

Les agrégats, précurseurs des nanoparticules

Jacqueline Belloni et Mehran Mostafavi

Résumé

Les agrégats sont des édifices composés d'un petit nombre (ou nucléarité) n d'atomes ou de molécules. Ils constituent un stade intermédiaire de la matière, appelé aussi mésoscopique, entre les deux états stables des atomes (ou molécules) isolés et de la phase condensée massive. Cet état est resté longtemps inaccessible à l'expérience en raison précisément de sa dimension extrêmement petite et aussi de son caractère souvent éphémère, dans la mesure où, selon les conditions thermodynamiques, les agrégats ont tendance à s'évaporer, se sublimer ou se dissoudre, ou au contraire à grossir vers l'état condensé massif. De même, les agrégats sont restés longtemps inaccessibles à la théorie en raison de la complexité de ces supramolécules multi-atomiques. Pourtant, c'est seulement à ces très petites tailles, entre quelques dixièmes de nanomètres et quelques nanomètres au plus, que leurs propriétés spécifiques et distinctes du matériau massif apparaissent. Leur connaissance est donc cruciale puisque leur comportement détermine la forme, la structure, la réactivité ou la stabilité des particules plus grandes, les nanoparticules, auxquelles les agrégats donnent naissance, et qui ont un rôle grandissant dans les nanotechnologies d'aujourd'hui.

Mots-clés

Agrégats, nucléation-croissance, nanoparticules, thermodynamique, potentiel de réduction.

Abstract

Aggregates, precursors of nanoparticles

Aggregates are compounds constituted of a small number (or nuclearity) n of atoms or molecules. They represent an intermediate state of matter, also named mesoscopic, between both stable states of single atoms (or molecules) and the bulky condensed phase. The aggregates were for long out of reach to experimental observation due to their extremely small size and also to their short life-time. They tend indeed, depending on the thermodynamical conditions, to evaporate, sublime or dissolve, or on the contrary to grow toward the bulky condensed phase. Likewise, theory could not for long describe the aggregates and the complexity of these multi-atomic supra-molecules. However, the very specific properties of aggregates, which are distinct from the bulk, precisely appear for the smallest sizes, between a few tenths of nanometers and a few nanometers. The present knowledge of their behavior is crucial since it governs the shape, structure, reactivity or stability of nanoparticles that they form as precursors and that have an increasing role in nanotechnologies.

Keywords

Aggregates, nucleation-growth, nanoparticles, thermodynamics, reduction potential.

La matière la plus divisée connue depuis la nuit des temps fut d'abord obtenue par broyage, comme dans les pigments, fards, teintures, ou par condensation, comme le noir de fumée dans les encres ; mais les tailles de ces particules étaient de l'ordre du micromètre (μm ou millionième de mètre). Toutefois, comme l'avait compris Michael Faraday, bien plus fines sont les particules de métal d'or ou d'argent incluses dans des verres telles que les obtenaient les verriers dès les premiers siècles de notre ère et qui colorent certains objets précieux et vitraux de nos cathédrales (en rouge pour l'or, en jaune doré pour l'argent). Les sels métalliques correspondants sont dissous dans la masse du verre en fusion où les ions métalliques sont réduits en atomes de métal. Les atomes diffusent et s'agrègent jusqu'à ce que le refroidissement fige rapidement la croissance des particules. Cette approche de type ascendant (« bottom-up ») conduit de fait à des agrégats (voir encadré 1) de quelques nanomètres au plus (nm ou milliardième de mètre), à condition de pouvoir bloquer très tôt leur croissance. Plus tard, Gustav Mie (1908) a su expliquer les couleurs nouvelles du métal sous forme très divisée par l'interaction de la lumière avec le nuage électronique [1]. De nombreuses réactions chimiques peuvent également conduire en solution à des molécules insolubles dont on restreint l'agrégation par liaison avec des charges, polymères, ligands (nanocolloïdes), ou en bloquant

la diffusion dans un milieu confiné ou par dépôt sur des supports. Cependant, hormis leurs propriétés optiques particulières et leur grande aire spécifique qui facilite leur contact avec d'autres réactifs, les autres propriétés de ces nanoparticules furent longtemps supposées identiques à celles du matériau massif et dépendant essentiellement de leur nature chimique.

Techniques d'étude des agrégats

Les agrégats jouent un rôle crucial dans la transition vers l'état condensé dont la structure finale dépend des conditions de la nucléation et de la croissance. Cependant, en quelque sorte, seules des techniques dont la réponse temporelle est plus rapide que la dynamique de l'agrégation peuvent permettre d'observer directement ces phénomènes en vol. L'avènement en 1962 de la radiolyse pulsée, associée à une détection par absorption optique résolue en temps, a permis pour la première fois de suivre les étapes successives de l'agrégation des atomes en solution et d'étudier les agrégats de très petite nucléarité n en croissance (figure 1 et encadré 2) [2]. L'impulsion initiale très brève d'un faisceau d'électrons crée en effet une concentration instantanée appréciable d'électrons solvatés et de radicaux, capables de réduire en une étape des ions

Encadré 1

La nucléarité des agrégats

La nucléarité n ou nombre d'atomes (ou de molécules) d'un agrégat augmente comme le cube de son diamètre. Pour un agrégat sphérique d'argent de 1 nm de diamètre, $n = 30$ atomes environ (pour des nanoparticules de 10 nm, $n = 30\,000$, et pour 100 nm, $n = 30\,000\,000$). Dans la littérature, souvent le terme de *clusters* ou *nanoclusters* nomme indistinctement des objets de taille très différente, de 1 à quelques centaines de nm. Nous restreindrons l'emploi du terme *agrégat* à des édifices de $n \leq 10\,000$ environ pour lesquels les changements de propriétés sont les plus marqués. Au-delà de quelques nm, le terme de *nanoparticules* est plus approprié, tout en remarquant que les plus recherchées pour les applications ont en général des tailles inférieures à 50 nm.

métalliques monovalents en atomes. L'effet réducteur des rayonnements ionisants sur les ions métalliques était connu de fait depuis la découverte en 1895 des rayons X par W.C. Roentgen et de la radioactivité en 1896 par H. Becquerel grâce au voile de plaques photographiques, c'est-à-dire de la réduction d'ions argentiques en agrégats d'argent. Cet effet fut amplement utilisé dans certains dosimètres et dans la radiographie argentique. De nombreux colloïdes métalliques furent également observés dans des solutions ioniques irradiées [3]. Cependant, des résultats inattendus sont apparus qui ne s'expliquaient pas selon la chimie connue de l'époque [4] : temps d'induction avant l'apparition des particules de métal, déficit en atomes par rapport au rendement de réduction établi par ailleurs, oxydation spontanée et rapide par l'oxygène des atomes du métal argent qui est pourtant peu oxydable [2, 4]. Enfin,

Encadré 2

La radiolyse pulsée

Cette méthode consiste à produire, par un accélérateur d'électrons d'une énergie de 0,5 à 10 MeV, une impulsion de faisceau très intense dans un temps très bref, en quelques nanosecondes (milliardièmes de seconde) ou picosecondes (millièmes de milliardième de seconde), tel que dans l'installation picoseconde ELYSE à Orsay. L'énergie ainsi très rapidement déposée par le rayonnement en traversant une solution permet de produire des entités, comme des électrons solvatés ou des radicaux libres du solvant, avec des concentrations suffisamment élevées pour les rendre directement détectables malgré leur grande réactivité. En présence d'un soluté, elles déclenchent une suite de réactions rapides. Un montage de spectrophotométrie ultrarapide synchronisée mesure pour chaque longueur d'onde, comme dans un film, la cinétique des changements de lumière émise ou absorbée qui accompagnent l'évolution des réactions en fonction du temps écoulé depuis l'impulsion (figure 1). Les intermédiaires réactionnels à chaque étape élémentaire sont identifiés d'après le bilan stœchiométrique. De l'analyse cinétique, on déduit le mécanisme réactionnel, la constante de vitesse de chaque étape, l'ordre de la réaction, le spectre d'absorption optique des espèces transitoires et leur coefficient d'absorption molaire.

grâce à l'analyse complète des produits de la réduction radiolytique d'ions cuivreux, on observa de l'hydrogène moléculaire, correspondant au déficit équivalent en cuivre métallique, qui signait une oxydation là encore inattendue du métal par le solvant [5].

Ces apparentes violations de la thermodynamique furent résolues en 1973 en attribuant aux atomes et aux plus petits agrégats du métal naissant un potentiel de réduction spécifique, bien plus négatif que celui du métal massif, et qui dépendait de la nucléarité n de l'agrégat [5]. Cette interprétation résolument nouvelle rendait ainsi compte de l'oxydation possible d'agrégats de métaux, même nobles, par l'oxygène ou par le solvant. Dès 1975-80, les conditions étaient réunies pour synthétiser par radiolyse des particules métalliques stables aussi petites que possible et ainsi leur conférer une activité catalytique accrue [6]. Le nouveau concept d'un potentiel dépendant de n fut confirmé en 1977 par A. Henglein qui calcula un potentiel de réduction très négatif pour l'atome d'argent ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_1) = -1,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$ au lieu de $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{métal}}) = 0,78 \text{ V}_{\text{ENH}}$ pour le métal massif) [7]. Par les techniques de radiolyse pulsée, les constantes de vitesse de l'oxydation de l'atome Ag_1 et du dimère chargé Ag_2^+ furent mesurées pour toute une série d'accepteurs d'électron [8]. Des calculs et des expériences analogues appliqués à d'autres métaux ont conduit aux mêmes conclusions [9]. Depuis, la radiolyse pulsée s'est révélée très puissante pour déterminer en fonction de n les propriétés d'agrégats métalliques ou semi-conducteurs et les mécanismes compétitifs en jeu lors de leur croissance.

Par ailleurs, dès les années 1980, la dynamique de formation des agrégats et leurs propriétés en phase gazeuse devinrent accessibles grâce à la technique des jets moléculaires supersoniques de vapeurs rapidement refroidies, associée à la détection synchrone par spectrométrie de masse [10-11]. Un corpus très riche de résultats sur les agrégats dans le vide de nombreux éléments et molécules, identiques ou différents, fut ainsi obtenu, qui établit le caractère spécifique de cet état ultime de la matière condensée, dit mésoscopique, entre

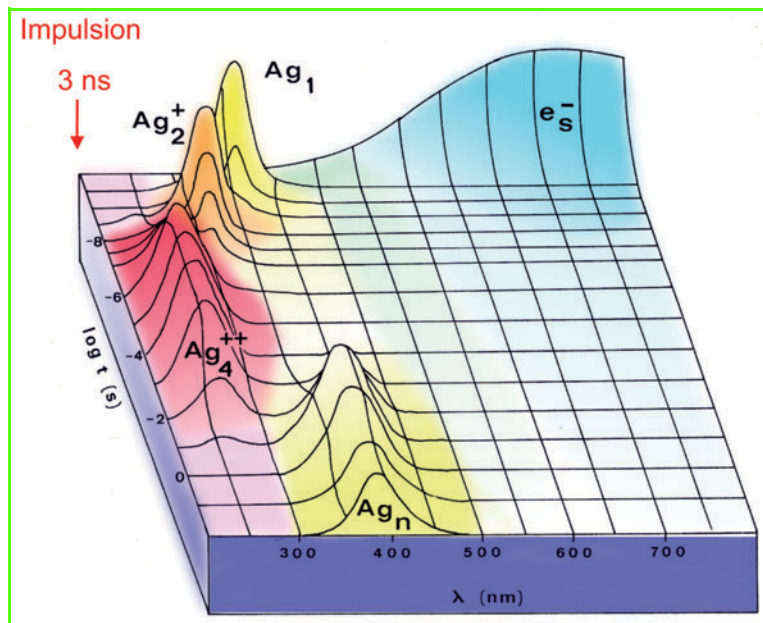


Figure 1 - Spectres d'absorption optique observés par radiolyse pulsée.

L'impulsion du faisceau d'électrons produit des électrons solvatés e_s^- et des radicaux très réducteurs. Dans une solution aqueuse de perchlorate d'argent, ces espèces forment rapidement des atomes d'argent qui s'associent avec les ions en excès et coalescent en agrégats de nucléarité n qui croît avec le temps. Pour déterminer le potentiel de réduction de ces agrégats, on observe comment leur cinétique de croissance est perturbée en présence d'un donneur chimique d'électron D de potentiel connu : en effet, celle-ci s'accélère et le déclin de D commence dès que n est assez grand et que le potentiel de ces agrégats devient juste supérieur à celui de D. La méthode pulsée permet ainsi de déterminer, malgré leur caractère éphémère, la dynamique de croissance, le potentiel de réduction et en général la réactivité des agrégats.

l'atome et le cristal. Les variations avec n de nombreuses propriétés d'agrégats, comme le potentiel d'ionisation, ont été mesurées. De même que la distribution des abondances des différentes tailles, elles indiquent des discontinuités, c'est-à-dire une stabilité thermodynamique préférentielle pour certaines valeurs de n , notamment pour n pair ou pour des valeurs particulières, $n = 8, 20, 34, 40, 58$ comme dans un modèle de remplissage en couches [10]. Des structures nouvelles remarquables très stables furent identifiées, comme par exemple la série des fullerènes, parmi lesquels C_{60} (découvert en 1985 par H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley, prix Nobel de chimie 1996), dont tous les atomes de carbone se trouvent aux sommets d'un icosaèdre tronqué à vingt faces hexagonales et douze pentagonales.

L'invention en 1981 par G. Binnig et H. Rohrer, prix Nobel de physique 1986, du microscope à effet tunnel (« scanning tunneling microscope ») et plus généralement celle des techniques à champ proche ont révolutionné le domaine des nanosciences en donnant accès à l'observation directe à l'échelle atomique (dixième de nm) des petits agrégats stables déposés sur support.

Parallèlement, la puissance accrue de la modélisation et des moyens de calcul permettait de déterminer théoriquement en fonction de n la structure électronique et les niveaux d'énergie discrets d'agrégats libres qui conditionnent toutes leurs propriétés physiques ou chimiques. Par exemple, dans l'ensemble l'énergie moyenne de liaison entre les éléments de l'agrégat croît avec n , mais le potentiel d'ionisation décroît. Des discontinuités de plus grande stabilité apparaissent selon la parité de n , ainsi que lors du remplissage successif de couches d'atomes, en accord avec de nombreuses expériences [10-11]. Les effets quantiques de taille sur les propriétés optiques changeantes de nanoparticules de semi-conducteurs ont été interprétés également par la discrétisation des niveaux d'énergie qui dépendent de leur nucléarité [12]. Plus rarement, ont été calculées quelques structures plus complexes d'atomes et dimères liés à des ligands et des molécules de solvant [9].

Mécanismes de nucléation et croissance en solution

Quelle que soit la méthode choisie, la production d'agrégats en solution résulte de plusieurs processus qui coexistent et sont donc en compétition, chacun comportant une cascade de très nombreuses étapes dont l'importance relative dépend de la nucléarité et des conditions de l'expérience. La reproductibilité dans la synthèse des agrégats et des nanoparticules stables finalement obtenus est donc particulièrement sensible, même à température fixée, à de faibles variations des conditions de synthèse, et requiert une bonne compréhension de ces mécanismes afin de pouvoir bien les contrôler. Les mécanismes en solution ne sont accessibles que par la radiolyse pulsée (*figure 1* et *encadré 1*). Bien que des agrégats semi-conducteurs puissent être de même générés et étudiés pendant leur croissance [9], les mécanismes les plus complètement connus sont ceux des agrégats métalliques.

Réduction des ions

Comme dans toute autre synthèse d'agrégats métalliques en solution, les précurseurs sont des ions, parfois multivalents, qui sont réduits en atomes en passant par les états de valence intermédiaires. La particularité de la radiolyse pulsée

est que les espèces radiolytiques réductrices sont produites uniformément et instantanément dans le milieu par l'absorption du rayonnement. Les lois de la cinétique chimique homogène sont donc applicables. L'autre caractéristique de la méthode est que le potentiel de réduction des espèces réductrices est très négatif (par exemple dans l'eau $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{e}_{\text{aq}}^-) = -2,87 \text{ V}_{\text{NHE}}$). Celui-ci peut donc surmonter aisément, même à température ambiante, la barrière thermodynamique constituée par l'étape de réduction des ions monovalents en atomes qui, selon la remarque déjà indiquée, possèdent un potentiel très négatif. Pour la même raison, et contrairement à la réaction correspondante sur électrode massive, les ions monovalents ne peuvent pas se dismuter spontanément hors d'un support et conduire aux atomes libres et ions divalents. C'est pourquoi, dans la réduction progressive d'ions multivalents que permet l'irradiation à des doses croissantes, on observe que cette dernière étape de la réduction des ions monovalents est limitante, expliquant ainsi les temps d'induction avant l'apparition des atomes et des agrégats [13].

Oxydation des atomes et des petits oligomères

On évite cette oxydation aux premiers stades d'agrégation, qui pourrait survenir même pour les métaux nobles, en éliminant les traces d'oxygène, en neutralisant les protons issus de la réduction, et en favorisant une agrégation rapide pour faire évoluer le potentiel des agrégats vers des valeurs plus positives.

Association des atomes et agrégats avec les ions en excès

La radiolyse pulsée a très bien mis en évidence l'association rapide des atomes avec les ions non encore réduits (*figure 1*), en formant des dimères puis des agrégats chargés de même signe que les ions. Le phénomène a été observé pour tous les métaux et dans différents solvants. Il se produit, même en présence d'agents complexants ou de polymères destinés à empêcher, stériquement ou électrostatiquement, l'approche des agrégats entre eux. Si bien que dans des conditions de réduction lente (faible débit de dose, mais aussi par addition d'un réducteur chimique), une majorité d'ions se trouvent de fait fixés sur les premiers agrégats où ils sont réduits *in situ* malgré la présence des polymères. Dans ce cas, la croissance de l'agrégat procède par *additions successives d'un atome* sur le même nombre restreint d'agrégats et cette accumulation conduit à des tailles finales assez grandes (*figure 2b*). Une autre conséquence de la fixation des ions sur des agrégats est qu'ils peuvent accepter des électrons venant d'agrégats plus petits et donc plus réducteurs. Ce transfert inter-agrégats tend également à privilégier la croissance des gros aux dépens des plus petits. Au contraire, ces phénomènes n'ont pas le temps de se produire lorsque tous les ions sont réduits très rapidement (à haut débit de dose), et la croissance procède en très peu d'étapes par une *coalescence* de nombreux atomes isolés, puis des agrégats neutres deux à deux. La présence en surface de ligands ou de polymères adsorbés peut dans ce cas bloquer la coalescence à une taille finale très petite (*figure 2a*).

Construction d'objets nanométriques stables

Cependant, les processus radiolytiques, que ce soit par addition successive d'atomes ou par coalescence, obéissent

l'un et l'autre à une cinétique homogène, et les tailles finales des agrégats sont remarquablement homodisperses et reproductibles (figure 3a, d et e). Ces agrégats peuvent même

s'auto-assembler en réseaux bidimensionnels par séchage de la suspension nanocolloïdale sur un support (figure 3e). Cette synthèse très homogène sans support conduit souvent aussi

à des structures exotiques à symétrie pentagonale. En effet, dans nombre d'images de microscopie de haute résolution, surtout d'agrégats de platine, d'argent ou de palladium, apparaissent des formes pentagonales, pourtant localement de structure cubique à faces centrées (cfc) comme dans le métal massif. Cela suggère qu'elles sont issues d'un germe initial icosaédrique dont elles conservent la symétrie mais qui, par croissance au-delà d'une certaine taille, bascule vers une structure de cristallites cfc maclés (figure 4) [9]. Les calculs théoriques, tout au moins dans le vide, montrent de fait que des structures d'agrégats de symétrie pentagonale à très petites nucléarités ($n = 7, 13, 55...$) peuvent être plus stables que les structures cfc isomères de même n [10].

Certains polymères, tels que le polyacrylate, sont des inhibiteurs puissants de la coalescence. De très petits oligomères, comportant quelques atomes seulement, ont été ainsi stabilisés et observés par microscopie par effet tunnel (STM), tels que Ag_7^{3+} (« argent bleu », dont la couleur est due à l'interaction métal-polyacrylate) (figure 3b), et de petits oligomères de platine ou de nickel [9]. Sous atmosphère de CO, la radiolyse produit aisément des oligomères ligandés par le carbonyle, comme les clusters moléculaires de Chini $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_m^{2-}$, avec $m = 3-10$ selon la dose absorbée [14].

Parfois, les capteurs de radicaux oxydants ou les agents stabilisants comme les ligands et les polymères peuvent se comporter aussi comme des donneurs d'électrons D (figure 2c). Leur potentiel modéré ne leur permet pas de réduire les ions libres en atomes. Cependant, si les ions sont fixés sur quelques agrégats déjà formés de taille et de potentiel suffisants, par exemple après radiolyse partielle, la réduction *in situ* devient thermodynamiquement possible et tous les transferts d'électrons vers les ions tendent à accumuler les atomes sur les mêmes agrégats initiaux qui se comportent comme des germes de croissance à concentration constante en particules [13]. Les tailles finales sont d'autant plus grandes que le rapport augmente entre les ions réduits *in situ* et par radiolyse. L'interaction préférentielle du donneur d'électrons avec certaines faces de l'agrégat en construction peut même orienter la croissance dans une direction privilégiée pour donner des plaquettes, des bâtonnets ou des fils (figure 3c, f et g) [9].

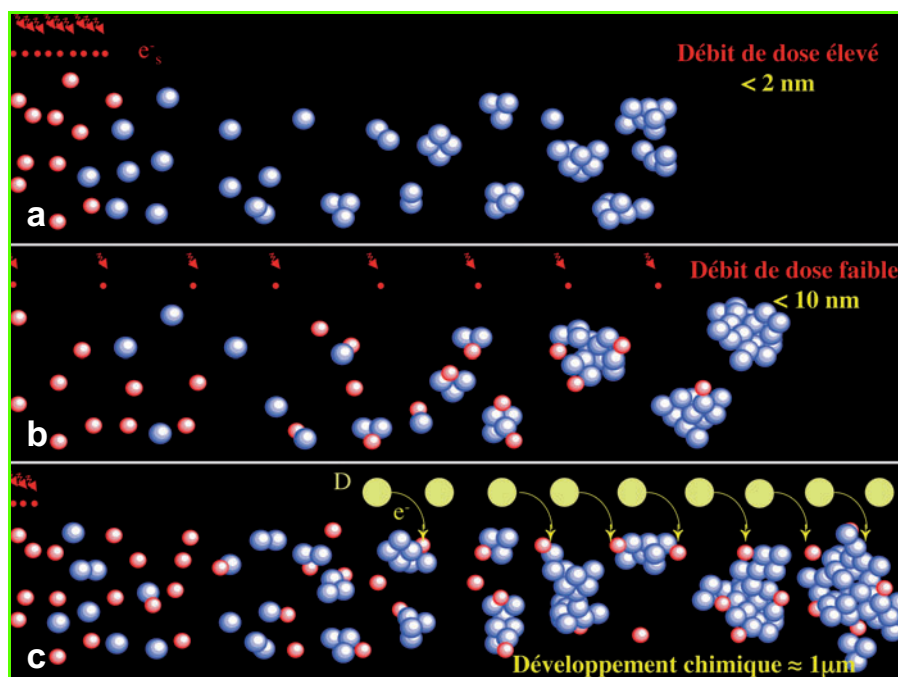


Figure 2 - Nucléation et croissance d'agrégats générés par radiolyse à dose élevée (a) ou faible (b), sans donneur chimique d'électron, ou en présence d'un donneur D (c).

L'effet stabilisant du polymère inhibe seulement la coalescence au-delà d'une certaine valeur de n , mais n'empêche pas les transferts successifs d'ion et d'électron (venant des radicaux radiolytiques à débit de dose faible ou du donneur chimique D), ce qui fait grossir l'agrégat jusqu'à de bien plus grandes tailles qu'à débit de dose élevé.

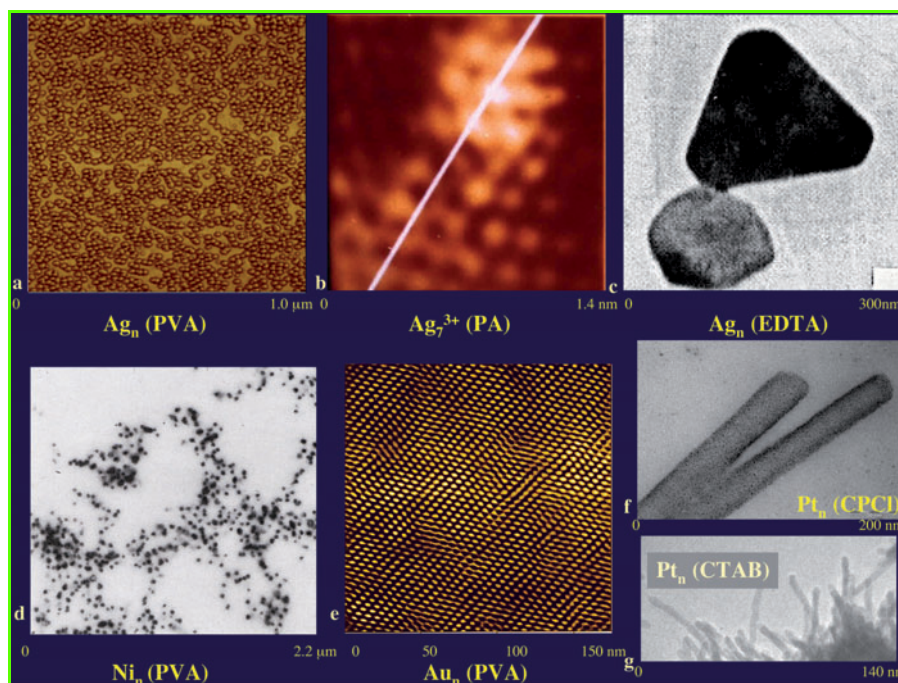


Figure 3 - Agrégats et nanoparticules synthétisés par radiolyse.

a) Agrégats d'argent stabilisés par PVA (10 nm). b) Image STM d'un agrégat unique d'argent (nanosol « bleu ») Ag_7^{3+} formé par réduction radiolytique incomplète ($n = 4$). c) Nanoparticules Ag_n en plaquettes, obtenues par réduction partielle radiolytique suivie d'un développement chimique par EDTA (100 nm de diamètre et 15 nm d'épaisseur). d) Image TEM d'agrégats de Ni_n , PVA (5 nm). e) Réseau bidimensionnel d'agrégats d'or Au_n , PVA de dimension remarquablement homodisperse (5 nm). f) Nanotubes monocristallins de platine en présence de CPCl (100 nm de longueur et 10 nm de diamètre). g) Nanofils de platine en présence de CTAB (20-40 nm de long et 3-4 nm de diamètre).

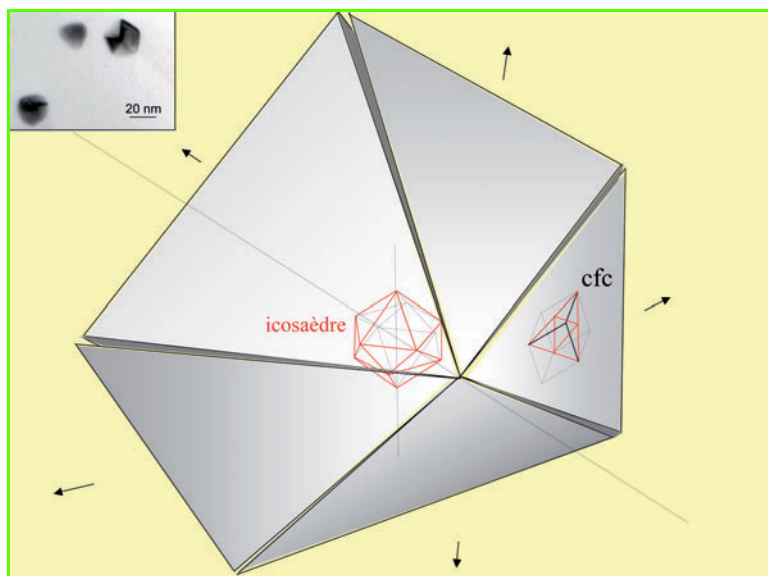


Figure 4 - Formation d'une nanoparticule de forme pentagonale. L'agrégat précurseur est un icosaèdre qui, pour de faibles valeurs de n (7, 13, 55...), est, selon les calculs théoriques, plus stable que la structure cubique isomère. Sur l'exemple représenté : $n = 13$ atomes, soit deux pyramides à base pentagonale entourant un atome central. Les douze atomes de surface sont également répartis sur une sphère en formant vingt faces en forme de triangles équilatéraux. La nucléation en solution libre favorise cette forme qui est la plus symétrique. La croissance se poursuit ensuite selon ces faces, qui sont très proches de la maille dans la direction 111 du système cubique à faces centrées (flèches). À partir d'une certaine taille, seule cette dernière structure cfc demeure stable ainsi que l'indique l'analyse locale par diffraction X, mais la particule conserve la forme de symétrie pentagonale du noyau initial (en haut : image par microscopie électronique d'une nanoparticule d'argent). Les cristallites cfc sont maclées et séparées par des joints de défauts.

Diffusion et confinement

Un moyen de limiter la taille finale des agrégats est de produire les atomes dans des conditions de diffusion restreinte. Les ions précurseurs sont adsorbés sur la surface de supports solides ou confinés dans de petits volumes de solution de micelles ou de pores où, après réduction, la diffusion des atomes et oligomères est bloquée, d'autant mieux que la radiolyse est opérée à température ambiante. La grande pénétration des rayonnements, même dans des systèmes opaques à la lumière, assure la réduction en atomes et une nucléation homogène. Cependant, les oligomères obtenus sont plus sensibles à l'oxydation pendant leur croissance lente, comme il a été montré pour des agrégats d'argent formés dans des canaux de Nafion® à faible dose par impulsion. Des agrégats d'une grande variété morphologique peuvent être obtenus en les produisant dans les volumes confinés de mésophases de cristaux liquides de structure hexagonale, cubique ou lamellaire, que l'on dissout par la suite [15].

Agrégats multimétalliques

Les nanoparticules multimétalliques sont très importantes dans diverses applications, en particulier en catalyse où la présence simultanée en surface de plusieurs métaux peut être requise. Leur nucléation obéit aux mécanismes décrits pour les agrégats monométalliques, auxquels peuvent s'ajouter, comme observé par radiolyse pulsée, des réactions intermétalliques qui sont déterminantes pendant l'étape de réduction [9]. En particulier, les atomes du métal le moins noble peuvent réduire les ions du plus noble, privilégiant ainsi la formation

d'un cœur de ce dernier sur lequel sont réduits en coquille les ions du moins noble (structure « core-shell »). La vitesse de transfert d'électron intermétallique varie beaucoup selon le couple des métaux [16]. Si le transfert n'est pas trop rapide, il peut être empêché par une irradiation soudaine et complète à très haut débit de dose, donnant ainsi des *agrégats alliés* dans le même rapport que les ions précurseurs, soit dans une solution solide, soit dans une structure rigoureusement ordonnée [9, 14]. Les coefficients d'absorption molaire et la longueur d'onde du maximum de la bande de plasmon de surface varient avec la composition selon le modèle de Mie. De la même façon, on peut synthétiser des agrégats alliés multimétalliques. Notons que ces structures obtenues à température ambiante, donc loin de l'équilibre, peuvent s'écarter notablement des alliages métalliques massifs obtenus en métallurgie où dominent les paramètres de maille. La conclusion sur le caractère allié ou ségrégué en couches d'un très petit agrégat est toutefois difficile et requiert des techniques très spécifiques, qui puissent sonder une particule unique dans son épaisseur, détecter l'agencement ordonné éventuel des différents atomes ou caractériser les agrégats à différents stades de la synthèse.

Potentiel de réduction des agrégats métalliques

Les mécanismes de réduction des ions en atomes et agrégats ou la fragilité des agrégats à la corrosion dans leur milieu de synthèse sont régis pour une grande part par leur potentiel de réduction qui joue un rôle majeur dans le contrôle des structures finales.

Cependant, bien que la variation de cette propriété avec n ait été très tôt invoquée [5], la mesure expérimentale du potentiel $E^\circ(M_n^+/M_n)$ d'agrégats en cours de croissance était plus délicate. Elle devait faire appel à une étude cinétique par radiolyse pulsée (voir *figure 1* et *encadré 1*) de la compétition entre leur coalescence et leur réactivité avec un donneur d'électrons ajouté D de potentiel connu [17]. La nucléarité n est déterminée par la concentration initiale des atomes formés dans l'impulsion, la constante de vitesse de coalescence et le temps écoulé. Le transfert d'électron de D à M_n^+ est observé seulement après une nucléarité critique n_c , donc après un temps critique, lorsque le potentiel $E^\circ(M_{n_c}^+/M_{n_c})$ devient juste supérieur à $E^\circ(D^+/D)$. L'analyse cinétique permet de déduire à quelle valeur de n_c correspond ce potentiel. En employant une série de donneurs différents, la variation de $E^\circ(M_n^+/M_n)$ avec n a été établie (*figure 5*) [18]. La valeur du potentiel varie peu au-delà d'environ $n = 1\,000$. Bien que le potentiel d'un agrégat dépende de chaque métal, solvant et ligand ou support éventuel auquel il est lié, une variation similaire est attendue dans tous ces cas. Remarquons que la tendance de la variation de $E^\circ(M_n^+/M_n)$ en solution est en revanche opposée à celle du potentiel d'ionisation P_I en phase gazeuse, donné sur la figure pour comparaison [19]. En effet, la différence $E^\circ(M_n^+/M_n) - P_I$ est due à l'énergie de solvation par atome de l'agrégat chargé M_n^+ qui est élevée pour $n = 1$, mais décroît ensuite comme $1/n$. Le potentiel d'ionisation d'agrégats mixtes comportant un seul atome d'argent et un nombre croissant de molécules de solvant a d'ailleurs été trouvé comme décroissant, conformément à la *figure 5*.

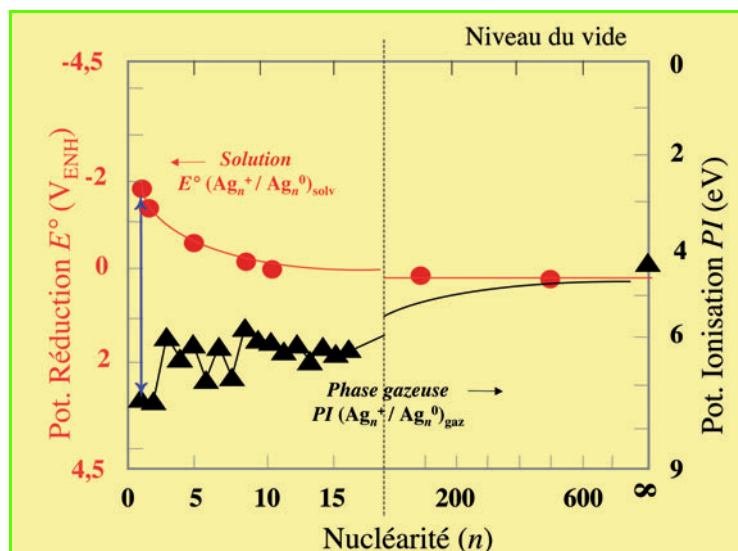


Figure 5 - Variation en fonction de la nucléarité du potentiel de réduction dans l'eau d'agrégats d'argent (par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène qui est à 4,5 eV au-dessus du vide) [17-18] et de leur potentiel d'ionisation PI en phase gazeuse (en eV par rapport au vide) [19].

On remarque des oscillations de PI avec la parité de n en accord avec les calculs théoriques. En revanche, les mesures en solution n'ont pas permis jusqu'ici de sonder des valeurs de n aussi proches. La différence entre les deux potentiels E° et PI (flèche bleue) et le sens opposé de leur variation avec n sont dus à l'énergie de solvation par atome du cation Ag_n^+ qui décroît comme $1/n$. Le changement des ligands *aquo* autour de l'atome par des ligands *cyano* abaisse son potentiel.

Spécificité des mécanismes impliquant des agrégats

Nous décrivons ici quelques mécanismes spécifiques où le rôle crucial des agrégats a été démontré.

Synthèse

Nous avons vu plus haut combien la nucléarité des agrégats influençait leurs propriétés, leur dynamique de croissance et finalement les taille, forme et structure des nanoparticules mono- ou multimétalliques stables auxquelles ils donnent naissance. Cette connaissance sert à guider la synthèse de nanoparticules, parfois incluses dans des architectures très élaborées, afin de répondre à la pression de demande en miniaturisation des matériaux pour un nombre grandissant d'applications dans de très nombreux domaines, dont la catalyse, l'électronique, l'optique, l'imagerie, la cristallogénèse (voir encadré 3), le magnétisme, la médecine, la cosmétique... que l'on englobe sous le terme de nanotechnologies [20-21].

Catalyse

Les petites particules de métal sont bien connues pour déclencher ou accélérer des réactions qui seraient inefficaces en leur absence en raison de l'énergie d'activation élevée. Ces catalyseurs, bien qu'intégralement conservés, réagissent en fait comme relais réversible au cours de la réaction catalytique qu'ils permettent d'entretenir pendant de très nombreux cycles (« turn-overs »). On admet depuis longtemps que la cinétique de ces échanges avec les réactifs en surface du catalyseur est favorisée par la grande aire spécifique offerte par le catalyseur sous forme très divisée.

Cependant, les propriétés variant avec la nucléarité qui ont été récemment mises en évidence pour les agrégats font apparaître un autre aspect thermodynamique beaucoup plus important, et le plus souvent négligé, de leur rôle en catalyse [22]. Par exemple, la thermodynamique de la catalyse du transfert d'électron entre un donneur D et un accepteur A dépend clairement de la valeur du potentiel de réduction de l'agrégat, donc de sa nucléarité (figure 6). Il peut agir comme un relais réversible d'électron entre D et A seulement si son potentiel de réduction se trouve dans l'intervalle approprié intermédiaire entre les deux seuils imposés par ceux de D et de A [21]. Sinon, l'une des étapes du relais, venant de D ou allant vers A, est thermodynamiquement interdite et interrompt la chaîne catalytique (figure 6).

Pour que le facteur de turn-over du catalyseur soit optimum entre ces deux limites, il est en outre essentiel que les vitesses des deux étapes (incluant adsorption des réactifs et désorption des produits) soient comparables. L'efficacité et la sélectivité remarquables des catalyseurs métalliques préparés radiolytiquement tiennent probablement à leur distribution en taille très petite et très monodisperse. Citons comme exemple l'activité catalytique particulièrement élevée et à des températures nettement basses du catalyseur radiolytique Ni/CeO₂ dans la réaction d'hydrogénation du benzène [21]. La possibilité d'associer en outre des métaux différents en surface d'agrégats alliés permet de catalyser efficacement les étapes successives distinctes d'un processus multi-étapes. Ajoutons que les propriétés des agrégats peuvent être extrapolées à des surfaces rugueuses considérées comme des matériaux massifs où seraient déposées des populations d'agrégats de même nature, dont les plus petites nucléarités et les potentiels les plus négatifs correspondraient aux pointes et arêtes, donc plus sensibles à la corrosion (figure 6).

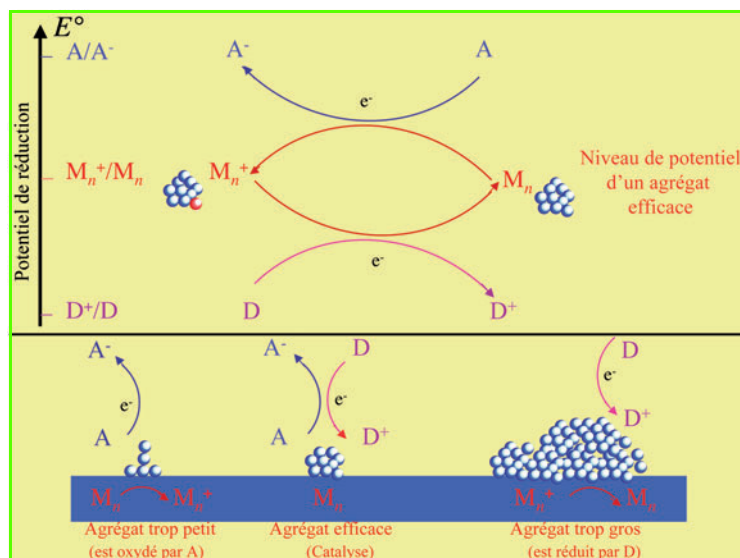


Figure 6 - Mécanisme d'un transfert d'électron catalysé par un agrégat métallique [9, 22].

En haut : potentiels de réduction respectifs du donneur D, de l'accepteur A et du potentiel intermédiaire de l'agrégat M_n permettant une grande fréquence de *turn-over* sur le catalyseur. En bas : de même, sur une surface rugueuse, simulée par des agrégats supportés de nucléarité variable, la catalyse est thermodynamiquement permise seulement pour n tel que le potentiel de M_n soit intermédiaire entre ceux de D et A. Sinon, les électrons sont transférés irréversiblement depuis M_n vers A (les agrégats sont oxydés), ou depuis D vers M_n^+ (les agrégats sont réduits).

Imagerie argentique

Ce procédé est basé sur la formation, par exposition à la lumière, d'une image latente faite d'agrégats Ag_n distribués chacun à la surface de cristaux d'halogénure d'argent cimentés par de la gélatine. Selon l'intensité du flux lumineux reçu localement, les agrégats contiennent entre $n = 0$ et environ 10 atomes seulement. Le développement consiste, après l'exposition, à compléter par un donneur d'électrons la réduction de tous les ions Ag^+ dans les cristaux contenant les

agrégats les plus gros, qui se comportent comme des germes de croissance autocatalytique (figure 7). Cette amplification est donc de 10^7 - 10^8 ! Les photographes savaient depuis longtemps, sans pouvoir l'expliquer [23], que le développement se produisait sélectivement pour un nombre minimum critique d'atomes dans l'agrégat, nombre qui varie d'ailleurs avec le révélateur employé. Pour expliquer ces phénomènes de seuil sélectif et d'amplification, nous avons proposé d'appliquer le même mécanisme que celui démontré pour la croissance d'agrégats libres dans l'eau en présence d'un

Encadré 3

Le rôle des agrégats lors de la nucléation dans les phases sursaturées

La transition entre deux phases se produit dans des conditions bien définies de pression et de température (et de concentration pour les solutions). Par exemple, à pression normale, la glace fond en eau à 0°C , température de fusion qui est prise comme origine de l'échelle des degrés Celsius. C'est aussi en principe la température inverse de l'eau qui gèle. Cependant, on sait aussi que de l'eau très pure peut être portée à une température bien plus négative sans geler et rester ainsi surfondue. De même, un soluté peut devenir, par évaporation du solvant ou abaissement de la température, plus concentré que la limite de solubilité mesurée par addition progressive de soluté qui figure dans les tables. Ces phases surfondues ou sursaturées sont dites métastables, car elles sont de fait thermodynamiquement instables par rapport à la phase condensée correspondante et subissent la transition si des germes solides leur sont ajoutés. Cette sursaturation, appelée parfois aussi hystérésis thermique, joue un rôle primordial en cristallogénèse et science des matériaux, en géologie ou en science de l'atmosphère et climatologie.

Il ne suffit donc pas pour une transition de la phase diluée vers la phase condensée que l'état final soit *thermodynamiquement* plus stable que l'état de départ. Il faut aussi que *cinétiquement* les conditions du phénomène de la nucléation homogène, c'est-à-dire de la naissance de petits agrégats ou germes d'une nouvelle phase condensée au cœur d'une phase de monomères diluée, soient réunies. La théorie classique de la nucléation homogène [i] implique que des fluctuations locales d'énergie puissent créer des noyaux critiques de taille suffisante telle que la condensation/cristallisation soit plus rapide que la sublimation/dissolution et qu'ils puissent croître par gains successifs de monomères de la phase mère. Cependant, cette probabilité est calculée comme négligeable en regard de la possible croissance hétérogène sur des germes exogènes tels que des impuretés.

Un modèle récent de nucléation homogène, dit moléculaire [ii], prend de fait en compte la cinétique de croissance des toutes premières étapes d'agrégation à partir du dimère et la variation avec la nucléarité n de l'énergie libre moyenne de liaison par monomère qu'ont calculée les modèles théoriques [iii]. À chaque population d'agrégats M_n , considérés chacun comme une molécule chimique distincte et différente du monomère M_1 et de la phase massive M_∞ , on fait correspondre un potentiel spécifique de Gibbs $\Delta G(M_n)$ (voir figure) qui, à pression donnée, décroît lorsque T ou n croissent. Selon les probabilités cinétiques de rencontre des monomères dispersés, la dimérisation est nécessairement la première étape de la nucléation. Elle peut se produire seulement pour $\Delta G(M_2) \approx \Delta G(M_1)$, soit à une température $T_{1 \leftrightarrow 2}$ beaucoup plus basse que la température de transition inverse de sublimation/dissolution de la phase condensée massive vers des monomères, $T_{\infty \rightarrow 1}$. Lorsque T décroît et qu'on approche de $T_{1 \leftrightarrow 2}$, M_2 est formé, puis *a fortiori* les agrégats supérieurs, et la croissance devient rapide jusqu'à épuisement de M_1 . L'étape imposée de la dimérisation et la croissance de l'énergie libre de liaison avec n permettent donc de comprendre l'asymétrie ou hystérésis de température entre les deux sens de la transition. L'intervalle entre les deux délimitent le domaine de métastabilité de sursaturation (voir figure). On a pu expliquer aussi pourquoi la température de sublimation de petits agrégats dépendait de leur nucléarité [iii]. Des expériences très récentes par laser pulsé ont permis d'observer directement la cristallisation d'une phase amorphe d'alliage de Ag-In dans Sb_2Te [iv].

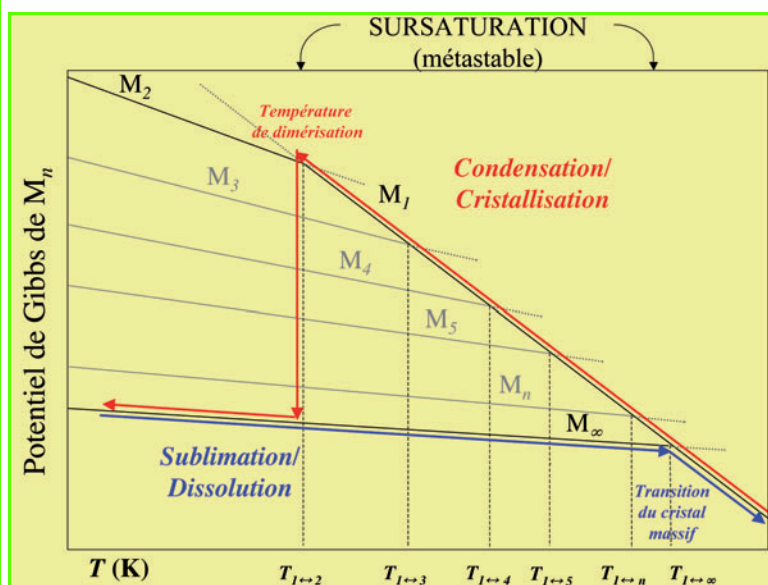


Figure - **Modèle moléculaire de transition d'une phase sursaturée.**

Dans ce modèle, on attribue des potentiels de Gibbs distincts (représentés ici à pression constante) aux monomères isolés M_1 de la phase diluée, à la phase condensée M_∞ , mais aussi à chaque agrégat M_n . Ces potentiels sont différents pour chaque valeur de n en raison de la croissance avec n de l'énergie libre de liaison moyenne par atome de l'agrégat. Cinétiquement, la probabilité des rencontres impose que la transition de M_1 vers la phase condensée commence par une dimérisation de M_1 en M_2 près de $T_{1 \leftrightarrow 2}$ seulement (flèche rouge), alors que la transition inverse de la phase condensée vers la phase diluée M_1 (flèche bleue) se produit à une température bien plus élevée $T_{\infty \rightarrow 1}$, créant ainsi un domaine métastable de la sursaturation dans l'intervalle $T_{1 \leftrightarrow 2} - T_{\infty \rightarrow 1}$ [i].

[i] L'Hermite J.M., *Phys. Rev. E*, **2009**, 80, p. 051602.

[ii] Belloni J., Pernot P., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, p. 7299.

[iii] Joyes P., *Les agrégats inorganiques élémentaires*, Éditions de Physique, **1990**.

[iv] Lee B.S., Burr G.W., Shelby R.M., Raoux S., Rettner C.T., Bogle S.N., Darmawikarta K., Bishop S.G., Abelson J.R., *Science*, **2009**, 326, p. 980.

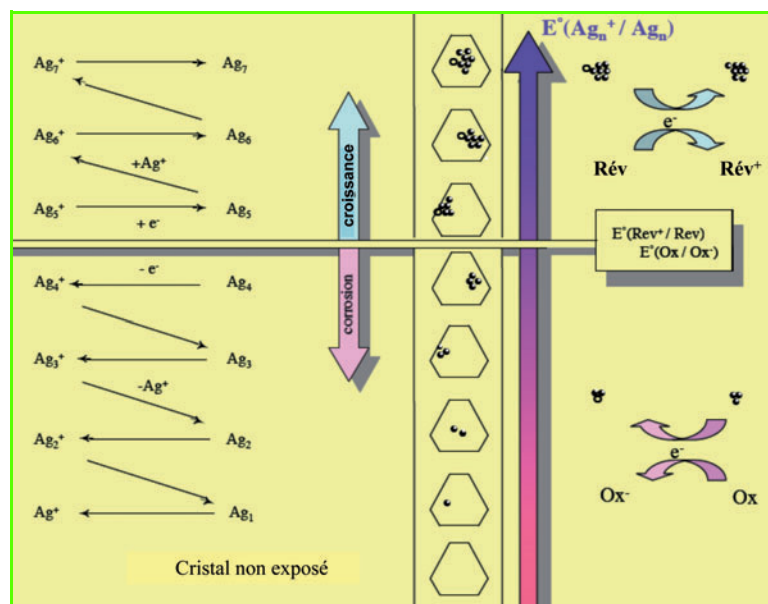


Figure 7 - Mécanisme du développement photographique.

Le potentiel de réduction des agrégats d'argent de l'image latente $E^\circ(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n)$ croît avec n . Un seuil de développabilité avec une nucléarité critique n_c est donc créé par le potentiel de réduction du révélateur donneur d'électrons. Si $n > n_c$ et $E^\circ(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n) > E^\circ(\text{D}^+/\text{D})$, le transfert alternatif d'électron et d'ion Ag^+ fait grossir autocatalytiquement l'agrégat aux dépens des ions Ag^+ du cristal de AgBr qui le contient jusqu'à complète réduction. En revanche, si $n < n_c$ et $E^\circ(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n) < E^\circ(\text{D}^+/\text{D})$, les agrégats sont oxydables par le révélateur oxydé [17].

donneur d'électrons (figure 7) [17-18]. La sélection des agrégats développables parmi la population de tous les agrégats de nucléarités différentes résulte du seuil imposé par le potentiel de réduction du révélateur qui ne peut transférer des électrons qu'aux agrégats de potentiels qui lui sont supérieurs ($E^\circ(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n) \geq E^\circ(\text{D}^+/\text{D})$) (figure 7). Ce modèle, aujourd'hui largement accepté, s'applique à toute l'imagerie argentique. La photographie fut donc historiquement la première application de l'effet quantique de taille, qui ne pouvait cependant pas être reconnu tant que la spécificité de la matière à l'échelle des agrégats n'avait pas été mise en évidence.

L'augmentation de la sensibilité photographique est une autre retombée de ces concepts. Les photoélectrons et les atomes de l'image latente subissent en effet des pertes sévères du fait de leur grande fragilité à l'oxydation par les photo-trous produits simultanément avec les électrons. L'addition dans les cristaux de bromure d'argent d'un dopant comme les ions formiate, capables de capter les trous et de produire à leur place un radical puissant donneur d'électrons, a permis d'annuler toutes ces pertes et de multiplier la sensibilité de tous les systèmes argentiques par un facteur dix [24]. Cependant, compte tenu du basculement récent de l'imagerie vers le numérique, les applications actuelles du procédé sont restreintes à des niches comme l'holographie argentique.

Conclusion

L'avènement de la radiolyse pulsée en solution ou de la technique des jets moléculaires en phase gazeuse et la mise en évidence de propriétés spécifiques de la matière sous forme d'agrégats de petite nucléarité ont ouvert un nouveau champ immense et multidisciplinaire de connaissances : celui des nanosciences et de leurs applications multiples. Ces méthodes en vol ont permis en effet de comprendre leurs mécanismes rapides de nucléation, croissance et réaction. Ces agrégats peuvent être de mieux en mieux caractérisés

grâce au développement de techniques d'observation appropriées à ces très petits objets. La montée en puissance des techniques de modélisation a permis d'établir la structure intime de ces quasi-molécules et l'origine de leurs propriétés si particulières. Toutes ces connaissances sont mises à profit pour guider, à partir de ces précurseurs, la synthèse de nanoparticules stables très diverses destinées à des applications spécifiques toujours plus nombreuses.

Références

- [1] Mie G., *Ann. Phys. Leipzig*, **1908**, 25, p. 377.
- [2] Baxendale J.H., Fielden E.M., Keene J.P., Ebert M., *Pulse Radiolysis*, J.P. Keene, A. Swallow, J.H. Baxendale (eds), Acad. Press, **1965**, p. 207.
- [3] Haissinsky M., *La Chimie nucléaire et ses Applications*, Masson, Paris, **1956**.
- [4] Haissinsky M., *Radiation Chemistry*, J. Dobo, P. Hedwig (eds), Akademiai Kiado, Budapest, **1972**, Vol. II, p. 1353.
- [5] Delcourt M.-O., Belloni J., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **1973**, 13, p. 329.
- [6] Belloni J., Delcourt M.-O., Leclère C., *Nouv. J. Chim.*, **1982**, 6, p. 507.
- [7] Henglein A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1977**, 81, p. 556.
- [8] Tausch-Treml R., Henglein A., Lilie J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1978**, 80, p. 1335.
- [9] Belloni J., Mostafavi M., *Studies in physical and theoretical chemistry 87, Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*, C.D. Jonah, M. Rao (eds), Elsevier, **2001**, p. 411.
- [10] Joyes P., *Les Agrégats inorganiques élémentaires*, EDP Sciences, **1990**.
- [11] Haberland H., *Clusters of atoms and molecules, Springer Series in Chemical Physics*, vol. I, **1993**, 52 et vol. II, **1994**, 56 ; Bréchnignac C., Cahuzac P., *Les agrégats*, N° spécial collectif, C.R. Acad. Sciences, **2002**, 3.
- [12] Brus L., *Quantum dots in clusters of atoms and molecules, Springer Series in Chemical Physics*, H. Haberland (ed), vol. II, **1994**, 56, p. 313.
- [13] Gachard E., Remita H., Khatouri J., Keita B., Nadjo L., Belloni J., *New J. Chem.*, **1998**, 22, p. 1257.
- [14] Belloni J., Mostafavi M., Remita H., Marignier J.-L., Delcourt M.-O., *New J. Chem.*, **1998**, 22, p. 1239.
- [15] Surendran G., Tokumoto M., Pena dos Santos E., Remita H., Ramos L., Kooyman P.J., Santili C.V., Bourgaux C., Dieudonné P., Prouzet E., *Chem. Mat.*, **2005**, 17, p. 1505.
- [16] Marignier J.-L., Belloni J., Delcourt M.-O., Chevalier J.-P., *Nature*, **1985**, 317, p. 344.
- [17] Mostafavi M., Marignier J.-L., Amblard J., Belloni J., *Radiat. Phys. Chem.*, **1989**, 34, p. 605.
- [18] a) Khatouri J., Mostafavi M., Amblard J., Belloni J., *Z. Phys. D*, **1993**, 26, p. 82 ; b) Khatouri J., Mostafavi M., Belloni J., *Photochemistry and radiation chemistry: complementary methods for the study of electron transfer*, J. Wishart, D. Nocera (eds), *Adv. Chem. Series*, **1998**, 54, p. 293.
- [19] a) Jackschath C., Rabin I., Schulze W., *Z. Phys. D*, **1992**, 22, p. 517 ; b) Alameddine G., Hunter J., Cameron D., *Chem. Phys. Letters*, **1992**, 192, p. 122.
- [20] Johnston R.L., *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor and Francis, **2002**.
- [21] Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 845.
- [22] a) Belloni J., *Catal. Today*, **2006**, 113, p. 141 ; b) Chettibi S., Keghouche N., Wojcieszak R., Boudjennad E.H., Belloni J., Bettahar M.M., *Catal. Today*, **2006**, 113, p. 157.
- [23] Hamilton J., *Growth and Properties of Metal Clusters*, J. Bourdon (ed), Elsevier, **1980**, p. 289.
- [24] Belloni J., Treguer M., Remita H., De Keyser R., *Nature*, **1999**, 402, p. 865.



J. Belloni

Jacqueline Belloni

est directrice de recherche émérite au CNRS, Laboratoire de Chimie Physique, ELYSE-CLIO*.

Mehran Mostafavi

est professeur et dirige le Laboratoire de Chimie Physique, Centre ELYSE-CLIO*.



M. Mostafavi

* Laboratoire de Chimie Physique, Centre ELYSE-CLIO, UMR 8000 CNRS/UPS, bât. 349, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay.
Courriels : jacqueline.belloni@u-psud.fr, mehran.mostafavi@u-psud.fr