



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: 20-05-2006 to: 23-05-2006

**Date of
report:**

06-10-2006

Shifts:

Local contact(s):

C. Rochas

*Received at
ESRF:*

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

GOLDMANN Michel*, **FAURE Marie-Claude***, **ATTIA Judith***, **LACAZE, Emmanuelle**, **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 présente l'avantage de nécessiter des conditions physico-chimiques douces (température ambiante, pression atmosphérique, phase liquide). Classiquement, cette technique consiste à irradier avec des rayons γ 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 oxydants OH^\bullet . Nous avons montré que cette technique permet de synthétiser des objets métalliques de taille nanométrique autour de moules formés par des assemblages moléculaires de formes variables (couche de Langmuir pour former des couches ultraminces [2], micelles de tensioactifs solubles pour former des nanocoques [3]).

L'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles est essentielle à la caractérisation in situ, pendant l'irradiation, de la forme, de la taille des objets formés, et de leur distribution ainsi que dans l'objectif de démontrer l'efficacité du dispositif pour la formation de coques.

Une partie des sessions a été utilisée pour caractériser des solutions irradiées aux rayons γ , contenant des micelles d'acide linoléique et des ions argent à pH 11.5. Nous savons que celles-ci contiennent des coques d'argent grâce à l'analyse des données de la cryo-microscopie électronique qui a été réalisée en complément à la caractérisation par SAXS. Cette technique qui s'affranchit des inconvénients inhérents aux techniques de dépôt avec évaporation de l'eau [4] a révélé des objets métalliques sphériques creux, (fig. 1), de rayons intérieur et extérieur d'environ 1.8 nm et 4.5 nm respectivement. Les images ont aussi montré la présence de sphères et d'agrégats dans la solution (figures 2 et 3).

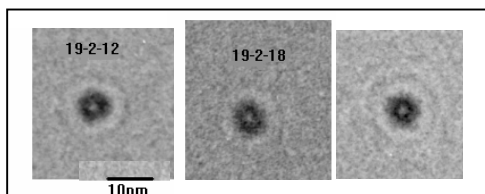


Fig. 1. Objets creux assimilés à des coques

Images de cryo-microscopie d'une solution contenant 3mM d'acide linoléique et 10mM d'ions Ag^+ irradiée à 20 kGy

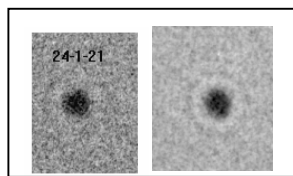


Fig. 2. Sphères d'argent

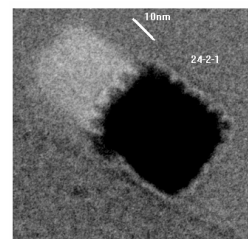


Fig. 3. Agrégats d'argent

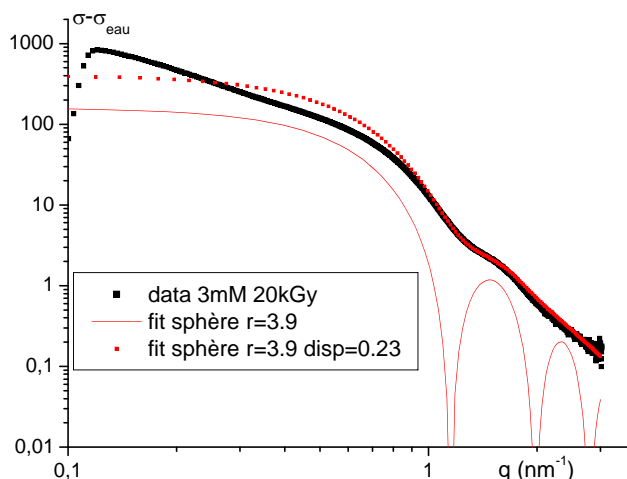


Fig. 4. Section efficace de diffusion des particules d'argent pour une solution d'acide linoléique 3mM et d'ions Ag^+ 10 mM, irradiée aux rayons γ . Ajustement par modèle de sphères monodisperses (ligne) et polydisperses (points)

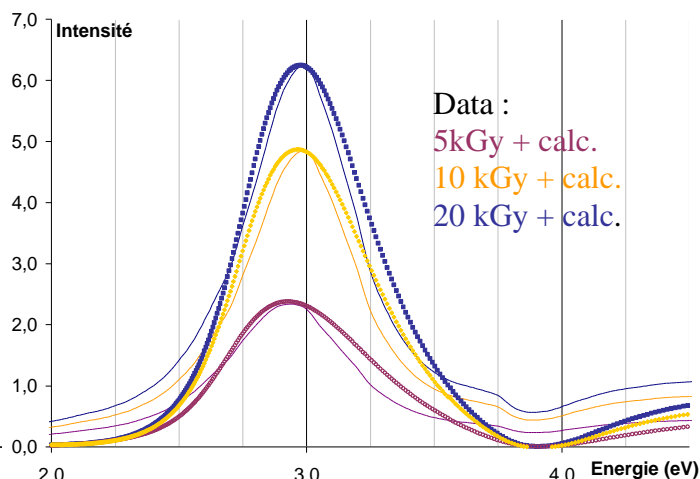


Fig. 5. Absorption UV-Visible (points) des particules d'argent pour une solution d'acide linoléique 3mM et d'ions Ag^+ 10 mM, irradiée aux rayons γ . Ajustement (lignes) sur modèle de coques de rapport d'aspect $q=R_{\text{int}} / R_{\text{ext}}$ variable.

Le signal obtenu en SAXS pour les solutions irradiées aux rayons γ (fig. 4) présente des minima peu marqués: la polydispersité des objets, estimée par des ajustements sur le modèle d'objets sphériques plein ou creux, est de l'ordre de 25%. Cette allure de courbe est cohérente avec le mélange de sphères et de coques visible en cryo-microscopie et dont les proportions est encore à déterminer. Les spectres d'UV visibles (cf. fig. 5) montrent la croissance d'un pic d'absorption à 3eV caractéristique des agrégats d'argents, décalé vers les grandes énergies ce qui est cohérent avec des sphères creuses. Il est à noter que les tailles caractéristiques observées sont en accord avec les ordres de grandeur attendus (3 nm de diamètre pour des cœurs micellaires d'acide linoléique).

Les autres sessions ont été utilisées pour des irradiations par rayons x, il a été constaté que la modification du pH de 11.5 à 10.7 induit un changement significatif des spectres de SAXS, ce qui démontre l'importance de ce paramètre. Le mécanisme de croissance des coques suivi in-situ n'a pas pu être décrit car le traitement des données est en cours. Le signal préalable à l'irradiation présente un pic de diffraction caractéristique d'une organisation de phases lamellaires qui évolue et parfois disparaît au cours de l'irradiation, soulignant l'influence des ions argent sur le diagramme de phase.

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] S. Rémita, P. Fontaine, C. Rochas, F. Muller, M. Goldmann, Eur. Phys. J. D., **34** (2005) 231.
- [4] Rapport d'expérience 02 01 668, H. Sellame, S. Rémita, P. Fontaine, E. Lacaze, Y. Borensztein, C. Rochas, M. Goldmann