



Experiment title: **SYNTHESE DE NANOSYSTEMES
ORGANO-METALLIQUES PAR RADIOLYSE : ASPECT
TRIDIMENSIONNEL**
Organo-Metallic Nanosystem Synthesis by Radiolysis : Three dimensional
aspects

**Experiment
number:**
02-01-642

Beamline: D2AM	Date of experiment: from: 16-04-2004 to: 20-04-2004	Date of report: 15-10-2004
Shifts: 9	Local contact(s): C. Rochas	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

GOLDMANN Michel*, Groupe de Physique des Solide (GPS), Université Paris VI, 140, Rue de Lourmel, 75015 Paris, France

FONTAINE Philippe*, LURE, Centre Universitaire Paris Sud, Bat 209D, BP 34, 91898 ORSAY CEDEX

REMITA Samy*, Lab. de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques – Université René Descartes, 45, Rue des Saints Pères, F-75279 PARIS CEDEX 06.

LOUIS-JEAN* Ralph, GPS, Université Paris VI.

Report:

La synthèse de nano-coques métalliques présente de nombreux intérêts en raison des propriétés induites par leur taille réduite. Leurs propriétés optiques ont par exemple déjà été étudiées dans le cas de billes de silice recouvertes d'or ou d'argent (40-250nm de diamètre)[1]. Cependant, la variation de la taille de ces objets est difficile et dépend fortement de la taille des billes de silice utilisées. De plus, des tailles plus petites sont difficiles à atteindre. Or obtenir des tailles de quelques nanomètres de diamètre est l'étape suivante. C'est pourquoi nous proposons une nouvelle méthode pour synthétiser des nanocoques de taille et de forme variable qui consiste à associer les propriétés d'autoassemblage des tensioactifs en solution avec la synthèse radiolytique d'agrégats métalliques. Cette technique consiste à irradier avec des rayons γ des solutions d'ions métalliques. Les radicaux libres formés par radiolyse de l'eau induisent la réduction des ions métalliques en atomes qui ensuite coalescent. Notre approche originale consiste à agréger les atomes autour d'assemblages moléculaires complexes qui agissent comme des moules. Nous avons démontré la validité de cette approche dans le cas des couches de Langmuir [3]. Nous avons également montré par des expériences de diffusion des rayons x aux petits angles (SAXS) sur D2AM que l'irradiation avec des rayons γ d'une solution de micelles sphériques d'acide linoléique et d'un sel d'argent, permet la formation de nano-coques (8nm de rayon intérieur, 28nm de rayon extérieur)[4]. Bien que nous ayons réussi à former des nanocoques avec ce système, celui ci présente plusieurs inconvénients. En effet, l'acide linoléique n'est soluble qu'à pH basique dans l'eau. Cela nécessite l'ajout dans la solution de soude (NaOH) qui limite la solubilité de l'argent par formation d'un précipité d'AgOH. Pour former les coques, une forte concentration en argent est nécessaire pour avoir plusieurs atomes d'argent par tête d'acide linoléique. La concentration nécessaire ($10^{-2}M$) est à la limite de la solubilité et conduit parfois à la précipitation des ions argents pendant l'irradiation. Cet effet limite la reproductibilité de l'expérience.

C'est pourquoi, nous avons voulu tester d'autres types de surfactant afin d'éviter l'ajout de NaOH et pouvoir utiliser des concentrations en argent plus fortes. Nous avons irradié avec des rayons γ des solutions de sodium dodecyl sulfate (SDS, 5mM) avec $10^{-2}M$ d'ions argent. Nous avons étudié la solution irradiée par diffusion des rayons x aux petits angles sur la ligne D2AM. Le résultat est donné sur la figure 1. Il montre qu'après irradiation, le spectre présente des oscillations relativement bien marquées dans la gamme de vecteur d'onde explorée. De la même manière que pour l'acide linoléique, nous avons essayé d'ajuster la

courbe expérimentale avec deux modèles. Le modèle de la sphère pleine décrit mal le profil. En effet, la position des minima et maxima n'est pas décrite par la courbe ajustée qui essaye malgré tout d'ajuster la décroissance de l'intensité. Par contre, la courbe utilisant le modèle de la sphère creuse convient mieux car elle décrit simultanément la décroissance de l'intensité et la position des minima et maxima. De plus, l'écart quadratique moyen est inférieur de presque un ordre de grandeur pour le modèle de la coque par rapport à la sphère pleine. Par conséquent, nos expériences démontrent que des coques de taille nanométriques peuvent être formées par radiolyse de solution de SDS et d'un sel d'argent. Cependant, la faible amplitude des oscillations (minima) semble suggérer que la taille des objets formés est assez polydisperse. Les tailles obtenues sont cohérentes avec ce qui est attendu pour ce genre de système, 6.9nm pour le cœur de l'objet, et 25.6nm pour le rayon de l'objet.

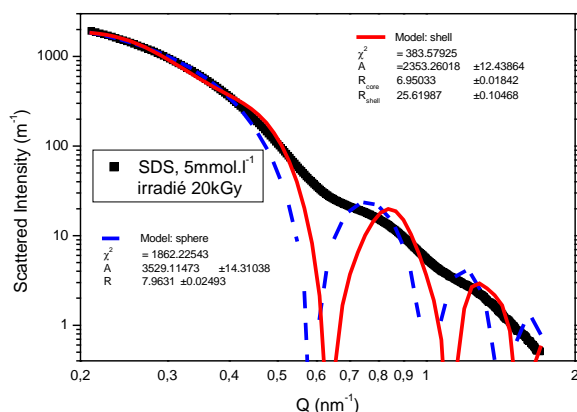


Fig. 1: Section efficace de diffusion des agrégats d'argent pour une solution 5mM de SodiumDodecylSulfate (SDS) avec 10⁻²M en ions argents, et irradiée avec une dose de 20kGy. La ligne rouge est le meilleur ajustement par une coque de rayon intérieur 6.9nm et extérieur 25.6nm. Le pointillé bleu est le meilleur ajustement obtenu avec un facteur de forme de sphère pleine.

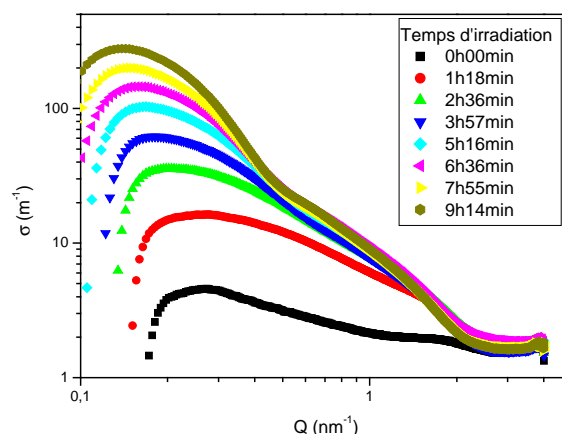


Fig. 2: Evolution de la Section efficace de diffusion d'une solution de SDS (5mM) avec 10⁻²M d'ions Ag⁺ avec le temps d'irradiation avec des rayons x.

Un autre point que nous voulions tester était la possibilité de provoquer la réaction de radiolyse avec des rayons x, ce qui permettrait de s'affranchir de l'utilisation d'une source de rayons γ pour former les coques et de suivre *in situ* la formation des objets. Nous avons donc irradié une solution de SDS 8mM et d'argent (10⁻²M) avec le faisceau de rayons x de la ligne D2AM, tout en enregistrant les spectres de diffusion des rayons x aux petits angles. Les spectres obtenus au cours d'une irradiation d'environ 10h sont présentés figure 2. Ils montrent qu'au cours du temps, le spectre SAXS évolue. Au départ, la diffusion est peu intense, et présente des oscillations faiblement marquées, ce qui est cohérent avec la présence dans la solution d'objets sphériques organiques. Avec le temps d'irradiation, les courbes SAXS évoluent avec une augmentation du signal de diffusion aux petits angles, et avec l'apparition (ou l'évolution) d'oscillation de plus en plus marquées. Cela est cohérent avec la formation d'objets métalliques (meilleur contraste aux rayons x) et de taille plus grosse que les objets initialement présents. Ces résultats sont donc cohérents avec la formation dans la solution de nano-coques métalliques autour des micelles de SDS. Ils démontrent aussi que technique de réduction d'ions métalliques induite par radiolyse de l'eau pour la formation de cluster métalliques[2] est possible avec des rayons x avec des cinétiques raisonnables, ce qui constitue une alternative intéressante pour les techniques d'irradiation puisque la radiolyse par rayons x permet l'utilisation d'un rayonnement non permanent et moins contraignant pour des raisons de sécurité que les sources de rayons γ.

Références :

- (1) J.B. Jackson, N.J. Halas, J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 2743 ; C. Graf, A. Van Blaaderen, Langmuir, **18**, (2002) 524.
- (2) J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, New. J. Chem., **11**, (1998) 1239.
- (3) F. Muller, P. Fontaine, S. Rémita, M.-C. Fauré, E. Lacaze, M. Goldmann, Langmuir, **20**, (2004) 4791
- (4) S. Rémita, P. Fontaine, C. Rochas, F. Muller, M. Goldmann, soumis à Eur. Phys. J. D, Proc. ISSPIC12.