

**Texte de la 238<sup>e</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 25 août 2000.**

**L'étude de la matière à toutes les échelles  
par Marie-Paule Pileni**

**Introduction**

La matière à toutes les échelles est un vaste sujet qui nécessite une connaissance globale de la Science, ce qui est impossible de nos jours. Aussi, il est évident qu'en quelques lignes, cette approche ne peut être que partielle. On se limitera au cadre de la Chimie et nous limiterons notre propos à l'assemblage d'éléments.

Deux questions se posent : Qu'est-ce que la Matière et quelles sont les échelles ?

En ce qui concerne la matière, pour un chimiste c'est l'association d'éléments de la classification périodique. Mendeleïev a classé les atomes par ordre de numéro atomique (de masse) croissant. Il a introduit une seconde notion d'ordre, qui est la configuration de la dernière couche électronique des atomes. Ainsi, tous les atomes, le long d'une même colonne, ont le même nuage électronique externe. Il existe des orbitales atomiques de type s, p, d et f. Les atomes ayant comme dernière couche des orbitales de type d sont dits éléments de transition comme l'aluminium, le cuivre, l'argent, etc.

L'échelle peut être l'évolution temporelle ou dimensionnelle. La plus courte observée expérimentalement en chimie est la femtoseconde ( $10^{-15}$ s). Ces études permettent une bonne compréhension du mécanisme réactionnel. Un des exemples est l'étude des mécanismes existants lors de la photosynthèse. Il existe aussi l'échelle en dimension. Pour un chimiste, la plus petite échelle est l'Angstrom. Nous considérerons donc l'évolution de la matière de l'Angstrom à quelques millimètres (0,001m).

Dans un premier temps, nous donnerons quelques définitions.

La matière organique est principalement constituée d'atomes d'hydrogène, d'azote, de carbone, d'oxygène et de phosphore. Un des assemblages le plus connu est l'ADN. Il est constitué de deux brins (collier de perles) qui s'enroulent. Chaque brin est une succession d'atomes associés par liaisons fortes dites covalentes. L'association des brins est possible grâce à des liaisons faibles.

La matière inorganique est l'association d'atomes provenant des éléments de transition.

L'état massif d'un matériau correspond à sa forme la plus stable à température ordinaire et pression atmosphérique (un lingot d'or, un collier d'or ou l'eau du robinet sont des matériaux à l'état massif).

Quand une réaction chimique est possible par les lois de la physique, il est impossible de prévoir à quel moment la réaction aura lieu. Il existe des éléments qui permettent de diminuer le temps auquel la réaction a lieu. C'est le catalyseur. À la fin de la réaction chimique, le catalyseur est restitué. On dit que la réaction est catalysée par l'élément. Le catalyseur existe en proportion infinitésimale. Prenons l'exemple du platine qui est le catalyseur le plus utilisé dans l'automobile. L'essence est un hydrocarbure (formé de carbone et d'hydrogène). Lors de sa combustion, il se forme de l'oxyde de carbone, CO, composé extrêmement toxique. L'oxydation de CO en gaz carbonique, CO<sub>2</sub>, est catalysée par du platine qui est inséré dans les pots catalytiques.

Nous chercherons à répondre à deux questions :

1) Un même assemblage d'atomes, de molécules organiques, ou d'éléments inorganiques peut-il exister à différentes échelles et qu'elles sont leurs propriétés spécifiques ?

2) Un assemblage organique peut-il être utilisé pour fabriquer une nouvelle entité organique ou inorganique ?

Nous traiterons tout d'abord l'assemblage inorganique puis organique. Dans chacun des cas, nous considérerons une entité isolée et nous montrerons ses propriétés spécifiques. Dans un second temps, nous associerons cette entité à elle-même et nous montrerons que ces assemblages ont des propriétés très différentes de l'entité isolée.

### **Assemblage d'éléments inorganiques à différentes échelles : propriétés spécifiques**

#### *L'entité isolée*

L'association d'atomes permet la fabrication de matériaux solides comme des semiconducteurs, des métaux et des alliages. À l'état massif, le matériau est formé de plusieurs milliers d'atomes. Au début du siècle, la matière était principalement abordée par l'étude de l'atome. Tout n'est pas encore compris, mais nous avons à ce jour une bonne connaissance des atomes. Depuis une vingtaine d'années les chercheurs ont abordé l'étude du comportement de quelques atomes associés entre eux. De nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales ont été entreprises. Depuis une dizaine d'années les chercheurs s'intéressent à des assemblages plus gros (de l'ordre de 100 atomes ou plus). Ceci est principalement dû au fait, qu'il est possible de les fabriquer en quantité assez grande et donc éventuellement utilisable pour les applications. Nous présentons donc, deux classes de dimensionalité. La première correspond à un assemblage dont le nombre d'atomes est inférieur ou égal à 100, la seconde classe concerne un nombre d'atomes compris entre 100 et plus de 10 000.

Trois facteurs primordiaux<sup>1</sup> contrôlent les propriétés d'un matériau :

i) La morphologie de l'entité

ii) Le rapport du nombre d'atomes de surface sur volume. Prenons un lingot d'or et considérons un atome en son centre. L'or cristallise selon un réseau cubique face centrée. L'atome considéré est donc entouré de 12 atomes voisins (nombre maximum de voisins). On dit que l'atome est un atome de volume et sa coordinence est 12. Si l'on considère un atome situé à la surface du lingot, il ne sera plus entouré de ses 12 voisins mais d'un nombre inférieur d'atomes. On dit que c'est un atome de surface de coordinence inférieure à 12.

iii) La dimension de l'entité gouverne ses propriétés électroniques. Elles englobent non seulement les propriétés spécifiques du matériau, tel que par exemple, l'énergie nécessaire à arracher un électron du matériau (énergie d'ionisation), les propriétés catalytiques mais aussi les propriétés optiques et magnétiques.

L'ensemble de ces facteurs intervient de façon simultanée ou consécutive. Il n'existe pas de loi générale rendant compte des propriétés spécifiques d'un matériau en fonction de sa dimension.

#### Entités constituées d'un nombre d'atomes compris entre 1 et 100

Un atome peut s'associer à un second pour former un agrégat constitué de deux atomes. L'association d'un troisième crée un nouvel agrégat et ainsi de suite. On peut donc fabriquer des agrégats (ou *clusters*) au nombre d'atomes près. La fabrication de ces agrégats

---

<sup>1</sup> Henry (C.), Chapon (C.), Giorgio (S.) et Goyhenex (C.), « Chemisorption and Reactivity of clusters and thin films NATO, ASI (2000).

Henry (C.), Surface Science reports 31, 231,(1998).

se fait par évaporation sous vide, suivie d'une sélection en taille. L'intérêt de fabriquer de telles entités à l'atome près est surtout basé sur la compréhension de la physique fondamentale de la matière.

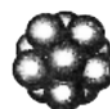
La morphologie de ces agrégats dépend du type de matériau qui le constitue. La **figure 1** montre que, pour un même nombre d'atomes, les agrégats de platine et de palladium diffèrent par leur forme.

## Platine

## Palladium



$$N = 13$$



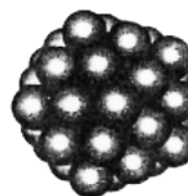
$$N = 20$$



$$N = 30$$



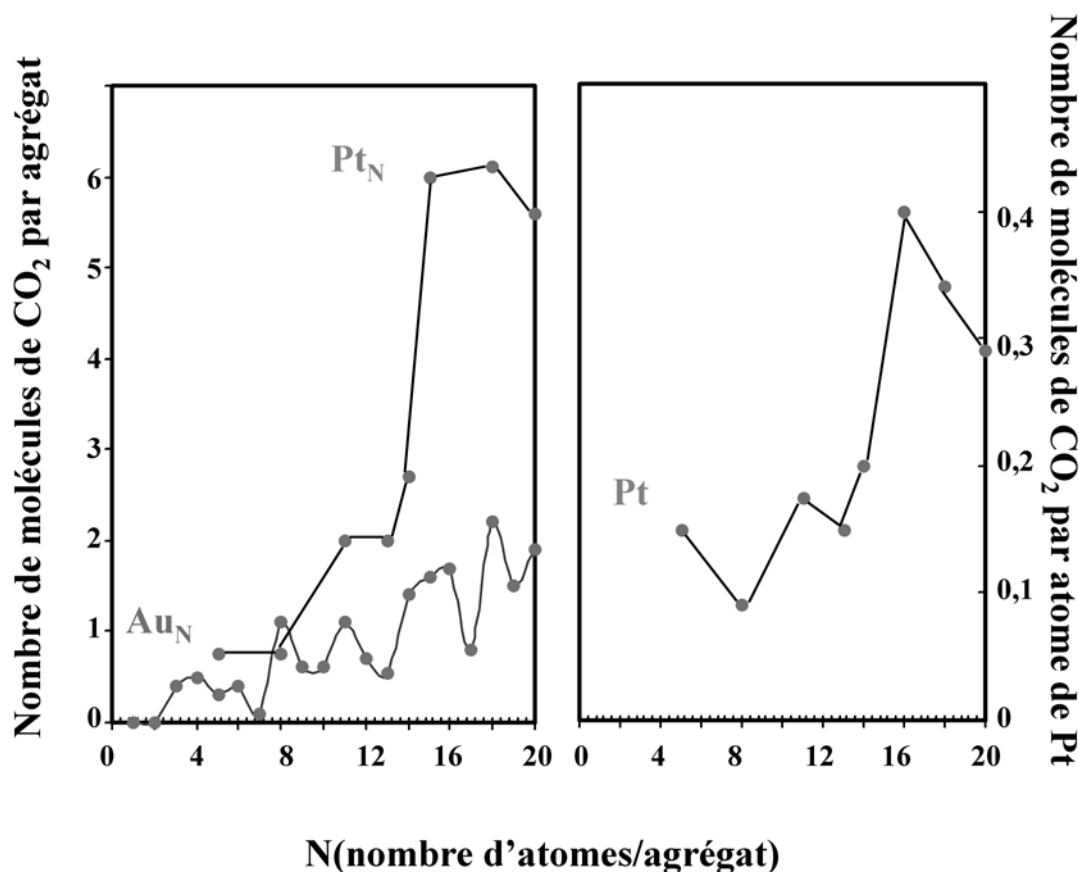
$$N = 55$$



Du fait de la faible dimensionalité de l'agrégat et du grand nombre d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume, les propriétés électroniques sont fortement modifiées par rapport à celles de l'état massif. Dans le cas du platine, l'énergie d'ionisation (énergie nécessaire pour arracher un électron à une entité) diminue quand la taille de l'agrégat augmente. L'agrégat reste constitué d'un faible nombre d'atomes quand il atteint le potentiel d'ionisation du platine à l'état massif.

Les propriétés catalytiques d'un agrégat augmentent avec sa taille. Cependant, il existe des limitations. Prenons comme exemple, la catalyse du mono oxyde de carbone, CO, en gaz carbonique, CO<sub>2</sub>. La quantité de CO<sub>2</sub> augmente avec le nombre d'atomes constituant le catalyseur (c'est-à-dire avec sa taille) (**Fig. 2a**). Cependant, si l'on rapporte le pourcentage de molécules de CO<sub>2</sub> produites par atome constituant le catalyseur, des discontinuités dans le rendement sont observées (**Fig. 2b**). L'activité est maximale pour 5, 11 et 16 atomes et

minimale pour 8 et 13, puis elle diminue quand le nombre d'atomes est supérieur à 16. La plupart des études faites sur différents catalyseurs montre que l'activité catalytique augmente avec la taille des agrégats, mais des discontinuités non prévisibles sont observées. Contrairement aux propriétés électroniques, il est donc impossible de déduire une loi générale de l'évolution catalytique des agrégats en fonction du nombre d'atomes.



Deux catalyseurs de nature différente (telle que le Pt et l'Or par exemple) constitués du même nombre d'atomes ont des activités très différentes. Ainsi, l'oxydation de CO catalysée par (Pt)<sub>N</sub> est bien supérieure à celle obtenue avec (Au)<sub>N</sub>. Des différences similaires, observées avec le platine et le palladium, sont attribuées à un changement de morphologie qui induit des modifications des propriétés électroniques de l'agrégat.

En conclusion, les propriétés électroniques des agrégats dépendent du nombre d'atomes le constituant. Il est à remarquer qu'il existe très peu d'applications industrielles. Les études faites dans le domaine des agrégats de 1 à 100 atomes ont eu pour but principalement la compréhension du comportement de la matière. À l'inverse, comme nous le verrons ci-dessous, le domaine d'échelle compris entre 1nm et 100nm (entre 100 atomes et plus de 100 000) présente un grand nombre d'applications potentielles.

#### Entité de dimension comprise entre 1nm et 100nm

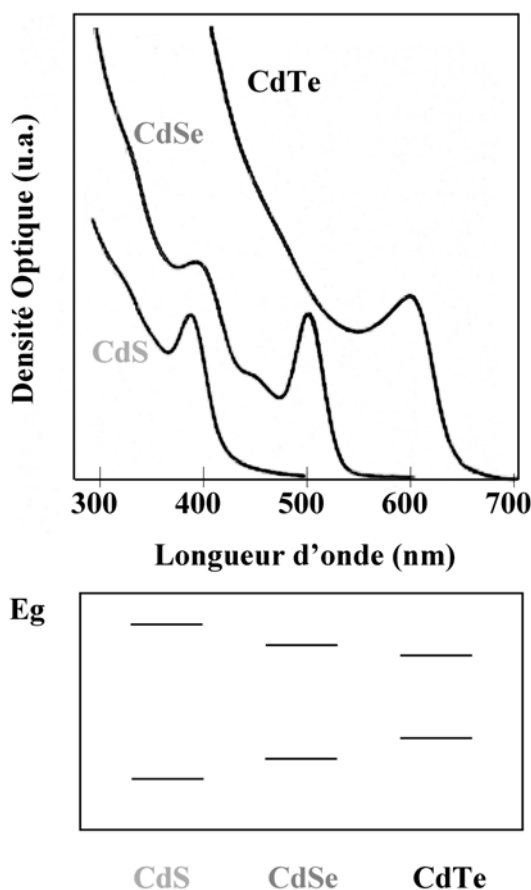
La préparation de telles entités fait maintenant appel à la chimie<sup>2</sup>. Le principe est basé sur le mélange de deux composés susceptibles de réagir entre eux pour produire soit une entité insoluble (coprécipitation), soit une réduction chimique (passage d'une espèce ionique

<sup>2</sup> Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem.; 97, 6961, (1993).

à un état métal). Dans ce cas, les entités ne sont donc plus caractérisées par un nombre fixe d'atomes. Elles ont une taille moyenne donnée. Afin de fixer l'échelle, on peut rappeler qu'un agrégat de platine formé de 100 atomes correspond à un diamètre de 1,5nm. On dit alors que l'entité est un nanomatériau. La morphologie, le rapport surface sur volume et la faible dimension restent les facteurs prépondérants pour les nanomatériaux de taille inférieure ou égale à 10nm. Au-delà de cette taille, la structure cristalline ainsi que les propriétés optiques et magnétiques sont semblables à celles du massif. En ce qui concerne les propriétés catalytiques, elles restent différentes de celles du massif. Ceci est principalement dû au fait que les processus catalytiques impliquent l'adsorption des réactifs sur l'entité.

Nous présentons tout d'abord les propriétés optiques puis magnétiques et enfin catalytiques des nanomatériaux.

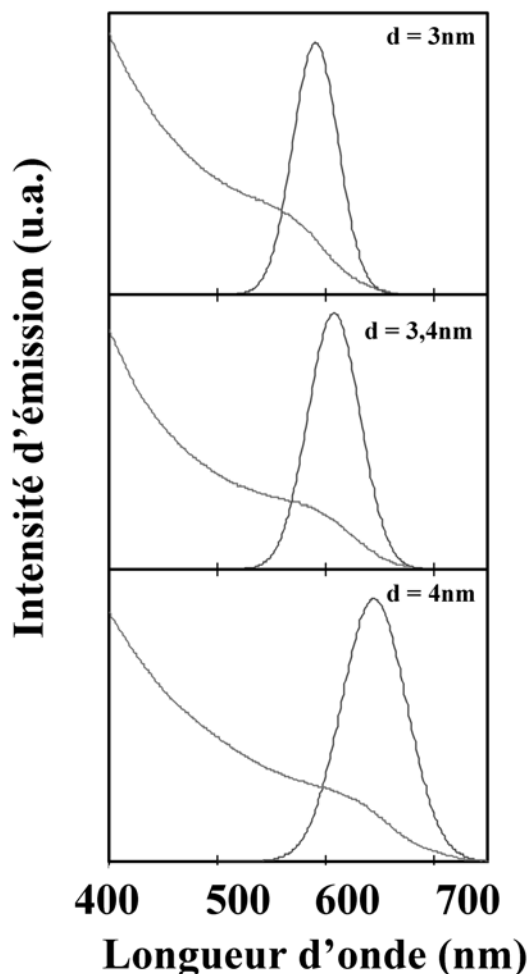
Les principales modifications des propriétés optiques en fonction de leurs tailles sont obtenues avec des semiconducteurs<sup>3</sup> et des métaux<sup>4</sup>. Elles sont principalement dues à des modifications électroniques du matériau. Considérons les semiconducteurs CdS, CdSe et CdTe de même taille moyenne de 2nm. Leur spectre d'absorption dépend du type de matériau. La **figure 3** montre qu'il est possible de « balayer », en absorption, tout le domaine UV-Visible. Aux grandes longueurs d'onde, une augmentation abrupte de l'absorption suivie d'un pic bien défini sont observées.



<sup>3</sup> Lisiecki (I.), et Pileni (M.-P.), J.Amer.Chem.Soc. ; 115, 3887, (1993) ; J.Phys. Chem. ; 99, 5077 (1995).

<sup>4</sup> Petit (C.), Lixon (P.), et Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem. ; 97, 12974 (1993).

Vers les faibles longueurs d'onde, l'augmentation de l'absorption est monotone. De plus, pour un nanomatériau donné, le spectre d'absorption se déplace vers les grandes longueurs quand la taille des nanocristaux augmente<sup>5</sup> (**Fig. 4**).



On dit que c'est l'effet quantique de taille. Ainsi donc, en changeant, soit la taille du nanomatériau, soit le type de matériau, il est possible d'obtenir des matériaux de couleurs différentes. L'évolution de la couleur se fait continûment de l'incolore au noir. Ceci permet un grand nombre d'applications, dont par exemple, l'incorporation du nanomatériau dans les cosmétiques permet de produire de nouveau « make up ». Les nanomatériaux ont une taille suffisamment réduite pour que la solution dans laquelle ils sont dispersés soit isotrope (transparent à la lumière). De plus, ils présentent une absorption qui disparaît brutalement. Cette propriété permet aussi de fabriquer des filtres optiques. Si l'on considère la fluorescence de ces nanomatériaux, comme l'absorption, elle se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand la taille augmente (**Fig. 4**). Il est à remarquer que la bande d'émission est très étroite. Ainsi, quel que soit, la longueur d'excitation des nanomatériaux de CdTe, le spectre d'émission reste inchangé en énergie. Cette propriété s'étend à une très large gamme de semiconducteurs. Ainsi, différentes couleurs fluorescentes peuvent être observées quand on change la taille du nanomatériau. Cette propriété ouvre la voie à de nombreuses applications. Un des exemples est les traceurs en biologie. Les nanomatériaux permettent l'excitation dans un large domaine spectral mais une émission de fluorescence très précise. Il est ainsi possible,

<sup>5</sup> Ingerter (D.), Feltin (N.), Levy (L.), Gouzerh (P.), et Pileni (M.-P.), Adv. Materials; 11, 220, (1999).

de fixer un antigène sur le nanomatériau. Il se fixera sélectivement à son anticorps et la fluorescence du nanomatériau permet alors de détecter de façon précise la localisation de l'anticorps.

Dans le cas des métaux, les électrons sont d'autant plus confinés que la taille du nanomatériau est petite. Ceci induit une modification de la réponse optique et se traduit par un changement du spectre d'absorption<sup>6</sup>. Les nanomatériaux de cuivre, dispersés en solution présentent un spectre d'absorption monotone pour des matériaux de petites tailles. L'augmentation de la taille des nanomatériaux induit l'apparition d'un pic d'absorption qui est d'autant plus prononcé que la taille des nanocristaux est grande, pour atteindre (vers 10nm) les propriétés optiques de cuivre massif. Des résultats similaires sont obtenus avec l'argent ou l'or. À nouveau, les nanomatériaux métalliques peuvent être utilisés non seulement comme filtres mais aussi dans le domaine des cosmétiques. Le caractère semiconducteur ou métallique de ces nanomatériaux permet d'espérer des propriétés électroniques utilisables en micro électronique.

Passons maintenant aux nanomatériaux magnétiques. Chaque atome constituant le nanocristal présente un moment magnétique. En première approximation, le moment magnétique de la particule est la somme des moments magnétiques de l'ensemble des atomes le constituant. Ainsi, le nanocristal peut être assimilé à un « macro » moment magnétique. L'énergie magnétique est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique. Sous l'action d'un champ magnétique, le macro moment s'oriente. Dès la rupture du champ appliqué, les nanomatériaux perdent leur orientation. Ceci se traduit par une courbe de magnétisation ne présentant pas d'hystérésis. Néel<sup>7</sup> a défini un tel processus comme un comportement superparamagnétique., qui ne permet pas d'utiliser les nanomatériaux pour la lecture magnétique.

En ce qui concerne les propriétés catalytiques, elles sont régulées par le nombre de cycles (*turnover*) qui est en fait le rapport de la vitesse de réaction par élément de surface. L'activité et la sélectivité d'un catalyseur dépendent non seulement de la nature de ce dernier, mais aussi des énergies mises en jeu lors de l'adsorption des réactifs et des produits. Il est donc impossible de prédire le comportement d'un catalyseur en fonction de sa taille.

En conclusion, l'évolution de la dimensionalité induit des changements optiques importants qui permettent non seulement la recherche des processus fondamentaux mis en jeu, mais aussi de nombreuses applications. À l'inverse, le comportement magnétique dans le domaine de taille ne permet pas d'envisager des applications. En ce qui concerne les propriétés catalytiques, elles dépendent du type de catalyseur utilisé et aussi de l'énergie d'adsorption des réactifs. Au-delà de 10nm, ces nanomatériaux présentent des propriétés tant optiques que magnétiques semblables à celles des mêmes éléments à l'état massif. La **Figure 5** résume les différents facteurs mis en jeu quand les éléments sont considérés comme isolés. Nous chercherons à assembler ces nanomatériaux à l'échelle de quelques millimètres de façon à rechercher les propriétés collectives dues à cet assemblage.


---

<sup>6</sup> Lisiecki (I.), et Pileni (M.-P.), J.Amer.Chem.Soc. ; 115, 3887, (1993) ; J.Phys. Chem. ; 99, 5077 (1995).

Petit (C.), Lixon (P.), et Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem. ; 97, 12974 (1993).

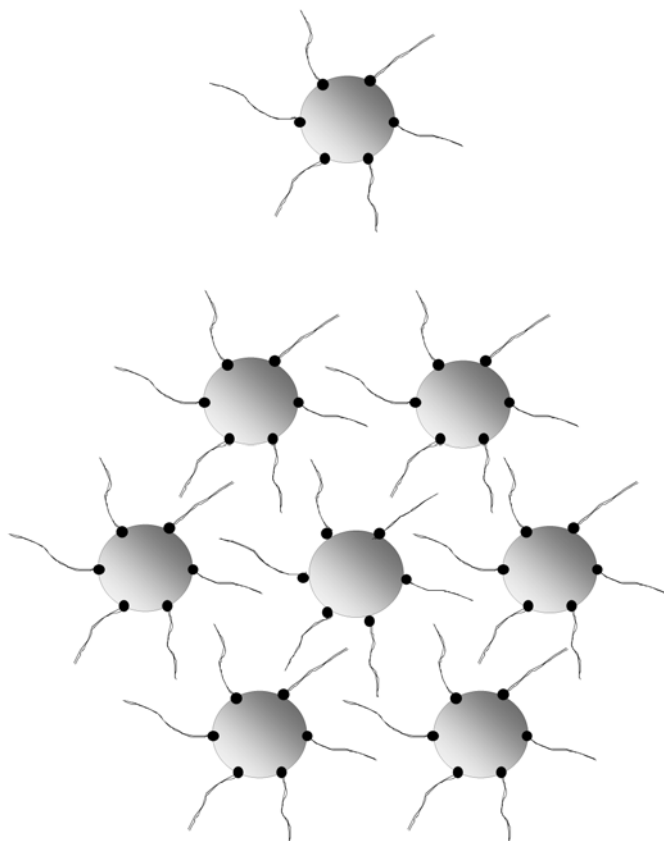
Taleb (A.), Petit (C.) et Pileni (M.-P.), Chemistry Materials, 9, 950 (1997).

<sup>7</sup> Neel (L.) Ann.Geophys. ; 5, 99, (1949) ; C.R.Acad.Sciences Paris, 252, 4075, (1961) ; 253, 9, (1961) ; 253, 203, (1961) ; 253, 1286, (1961).

	0,1	1	10	100	d(nm)
Dénomination	Agrégat		Nanomatériau	Matériau mésoscopique	Massif
Structure	Forme dépend du nombre d'atomes		Massif 		
Fabrication	Evaporation		Coprécipitation Réduction Chimique		
Physique	Propriétés électroniques spécifiques Diamètre      Forme			Massif	
Catalyse	Effet électronique sur la réactivité		Effet électronique + cinétique		Effet cinétique
Reconstruction de la surface					

### *Assemblage de nanomatériaux*

Pour assembler des nanomatériaux, il faut tout d'abord les « habiller » par de longues chaînes hydrocarbonées (ou encore entourées de cheveux), (**Fig. 6**). Du fait de la présence de ces chaînes hydrocarbonées, ce matériau peut être dispersé dans un solvant non polaire (tel que l'huile). À faible concentration de particules, il peut être considéré comme isolé dans un solvant.





Dans ces conditions, les propriétés physiques (optiques, magnétiques, etc.) seront celles du nanomatériau lui-même. Si l'on dépose une goutte de cette solution de particules sur un support, le solvant s'évapore. Les chaînes vont avoir tendance à s'interpénétrer et s'auto-organiser en réseau hexagonal compact (**Fig. 6**), (comme des oranges sur l'étal d'un marchand). Cette auto-organisation se produit sur de longues distances (plusieurs micromètres)<sup>8</sup>. Une question se pose alors : Les propriétés optiques de cet assemblage sont-elles identiques à celles des nanomatériaux isolés ? Dans l'hexane, le spectre d'absorption des nanocristaux d'argent est caractérisé par une bande de résonance centrée à 2,9eV. Quand les nanocristaux sont auto-organisés chacun d'eux est soumis à l'influence de ses voisins. Une nouvelle absorption apparaît à haute énergie<sup>9</sup>. Le spectre d'absorption des nanomatériaux auto-organisés diffère donc considérablement de celui de ces mêmes particules isolées. Ceci est dû à des interactions dipolaires induites sous l'effet de la lumière<sup>10</sup>. Cette nouvelle absorption à haute énergie n'est observable que si les nanomatériaux sont organisés en réseau hexagonal compact. Ainsi, le mode d'organisation des nanomatériaux d'argent joue un rôle primordial sur les propriétés optiques de l'assemblage. Du point de vue pratique, les particules isolées peuvent jouer le rôle de filtre dans une gamme d'énergie comprise entre 2.5eV et 3eV alors qu'auto-organisées en réseau hexagonal compact le filtre s'étend de 2,5eV à 5eV. Ainsi l'auto-organisation permet de moduler les propriétés optiques de l'argent. Si, maintenant, la quantité de particules (ou oranges) augmente, elles vont s'empiler couche par couche. Quand le nombre de couches empilées est de l'ordre de 4, il est possible d'observer la symétrie 4-4 (les nanomatériaux sont au sommet de carrés accolés les uns aux autres) (**Fig. 7a**). Considérons une structure cubique face centrée (**Fig. 7b**) et jetons un œil sur la structure vue de haut du cristal. On peut voir non seulement des atomes dans le plan, mais aussi ceux hors du plan. Cet ensemble forme un carré (**Fig. 7b**). Cette organisation sous forme de carré est donc la signature d'une phase cristalline de type cubique face centrée<sup>11</sup>. L'assemblage est maintenant un « cristal » similaire à celui du sel de cuisine (ou chlorure de sodium) ou les atomes de sodium et de chlorure sont remplacés par des nanomatériaux.

---

<sup>8</sup> Motte (L.), Billoudet (F.) et Pileni (M.-P.), J. Phys. Chem. ; 99, 16425, (1995).

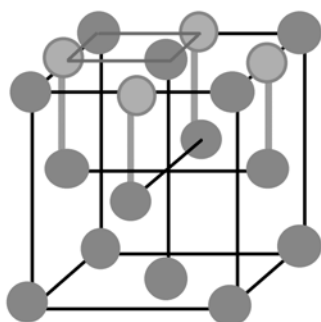
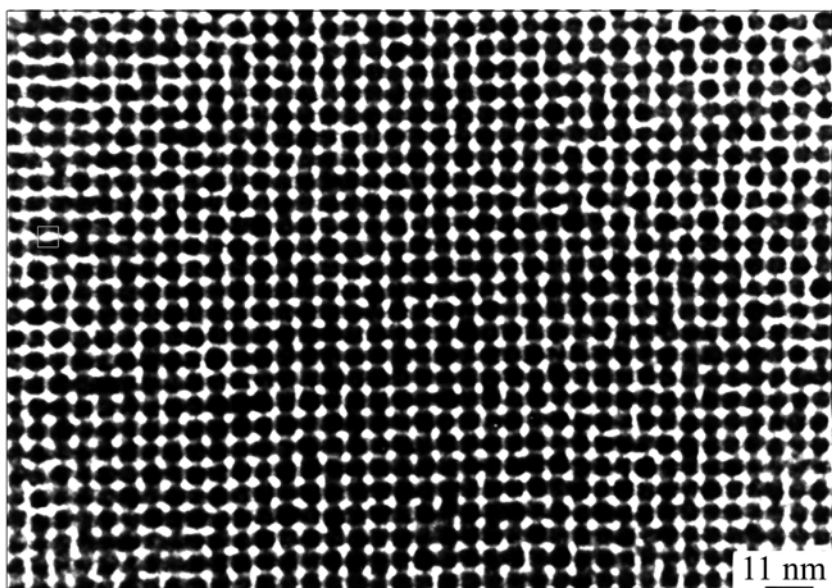
Motte (L.), Billoudet (F.) et Pileni (M.-P.), Advanced Materials, 8, 1018, (1996).

<sup>9</sup> Taleb (A.), Petit (C.) et Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem. ; 102, 2214, (1998).

Taleb (A.), Russier (V.), Courty (A.) et Pileni (M.-P.) Phys.Rev B 59, 13350 (1999).

<sup>10</sup> Russier (V.), Petit (C.), Legrand (J.) et Pileni (M.-P.) Phys. Rev.B 62, 3910, (2000).

<sup>11</sup> Motte (L.), Billoudet (F.), Douin (J.), Lacaze (E.) et Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem. ; 101, 138, (1997).



Par les techniques décrites ci-dessus, il est possible d'obtenir, soit des nanomatériaux isolés, soit organisé selon un réseau hexagonal compact (2D) ou selon une structure cubique face centrée (3D). À l'aide d'une pointe de microscopie à champ proche, il est possible de mesurer le courant qui passe à travers les nanocristaux (entre la pointe et le support). Quand elle est isolée sur un support, il n'y a pas transport de courant (on dit qu'il y a blocage), quand ces mêmes particules sont organisées à 2D, seule une faible partie du courant passe, alors qu'à 3D, le courant passe. L'organisation des nanoparticules crée un interrupteur nanométrique avec passage ou non du courant<sup>12</sup>. Cette propriété présente des applications potentielles importantes. C'est le premier exemple susceptible de montrer que les nanomatériaux, selon leurs organisations, peuvent être utilisés comme interrupteur. Pour ce faire, il faudra être capable d'organiser et désorganiser le système sur une échelle de temps très réduite.

### **Assemblages de molécules organiques**

Il existe différents assemblages possibles<sup>13</sup>. Dans cette présentation, nous retiendrons l'assemblage de tensioactifs. Ce sont des molécules constituées d'une tête polaire hydrophile (attirée par l'eau) et d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe (attirée par l'huile). C'est en fait du savon. Si l'on tente de solubiliser un tensioactif dans l'eau, les chaînes ont tendance à

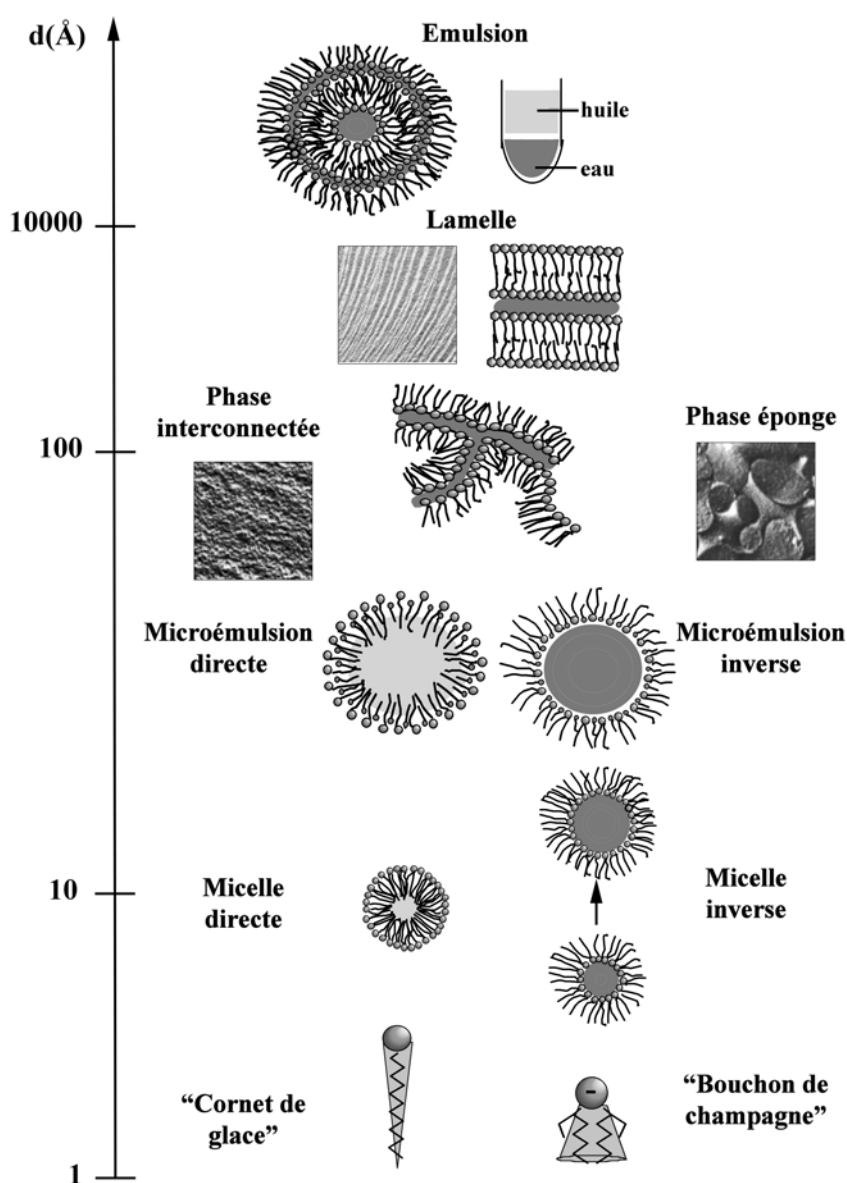
<sup>12</sup> Taleb (A.), Silly (F.), Gusev (A.-O.), Charra (F.) et Pileni (M.-P.) *Advanced Materials* 12, 633, (2000).

<sup>13</sup> Stupp (S.-I.), Son (S.), Lin (H.C.) et Li (L.-S.); *Science*, 252, (1993) 59.

De la matière au vivant : Les systèmes moléculaires organisés ed CNRS (1994).

s'associer les unes aux autres pour former différents agrégats<sup>14</sup>. La forme du tensioactif joue un rôle considérable sur la formation de l'assemblage.

Si les molécules de tensioactifs ont une tête polaire très large et une petite chaîne le tensioactif a alors une forme de cône (ou cornet de glace), les chaînes ont tendance à s'associer entre elles et former un agrégat sphérique que l'on appelle micelle directe (**Fig. 8**). Elle est en général, composée d'une centaine de tensioactifs. Quand la micelle directe est formée à très faible concentration, elle est sphérique et sa dimension, fixée par la longueur de la chaîne hydrocarbonée et par la taille de la tête polaire, est de l'ordre 100Å. La taille de la micelle directe est augmentée par addition d'huile qui a pour but d'accroître le volume de l'agrégat. Pour maintenir la stabilité de l'édifice, une augmentation de la contribution polaire de l'interface est nécessaire. Elle est apportée par addition d'alcool peu soluble dans l'eau et l'huile. Le rapport relatif de l'alcool et de l'huile ajoutés est donc très important. L'agrégat porte alors le nom de microémulsion (**Fig. 8**).



<sup>14</sup> De la matière au vivant : Les systèmes moléculaires organisés ed CNRS (1994).

Si le tensioactif a la forme d'un bouchon de champagne (petite tête polaire et chaînes hydrocarbonées ramifiées) (**Fig. 8**), les têtes polaires s'associent entre elles<sup>20</sup>. On a alors affaire à une micelle inverse (**Fig. 8**), qui est un agrégat sphérique. Contrairement à la micelle directe, sa dimension est variable. Elle dépend de la quantité d'eau ajoutée au système et varie de 40 à 180 Å. Comme pour les micelles directes, il est possible d'ajouter de l'alcool pour fabriquer des microémulsions de taille comprise entre 50 et 300 Å.

Si l'on ajoute trop d'eau à cette solution de micelles inverses, le système évolue ainsi que sa dimensionalité. Il se forme soit des assemblages ressemblant à une éponge, soit à des canaux d'eau interconnectés<sup>15</sup>. Dans ce dernier cas, l'espace est divisé en deux sous volumes égaux et régulièrement imbriqués de sorte qu'en tout point, la surface a une forme de selle de cheval. On dit qu'il se forme des cylindres interconnectés. Ce sont des structures bi-continues, à la fois en eau et en huile. Un ajout supplémentaire d'eau induit une nouvelle transition de phase. Le système devient opalescent et biréfringent (la lumière est éteinte entre deux polariseurs croisés). Il se forme alors une phase lamellaire. Les molécules de tensioactifs s'organisent comme un film plan (**Fig. 8**).

L'addition supplémentaire d'eau induit une démixion. Il n'y a plus assez de tensioactif pour couvrir l'interface eau-huile. Après agitation, la solution est trouble. C'est une émulsion. Elle se forme et disparaît dès que l'agitation cesse. Le système transite et une séparation de phase eau-huile apparaît. La taille de l'émulsion est de l'ordre du micromètre. Pour une émulsion d'un micromètre, la surface de contact entre l'eau et l'huile est de 1m<sup>2</sup>. Il n'y a plus assez de tensioactifs pour couvrir l'interface. Un phénomène identique se produit en mélangeant de l'huile et du vinaigre. Dès que l'agitation cesse, le vinaigre et l'huile se séparent. Cependant si on ajoute un jaune d'œuf (comprenant une lécithine qui est un tensioactif) et de la moutarde (qui est aussi un tensioactif) l'émulsion formée reste stable pendant plusieurs heures. Cependant si l'on met cette émulsion au frigidaire, plusieurs phases apparaissent. Même s'il est remis à température ordinaire, on n'obtiendra plus l'émulsion initiale. Le système est dit instable.

Ainsi donc, la micelle directe a une taille fixée par la chaîne et la tête polaire du tensioactif. La micelle inverse (gouttelettes d'eau dans l'huile) voit sa taille augmenter de 2nm à 18nm. Ces deux types d'agrégats sont sphériques. Par augmentation des quantités d'eau, il est possible de transiter vers des phases éponges ou cylindres interconnectés ou encore des émulsions. Selon les conditions expérimentales, l'association de tensioactif permet l'évolution du système dans un domaine de dimensionalité qui varie de 10Å à plus de 10 000Å (**Fig. 8**).

Récemment, il a été démontré qu'un système tensioactif-huile-eau peut former une émulsion stable<sup>16</sup>. C'est en fait un « supra agrégat ». Il contient des cylindres interconnectés dans sa phase interne et externe. En effet, une phase lamellaire (les tensioactifs s'organisent comme des lamelles) qui n'est plus plane mais forme un oignon (ou sphérulite). À l'intérieur de celui-ci, on retrouve une phase de cylindres d'eau interconnectés. Ainsi, la phase oignon contient d'autres types d'agrégats (cylindres interconnectés). Cette configuration est très favorable du point de vue énergétique. La présence des cylindres interconnectés augmente la quantité d'interfaces nécessaires pour rendre l'émulsion stable. La formation de ces émulsions peut s'expliquer par des considérations géométriques liées à la morphologie du tensioactif.

---

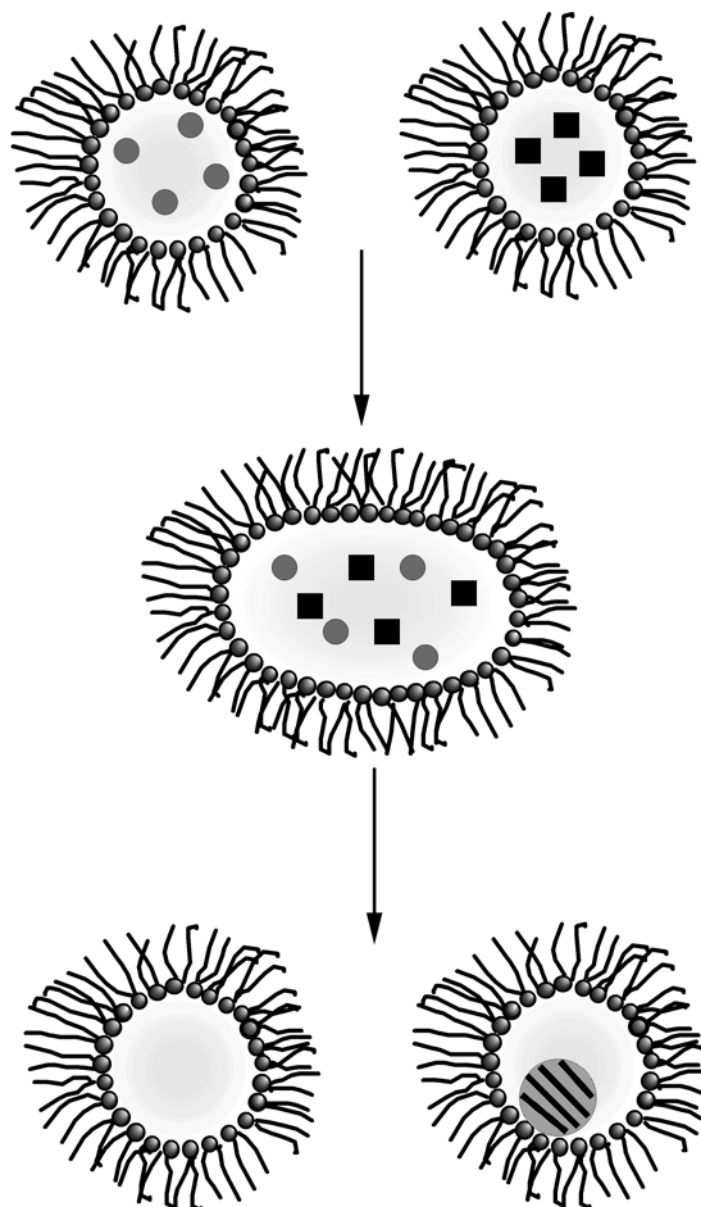
<sup>15</sup> Clichés de cryofractures fournis par Dr ; T. Gulik du Centre de Génétique Moléculaire à Gif sur Yvette.

<sup>16</sup> André (P.), Filankembo (A.), Lisiecki (I.), Petit (C.), Tanori (J.), Gulik-Krzywicki (T.), Ninham (B.-W.) et Pileni (M.-P.) *Advanced Materials*, 12, 119, (2000).

### Un assemblage de molécules organiques peut-il permettre la fabrication de nouveaux matériaux organiques ou inorganiques ?

En d'autres termes, un assemblage de molécules organiques peut-il être considéré comme un nanoréacteur ou encore une nanousine ?

Considérons des micelles inverses qui sont des gouttelettes d'eau dans huile (**Fig. 8**), dont la taille varie continûment selon la quantité d'eau ajoutée. Dispersées dans l'huile ces gouttelettes se déplacent de façon aléatoire. On dit qu'elles sont soumises au mouvement Brownien. Lors des collisions, elles échangent leur contenu aqueux pour reformer deux micelles distinctes (**Fig. 9**)<sup>17</sup>. Ces deux propriétés (taille et échange des contenus aqueux) permettent de les utiliser comme nanoréacteurs de tailles variables.



Soit deux réactifs A et B, l'un soluble dans l'eau et le second dans l'eau ou l'huile. Lors des échanges de cœur, A et B sont mis en contact et réagissent. Ainsi, il est possible

<sup>17</sup> Reverse micelles Ed. Pileni (M.-P.) Elsevier (1989).

d'effectuer tant des réactions de précipitation ou réductions chimiques ou encore de polymérisations. Ce procédé a été utilisé pour fabriquer un grand nombre de matériaux aussi bien organiques qu'inorganiques<sup>18</sup>.

Pour illustrer l'utilisation de ces nanoréacteurs nous décrivons ci-dessous différents types de réactions :

i) Une réduction chimique : La réduction d'un cuivre permet la fabrication de nanocristaux de cuivre. La taille des nanocristaux augmente avec la taille du nanoréacteur. Il est intéressant de noter qu'un tel nanoréacteur permet d'obtenir des matériaux métalliques très oxydables sans que la présence d'oxyde soit détectable

ii) Une réaction entre un matériau inorganique et une molécule organique :

Il est possible d'attacher des « cheveux » (ou longues chaînes hydrophobes) sur des nanocristaux inorganiques. Après synthèse du nanomatériau en micelles inverses, un dérivé thiol (R-SH) est ajouté à la solution micellaire. Il y a alors réaction entre les atomes à l'interface du nanomatériau et le groupement SH. Si le groupement R est une longue chaîne hydrocarbonée, le nanocristal est alors entouré de « cheveux ». Il suffit alors de casser les micelles inverses pour récupérer des nanocristaux « habillés » (**Fig. 6**) sous forme de poudre et de les disperser dans un solvant non polaire (huile).

iii) Modification chimique d'enzymes<sup>19</sup> :

La plupart des protéines et les enzymes se dénaturent en présence d'huile. Il est cependant possible de les mettre en contact si l'on utilise les micelles inverses. La macromolécule est solubilisée dans la gouttelette. Le tensioactif joue alors le rôle de bouclier et la protège de toute dénaturation. Le nanoréacteur permet alors de modifier chimiquement la macromolécule et de la rendre hydrophobe sans pour autant la dénaturer.

Ainsi, les micelles inverses peuvent fabriquer des nanocristaux inorganiques sphériques. Elles sont aussi capables de modifier chimiquement des macromolécules. Ce dernier procédé est d'une grande importance pour la biotechnologie.

Une nouvelle question peut maintenant se poser. Les autres types d'assemblages décrits en **Figure 8**, peuvent-ils se comporter comme des nanoréacteurs ?

Cette approche ne peut concerner que les matériaux inorganiques. Dans les systèmes interconnectés, il est possible d'obtenir des cylindres de cuivre métal<sup>20</sup> (**Fig. 10**). L'addition de chlorure de sodium (NaCl) favorise la formation de longs « bâtons » de cuivre<sup>21</sup> de 1µm de long et de 20nm de large<sup>22</sup>. Ces bâtons sont caractérisés par une grande cristallinité avec des plans réticulaires bien définis<sup>23</sup>. Si l'on remplace le chlorure de sodium par du nitrate de sodium (un nouveau sel dit spectateur), seules des sphères sont observées<sup>24</sup>. L'addition d'autres sels provoque aussi des modifications très importantes dans la structure du matériau, alors que sa forme n'a pas changée. Ceci est attribué à des modifications de la structure de l'eau à l'intérieur de la microphase.

<sup>18</sup> Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem.; 97, 6961, (1993).

M.P. Pileni. Langmuir, 13, 3266, (1997).

Hammouda (A.), Gulik (Th.) and Pileni (M.-P.). Langmuir; 11, 3656, (1995).

<sup>19</sup> Michel (F.) et Pileni (M.-P.) Langmuir; 10, 390, (1994).

Pitré (F.), Regnaut (C.), et Pileni (M.-P.) Langmuir. 9, 2855, (1993).

<sup>20</sup> Tanori (J.) et Pileni (M.-P.) Langmuir; 13, 639, (1997).

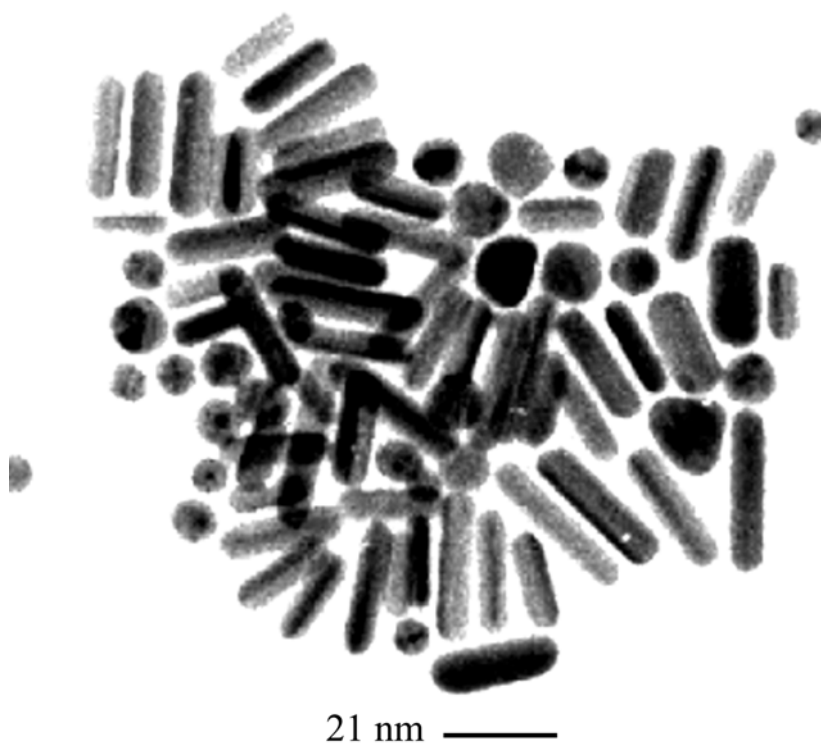
<sup>21</sup> Filankambo (A.) et Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem.;104, 5867, (2000).

<sup>22</sup> Filankambo (A.) et Pileni (M.-P.), J.Phys.Chem.;104, 5867, (2000).

Lisiecki (I.), Filankambo (A.), Sack-Kongehl (H.), Weiss (K.), Pileni (M.-P.) et Urban (J.), Phys. Rev B 87, 1, (2000).

<sup>23</sup> Tanori (J.) et Pileni (M.-P.) Advanced of Materials. 7, 862, (1995).

<sup>24</sup> Lisiecki (I.), Filankambo (A.), Sack-Kongehl (H.), Weiss (K.), Pileni (M.-P.) et Urban (J.), Phys. Rev B 87, 1, (2000).



### Conclusion

L'échelle en dimension joue un rôle considérable sur le comportement de la matière. Pour des agrégats composés d'un nombre d'atomes inférieurs à 100, à la modification de la morphologie, s'accompagnent les changements des propriétés électroniques et vice-versa. L'activité catalytique est aussi directement liée aux propriétés électroniques de l'agrégat. Dans ce dernier cas, il faut aussi tenir compte de l'énergie d'adsorption des réactifs et des produits sur l'agrégat. Bien qu'un grand nombre d'études aient été entreprises, il n'existe pas de loi générale susceptible de prédire la forme de l'agrégat, les modifications de ses propriétés électroniques et catalytiques. Ceci montre la diversité de la matière et la difficulté qu'ont les chimistes et les physiciens à comprendre son comportement. Quand le nombre d'atomes de l'agrégat augmente, il est possible d'observer des lois générales, telles que l'effet quantique de taille des semiconducteurs ou les modifications optiques des métaux de tailles inférieures à 10nm, sans oublier le comportement superparamagnétique des nanomatériaux magnétiques. Cependant, il est impossible de trouver des lois générales en ce qui concerne la catalyse. Ceci est dû, non seulement aux changements des propriétés électroniques du matériau, mais aussi, aux processus cinétiques induits par la reconstruction de la surface. Celle-ci est à nouveau directement liée aux propriétés de chimisorption des réactifs, mais aussi, des produits sur la surface du nanomatériau. Au-delà de 100nm, les propriétés physiques du matériau sont similaires à celles du massif. En ce qui concerne, les propriétés catalytiques, seuls les phénomènes cinétiques avec reconstruction des surfaces restent des processus dominants. L'association des nanocristaux sur longue distance, permet d'observer des propriétés physiques différentes de celles de la particule isolée et de celles du matériau massif. Chaque nanocristal est influencé par ses voisins. Nous avons pu aussi montrer l'existence de propriétés collectives tant optiques que magnétiques, mais aussi, de transport

électronique. Les processus d'auto-association sont aussi observés avec des molécules organiques qui ont des groupes fonctionnels différents. Il peut s'agir d'une différence de solubilité comme dans le cas des tensioactifs ou encore des différences de réflexibilités. L'association de ces molécules permet d'obtenir des agrégats dont la taille peut varier de plusieurs ordres de grandeurs. Nous avons aussi montré, que les systèmes colloïdaux permettent de fabriquer des nanocristaux différents par leur dimensionalité. Ils permettent aussi de modifier chimiquement des macromolécules. Cette présentation est bien sûr, très limitée, par rapport à la chimie, mais montre qu'un même élément peut être présenté sous différentes formes et que ses propriétés diffèrent de façon considérable.

### Référence

- Heiz (U.), et Schneifer (W.-D.), *Metal clusters and dots* ed. Meiwes-Broer (K.-H.) Spring Verlag (1999).  
 Taleb (A.), Petit (C.) et Pileni (M.-P.), *J.Phys.Chem.* ; 102, 2214, (1998).  
 Taleb (A.), Russier (V.), Courty (A.) et Pileni (M.-P.) *Phys.Rev B* 59, 13350 (1999).  
 Stupp (S.-I.), Son (S.), Li (L.), Lin (H.C.) et Keser (M.), *J.Amer.Chem.Soc.*; 117, 5252, (1995).

---

### Légendes

**Figure 1.** Comparaison de la forme d'agrégats de platine et de palladium constitués d'un nombre déterminé d'atomes.

**Figure 2.** Évolution comparée du rendement de production de CO<sub>2</sub> catalysés par du platine ou de l'or en fonction du nombre d'atomes constituant l'agrégat (A). Même évolution rapportée au nombre d'atomes (B).

**Figure 3.** a) Spectre d'absorption de nanocristaux de 2nm de semi-conducteurs de type II-VI (CdS, CdSe et CdTe).

b) Évolution de la largeur de bande interdite pour des nanocristaux de même taille moyenne mais différant par leur nature propre.

**Figure 4.** Spectre d'absorption et d'émission de fluorescence de nanocristaux de CdTe différant par leurs tailles.

**Figure 5.** Résumé des différents facteurs physiques responsables des changements des propriétés en fonction de la taille du matériau.

**Figure 6.** Schéma de nanocristaux « habillés » par des cheveux qui s'interdigent lors de l'évaporation du solvant.

**Figure 7.** Multicouche de nanocristaux d'argent en réseau 4x4 (a) et Réseau cubique face centrée (b).

**Figure 8.** Évolution de la taille d'agrégats fabriqués à partir de tensioactifs.

**Figure 9.** Processus d'échange des micelles inverses.

**Figure 10.** Cylindres de cuivre obtenus dans une phase de cylindres interconnectés.