

Les particules mettent les formes

III - Des atomes aux molécules colloïdales

Adeline Perro, David Nguyen, Élodie Bourgeat-Lami, Serge Ravaine et Étienne Duguet

Résumé Le concept de molécules colloïdales a été évoqué pour la première fois par van Blaaderen en 2003 pour décrire de petits agrégats supraparticulaires dont l'assemblage pourrait conduire à des matériaux complexes aux propriétés originales, notamment dans le domaine de l'optique. Cet article décrit les travaux qui se sont avérés les plus pertinents pour élaborer ces premières briques élémentaires.

Mots-clés **Molécules colloïdales, particules à valence contrôlée, particules à patches.**

Abstract **About shape-anisotropic and chemically patterned particles: from colloidal atoms to colloidal molecules**

The concept of colloidal molecules was first evoked by van Blaaderen in 2003 for describing small non-spherical colloids made of the aggregation of a small number of particles. He predicted original properties to the complex assemblies of such colloids, in particular in optics. This paper deals with the first successful elaboration routes of such new building bricks.

Keywords **Colloidal molecules, valence-controlled particles, patchy particles.**

Dès que les chercheurs ont su préparer en grande quantité des particules de distribution en taille étroite, ils ont été tentés d'étudier l'aptitude de celles-ci à développer des interactions de van der Waals entre elles et à former spontanément des empilements cubiques ou hexagonaux donnant naissance aux cristaux colloïdaux à deux ou trois dimensions [1]. Ces derniers ont rapidement trouvé des applications en tant que matériaux de porosité contrôlée et périodique, cristaux photoniques à bande interdite, etc. L'analogie entre particule sphérique et atome a alors permis de progresser dans la compréhension générale des phénomènes d'interaction, de nucléation/croissance et de transition de phases. En étendant cette analogie aux molécules, van Blaaderen a récemment avancé le concept de molécules colloïdales (petits agrégats de particules) et prédit la possibilité d'assemblages beaucoup plus nombreux et complexes [2]. Des simulations numériques ont permis de calculer la structure de ces assemblages [3], tels que des cristaux colloïdaux de structure diamant (c'est-à-dire des cristaux photoniques à bande interdite complète), si les briques élémentaires présentaient la forme ou la fonctionnalité de tétraèdres [4].

Parallèlement, plusieurs équipes de chimistes se sont attelées à la synthèse de ces molécules colloïdales constituées d'un nombre contrôlé de particules élémentaires (chimie supraparticulaire). Il s'agit notamment d'imiter des molécules simples en combinant des particules de natures chimiques si possible différentes et en contrôlant les figures de répulsion autour de la sphère centrale pour simuler divers types d'hybridation.

Une autre piste explorée consiste à conserver la structure sphérique des briques élémentaires, mais à décorer leur surface par des patches judicieusement positionnés. Ces patches de natures chimiques différentes de celle du reste de la surface serviraient de « point de colle » entre les particules, dont l'empilement serait alors contrôlé

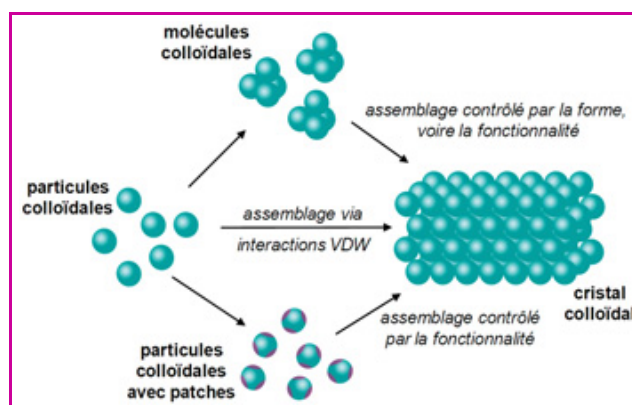


Figure 1 - Stratégies d'élaboration de cristaux colloïdaux (VDW : van der Waals).

par l'optimisation du nombre de patches en contact [5]. L'objectif de cet article est de présenter les différentes stratégies de synthèse (figure 1) et de faire le point sur les verrous qui restent à lever.

De l'agrégation contrôlée à l'assemblage en milieu confiné

Ces dernières décennies, la communauté des chimistes et des physico-chimistes a largement contribué à comprendre et combattre les phénomènes d'agrégation spontanée de particules, sous l'effet notamment des interactions de van der Waals [6]. Des stratégies de stabilisation électrostatique, stérique, voire électrostérique, ont permis de préparer des dispersions stables et homogènes de particules dans un liquide porteur. Aujourd'hui, un nouvel objectif est de contrôler ces phénomènes d'agrégation pour limiter la taille des agrégats [1, 7].

Les techniques d'agrégation contrôlée ont été développées à la fois sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation. On distingue l'homoagrégation (entre particules de même type) et l'hétéroagrégation (entre particules de types différents). Dans le premier cas, le contrôle de la taille des clusters formés dans un liquide porteur est très délicat [8] et une étape de consolidation est souvent nécessaire pour rendre les clusters manipulables. Dans le second cas, les résultats sont plus encourageants, sous réserve de prendre garde notamment à la concentration relative des deux populations de colloïdes et au rapport de leur diamètre. C'est pourquoi les morphologies décrites dans la littérature sont essentiellement de type « framboises » (grosse particule entourée d'un grand nombre de petites particules), obtenues grâce à des interactions électrostatiques [9], covalentes [10] ou encore des ponts hydrogène [11]. Cette technique ne semble néanmoins pas appropriée à la préparation de clusters regroupant un faible nombre de particules et de dimensions comparables. Pour obtenir ces derniers, il semblerait que seules des stratégies d'agrégation en milieu confiné soient efficaces.

Confinement sur supports lithographiés

Plusieurs équipes se sont intéressées à la mise en contact de dispersion de particules colloïdales avec des surfaces structurées – par exemple, des spots de diamètre contrôlé, chargés négativement et régulièrement répartis sur une surface chargée positivement [12]. Ainsi des colloïdes cationiques viennent préférentiellement s'adsorber sur ces spots et s'organiser en des figures géométriques planes au fur et à mesure de l'évaporation du liquide porteur. Grâce à un réseau de cavités obtenu par lithographie, il est aussi possible de combiner l'effet du confinement géométrique avec les forces attractives capillaires (figure 2) [13]. En jouant sur la taille des colloïdes, la taille des cavités et l'ordre de passage des solutions colloïdales, des morphologies planes (ou tridimensionnelles si la profondeur des cavités le permet) ont été obtenues sur la base de particules de polystyrène et/ou de silice. Néanmoins, les principales limites de cette technique utilisant des supports structurés plans sont le coût du procédé de lithographie, la faible quantité d'agrégats

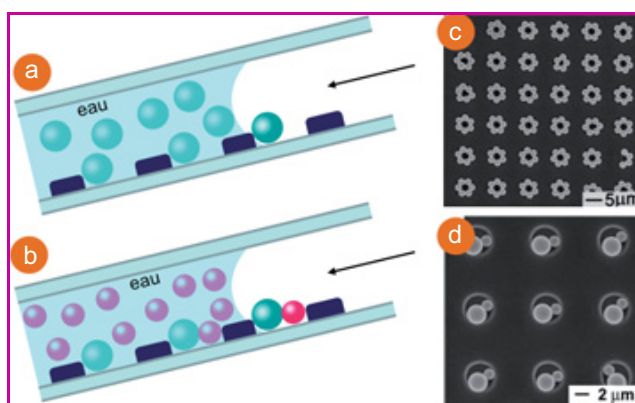


Figure 2 - Élaboration d'agrégats colloïdaux calibrés, selon le principe du confinement géométrique, par démouillage de dispersions colloïdales aqueuses dans une cellule constituée de deux lames de verre dont la surface de l'une a été structurée par lithographie : a) passage d'une 1^{ère} dispersion colloïdale ; b) passage d'une 2^{nde} dispersion colloïdale ; c) agrégats obtenus en un passage à l'aide de cavités capables d'accueillir six colloïdes ; d) hétéroagrégats obtenus en deux passages avec des colloïdes de tailles différentes.

Adaptée de [13] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

préparés à chaque « batch » et la faible résolution de la lithographie, qui ne permet pas (encore) d'assembler des particules nanométriques.

Confinement au sein de gouttelettes

Le problème du rendement pourrait être aisément réglé si les zones de confinement pouvaient être réparties dans les trois directions de l'espace, comme des gouttelettes dans une émulsion. En 1969, Stöber *et al.* avaient déjà étudié l'homoagrégation de billes de silice dans un atomiseur, où la dispersion colloïdale est fragmentée sous la forme de gouttelettes d'eau dispersées dans l'air et l'eau forcée à s'évaporer pendant le temps de vol [14]. Plus récemment, cette idée a été reprise sous la forme d'une émulsion d'hexane dans l'eau et a permis d'obtenir simultanément toute une série de clusters dont la géométrie est contrôlée par la minimisation du second moment de la distribution de masse [15]. En contrôlant mieux la distribution en taille des gouttelettes, des doublets, des triangles et des tétraèdres ont pu être préparés (figure 3) [16]. La technique s'applique également à des mélanges de colloïdes de tailles différentes [17].

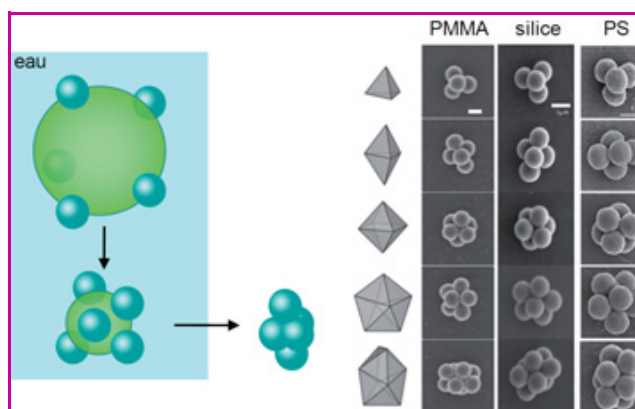


Figure 3 - Élaboration d'agrégats colloïdaux par confinement au sein d'une émulsion directe : les colloïdes précurseurs sont stabilisés à la surface des gouttelettes et entrent en contact au fur et à mesure de l'évaporation de la phase dispersée. Les agrégats de différentes tailles sont ensuite séparés par centrifugation.

Adaptée de [15] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Nucléation/croissance

Cette stratégie consiste à construire les agrégats colloïdaux à partir d'un germe autour duquel viennent nucléer puis croître des nanoparticules de natures chimiques différentes. Ainsi, il est possible de créer des molécules colloïdales à partir de germes de silice au cours d'une réaction de polymérisation en émulsion conventionnelle du styrène ou du méthacrylate de méthyle [18-19]. Le succès de ces synthèses dépend très subtilement de la manière dont la silice est préalablement modifiée en surface pour interagir de manière optimale avec les particules de latex en croissance [20]. Par exemple, le greffage en faible densité d'alkoxysilanes porteurs de fonctions méthacrylate s'est avéré efficace, tout comme l'adsorption de macromonomères à base d'oligomères de poly(oxyéthylène).

Il a été alors montré que la morphologie de ces molécules colloïdales peut être contrôlée soit par le rapport nombre de particules de latex susceptibles de nucléer/germes de silice [20], soit par la taille des germes de silice [21]. Une fois viables à la surface de la silice, les particules de latex de polystyrène

en croissance s'auto-organisent pour minimiser leurs interactions sous la forme de figures de répulsion semblables à celles du modèle moléculaire VSEPR (figure 4). Les rendements atteignent actuellement 40 à 70 % et devraient pouvoir être sérieusement optimisés par un contrôle sévère de la distribution en taille des germes de silice.

De façon plus anecdotique, ces particules peuvent être « post-formées » tant que les nodules de polymère restent gonflés de monomère [22]. Ainsi des morphologies planes ont

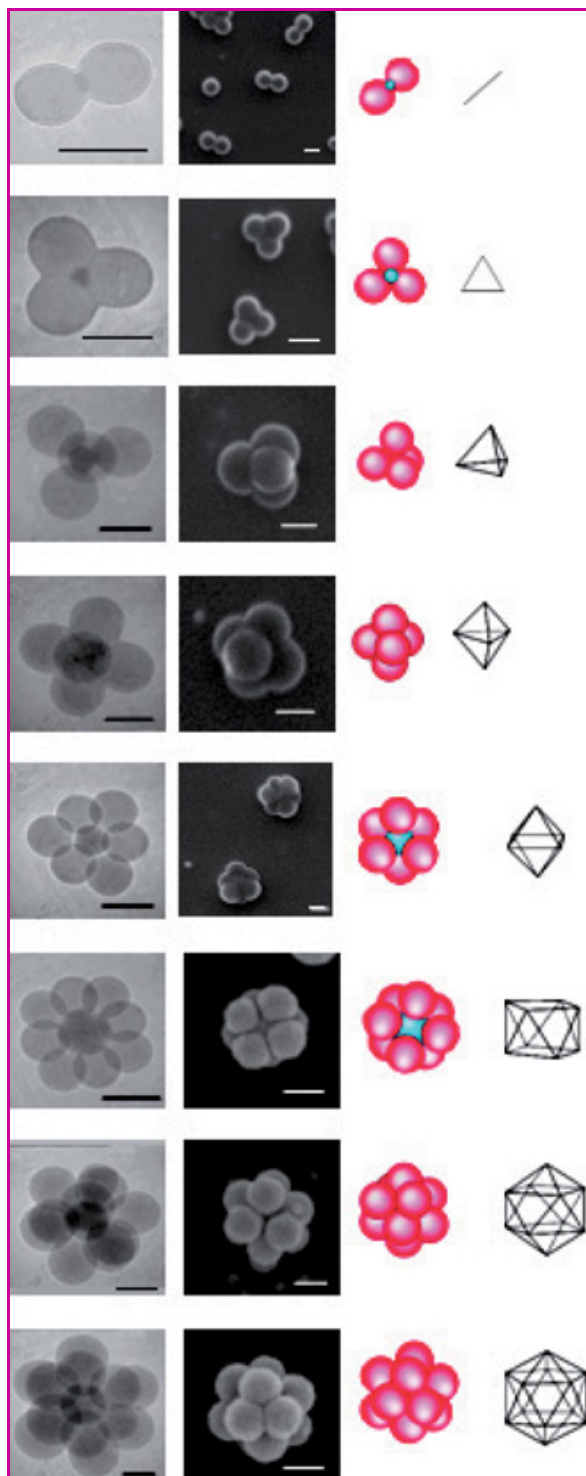


Figure 4 - Morphologies obtenues par nucléation/croissance de particules de latex de polystyrène à la surface de germes de silice dont la taille varie ici de 42 à 255 nm (barre d'échelle : 200 nm). Adaptée de [21] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

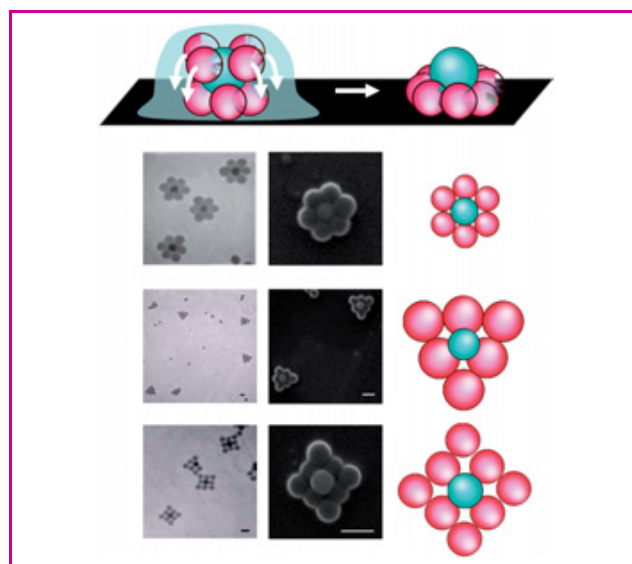


Figure 5 - Morphologies planes obtenues par effondrement sur une grille de microscopie électronique à transmission de molécules colloïdales identiques à celles de la figure 4.

Ce phénomène résulte très vraisemblablement des forces de drainage qui s'exercent lorsque l'excès de liquide est éliminé soudainement à l'aide d'un papier filtre placé contre la face opposée de la grille (barre d'échelle : 200 nm).

été spontanément obtenues par simple dépôt sur des grilles de microscopie électronique (figure 5).

Les particules à patches

Les propriétés d'assemblage des particules à patches ont été largement simulées, mais jusqu'à présent, peu de voies de synthèse explorées se sont avérées satisfaisantes, à la fois en termes de rendement et en termes de contrôle précis de la position des patches.

L'une de ces techniques consiste à utiliser en tant que masques les couches superficielles de particules dans un cristal colloïdal pour déposer de l'or sur les couches inférieures. En éliminant la première couche de particules, il est possible de révéler sur la seconde couche des patches d'or sous la forme de triangles, de carrés ou de nœuds papillons (figure 6) [23]. En jouant au niveau encore inférieur, d'autres formes et d'autres localisations sont possibles.

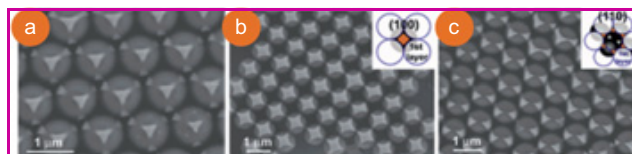


Figure 6 - Patches d'or formés sur un réseau de sphères de polystyrène (925 nm de diamètre) au sein d'un cristal colloïdal. La forme du patch dépend de la face par laquelle l'or a pénétré dans le cristal : a) (111), b) (100) et c) (110). Adaptée de [23] avec permission.

Une autre voie consiste à utiliser une émulsion d'huile photoréticulable stabilisée par des particules de latex de polystyrène [24]. Sous l'effet d'un traitement sous ultrasons, l'émulsion est fragmentée, conduisant à des gouttelettes contenant un nombre limité N de particules de latex émergeant à leur surface (figure 7). Ainsi, lorsque N vaut 2, 3 ou 4, des figures de répulsion semblables à celles d'environnements atomiques sp , sp^2 et sp^3 sont observées.

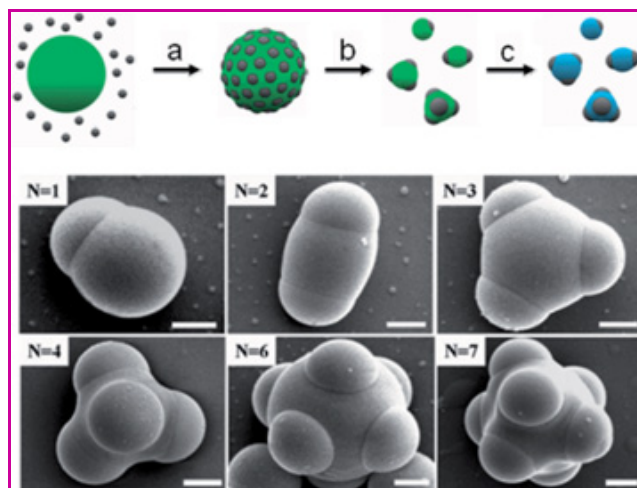


Figure 7 - Principe d'élaboration de particules à patches grâce à une émulsion photoréticulable : a) les particules de latex de polystyrène s'adsorbent à la surface des gouttelettes d'huile, b) celles-ci sont disloquées sous ultrasons et c) les petites gouttelettes d'huile comprenant une à plusieurs particules de latex sont durcies par photopolymérisation sous UV. Adaptée de [24] avec permission.

Conclusion

Au regard des formidables développements attendus, il apparaît que nous ne vivons que les premiers balbutiements de l'organisation hiérarchique de particules colloïdales, et ce nouveau champ disciplinaire est aujourd'hui dans la même situation que la chimie supramoléculaire il y a une vingtaine d'années [1]. En effet, tels les chasseurs de l'ère préhistorique avec leurs armes, les chercheurs taillent grossièrement leurs nouvelles briques presque une par une. Il est évident qu'il faut désormais s'orienter vers des voies d'élaboration robustes, permettant de produire simultanément de grandes quantités d'objets présentant les valences requises pour diriger leur assemblage. Ceux-ci auront alors immanquablement un certain nombre de défauts et il conviendra alors de trouver des moyens pour les éliminer. Mais ce n'est qu'à ce prix que les propriétés escomptées seront observées, que des théories seront ou non confirmées et que des applications pourront sans doute voir le jour.

Remerciements

Les auteurs remercient leurs institutions respectives pour leur soutien logistique et financier et l'ANR pour avoir soutenu le projet blanc « Towards colloidal molecules and functional materials ».

Références

- NDLR : la première partie de cette trilogie d'articles est parue en janvier 2010 et la deuxième en avril 2010.
- [1] Edwards E.W., Wang D., Möhwald H., *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, *208*, p. 439.
 - [2] van Blaaderen A., *Science*, **2003**, *301*, p. 470.
 - [3] Glotzer S.C., Solomon M.J., *Nature Mater.*, **2007**, *6*, p. 557.

- [4] Ngo T.T., Liddell C.M., Ghebrehrehan M., Joannopoulos D., *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, p. 241920.
- [5] Zhang Z., Keys A.S., Chen T., Glotzer S.C., *Langmuir*, **2005**, *21*, p. 11547.
- [6] Widmaier J., Pefferkorn E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *203*, p. 402.
- [7] Yang S.M., Kim S.H., Lim J.M., Yi G.R., *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, p. 2177.
- [8] Yake A.M., Panella R.A., Snyder C.E., Velegol D., *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 9135.
- [9] Yates P.D., Franks G.V., Biggs S., Jameson G.J., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, *255*, p. 85.
- [10] Fleming M.S., Mandal T.K., Walt D.R., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 2210.
- [11] Wang J., Yang X., *Colloid Polym. Sci.*, **2008**, *286*, p. 283.
- [12] Aizenberg J., Braun P.V., Wiltzius P., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, p. 2997.
- [13] Xia Y., Yin Y., Lu Y., McLellan J., *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, p. 907.
- [14] Stöber W., Berner A., Blaschke R., *J. Colloid Interface Sci.*, **1969**, *29*, p. 710.
- [15] Yi G.R., Manoharan V.N., Michel E., Elsesser M.T., Yang S.M., Pine D.J., *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, p. 1204.
- [16] Zerrouki D., Rotenberg B., Abramson S., Baudry J., Goubault C., Leal-Calderon F., Pine D.J., Bibette J., *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 57.
- [17] Cho Y.S., Yi G.R., Lim J.M., Kim S.H., Manoharan V.N., Pine D.J., Yang S.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 15968.
- [18] Reculosa S., Poncet-Legrand C., Ravaine S., Mingotaud C., Duguet E., Bourgeat-Lami E., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 2354.
- [19] Cheng X., Chen M., Zhou S., Wu L., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, p. 3807.
- [20] Reculosa S., Poncet-Legrand C., Perro A., Duguet E., Bourgeat-Lami E., Mingotaud C., Ravaine S., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 3338.
- [21] Perro A., Duguet E., Lambert O., Taveau J.-C., Bourgeat-Lami E., Ravaine S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 361.
- [22] Perro A., Nguyen D., Ravaine S., Bourgeat-Lami E., Lambert O., Taveau J.-C., Duguet E., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p. 4225.
- [23] Zhang G., Wang D.Y., Möhwald H., *Nano Lett.*, **2005**, *5*, p. 143.
- [24] Kim S.H., Yi G.R., Kim K.H., Yang S.M., *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 2365.



A. Perro



D. Nguyen



E. Bourgeat-Lami



S. Ravaine

Adeline Perro
est stagiaire post-doctoral à l'Université Bordeaux 1 dans le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).

David Nguyen
est ingénieur R & D dans la société Pylote à Toulouse.



E. Duguet

Élodie Bourgeat-Lami
est directrice de recherche au

CNRS au Laboratoire Catalyse, Chimie, Polymères, Procédés (C2P2) à Villeurbanne¹.

Serge Ravaine
est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur au Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP)².

Étienne Duguet (auteur correspondant)
est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)³.

¹ C2P2, UMR 5265, ESCPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne.

² CNRS, Université de Bordeaux, CRPP, av. du Dr Albert Schweitzer, F-33600 Pessac.

³ Courriel : ravaine@crpp-bordeaux.cnrs.fr
CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 av. du Dr Albert Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex.
Courriel : duguet@icmcb-bordeaux.cnrs.fr