière énergétique c'est-à-dire aux faibles concentrations, seules les micelles sphériques apparaissent dans la solution. Quand la concentration du surfactant atteint la valeur de saturation bien définie, CMC, la barrière est surmontée et la structure sphérique de la micelle se transforme en une autre structure.

III.6. Synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques

Comme énoncé dans le paragraphe précédemment, la concentration micellaire critique du SDS est de 8 mM et pour l'acide linoléique est 2 mM. Cependant, l'action du sel d'argent ainsi que celle de l'alcool contribuent à la diminuer de manière non négligeable. La caractérisation des nano-objets obtenus est effectuée, par la spectroscopie UV-Visible.

III.6.1. Synthèse radiolytique d'une solution d'acide linoléique

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible nous permet de vérifier qu'on a bien synthétisé des nano-objets dans nos échantillons irradiés. La figure (4-17) représente le spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant l'argent et l'acide linoléique.

La figure suivante nous présente l'évolution du pic d'absorption de l'argent autour de 400nm. On voit que l'intensité du pic dépend de la dose d'irradiation reçue par l'échantillon [53]. Plus l'irradiation est importante, plus l'absorption est importante.

L'apparition d'un pic autour 240 nm avant ou après irradiation est due à la faible quantité d'hydroperoxyde diénique formé par l'autoxydation des molécules linoléine [54].

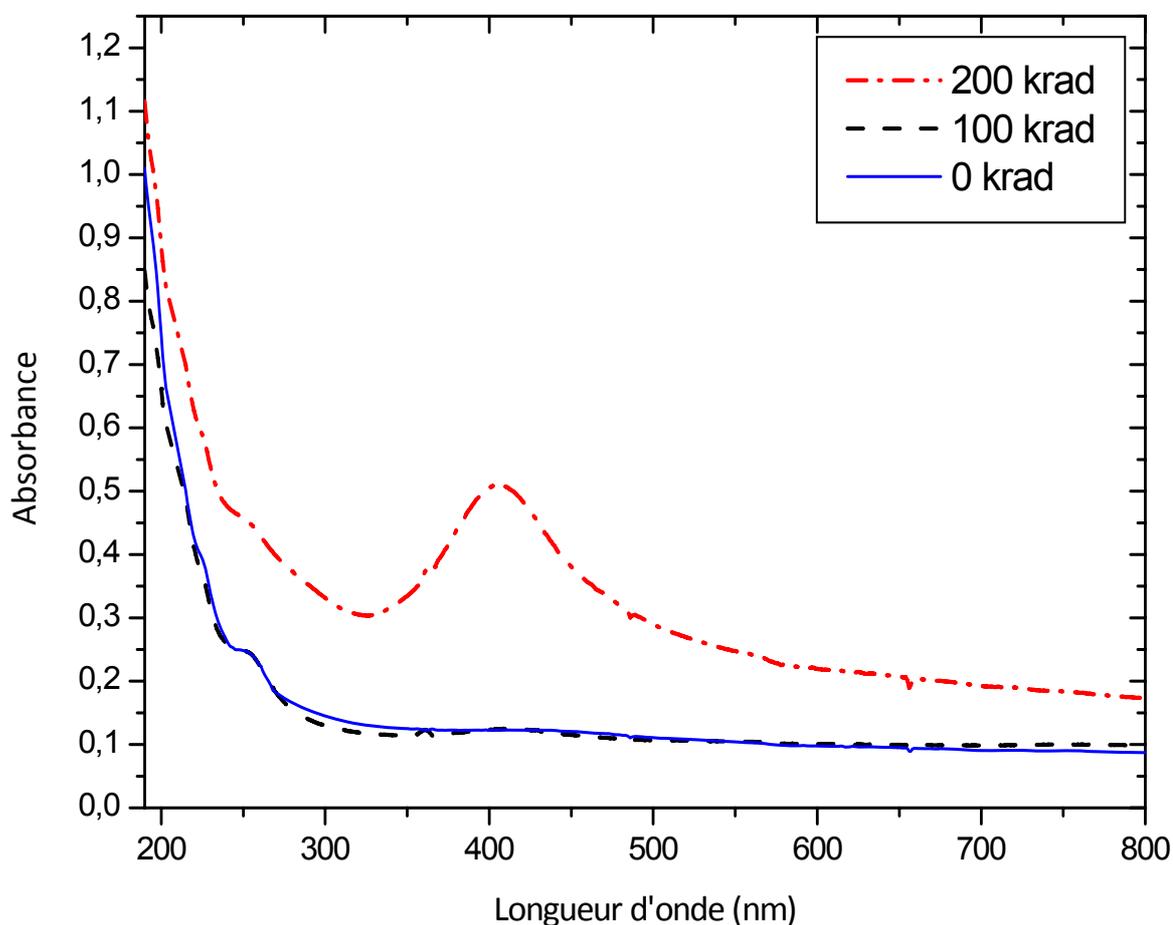


Figure 4-17 : Spectre d'absorption d'une solution contenant de sulfate d'argent $10^{-3}M$ et de l'acide linoléique $2.10^{-3}M$ à différentes doses, $pH= 10,5$, $l= 0.2 cm$.

III.6.2. Synthèse radiolytique d'une solution de SDS :

Nous avons envisagé un deuxième type de moules à base du sodium dodécyl sulfate.

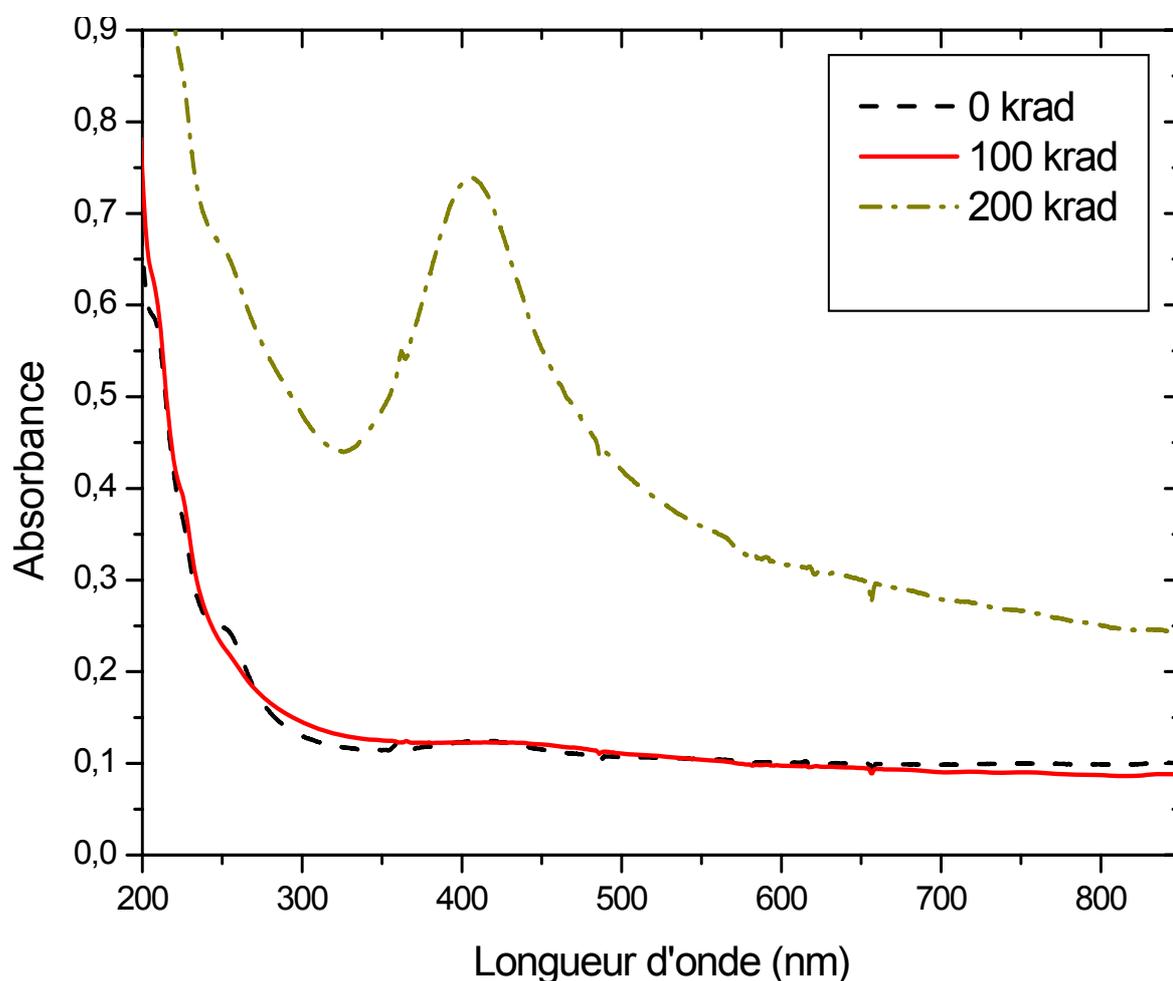


Figure 4-18 : Spectre d'absorption d'une solution contenant de sulfate d'argent $10^{-3} M$ et de SDS $8 \cdot 10^{-3} M$ à différentes doses. pH= 8, $l = 0.2 \text{ cm}$.

La spectroscopie d'absorption dans la région UV-Visible nous permet de suivre l'évolution de la formation de clusters d'argent dans le milieu de microémulsion [55].

Le spectre montre l'apparition de deux bandes, une bande à 400 nm est caractéristique des particules métalliques. La seconde est attribuée à la formation des clusters Ag_4^+ . L'augmentation de l'absorption indique la formation avec la dose d'irradiation d'agrégats métalliques [56].

L'augmentation de l'irradiation favorise de plus la réduction du métal (autour des micelles). La méthode de microémulsion, « micelle inverse », est utile pour empêcher l'agrégation des nanoparticules d'argent.

Nous constatons que le spectre UV-visible de Ag/SDS ou Ag/AL présente un fond continu de diffusion plus important que dans le cas de EDTA. Celui-ci est dû à la taille des micelles.

Conclusion :

Ce chapitre traite les propriétés optiques des clusters d'argent stabilisés par un ligand en fonction de divers facteurs expérimentaux : concentration, dose, pH et vieillissement.

Dans ce travail, les clusters sont stabilisés par divers ligands : l'EDTA, SDS et l'acide linoléique.

Les clusters d'argent formés en présence de EDTA sont complexés lorsque le milieu est basique. Ils présentent deux bandes d'absorption, la première située dans le visible (400 nm) est caractéristique de plasmon d'argent. La seconde située dans le domaine UV $\lambda \leq 300$ nm, est attribuée aux clusters d'argent de très faible nucléarité. Le spectre de photoluminescence de ces oligomères présente une large bande d'émission située dans le visible.

L'utilisation d'autres ligands tel que le SDS et l'acide linoléique, nous permet de stabiliser les nano-objets d'argent en milieu micellaire.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons porté notre intérêt à la préparation et la caractérisation de nanoparticules d'argent en présence de complexants et de surfactants. La réduction sous rayonnement s'est révélée être une méthode efficace pour la synthèse de ces clusters et de nanostructures en solution.

Outre le solvant, l'environnement qui détermine les propriétés des nanoparticules inclut des surfactants et des espèces complexantes, qui sont en interaction forte avec les particules métalliques. Les agrégats sont alors doublement perturbés, par le solvant et par le complexant. Les nanoparticules d'argent apparaissent alors comme un système typique pour observer les propriétés physiques nouvelles induites par une taille limitée.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des agrégats d'argent en présence de EDTA par voie radiolytique. En présence de ce complexant, des particules d'argent de plusieurs nanomètres de diamètre sont stabilisées grâce aux fonctions complexantes qui interagissent avec les ions Ag^+ adsorbés à la surface des particules métalliques.

L'étude par spectrophotométrie UV-Visible de ces clusters montre l'existence de deux types de bande. La première située à 400 nm est attribuée au plasmon, caractéristique de l'argent colloïdal à caractère métallique. La seconde située dans le domaine UV correspond aux clusters oligomères d'argent Ag_n^{x+} ($n \leq 10$). Le spectre de photoluminescence de ces oligomères montre une large bande d'émission située dans le visible.

L'étude de l'influence de divers effets (dose, rapport, pH, vieillissement) sur les spectres d'absorption montre que la position de la bande d'absorption reste inchangée, alors que si la dose et la concentration augmentent, la densité optique augmente aussi. Ceci est en faveur de la formation d'un nombre croissant de clusters.

Enfin, nous avons étudié la synthèse des nanocoques d'argent autour des micelles organiques SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) et AL (Acide Linoléique) par voie radiolytique. La caractérisation de ces nano-objets obtenus est effectuée par la spectroscopie UV-Visible. Nous avons obtenu des moules à base d'agents tensioactifs par le contrôle de la concentration micellaire critique notée cmc qui est 2 mM pour AL et 8 mM pour SDS. En effet, la présence d'une bande autour de 400 nm indique une fois de plus que des nano-objets d'argent ont été formés.

Ces objets sont intéressants pour leur grande activité à l'état colloïdal ou déposés sur des surfaces, que ce soit sur le plan fondamental ou technologique (catalyse, photonique, biotechnologies). Citons par exemple l'utilisation de l'argent nanométrique comme substrats pour la technique SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).

La grande variété de structures auto-assemblées est un champ d'application pour la synthèse d'objets aux propriétés physicochimiques contrôlées. Nous projetons d'étendre cette étude à d'autres types de moules tels que les virus autour desquels nous espérons former des nanotubes métalliques.

REFERENCES

- [1] P. Knauth, J. Schoonman., "Nanostructured Materials", Harry L. Tuller, Kluwer Academic Publishers (2004).
- [2] Charles P. Poole, Jr. Frank J. Owens., "Introduction to Nanotechnology", Wiley – Interscience Eds., New Jersey (2003).
- [3] D.Charlac'h, Y.Hemery, Etude prospective sur les nanomatériaux, DIGITIP synthèse, France Mai 2004.
- [4] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun., "Nanocomposite Science and Technology", Wiley – VCH (2003).
- [5] Les Nanomatériaux, "Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement", AFSSET, France Juillet 2006.
- [6] G. Schmid., "Nanoparticules from theory to applications", Wiley-VCH (2004).
- [7] C.D'ORLEANS, thèse de Doctorat, (2003), Université Louis Pasteur. Strasbourg 1.
- [8] N.H. Boime, J. Vicens, X. Armand, M.Mayne, C. Raynaud, La Pyrolyse Laser : Une méthode souple pour la production de nanopoudres, Matériaux 2002.
- [9] J. Butty, Y.Z. Hu, N. Peyghambarian, Y.H. Kao, J.D. Mackenzie, Applied Physics Letters 67, 18 (1995)
- [10] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. El-sayed, Chem. Rev. Vol.105, (2005), N.4.
- [11] K.J. Klabunde., "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley – Interscience Eds, New-York (2001).
- [12] S.D. PECH, thèse de Doctorat, (2006), INSA de Lyon.
- [13] J.M. Kohler et al, Chemical Engineering Science. 2007. article in press.
- [14] L. FRANCOIS, thèse de Docteur en Science, (2000), Université de Paris Sud XI.
- [15] R.E. Bailey et al, Physica E 25 (2004), 1.
- [16] W.T. Liu, Journal of Bioscience and Bioengineering. Vol. 102, (2006), No. 1, 1.
- [17] A. Merkoçi, M. Aldavert, S. Marin, S. Alegret, Trends in Analytical Chemistry, Vol.24, (2005), No. 4, 341.
- [18] M. Ozkan, Research Focus, CNSE-USA, DDT. Vol. 9, (2004), No. 24, 1065.
- [19] L. Brus, Journal of Physical Chemistry. Vol. 90, (1986), No. 12, 2555.

- [20] Al.L. Efros, A.L. Efros, *Soviet Physics: Semiconductors*, Vol. 16, (1982), 7.
- [21] G.V. Buxton, *Phys. Chem. Ref. Data*. Vol. 17, (1988), 513.
- [22] C. Ferradini et J.J. Gerin, *Can. J. Chem.* Vol. 77, (1999), 1542.
- [23] J. Belloni, M. Treguer, H. Rémita, R. de Keyzer *Nature*. Vol. 402, (1999), 865.
- [24] S.REMITA, thèse de Docteur en science, (1995), Université Paris XI Orsay.
- [25] B-H. Choi et all, *Nanotechnology*, Institute of Physics and Publishing Vol. 18, (2007), 075706, 1.
- [26] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Material Science 25 (1995).
- [27] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, 5^e Ed, Dunod (1998).
- [28] N.K. Grady, N.J. Halas, P. Nordlander, *Chemical. Physics. Letters*, Vol. 399, (2004), 167.
- [29] A. Pinchuk, U. Kreibig, A. Hilger, *Surface Science*. Vol. 577. (2004). 269.
- [30] S. Berthier, *Ann. Phys. Fr*, Vol. 13, (1988), No. 6, 503.
- [31] N.PINNA, thèse de Doctorat, (2001), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- [32] S.BERCIAUD, thèse de Doctorat, (2006), Université Bordeaux I.
- [33] C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G.V. Plessen, J. Feldmann, *New Journal of Physics*. 4 (2002), 93.1.
- [34] P. BILLAUD, thèse de Doctorat, (2006), Université Lyon 1.
- [35] X. He, X. Zhao, B. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, (2008), 1267.
- [36] S. Nath et al. *Synthesis of Silver Nanoshell on Polystyrene Beads: A Substrate for Surface Enhanced Raman Scattering in Solid Phase* (2005).1.
- [37] W. Zhang et al, *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 302, (2006), No. 1, 370.
- [38] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier and M.O. Delcourt, *New J. Chem*, (1998), 1239.
- [39] J.H. Baxendale, E.M. Fields, J.P. Keene, *Proc. Roy. Soc*, A286, (1965), 320.
- [40] J. Pukies, W. Roebke, A. Henglein, B. Bunsenges, *Chem. Phys*, Vol. 72, (1968), 842.
- [41] J. Belloni, M. Mostafavi, in :P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby Eds, *Metal Clusters in Chemistry*. Vol. 3, J. Wiley, VCH. (1999), 1213.

- [42] N. Keghouche, M. Mostafavi, M.O. Delcourt, J. Chem. Phys, Vol. 88, (1991), 855.
- [43] N. Keghouche, M. Mostafavi, M.O. Delcourt, G. Picq, J. Phys. Chem, Vol. 90, (1993), 777
- [44] M. Mostafavi, N. Keghouche, M.O. Delcourt, Chem. Phys. Letters, Vol. 169, (1990), 81.
- [45] A.H. SOUICI, thèse de Magister, (2001), Université de Constantine.
- [46] M. Mostafavi, J. Belloni, J. Recent. Res. Devel. in Physical Chem, Vol. 1, (1997), 459.
- [47] A. Henglein, P. Mulvaney, T. Linnert, Faraday Discussion 92,(1991), 31.
- [48] M. Treguer et al. Solid State Sciences, Vol. 7, (2005), 812.
- [49] W. Zhang et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 299 (2007) 22.
- [50] S. May, A. Ben-Shaul, J. Phys. Chem B, Vol. 105, (2001), 630.
- [51] P.J. Vigne, Rapport de Stage, encadré par M. Goldmann, F. Fontaine. GPS(Paris). France.
- [52] W. Zhang, X. Qiao, J. Chen, Material Science and Engineering B, Vol. 142, (2007). 1.
- [53] J.R. Attia, S. Remita, M. Goldmann, Y. Borensztein, E. Larquet, Amm. Chem. Soc. J, Article in press (2008).
- [54] S. Remita et al. European Physical Journal D, Vol. 34, (2005), 231.
- [55] W. Zhang et al. Materials Letters, Vol. 62, (2007), 1689.
- [56] W. Zhang, X. Qiao, J. Chen, Material Chemistry and Physics, Vol. 109, (2008), 411.

Radiolyse gamma et caractérisation physicochimique de nano-objets organométalliques

Résumé

Ce travail traite de la caractérisation de nano-objets d'argent en présence de divers ligands. L'utilisation de la méthode de réduction induite par rayonnement, nous a permis de contrôler et de synthétiser des nanomatériaux en solution.

Grâce à l'utilisation de la spectroscopie UV visible et de la photoluminescence, Les propriétés optiques de ces nanoagrégats ont été déterminées. La spectrophotométrie UV-visible sur les clusters d'argent montre l'existence de deux types de bande. La première située à 400 nm est attribuée au plasmon, caractéristique de l'argent colloïdal à caractère métallique. La seconde située dans le domaine UV correspond aux clusters oligomères d'argent Ag_n^{x+} ($n \leq 10$). L'étude par spectrophotométrie d'émission montre que ces oligomères présentent une large bande d'émission située dans le visible.

Enfin, par le contrôle de la concentration micellaire critique cmc, nous avons obtenu des nanocoques d'argent à base d'agents tensioactifs.

Les nano-objets synthétisés lors de ce travail peuvent être utilisés dans un large champ d'applications, en catalyse, en biotechnologie et notamment en photonique.

Mots clés : Nano-objets, Nanoparticules métalliques, Clusters oligomères, Argent, Ligand, Micelle, Nanocoques, Procédé radiolytique.

راديوليز/والخصائص الفيزيوكيميائية للنانوأجسام المعدنية العضوية

ملخص

هذا العمل يهتم بدراسة خصائص نانوأجسام الفضة، بحضور جذور مختلفة. إن استعمال الطريقة الراديوليتيكية سمح لنا من مراقبة و تحليل هاته النانومواد في حالة ذوبان.

و قد تم تحديد الخصائص الضوئية لتجمعات الفضة عن طريق المطيافية الضوئية المشتغلة في المجالين فوق البنفسجي و المرئي و الإشعاعية الضوئية. الأطياف المتحصل عليها بينت وجود نوعين من الموجات الضوئية الأولى عند 400 nm خاصة بمحلول الفضة المعلق ذو الطابع المعدني. الثانية الواقعة في المجال فوق البنفسجي تعزى للتجمعات الذرية (Ag_n^{*+} ($n \leq 10$). إن دراسة هاته التجمعات بينت وجود موجة عريضة في المجال المرئي .

أخيرا عن طريق مراقبة التركيز الميسيلي الحرج 'cmc' تحصلنا على نانوقشرة الفضة ذات القاعدة : للعامل المثبت.

إن النانو أجسام المتحصل عليها في هذا العمل يمكن استعمالها في عدة مجالات تطبيقية منها التحفيز، البيوتكنولوجيا ولا سيما في الفوتونية.

الكلمات الدالة: نانوجسم، نانوجزيئات معدنية، التجمعات الذرية، الفضة، جذر، ميسيل، نانوقشرة، الطريقة الراديوليتيكية.

γ Radiolysis and physicochemical characterization of organometallic nano-objects

Abstract

The present work studies the characterization of silver nano-objects in the presence of various ligands. The radiolytic route is efficient in controlling the synthesis of these nanomaterials in solution.

The optical properties of silver nanoclusters have been established by UV visible spectroscopy and photoluminescence. UV visible spectroscopy shows two types of absorption bands. The one at 400 nm is attributed to plasmon, characteristic of colloidal silver of metallic character. The second situated in the UV range, is assigned to oligomers clusters Ag_n^{x+} ($n \leq 10$). The photoluminescence study of these clusters shows a wide band in the visible range.

Finally, by the check of critical micellar concentration, we have obtained silver nanoshell at surfactant basis.

The nano-objects synthesized in this work can be used in various applications: catalysis, biotechnology and particularly in photonics.

Key words: Nano-objects, metallic nanoparticles, oligomers clusters, silver, ligand, micelle, nanoshell, radiolytic process.

Résumé

Ce travail traite de la caractérisation de nano-objets d'argent en présence de divers ligands. L'utilisation de la méthode de réduction induite par rayonnement, nous a permis de contrôler et de synthétiser des nanomatériaux en solution.

Grâce à l'utilisation de la spectroscopie UV visible et de la photoluminescence, Les propriétés optiques de ces nanoagrégats ont été déterminées. La spectrophotométrie UV-visible sur les clusters d'argent montre l'existence de deux types de bande. La première située à 400 nm est attribuée au plasmon, caractéristique de l'argent colloïdal à caractère métallique. La seconde située dans le domaine UV correspond aux clusters oligomères d'argent Ag_n^{x+} ($n \leq 10$). L'étude par spectrophotométrie d'émission montre que ces oligomères présentent une large bande d'émission située dans le visible.

Enfin, par le contrôle de la concentration micellaire critique cmc, nous avons obtenu des nanocoques d'argent à base d'agents tensioactifs.

Les nano-objets synthétisés lors de ce travail peuvent être utilisés dans un large champ d'applications, en catalyse, en biotechnologie et notamment en photonique.

Mots clés : Nano-objets, Nanoparticules métalliques, Clusters oligomères, Argent, Ligand, Micelle, Nanocoques, Procédé radiolytique.