

# Nanomatériaux et organisation fonctionnelle de la matière

Les nanosciences représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Derrière le raccourci « nanoscience », sans véritable signification, se trouve cerné un champ défini par la taille des objets étudiés : la science ou les sciences du domaine nanométrique. Pour la première fois, une science n'est plus définie par rapport aux objectifs d'une discipline (les lois de la matière pour la physique, celles de transformation de la matière pour la chimie ou celles de la vie pour la biologie), mais par une taille. Le domaine peut donc être approché sous différents angles et devenir un lieu privilégié de recherche pluridisciplinaire, chacun apportant son éclairage et son expérience dans l'étude et la définition de champs communs.

La chimie, et notamment la chimie moléculaire dont les objets sont de taille (sub)nanométrique, gouvernés par la mécanique quantique, est particulièrement bien armée pour concevoir, réaliser, assembler les nano-objets utiles dans ce domaine et les étudier avec les physiciens et/ou les biologistes.

Sans doute le phénomène « nanosciences » est apparu historiquement dans le prolongement des problèmes posés par la miniaturisation de l'électronique et la nécessité d'aller dans ce cadre vers la taille ultime, la molécule unique ou le dispositif à une particule (loi de Moore ou pas). Mais le mouvement dépasse largement ce cadre pour déboucher sur des problèmes de société (économie de matière et d'énergie, écologie industrielle, environnement, etc.).

L'approche du domaine nanométrique s'est faite naturellement dans le processus de miniaturisation, du haut vers le bas, « top-down », du macroscopique vers le micro- et le nanoscopique. Les chimistes moléculaires se reconnaissent plus volontiers dans l'approche inverse, « bottom-up », allant du bas (atomique, subnanométrique) vers le haut (nanométrique et mésoscopique) qui leur est plus familière.

Jusqu'ici les chimistes étaient dans la situation de M. Jourdain, ils faisaient des nanosciences sans l'avoir formulé. C'est ainsi que les fibres céramiques SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [1] sont en fait les ancêtres des nanomatériaux : le Docteur Veerbeek et le Professeur Yajima ont synthétisé des fibres de céramique d'une tenue mécanique excellente à basse et haute température (1 500 °C), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Veerbeek) et SiC (Yajima). De telles fibres ne peuvent être obtenues par la voie classique du traitement de poudres. Pour réussir cette gageure, les deux chercheurs ont tous deux imaginé, indépendamment, le même processus qui, partant de l'échelon moléculaire, permet d'obtenir une phase visqueuse permettant l'étirement de la fibre de céramique.

Molécule → polymère linéaire → réticulat visqueux permettant l'étirage de la fibre → céramique

Les possibilités ouvertes par la chimie moléculaire dans le domaine des nanosciences se situent à plusieurs niveaux :  
- (i) la flexibilité de la chimie moléculaire permet de créer, à l'aide de liaisons fortes, des édifices robustes et complexes

dotés de propriétés contrôlables. Familier du groupement fonctionnel, le chimiste peut contrôler la propriété physique et la fonction correspondante, utile dans un dispositif, tout comme la coïncidence et l'interaction à l'échelle nanométrique de plusieurs propriétés (matériaux interactifs) ;  
- (ii) la maîtrise des interactions faibles entre molécules, à l'aide de « contacts » prévus dès la synthèse de la molécule, « programme » l'auto-organisation d'ensembles de molécules permettant de passer du nano au macro, en franchissant une autre étape dans la complexité ;  
- (iii) les matériaux moléculaires sont souvent solubles, ductiles, faciles à mettre en forme, biocompatibles, recyclables... ;  
- (iv) ils peuvent être adaptatifs et interactifs – i.e. aptes à se modifier sous l'influence d'agents extérieurs ou capables de répondre à une contrainte –, ce qui est déjà très utilisé dans l'électronique traditionnelle ;  
- (v) des traitements variés (thermiques, photochimiques...) peuvent améliorer sensiblement leurs propriétés physiques et particulièrement leur propriétés mécaniques.

Ceci permet de mieux situer la place de la chimie moléculaire dans le mouvement prometteur des nanosciences. Elle autorise le développement de nanomatériaux grâce à sa capacité de créer de nouvelles formes de la matière. Le point fort des chimistes est le contrôle et l'organisation de la matière en termes de propriétés (chimiques, physiques, mécaniques...). A plus long terme, l'ambition sera de contrôler la morphologie. Les relations étroites que nouent chimistes et physiciens débouchent sur la découverte de nouvelles propriétés, comme dans le cas des matériaux interactifs, solides doués de plusieurs propriétés à l'échelle nanométrique, précisément localisés et susceptibles d'interactivité. L'autre apport des chimistes est la découverte de méthodes de synthèse permettant d'organiser les propriétés les unes par rapport aux autres et de réussir leur couplage interactivement contrôlé. Il s'agit à la fois d'un travail en cours et d'un objectif à long terme, mais non d'une utopie. Nos connaissances actuelles mènent à de premiers succès même si une grande partie de la chimie permettant de préparer ces matériaux reste encore à découvrir et si de nombreuses nouvelles méthodologies sont à mettre au point.

Le but de ce numéro est de donner un éclairage sur l'état de la recherche en chimie moléculaire en France dans le domaine des nanosciences. Les articles proposés abordent la plupart des questions importantes évoquées plus haut et y apportent des débuts de réponse : nano-objets fonctionnels et multifonctionnels, nouvelles méthodes d'assemblage, élargissement du champ des nanosciences à la catalyse et à la séparation sélective.

Nous nous sommes limités à l'aspect moléculaire de la chimie – en écartant à regret chimie du solide, matière molle, systèmes biologiques, où des avancées importantes ont lieu – pour plusieurs raisons. Faute de place d'abord : d'autres numéros spéciaux auraient leur place (cristaux liquides,

nanotubes, encapsulation, avec d'autres beaux exemples d'applications...) et viendront sans doute. La deuxième raison est que nous souhaitons illustrer par divers exemples la mutation qui, intégrant les acquis de la chimie des polymères, s'est produite – et se poursuit – en chimie organique, organométallique et de coordination, vers les matériaux et vers la chimie supramoléculaire. C'est particulièrement le cas de la chimie de polymérisation minérale, plus connue sous le vocable de procédé sol-gel. Cette ouverture a précédé de peu l'avènement des nanosciences.

Nous souhaitons que le lecteur puisse découvrir à travers quelques exemples comment la chimie moléculaire – dont

les modes de pensée et d'action permettent de raisonner et de bâtir à partir de l'échelle élémentaire, atome ou molécule – apporte dans le domaine des nanosciences des réponses spécifiques et inédites à des questions qui n'ont pas su trouver de réponse par ailleurs.



Robert Corriu et Michel Verdaguer,  
coordinateurs du numéro



[1] Birot M., Pillot J.-P., Dunogues J., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 1443.

## Glossaire

**Auto-assemblage** : agrégation spontanée de molécules ou d'autres particules en systèmes plus complexes et plus ordonnés. Exp. : monocouches auto-assemblées (« self-assembled monolayers », SAM).

**Auto-organisation** : terme général pour des systèmes en interaction faible où l'ordre augmente spontanément. Le terme auto-assemblage est souvent utilisé dans le cas de formation de liaisons covalentes tandis qu'auto-organisation correspond à des interactions faibles.

**Bio** : préfixe, du grec *bios*, la vie : relatif à la biologie.

**Bottom-up** : expression anglaise signifiant « du bas vers le haut », utilisée pour qualifier la démarche qui synthétise des objets nanométriques à partir de leurs constituants élémentaires subnanométriques ; diamétralement opposée à la démarche « top-down » qui fragmente le solide macroscopique pour parvenir à des objets de tailles micro- et nanométrique.

**Chimie moléculaire** : chimie de la molécule et des espèces moléculaires. Elle regroupe chimie organique, chimie organométallique, chimie de coordination et chimie des polymères qui sont des « chimies douces » où les réactions interviennent à température et à pression modérées, le plus souvent en solution.

**Chimie du solide** : chimie des matériaux solides cristallins ou vitreux.

**Cluster** : molécule composée de plusieurs atomes d'un métal ou d'un ensemble de métaux liés par des agents pontants.

**Cœur-coquille** (système) : système constitué d'une nanoparticule cœur enrobée de quelques couches d'un composé de même nature ou non, cristallin ou non (coquille). Le rôle de la coquille est en général d'améliorer les propriétés physiques du cœur, de le protéger de la dégradation, ou encore de permettre une solubilisation dans un solvant particulier.

**Colloïde** : substance constituée de particules en suspension dans une autre substance homogène : le solvant. La stabilité de la suspension est assurée par des répulsions électrostatiques ou stériques.

**Confinement quantique** : transition progressive observée pour un solide semi-conducteur d'un état massif, avec une structure de bande classique, vers un état moléculaire avec des transitions d'énergie discrètes. Cette transition est à l'origine de l'augmentation du gap électronique pour les objets nanométriques.

**Contrôle cinétique** : une entité est sous contrôle cinétique quand ses caractéristiques finales dépendent des paramè-

tres intervenant dans la cinétique de la réaction (température, concentration, solvant, catalyseur, etc.).

**Dispersion en taille** (état de) : état définissant la distribution en taille d'objets nanométriques en suspension dans une solution. La dissociation des phénomènes de germination et croissance durant la formation des nanoparticules ainsi qu'une stabilisation de surface efficace permettent l'obtention d'objets homogènes en taille (monodisperses).

**Électronique moléculaire** (EM) : discipline scientifique qui étudie les propriétés électroniques et les fonctions des molécules en vue de leur utilisation dans des dispositifs de nano-électronique (transmission, amplification, modulation, stockage, lecture de signaux). Elle considère des ensembles macroscopiques de molécules ou la molécule unique.

**Encapsulation** : du latin *capsula*, petite boîte : procédé qui consiste à enfermer un composant dans une capsule de petite taille (micro, nano...).

**Espaceur** : groupement organique qui relie deux types de fonctions, en général une fonction de greffage sur un solide et une fonction avec la propriété dont on souhaite doter le matériau.

**Extraction solide/liquide** : opération de séparation d'un mélange de solides par un liquide-solvant.

**Fonctionnalisation de nanoparticules** : réaction permettant d'accrocher des entités moléculaires portant une fonction chimique ou biologique spécifique à la surface de nanoparticules.

**Liquides ioniques** : liquides constitués d'ions organiques et joignant la polarité à la lipophilie. Leur utilisation a été étudiée par Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005.

**Lithographie (photo-)** : technique utilisée pour la fabrication de composants et de circuits intégrés qui permet de graver une structure sur des résines à l'aide d'un faisceau de photons ou d'électrons à travers un masque. Le développement permet d'éliminer la partie de la résine qui n'a pas été impressionnée. La **nanolithographie** utilise des photons de longueur d'onde très courte (UV, rayons X) et atteint des structures de quelques dizaines de nanomètres.

**Luminescence** : émission de lumière par un système excité (fluorescence : désexcitation rapide sans changement d'état de spin ; phosphorescence : désexcitation lente avec changement d'état de spin).

**Macromolécule** : molécule (ou polymère) formée par polymérisation d'un grand nombre de molécules monomères.

**Matériau** : solide de composition chimique définie, susceptible de présenter une ou plusieurs propriétés

(physique, mécanique, chimique...) et d'assurer une fonction dans un dispositif.

**Matériau adaptatif** : matériau capable d'interagir avec le milieu et d'y adapter sa structure et ses propriétés, par exemple en répondant à une contrainte, en se modifiant, en s'adaptant.

**Matériau interactif** : matériau présentant plusieurs propriétés physiques et pouvant coupler plusieurs fonctions de manière interactivement contrôlée. Parfois appelé matériau intelligent (« smart material »).

**Méso** : préfixe, du grec *mesos* : au milieu, médian.

**Mésopore** : pore dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm.

**Métaux lourds** : métaux du bas de la classification périodique.

**Micelle** : agrégat de molécules faiblement liées, en suspension dans un solvant, permettant de minimiser les interactions défavorables de la molécule avec le solvant. Les molécules s'assemblent différemment en fonction de leur concentration et des forces de répulsion vis-à-vis du solvant. En milieu polaire, les parties hydrophobes sont tournées vers l'intérieur de la micelle et les extrémités hydrophiles interagissent avec le solvant. Dans un solvant apolaire, l'arrangement est inversé.

**Micro** : préfixe, du grec *micros* : petit ; correspond au sous-multiple  $10^{-6}$ . Symbole IUPAC :  $\mu$ .

**Microscopie** : technique qui permet de voir des objets invisibles à l'œil nu (microscope, du grec *micro* et *scopein* : examiner).

**Microscopie à effet tunnel** : microscopie fondée sur le passage d'un courant par effet tunnel entre une sonde métallique et une surface conductrice. Il en existe de différentes natures.

**MicroSQUID** : ensemble de jonctions Josephson (SQUID) de très petite taille permettant de mesurer des aimantations très faibles ( $10^2$ - $10^3$  magnétons de Bohr).

**Molécule-aimant** (« single molecule magnet », SMM) : molécule magnétique dont l'état fondamental possède un spin élevé et une grande barrière d'anisotropie.

**Multifonctionnel** (système, matériau) : système, matériau, possédant plusieurs propriétés physiques – chacune donnant lieu à une fonction particulière – qui coexistent ou interagissent entre elles.

**Nano** : préfixe, du latin *nanus* : nain ; correspond au sous-multiple  $10^{-9}$ . Symbole IUPAC : n.

**Nanolithographie** : l'art et la science de graver, écrire, imprimer à l'échelle nanométrique.

**Nanomètre (nm)** :  $10^{-9}$  mètre. Unité de longueur qui définit la taille.

**Nanomonde** : ensemble des entités de taille nanométrique susceptibles de présenter des propriétés.

**Nanoparticule (luminescente)** : objet (inorganique) de taille nanométrique (présentant des propriétés d'émission de lumière, sous excitation optique ou électrique, dans les domaines visible ou infrarouge). La luminescence des nanoparticules varie avec leur taille.

**Nanoscience** : science des objets de taille nanométrique. « Science qui traite des nano-objets individualisés : mesurer, comprendre, modifier sélectivement les propriétés, manipuler, positionner, et usiner de tels objets : développer de nouveaux concepts pour traiter ces nano-objets et tout spécialement une grande collection d'entre eux » (Heinrich Rohrer, Prix Nobel de physique 1986, The nanoworld : chances and challenges, Proc. Int. Conf. Nanophase Chemistry, Houston, 23-24 oct. 1995). Les nanosciences ont une vocation de recherche fondamentale : étudier, comprendre, créer de nouveaux objets et de nouveaux concepts.

**Nanotechnologie** : domaine de la technologie où les dimensions et les tolérances, de l'ordre de 0,1 à 100 nm, jouent un rôle critique. « Recherche et développement technologique à une échelle comprise approximativement entre 1 et 100 nanomètres, pour, d'une part, constituer un corpus de connaissances des phénomènes et matériaux à cette échelle, et, d'autre part, créer et utiliser des structures, composants et systèmes qui, du fait de leur petite taille, présentent des propriétés et fonctionnalités nouvelles » (Encyclopædia Universalis). Les nanotechnologies sont tournées vers la mise en œuvre et les applications, y compris la fabrication de masse pour le marché.

**Passivation** (de nanoparticules) : traitement de surface des nanoparticules qui permet d'améliorer la stabilité chimique et/ou leurs propriétés physiques.

**Photo** : préfixe, du grec *photôs* : lumière.

**Photomagnétisme** : phénomène de transformation des propriétés magnétiques par la lumière.

**Photonique** : relatif au photon. Par extension, discipline scientifique et activités qui utilisent le photon comme agent entre composants (comme l'électronique utilise l'électron).

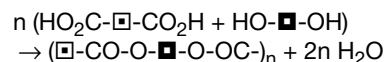
**Quantique** : qui est quantifié, qui ne peut prendre que certaines valeurs discrètes.

**Quantique (calcul)** (« quantum computation ») : calcul exploitant les lois de la mécanique quantique. Un ordinateur quantique est fondé sur l'extension du système binaire (0 et 1) au principe de superposition. Il doit permettre un mode parallèle de traitement des données, plus rapide.

**Quantique (puits)** (« quantum well ») : concept théorique qui décrit la distribution d'énergie quantique de nanosystèmes (niveaux d'énergie, effet tunnel).

**Qubit** (« quantum bit ») : la plus petite quantité d'information en calcul quantique. Dérivé du mot anglais « bit ».

**Polycondensation** : réaction chimique qui s'effectue par condensation de deux fonctions avec l'élimination d'une molécule et qui conduit à un polycondensat. Citons pas exemple l'estérification :



**Polymérisation** : réaction où des molécules (monomères) s'assemblent et forment un polymère.

**Polymérisation minérale** : polymérisation mettant en jeu des espèces minérales.

**Sonde biologique** : molécule ou nanoparticule fonctionnalisée susceptible d'interagir spécifiquement avec un système biologique et de permettre grâce à ses propriétés physiques intrinsèques (magnétiques, électriques ou optiques) la détection et l'étude dynamique d'entités biologiques.

**Supramoléculaire** : littéralement, au-dessus de la molécule. Chimie supramoléculaire : chimie des édifices supramoléculaires qui met en jeu des interactions intermoléculaires faibles.

**Tensioactif** (ou agent de surface) : composé qui abaisse la tension superficielle entre deux surfaces. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui présentent deux parties de polarité différente : l'une hydrophobe (apolaire), l'autre hydrophile (polaire).

**Top-down** : expression anglaise signifiant du haut vers le bas (voir « bottom-up »).

**Unités ou groupements chélatants** : systèmes organiques fonctionnels portant des groupements ayant une affinité pour les métaux, qui permettent la complexation sélective d'ions métalliques.