



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

**Experiment  
number:**  
02 01 668

**Beamline:**

D2AM

**Date of experiment:**

from: 14-05-2005 to: 17-05-2005

**Date of report:**

25-09-2005

**Shifts:**

9/18

**Local contact(s):**

C. Rochas

*Received at ESRF:*

**Names and affiliations of applicants (\* indicates experimentalists):**

**GOLDMANN Michel\***, **LACAZE Emmanuelle\***, **SELLAME Houda\***, **BORENSZTEIN Yves\***, Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Université Paris VI, Campus Boucicaut, 140, Rue de Lourmel, 75015 Paris, France

**FONTAINE Philippe\***, Synchrotron-SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, BP 48, 91192 Gif sur Yvette CEDEX, France

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

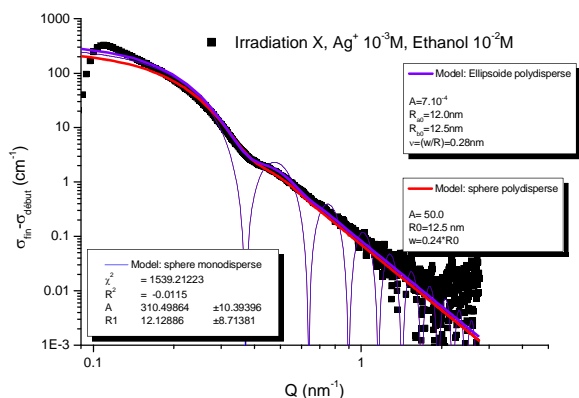
**Report:**

La synthèse d'objets métalliques de taille nanométrique (sphères, cylindres, coques, plaques ...) présente de nombreux intérêts en raison des propriétés induites dans différents domaines par leur taille réduite (optique, électronique, supraconducteur, catalyse ...) Beaucoup de voies chimiques ont été testées pour former de tels objets de manière contrôlés aussi bien sous ultravide, qu'en phase gazeuse ou en phase liquide. Parmi ces techniques la synthèse radiolytique, est une technique intéressante puisqu'elle nécessite des conditions physico-chimiques douces (température ambiante, pression atmosphérique, phase liquide)[1]. De plus, nous avons montré récemment que cette voie de synthèse permet de former des objets métalliques de taille nanométrique autour de moules formés par des assemblages moléculaires de formes variables (couche de Langmuir pour former des films plans ultra-minces[2], micelles de tensioactifs solubles pour former des nanocoques[3]). Classiquement, la synthèse radiolytique consiste à irradier avec des rayons  $\gamma$  des solutions d'ions métalliques. Les radicaux libres ( $H^\bullet$ ,  $e_{aq}^-$ ) formés par radiolyse de l'eau induisent la réduction des ions métalliques en atomes qui ensuite coalescent[1]. La réduction des ions métalliques en métal est favorisée par l'ajout d'alcool (éthanol) qui permet d'inhiber l'action des radicaux réducteurs  $OH^\bullet$ .

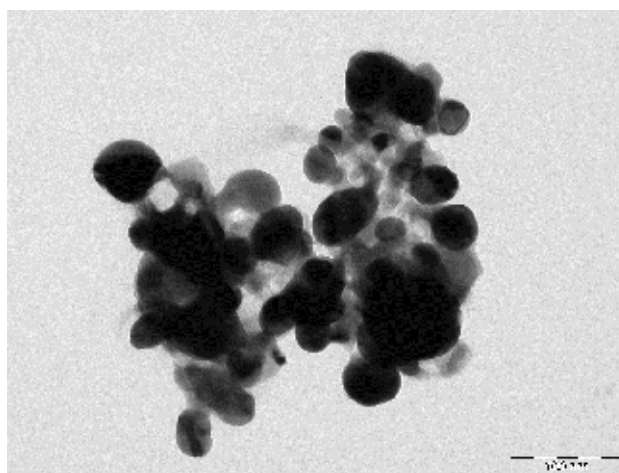
Le principal inconvénient de cette technique est l'utilisation d'irradiateur par rayons  $\gamma$ . En effet, de tels instruments ne sont pas répandus, réservés à des opérateurs autorisés, et ne permettent pas toujours des temps d'irradiations long (>10h). Afin de trouver une alternative aux rayons  $\gamma$ , nous avons cherché à utiliser comme rayonnement ionisant les rayons x, dont les sources sont plus facilement disponibles (rayonnement synchrotron, anodes tournantes, tubes). Nous avons déjà montré en surface, que l'irradiation par un faisceau de rayons x en incidence rasante d'une interface eau-air recouverte d'une couche de Langmuir permet la réduction d'ions métalliques induite par la radiolyse et conduit à la formation d'une couche d'argent ou de platine ultra mince et métallique[2]. Le but des expériences effectuées sur la ligne D2AM cette année consistait à démontrer que les rayons x sont également capable d'induire la radiolyse en solution.

Nous avons donc irradié grâce au faisceau de la ligne D2AM (18 keV) des solutions d'ions argent et d'éthanol (inhibiteur de radicaux oxydant) et enregistrés l'évolution des spectres de diffusion des rayons x aux petits angles. Dans le même temps, et grâce à une cellule porte capillaire adaptée, nous avons enregistré

les spectres d'absorption UV-Visible. Au cours du temps, les spectres d'absorption révèlent l'apparition d'une bande d'absorption à 430nm caractéristique des résonances plasmons d'agrégats métallique d'argent. La figure 1 donne le spectre de diffusion des rayons x aux petits angles à la fin de l'évolution des spectres d'absorption. Son profil assez mou présente un minima peu marqué suivi d'une décroissance régulière de l'intensité en fonction  $Q$ . Différents modèles ont été testés pour décrire les courbes et déterminer la forme des objets. Le modèle de la diffusion par des sphères monodisperses ne décrit pas les données expérimentales essentiellement en raisons de l'absence de minima marqués. L'introduction de la polydispersité dans les modèles permet de décrire avec une bonne précision les courbes. En effet, des ajustements par un modèle de sphères ou d'ellipsoïdes polydisperses décrit bien les données et donnent des tailles comparables (autour de 12nm de rayon, et 0.3 de polydispersité). Ces résultats sont confirmés par des images de microscopie électronique à transmission (TEM, cf. figure 2) qui montre des objets proches de la sphère et de diamètre variable entre 10 et 40nm. Il est à noter qu'à petit angles (fig. 1) il n'y a aucune indication d'agrégation des objets en gros agrégats (évolution en  $Q^{-4}$ ) tels que ceux mesurés par TEM (fig. 2). Cela démontre que cette agrégation a eu lieu au cours du séchage de la solution sur les grilles de microscopie.



**Fig. 1 :** Section efficace de diffusion des agrégats d'argent pour une solution d'ions  $Ag^+ 10^{-3}M$ , irradiée aux rayons x in situ sur la ligne D2AM (points) Les lignes sont des ajustements par des modèles soit de sphères monodisperses (moindres carré), soit de sphères polydisperses soit d'ellipsoïdes polydisperses (ajustement « manuel »).



**Fig 2 :** Image de Microscopie Electronique à Transmission (TEM) des agrégats formés par radiolyse rayons x d'une solution d'ions argents ( $Ag^+ 10^{-3}M$ ). Pour faire l'image, une goutte de la solution obtenue par irradiation x est déposée sur la surface d'une grille de microscopie et on laisse l'eau s'évaporer ce qui peut conduire à l'agrégation des objets formés par radiolyse.

Les expériences menées sur la ligne D2AM ont donc permis de montrer que l'interaction des rayons x avec la solution d'ions argents conduit effectivement à la formation par radiolyse d'agrégats métalliques en solution[4]. La mesure simultanée de la diffusion des rayons x et de l'absorption UV-Visible permet de démontrer la présence des agrégats métalliques mais aussi de mesurer la cinétique de formation et l'évolution de la structure au cours de l'irradiation. Le seul inconvénient de cette voie de synthèse est la polydispersité des objets formés. Cette polydispersité peut être expliquée par la faible section et donc le faible volume de solution irradié comparé au volume total présent dans le capillaire (facteur 50 au moins). Or, l'irradiation avec les rayons  $\gamma$  est faite sur tout le volume de la solution conduisant à un résultat plus monodisperse[1]. Nous avons également testé cette méthode sur des solution d'argent et de micelles de tensioactifs. Les première analyse des résultats semble démontrer la formation des nanocoques (objets sphériques et décalage vers les petites longueurs d'onde de la bande d'absorption plasmon caractéristique de la formation d'objets creux).

#### Références :

- (1) J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, New. J. Chem., **11**, (1998) 1239.
- (2) F. Muller, P. Fontaine, S. Rémita, M.-C. Fauré, E. Lacaze, M. Goldmann, Langmuir, **20**, (2004) 4791
- (3) S. Rémita, P. Fontaine, C. Rochas, F. Muller, M. Goldmann, Eur. Phys. J. D., **34** (2005) 231.
- (4) H. Sellame, S. Rémita, P. Fontaine, E. Lacaze, Y. Borensztein, C. Rochas, en préparation.