



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
Clémence CHINAUD**

Le 26 janvier 2023

**Auto-assemblage de nanoparticules métalliques en
superstructures à un seul composant et binaires.**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par

Simon TRICARD et Thomas FERNIQUE

Jury

Mme Marianne IMPÉROR-CLERC, Rapporteur

M. Benjamin ABÉCASSIS, Rapporteur

Mme Martine MEIRELES, Examinatrice

Mme Mona TRÉGUER-DELAPIERRE, Examinatrice

M. Simon TRICARD, Directeur de thèse

M. Thomas FERNIQUE, Co-directeur de thèse

Résumé

L'auto-assemblage est processus au cours duquel des composants individuels s'arrangent dans des structures ordonnées. Dans le domaine de la chimie, ce terme est généralement employé pour tous blocs de construction reliés entre eux par des interactions faibles. L'intérêt d'auto-assembler des nanoparticules (NPs) réside dans l'obtention de superstructures dont la nature des empilements offre un large panel d'architectures (compact, poreux, périodique, apériodique, quasi-périodique, etc.). De plus, les nano-objets présentent des propriétés fonctionnelles variées. Les assembler permettrait donc de combiner ces propriétés et d'obtenir des effets concertés, voire coopératifs, qui dépendent de la nature des empilements. Les possibilités d'assemblages des NPs sont multiples et donnent lieu à une grande variété de structures complexes, d'autant plus diverses que le nombre de composants dans la solution est important.

La compréhension des mécanismes de formation est donc un enjeu important dans l'objectif de contrôler la superstructure finale, qui dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques : nature et taille des NPs, nature des ligands et du solvant, température, pression, balayage de gaz, etc. Deux de ces paramètres apparaissent comme étant des éléments clés : les effets du ligand et les effets liés au solvant et à son évaporation. Ce travail de thèse est focalisé sur la compréhension de l'impact de ces deux paramètres sur la formation de systèmes à un seul composant et de systèmes binaires.

Ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres. Le chapitre I est un chapitre bibliographique qui détaillera les principes permettant l'obtention d'auto-assemblages structurés de NPs ainsi que les paramètres gouvernant la manière dont ces auto-assemblages se structurent. Dans le chapitre II, les systèmes utilisés ainsi que les méthodes expérimentales mises au point au cours de ce travail seront présentés. Les deux chapitres suivants présenteront les résultats expérimentaux obtenus au cours de la thèse : dans le chapitre III, nous nous intéresserons à l'influence des ligands sur la structuration des auto-assemblages et enfin, le chapitre IV traitera des effets liés au solvant et à l'évaporation de celui-ci.

Abstract

Self-assembly is a process in which individual components arrange themselves into ordered structures. In the field of chemistry, this term is generally used for all building blocks linked together by weak interactions. The interest of self-assembling nanoparticles (NPs) lies in obtaining superstructures whose stacking nature offers a wide range of architectures (compact, porous, periodic, aperiodic, quasi-periodic, etc.). Moreover, nano-objects present various functional properties. Assembling them would therefore allow to combine these properties and to obtain concerted, even cooperative effects, which depend on the nature of the stacks. The possibilities of assembling NPs are multiple and generate a wide variety of complex structures, all the more diverse as the number of components in the solution is important.

The understanding of the formation mechanisms is therefore an important challenge in order to control the final superstructure, which depends on several physico-chemical parameters: nature and size of the NPs, nature of the ligands and the solvent, temperature, pressure, gas flow, etc. Two of these parameters appear to be key factors in the formation of the superstructure: the effects of the ligand and the effects related to the solvent and its evaporation. This thesis work is focused on understanding the impact of these two parameters on the formation of single component and binary systems.

This manuscript will be structured around four chapters. Chapter I is a bibliographic chapter that will detail the principles allowing the obtaining of structured self-assemblies of NPs as well as the parameters governing the way these self-assemblies are structured. In chapter II, the systems used and the experimental methods developed during this work will be presented. The two following chapters will present the experimental results obtained during the thesis: in chapter III, we will focus on the influence of ligands on the structuring of the self-assemblies and finally, chapter IV will focus on the effects related to the solvent and its evaporation.

Abréviations

a : paramètre de maille d'un réseau cubique

Au : or

BCC : body cubic centered

BTC : body tetragonal centered

C : concentration

D : diamètre du cœur inorganique d'une particule

DEG : diéthylène glycol

e : distance entre les surfaces des cœur inorganique des nanoparticules les plus proches dans une superstructure

Eq. : équivalent

FCC : face cubic centered

FFT : Fast Fourier Transform

GISAXS :

HCP : hexagonal compact packing

L : longueur d'un ligand

MET : Microscopie Electronique à Transmission

nm : nanomètre

NP(s) : nanoparticule(s)

OAm : oleylamine

p : ratio entre les stœchiométries de NPs de différents diamètres.

r : ratio de taille entre les diamètres deux nanoparticules de tailles différentes.

R : rayon du cœur inorganique d'une particule

Ru : ruthénium

SAXS : Small-Angle X-Ray Scattering

TIPS : triisopropylsilane

UV-vis : spectroscopie UV-visible

vdW : van der Waals

Table des matières

Introduction

Chapitre I : Auto-assemblage de nanoparticules

Chapitre II : Approche expérimentale

Chapitre III : Effets du ligand

Chapitre IV : Effets de solvant

Conclusion

Référence

Introduction

L'auto-assemblage est processus au cours duquel des composants individuels s'arrangent dans des structures ordonnées. Dans le domaine de la chimie, ce terme est généralement employé pour toutes briques élémentaires reliées entre elles par des interactions faibles. Ces briques élémentaires sont variées et comprennent entre autres l'ADN, les protéines, les polymères et des colloïdes de toutes tailles, parmi lesquels on retrouve les nanoparticules. L'intérêt d'auto-assembler des nanoparticules (NPs) réside dans l'obtention de superstructures aux propriétés nouvelles, qui résultent d'effets concertés – voire coopératifs – entre les blocs de construction et qui peuvent dépendre de la nature des empilements (compact, poreux, périodique, aperiodique, quasi-périodique, etc.). Lorsque les nanoparticules sont cristallines et que l'empilement est périodique, on obtient des supercristaux. Les superstructures permettent d'assembler des nano-objets de natures différentes et de combiner leurs propriétés fonctionnelles (magnétiques, semi-conductrices, luminescentes, catalytiques, etc.).

Un ensemble de nanoparticules en solution peut être amené à s'auto-assembler dans des super-réseaux en déstabilisant la solution colloïdale par modification des paramètres physico-chimiques du système : évaporation du solvant, ajout d'un mauvais solvant, etc. Les possibilités d'assemblages des NPs se retrouvent alors multiples et donnent lieu à une grande variété de structures complexes, d'autant plus diverses que le nombre de composants dans la solution est important. D'un côté, diverses superstructures à un seul composant peuvent être obtenues, et la compréhension de leur formation a été et est encore très étudiée dans le domaine. D'un autre côté, il existe également des superstructures à deux composants, appelés des superstructures binaires, qui offrent un large panel d'architectures possibles, dont l'élaboration reste cependant moins bien comprise. La richesse des différentes structures qu'il est possible d'acquérir, avec un ou différents éléments, permet d'envisager une nouvelle génération de matériaux fonctionnels. C'est pourquoi la compréhension de leur mécanisme d'auto-assemblage est un enjeu important. Ce travail de thèse porte sur la compréhension de paramètres qui permettent de contrôler l'obtention de superstructures composées de nanoparticules métalliques, à partir de systèmes à un seul composant et de systèmes binaires.

Ces superstructures sont des assemblées d'objets inorganiques séparés par des couches de molécules organiques. Les ligands font donc partie des éléments présents dans le système et leur impact sur l'auto-assemblage des NPs est très important. De plus, l'auto-assemblage étant engendré par une déstabilisation de nanoparticules présentes initialement en solution, la manière dont cette déstabilisation est effectuée est également un élément clé de la compréhension de la formation de tels systèmes. Ainsi, la nature du solvant employé, et les paramètres physico-chimiques impactant son évaporation (température, pression, balayage de gaz), sont des paramètres importants pour la formation des superstructures. Ce travail de thèse est focalisé sur la compréhension de l'impact du ligand utilisé et des effets liés au solvant et à son évaporation.

Ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres. Le chapitre I est un chapitre bibliographique. Les principes permettant l'obtention d'auto-assemblages structurés de NPs seront détaillés, ainsi que les paramètres gouvernant la manière dont ces auto-assemblages se structurent. La première partie de ce chapitre portera sur les méthodes existantes pour effectuer des auto-assemblages. La seconde partie détaillera les différents modèles permettant de prédire et contrôler la formation de ces assemblages.

Dans le chapitre II, les systèmes utilisés ainsi que les méthodes expérimentales au point au cours de ce travail seront présentés. Les NPs utilisées sont des petites NPs de ruthénium et d'or de différents diamètres compris entre 2 et 6 nm et de dispersité étroite. Dans une première partie seront donc présentés les principes permettant d'obtenir des NPs métalliques par voie chimique ainsi que les synthèses qui ont été sélectionnées pour l'élaboration des NPs de ruthénium et d'or. Puis, les différentes méthodes d'auto-assemblage mises au point et des résultats préliminaires obtenus à l'aide de ces méthodes seront détaillés.

Le chapitre III portera sur l'influence des ligands sur la structuration des auto-assemblages. Dans ce dernier, deux études principales seront détaillées ; la première portera sur l'impact de la longueur de chaîne du ligand sur des systèmes à un composant de NPs de ruthénium d'une part et de NPs d'or de l'autre puis sur des systèmes binaires composés de ces différentes particules. La seconde partie de ce chapitre se focalisera sur l'influence de la quantité de ligand sur la structuration des réseaux de différents systèmes à simple composant.

Enfin, dans le chapitre IV, nous nous intéresserons aux effets de solvant sur la cristallisation des systèmes. Dans une première partie, nous nous focaliserons sur l'impact de la vitesse d'évaporation sur la formation des superstructures ainsi que sur leur taille. Une étude de suivi dynamique d'une solution colloïdale pendant l'évaporation sera également présentée afin de comprendre les mécanismes ayant lieu pendant l'auto-assemblage au cours de l'évaporation. Enfin, la seconde partie portera sur l'assemblage de nanoparticules d'or en solution, en détaillant l'impact de la proportion d'un mauvais solvant sur la cristallisation des NPs.

Chapitre I : Auto-assemblage de nanoparticules

Table des matières

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Obtention et propriétés | 6 |
| 1.1 | Taille et monodispersité des nanoparticules | 7 |
| 1.2 | Ligands..... | 8 |
| 1.3 | Méthodes de dépôt..... | 10 |
| 1.3.1 | Auto-assemblage..... | 10 |
| 1.3.2 | Assemblage dirigé | 12 |
| 1.1 | Propriétés physico-chimiques | 12 |
| 1.1.1 | Propriétés optiques | 13 |
| 1.1.2 | Propriétés magnétiques | 14 |
| 2 | Contrôle de l'auto-assemblage | 15 |
| 2.1 | Empilements compacts : un modèle adéquat | 15 |
| 2.1.1 | Empilement compact de disques durs | 15 |
| 2.1.2 | Empilement compact de sphères..... | 22 |
| 2.2 | La couche de ligand : une coquille molle | 25 |
| 2.3 | Aspects dynamiques..... | 27 |
| 2.3.1 | Cinétique de cristallisation | 27 |
| 2.3.2 | Paramètres thermodynamiques | 36 |
| 2.3.3 | Concentration du ligand | 48 |

1 Obtention et propriétés

Les nano-objets sont des objets dont la taille est inférieure à 100 nm dans au moins une direction de l'espace. Le domaine des nano-objets offre une large gamme de propriétés induites par la diversité de ces derniers. En effet, en jouant sur leur nature, leur taille, leur forme et leur environnement, il est possible de sélectionner de manière précise la fonctionnalité désirée. À l'image des atomes et des molécules, les nanoparticules, qui sont des nano-objets sphériques, peuvent être vues comme des briques élémentaires capables de s'auto-assembler pour former différents types de réseaux. Ces derniers peuvent alors être des assemblages aléatoires¹, mais peuvent également conduire à des superstructures ordonnées (Figure 1). Parmi ces structures, on observe une large variété de supercristaux² qui sont des réseaux périodiques de nanocristaux (nanoparticules cristallines) ordonnés à longue distance présentant des éléments de symétrie d'ordre 2, 3, 4 et 6 permis pour les cristaux. Ces derniers peuvent alors être perçus comme des cristaux composés de nanocristaux. D'autre part, d'autres réseaux présentent différentes organisations périodiques à longue distance, mais dans lesquels des éléments de symétrie habituellement non permis dans le cas des cristaux le sont dans ce cas particulier. De tels systèmes sont appelés quasicristaux³. Ces différents systèmes peuvent être composés de nanocristaux identiques, mais une large gamme de superstructures binaires, voire ternaires, a été observée dans la littérature, incluant des nanoobjets de tailles et de propriétés différentes²⁻⁵.

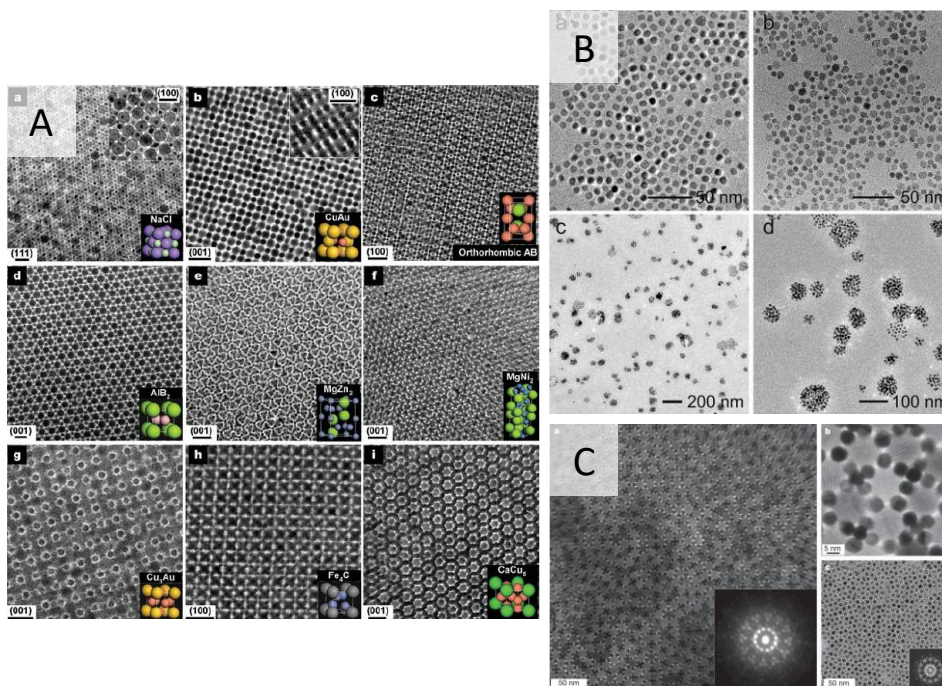


Figure 1 : Image MET de a) différents supercristaux binaires de nanoparticules de différentes compositions (Fe_2O_3 , Au, PbSe, Pb et Ag) et tailles² b) assemblages binaires désorganisés de nanoparticules Ag- Fe_3O_4 ⁴, c) quasicristal binaire de nanoparticules de Au et de Fe_2O_3 ³

Plusieurs travaux mettent en évidence que l'assemblage de nanocristaux fonctionnels fait émerger de nouvelles propriétés dues à des effets collectifs. Ces systèmes étant très souvent réalisés avec des nanoparticules composées de métaux ou de semi-conducteurs, les

propriétés fréquemment étudiées sont optiques^{6,7}, magnétiques^{5,8}, électroniques ou encore électrochimiques⁸.

Ces différentes propriétés vont être modulées en fonction de l'état d'assemblage ainsi que de l'organisation des nano-objets dans la superstructure. Il est donc important de comprendre et contrôler la façon dont de tels objets vont s'auto-organiser. Il a été montré que l'obtention de telles structures, à un ou plusieurs composants présentant une ou plusieurs tailles d'objets, résulte du contrôle de plusieurs paramètres⁹. Parmi ces paramètres, les facteurs clés nécessaires à la construction de tels réseaux sont la **taille** des nanocristaux ainsi que leur **dispersité**, mais également la **nature du ligand**^{10,11} qui stabilise ces derniers ainsi que la **méthode**⁹ utilisée lors de l'assemblage. Nous verrons dans cette partie pourquoi ces paramètres sont primordiaux.

1.1 Taille et monodispersité des nanoparticules

Que ce soit dans les systèmes à un seul composant ou dans les systèmes binaires, la taille des nanoparticules ainsi que leur monodispersité joue un rôle clé. L'auto-assemblage de nanoparticules à longue distance et de façon homogène n'est favorisé que si les nanocristaux présentent une dispersion de taille étroite. Si le système présente des objets de tailles variées, ces différences engendrent des défauts dans le système qui vont empêcher une organisation ordonnée, car l'équilibre entre la somme des potentiels répulsifs et attractifs régis par les forces de Van der Waals et les effets stériques sera différent entre des grosses particules et des petites. Ces potentiels permettent aux particules d'être stables en solution, mais ils influent aussi sur leur assemblage. Ainsi, des particules plus grosses auront tendance à se rapprocher plus facilement, car leur potentiel d'attraction sera plus fort¹² (Figure 2). Pour favoriser la formation de supercristaux, la communauté a admis qu'une dispersité de moins de 10% est requise. L'impact de la taille des particules sur leur organisation est donc un paramètre intéressant à étudier.

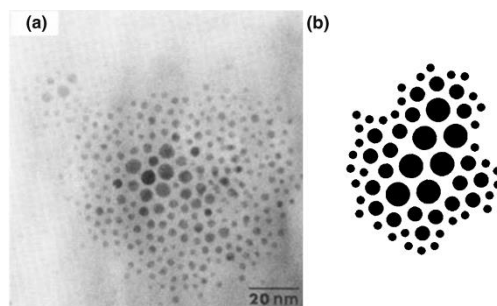


Figure 2 : a) image MET révélant une ségrégation de nanoparticules d'or due à la polydispersité en taille de celles-ci b) simulation Monte-Carlo de l'énergie minimale d'un système comprenant des sphères de différents rayons (1,0, 0,6 et 0,3) avec une coquille de 0,5¹².

L'impact du potentiel ainsi que la nécessité d'avoir une dispersion de taille étroite met en évidence que la taille des particules va également influencer leur auto-assemblage. Effectivement, plus les particules seront petites, plus leur assemblage en réseau organisé est un défi pour plusieurs raisons ; d'une part, les potentiels attractifs interparticulaires sont plus faibles que pour des grosses particules donc leur probabilité de rencontre diminue. De plus, ces potentiels permettent de contrebalancer l'énergie thermique et ainsi, permettent aux NPs

de s'auto-assembler. Or, il a été montré que, pour des NPs très petites (< 4 nm), ces forces n'étaient plus suffisantes pour effectuer cette contrebalance¹³. D'autre part, il est plus difficile d'obtenir des petites nanoparticules avec une dispersion de taille étroite, car l'ordre de grandeur d'une seule couche atomique représente déjà une dizaine de pour cent de celui de la particule lorsque les particules sont très petites. La formation d'une seule couche atomique en plus en surface de ces dernières lors de la synthèse entraînera des différences de tailles plus importantes que dans le cas de grosses nanoparticules. Par exemple, pour le cas de nanoparticules d'or dont le diamètre covalent d'un atome est de $0,136$ nm¹⁴, la déviation sera de $1,4$ % lorsqu'on rajoute une couche atomique sur des NPs de 10 nm et de $6,8$ % pour des nanoparticules de 2 nm.

Dans le cas de systèmes binaires, de nombreux travaux ont mis en évidence que la taille entre les particules joue également un rôle important dans la formation de superstructures^{15,16}. Plus précisément, il a été mis en évidence qu'il est possible de contrôler l'arrangement des particules entre elles en jouant sur les ratios entre le diamètre des plus petites particules et celui des plus grosses. Ainsi, certaines phases cristallines ou quasicristallines sont favorisées en sélectionnant des gammes de ratios de tailles ainsi que de stœchiométrie (Figure 3)^{3,17}. Cependant, dans de tels systèmes, il est important de prendre en compte le fait que les particules sont stabilisées à l'aide de ligands. En effet, le diamètre du cœur inorganique ne peut pas être uniquement pris en compte et la longueur de la couche de ligand doit y être additionnée. De plus, ces derniers peuvent également jouer un rôle pendant l'auto-assemblage des nanoparticules.

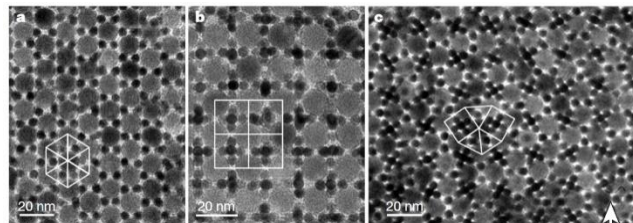


Figure 3 : auto-assemblage binaire périodiques de NPs de Fe_2O_3 de $13,4$ nm et d'or de 5 nm. Réseaux type a) AlB_2 b) CaB_6 c) quasicristal type AB_4 ³.

1.2 Ligands

Les ligands sont des molécules organiques adsorbées à la surface des nanoparticules. Ils peuvent être ajoutés à ces dernières pendant leur synthèse ou à posteriori. Un des rôles principaux de leur présence est d'assurer la stabilité colloïdale des nanoparticules, en agissant par exemple comme une barrière mécanique pour que celles-ci ne coalescent pas¹⁸. Mais ce n'est pas leur unique fonction. Lorsqu'ils sont ajoutés durant la synthèse, ces derniers ont également pour fonction de contrôler leur croissance et leur taille en jouant sur la réactivité des faces cristallines de surface¹⁹. La morphologie des particules peut alors être contrôlée à l'aide de ligands adaptés. Par ailleurs, la longueur de chaîne ou encore la nature de leur groupement fonctionnel ont un effet sur la stabilité des nanoparticules en solution ainsi que leur dispersion. Une large variété de molécules sont utilisées dans le domaine des nano-objets et sélectionnées en fonction de plusieurs critères tels que l'affinité avec les nano-objets étudiés, c'est-à-dire la capacité qu'ont leurs groupes d'ancrage à former des liaisons avec le

matériau employé, le milieu dans lequel ces derniers sont dispersés ainsi que les fonctionnalités apportées^{10,18} (Figure 4).

| Composition des nanoparticules | Groupe d'ancrage |
|----------------------------------|---|
| Métaux nobles | Thiol (-SH) |
| | Amine (-NH ₂) |
| | Carboxyle (-COOH) |
| | Phosphine (-PR ₃) |
| | Oxyde de phosphine (O = PR ₃) |
| Semiconducteur (Quantum dots) | Thiol (-SH) |
| | Phosphonyle (-PO(OR) ₂) |
| | Carboxyle (-COOH) |
| Métaux de transition | Carboxyle (-COOH) |
| | Hydroxyle (-OH) |
| | Phosphonyle (-PO(OR) ₂) |
| | Amine (-NH ₂) |

Figure 4 : Groupes d'ancrage communément utilisés en fonction de la nature de la nanoparticule¹⁸

Les ligands peuvent également jouer un rôle pour l'auto-assemblage de particules en ayant un impact sur la morphologie du réseau, grâce à leur effet sur les interactions interparticulaires et leur solubilité induite par leurs fonctions terminales²⁰(Figure 5). De plus, comme cela a été précisé précédemment, leur longueur doit être prise en compte dans le diamètre total des nanoparticules. Or, cette longueur n'est pas un paramètre constant, car dans le cas des alcanes par exemple, des repliements de la chaîne ainsi que des phénomènes d'interdigitation peuvent avoir lieu. De plus, l'ordre de grandeur de la longueur du ligand par rapport au diamètre du cœur métallique peut avoir une forte influence sur la manière dont les nanoparticules vont s'auto-assembler, grâce à des interactions collectives

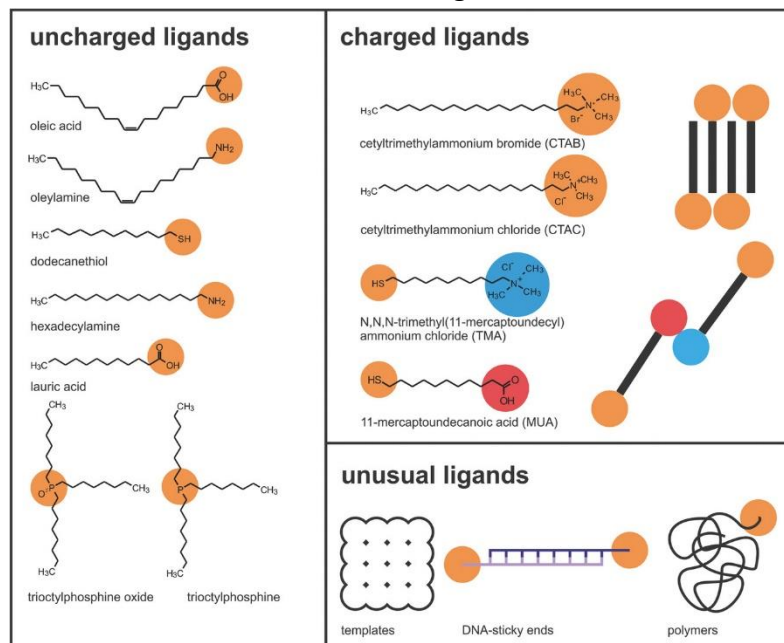


Figure 5 : ligands les plus communément utilisés pour stabiliser les NPs dans le but de les auto-assembler. En orange sont représentés les groupements d'ancrage et en bleu et rouge les groupements fonctionnels présentant des charges¹⁰.

intermoléculaires, mais également des effets thermodynamiques. Ces effets seront détaillés dans la partie 2.

1.3 Méthodes de dépôt

1.3.1 Auto-assemblage

La préparation d'assemblages de nanoparticules peut se faire selon différentes voies qui impliquent généralement d'évaporer le système ou de le déstabiliser. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir des assemblages par évaporation. Parmi celles-ci, les plus courantes consistent à effectuer une évaporation d'un petit volume de solution colloïdale sur une surface solide ou liquide²¹. Dans le premier cas, il est possible de déposer une goutte de la solution directement sur le substrat souhaité. L'assemblage se forme alors aux endroits de la goutte où celle-ci présente une courbure élevée, ce qui va maximiser la surface air-liquide. Mais il est également possible de placer ce substrat dans un flacon incliné de façon à ce que le ménisque de la solution et ce dernier soient en contact. L'auto-assemblage s'effectue alors au niveau de ce ménisque, où la courbure de l'interface air-liquide est ici encore la plus élevée^{2,4,16,22,23}. Souvent, cette méthode est accompagnée d'un contrôle de température du milieu afin de contrôler l'évaporation.

Le cas des dépôts à une interface liquide a pour avantage de limiter des défauts de surface rencontrés sur des substrats solides. Ici, le solvant utilisé doit remplir plusieurs critères. Ce dernier ne doit pas être miscible avec le solvant de la solution colloïdale : par exemple, il doit être polaire si le solvant de la solution colloïdale est apolaire. De plus, sa température d'ébullition doit être grandement supérieure à celle de ce dernier afin qu'il puisse s'évaporer à sa surface. Les solvants le plus souvent utilisés sont l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol (DEG) ou encore de polytetrafluoroéthylène. La goutte de solution colloïdale peut alors être déposée sur une surface de ce liquide délimitée par un récipient ou sur une goutte de celui-ci^{5,6,11,23-25}.

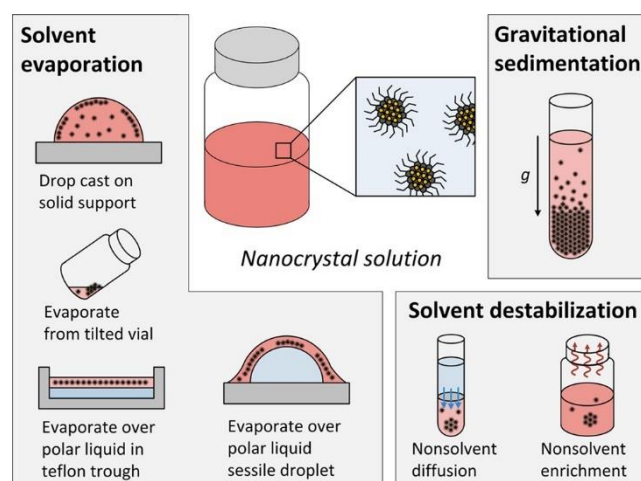


Figure 6 : Approches expérimentales pour préparer des superstructures composées de nanocristaux⁹.

Une autre voie de préparation est l'auto-assemblage par déstabilisation de la solution colloïdale. C'est une technique qui consiste à augmenter l'attraction des nanoparticules entre elles. Cette déstabilisation se fait en ajoutant un solvant dont l'interaction avec le ligand n'est pas favorable, comparé au solvant initial de la solution colloïdale. Ce solvant est alors appelé un mauvais solvant et à son contact, les particules vont minimiser l'interaction avec ce dernier en s'agglomérant. L'action du mauvais solvant se fait le plus souvent selon deux voies : ce dernier peut être ajouté à la surface de la solution colloïdale et va alors diffuser au niveau de l'interface entre les deux solutions. Ou, la solution colloïdale peut être placée dans une atmosphère saturée en mauvais solvant et ce dernier va alors diffuser lentement dans celle-ci⁹ (Figure 7).

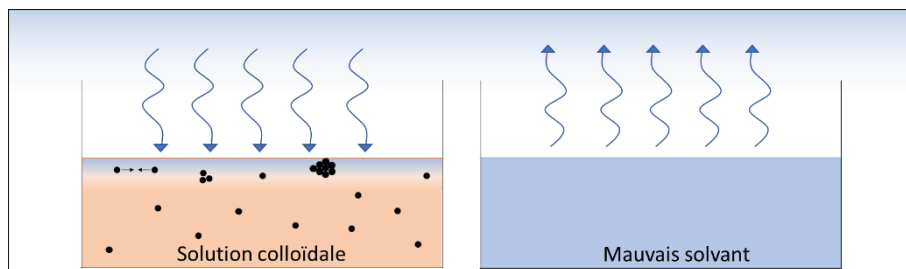


Figure 7 : Schéma d'une solution colloïdale déstabilisée par la diffusion lente d'un mauvais solvant induite par la saturation de l'atmosphère par ce dernier.

Une autre technique largement employée consiste à réaliser les auto-assemblages en confinant les nanoparticules hydrophobes dans des gouttes d'huile formées par émulsion. Cette technique permet d'obtenir des macro-colloïdes dont la taille et la nature du réseau peuvent être contrôlées par la taille des gouttes et la concentration en nanoparticules à l'intérieur de celles-ci. La variation de ces différents paramètres joue alors sur la cinétique de formation des superstructures²⁶⁻²⁸.

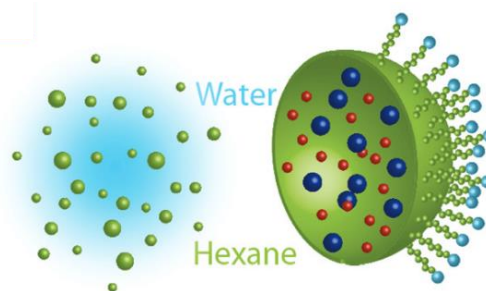


Figure 8 : Schéma d'une solution colloïdale de nanoparticules hydrophobes dans une goutte formée par émulsion²⁷

Une approche moins commune est la sédimentation gravitationnelle. Cette dernière est utilisée pour des particules de l'ordre du micromètre ou des cas particuliers où des nanoparticules composées de métaux à haute densité vont être sensibles à la gravité. Les particules vont floculer au fond de la solution colloïdale sous l'influence de la gravité lorsque l'énergie potentielle mgd de cette dernière est supérieure à l'énergie thermique $k_B T$, où m est la masse de la particule, d son diamètre et g , la gravité de la Terre, k_B , la constante de Boltzmann et T la température⁹.

Enfin, une méthode employée plus particulièrement dans l'assemblage de microparticules consiste à former des assemblages par effet collectif de particules qui se réunissent à l'interface entre deux solvants partiellement miscibles. Cet effet va alors créer une tension qui forme un puits à l'interface entre les deux solvants où l'ensemble des particules vont s'accumuler et s'assembler^{29,30}.

Il est possible également de faire intervenir des paramètres extérieurs qui vont induire la formation de l'assemblage. Dans ce cas, on parle d'assemblage dirigé. Quelques exemples de ces derniers sont donnés dans la partie suivante.

1.3.2 Assemblage dirigé

Les assemblages dirigés peuvent être stimulés par différents éléments extérieurs. Parmi ces voies d'assemblage, il existe plusieurs techniques qui consistent à faire interagir les ligands présents à la surface des nanoparticules avec des paramètres tels que le pH ou la lumière par exemple. Ces assemblages stimulés nécessitent l'utilisation de ligands avec des groupements fonctionnels sensibles à ces paramètres (alcools pour des acides carboxyliques par exemple) afin de moduler par protonation et déprotonation la charge globale de la surface des nanoparticules et ainsi, de jouer sur leur caractère électroattracteur et répulsif afin de contrôler les interactions entre les particules^{31,32}.

Il est également possible d'assembler des nanocristaux en leur appliquant des champs électriques ou magnétiques qui interagissent avec les propriétés intrinsèques de ces objets ou encore, avec celles des ligands stabilisants³³⁻³⁵. L'assemblage sous champs magnétique est utilisé pour assembler des NPs métalliques, d'oxydes métalliques ou encore de composites. Des NPs ferromagnétiques, présentant un moment magnétique suffisamment important, s'assemblent spontanément grâce aux attractions dipôle-dipôle et cet assemblage est favorisé par la présence d'un champ magnétique. Des particules superparamagnétiques ont quant à elle des moments magnétiques aléatoirement répartis. Leur assemblage se fait donc uniquement de manière dirigée en présence d'un champ magnétique qui sera supérieur à l'énergie d'excitation thermique³². Ces assemblages donnent des structures à deux ou trois dimensions dans lesquelles les particules sont généralement alignées³⁶. Suivant un principe similaire de polarisation des objets, le placement de certaines NPs sous champs électrique induit une telle polarisation de ces dernières qui va alors provoquer des interactions dipôle-dipôle. Les NPs s'assemblent donc de façon alignée, parallèlement au champ électrique. La force de l'interaction et la taille des assemblages évoluent avec la capacité que les NPs ont à se polariser sous le champ, l'intensité de ce dernier et la concentration en NPs³².

Enfin, il existe des techniques qui utilisent de façon maîtrisée les effets de capillarité pour assembler de façon contrôlée et ciblée des nanoparticules sur des surfaces. Le dépôt convectif est un des exemples les plus courants.

1.1 Propriétés physico-chimiques

La proximité des nanoparticules ainsi que leur orientation les unes par rapport aux autres, conférées par la géométrie d'un système auto-assemblé, font émerger des propriétés

différentes de celles observées lorsque ces objets sont isolés. Ces propriétés émergent d'effets collectifs des propriétés des nano-objets isolés, telles que les plasmons de surface de particules métalliques, les excitons des particules semi-conductrices, et les moments magnétiques de certains oxydes métalliques. Ainsi, le couplage des propriétés optiques regroupant plasmon de surface et fluorescence, ou des propriétés magnétiques, fait partie des études physiques les plus courantes dans la communauté.

1.1.1 Propriétés optiques

Les nano-objets présentant des propriétés optiques voient ces dernières modulées par la taille, la morphologie et la proximité de ces dernières. C'est pourquoi, dans le cadre d'assemblage de nanoparticules, ces propriétés sont souvent couplées. Par exemple, Shevchenko et al.⁷ ont travaillé avec des nanoparticules semi-conductrices de CdSe de 8,7 nm et plasmoniques d'or de 5,5 nm et ont observé que leur signal optique pouvait être modulé en assemblant ces dernières. Dans cette étude, les auteurs ont fait varier la concentration de chaque espèce afin d'obtenir deux superstructures distinctes de type AlB_2 , $CaCu_5$ et $cub-AB_{13}$. Ces derniers ont ensuite effectué une étude de spectroscopie de fluorescence et comparé les NPs seules avec la superstructure AlB_2 . Ils ont observé une diminution importante de la fluorescence ainsi que du temps de vie de celle-ci entre l'échantillon de NPs de CdSe seul et au sein de l'assemblage. Ils ont interprété ce phénomène par un transfert d'énergie vers les NPs d'Or.⁷

Ye et al.⁶ ont assemblé des NPs d'or ou d'argent avec des NPs de Fe_3O_4 de tailles variées, avec différentes concentrations relatives en NPs afin d'obtenir des réseaux différents (ex : type AlB_2 , $CaCu_5$ et $NaZn_{13}$, $CsCl$). Ils ont observé qu'aussi bien pour les NPs d'Or que d'Ag, la bande plasmon se décalait en présence des oxydes de fer et de la superstructure formée. Par exemple, l'assemblage des NPs d'or dans un réseau de type HCP provoque un décalage de la bande plasmon de 516 nm (NPs en solution dans l'hexane) à 574 nm (Figure 9). En comparant cette superstructure composée uniquement d'or avec une structure $Au-Fe_3O_4$ type $NaZn_{13}$, les auteurs ont observé que la bande plasmon du mélange binaire présente un

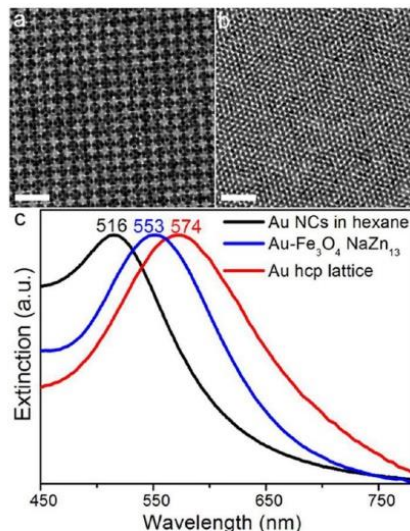


Figure 9 : a) Image MET du réseau AB_{13} de NPs $Au-Fe_3O_4$. b) réseau type hcp du réseau de NPs de Au . c) Spectre UV-vis des NPs d'or en solution, après assemblage, et dans le réseau binaire⁶.

maximum à 553 nm soit entre la valeur de la bande plasmon des NPs libres en solution et celles des NPs après auto-assemblage dans une superstructure de type HCP⁶. Les auteurs ont interprété ce décalage par des couplages électromagnétiques entre les particules métalliques qui varient en fonction de la distance entre ces dernières lorsque celles-ci sont en solution ou assemblées entre elles ou au sein d'un réseau binaire⁶.

1.1.2 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques d'assemblages binaires de nanocristaux ont également été étudiées. Par exemple, Chan et al.¹¹ ont travaillé sur plusieurs systèmes composés de nanoparticules de Fe_3O_4 de différentes tailles et ont montré que les assemblages binaires se comportaient comme une seule phase magnétique dont les propriétés variaient en fonction du réseau de nanoobjets¹¹. Des études sur des systèmes composés de nanoparticules de CoFe_2O_4 et Fe_3O_4 ont montré un comportement similaire bien que le mélange binaire soit composé de matériaux différents⁸. Des propriétés de magnétorésistance⁵ ont également été observées sur des réseaux de particules magnétiques. Par exemple, Dong et al.⁵ ont assemblé des NPs de Fe_2O_3 et de FePt de 15 nm et 6 nm respectivement en différents réseaux dont un réseau type AlB_2 et un réseau type icosaédral AB_{13} (ico- AB_{13}). Ces derniers ont effectué des mesures à différentes températures de magnétorésistance sur ces deux structures. Ils ont observé que AlB_2 présentait une magnétorésistance plus élevée que ico- AB_{13} et que la différence entre les deux réseaux s'accroissait lorsque la température diminuait⁵.

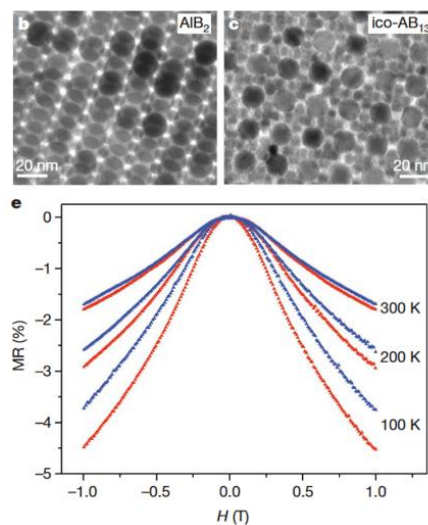


Figure 10 : Image MET NPs de Fe_2O_3 et de FePt de 15 nm et 6 nm du réseau type AlB_2 en haut à gauche et type ico- AB_{13} en haut à droite. En bas, magnétorésistance du réseau AlB_2 en rouge et du AB_{13} en bleu à différentes températures⁵.

2 Contrôle de l'auto-assemblage

2.1 Empilements compacts : un modèle adéquat

2.1.1 Empilement compact de disques durs

- **Empilement compact d'une seule variété de disques**

En géométrie, l'empilement de disques durs est l'étude de l'arrangement d'unités circulaires sur un plan tel qu'aucune superposition n'apparaît³⁷. La compréhension de l'arrangement de tels objets de la manière la plus dense possible est un défi qui se pose non seulement dans le domaine des mathématiques, mais également dans la communauté physico-chimiste qui cherche à comprendre les phénomènes de cristallisation à l'échelle atomique, mais également nano- et micrométrique. Si on considère un espace bidimensionnel rempli de disques, la densité d'un arrangement est la proportion de l'aire de cet espace qui est occupé par des disques. Afin de maximiser le nombre de cercles dans ce dernier, l'arrangement doit avoir une densité maximale de façon à ce que les disques soient empilés le plus proche possible les uns des autres et qu'aucun espace libre ne peut être occupé par un disque³⁷. Une question primordiale est alors de savoir quelle est la valeur de cette densité maximale ainsi que l'arrangement qui lui est associé.

La première preuve permettant d'obtenir de manière précise cette valeur a été émise par L. Fejes Tóth en 1940³⁷. Cette preuve est construite à partir du théorème suivant : *La densité maximale d'un empilement dans le plan est $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 90\%$.*

Celle-ci repose sur la triangulation de Delaunay dont la définition est la suivante : *Une triangulation est une partition du plan en triangles tels que deux triangles, s'ils s'intersectent, ont soit un sommet soit une arête entière en commun. Une triangulation de Delaunay est une triangulation telle que l'intérieur du cercle circonscrit à tout triangle ne contienne aucun sommet de la triangulation.*

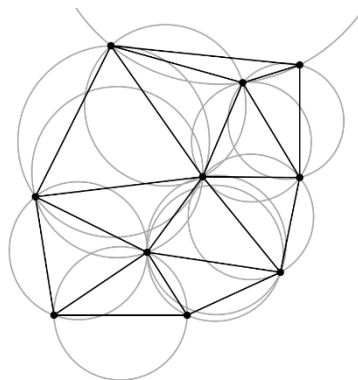


Figure 11 : Triangulation de Delaunay dans le plan avec la représentation des cercles circonscrits³⁷

Dans le cadre de cette triangulation, on considère alors un arrangement de disques tel que le centre de chaque disque est relié par les sommets des triangles (Figure 12). Chaque centre des disques est un point de la triangulation et ce nombre de points est fini. Afin d'obtenir un arrangement compact de ces disques, on considère que cet empilement est

saturé, c'est-à-dire qu'aucun trou n'est assez gros pour y ajouter un disque. Le rayon de chaque disque est égal à 1. Si on applique la triangulation de Delaunay à ce cas, alors le plus grand angle de chaque triangle est compris entre $\frac{\pi}{3}$ et $\frac{2\pi}{3}$.

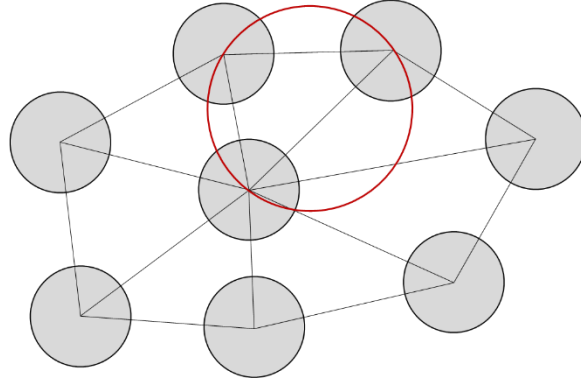


Figure 12 : disques de rayon 1 (disques gris) répartis aux sommets des triangles d'une triangulation de Delaunay et exemple d'un cercle circonscrit à un de ces triangles (cercle rouge)

Preuve : Soit ABC un triangle et A son plus grand angle. On a $\hat{A} \geq \frac{\pi}{3}$ (60°), car la somme des angles vaut π . Si $\hat{A} \geq \frac{2\pi}{3}$ (120°), alors $\hat{B} + \hat{C} \leq \frac{\pi}{3}$ et donc le plus petit angle - mettons \hat{B} - est plus petit que $\frac{\pi}{6}$. Donc $\sin \hat{B} \leq \frac{1}{2}$, et comme $\overline{AC} \geq 2$ (car ce segment présente au moins deux disques de rayon 1), la loi des sinus permet de minorer le rayon R du cercle circonscrit à ABC³⁷ :

$$2R = \frac{\overline{AC}}{\sin \hat{B}} \geq 4$$

On peut alors ajouter un disque de rayon 1 au centre du cercle circonscrit (cercle de centre O sur la Figure 13). Or, comme ce cercle est de rayon $R \geq 2$ et qu'il ne contient aucun point, le nouveau disque n'intersectera aucun autre disque. Ceci contredit l'hypothèse que l'empilement est saturé. Donc $\hat{A} \leq \frac{2\pi}{3}$.

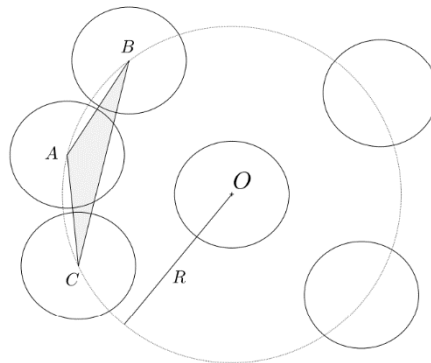


Figure 13 : Empilement où $\hat{A} \geq \frac{2\pi}{3}$

On en déduit que dans une telle triangulation, l'aire d'un triangle est au moins $\sqrt{3}$. En effet, si \hat{A} désigne le plus grand angle d'un triangle ABC, son aire A vérifie :

$$A = \frac{1}{2} \cdot \overline{BA} \cdot \overline{AC} \cdot \sin A \geq \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \sqrt{3}$$

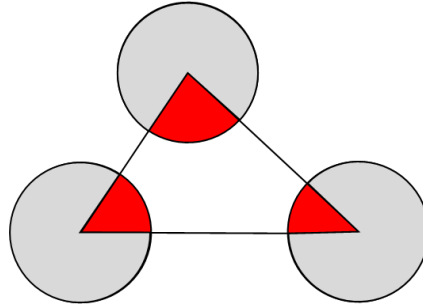


Figure 14 : La somme des aires des secteurs (rouge) est égale à l'air d'un demi-disque

Or, chaque triangle contient en moyenne un demi-disque (car la somme des angles des secteurs est égale à π et donc, la somme de leurs aires est égale à $\frac{\pi}{2}$). La densité est donc bien majorée par $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$.

- **Empilement compact de deux variétés de disques et plus**

Lorsqu'on s'intéresse à des systèmes où il existe plus d'une variété de disques, le problème de résolution de la configuration périodique présentant une compacité maximale devient plus compliqué. Les travaux initiaux effectués sur la résolution de ce problème sont ceux de Likos et Henley³⁸. Ces derniers se sont intéressés au cas des systèmes binaires et ont défini deux paramètres devant être pris en compte dans la résolution du problème. Ces paramètres sont le ratio entre le rayon du plus petit disque et du plus grand et la stœchiométrie entre ces deux disques. Ceux-ci sont appelés r et p respectivement et leurs valeurs sont les suivantes :

$$r = \frac{R_s}{R_L} \text{ et } p = \frac{N_s}{N_s + N_L}$$

avec $r \leq 1$, R_s le rayon du disque le plus petit, R_L celui du disque le plus grand, N_s le nombre de petits disques et N_L le nombre de grands disques.

Dans ce modèle, seuls ces paramètres ainsi que l'aire occupée par le système V , r et p sont pris en considération. La pression exercée sur le système est considérée comme constante ($P \equiv 1$) et la température comme tendant vers 0. Ceci signifie que l'énergie libre provenant de l'entropie n'est pas prise en compte ici³⁸.

Ici, les systèmes sont décrits de nouveau en suivant la triangulation de Delaunay. Lorsqu'on s'intéresse à un système binaire de disques et suivant ce modèle, la première façon d'organiser ces disques avec une compacité maximale est d'effectuer une ségrégation de phase et de répartir les disques de façon à ce que chacun soit organisé de façon hexagonale compacte. Or, cette ségrégation est une méthode efficace pour obtenir un réseau compact, mais dont la compacité n'est pas nécessairement maximale.

Lykos et Henley ont mis au point une méthode dans laquelle ces derniers suivent systématiquement quatre étapes pour sélectionner les candidats possibles pour des organisations binaires compactes. La première est de s'intéresser aux systèmes où les disques les plus grands sont organisés de façon hexagonale compacte, carrée ou triangulaire et de choisir des petits disques de taille suffisamment faible pour qu'ils puissent s'insérer dans les interstices laissés vides par les plus grandes. Ce cas particulier augmente la compacité du système⁴¹. Pour toutes les configurations de gros disques, il existe des ratios dits « magiques » pour lesquels les petits peuvent s'insérer entre les gros (voir Figure 15 pour les cas r_1 et r_2). Pour les ratios pour lesquels ce n'est pas le cas, une seconde étape est considérée, consistant à faire cisailier le réseau de façon à ce que tous les disques les plus proches se retrouvent le plus proche possible puis, recombinaison des unités cellulaires de façon à obtenir un réseau périodique et compact lorsque cela est possible³⁸.

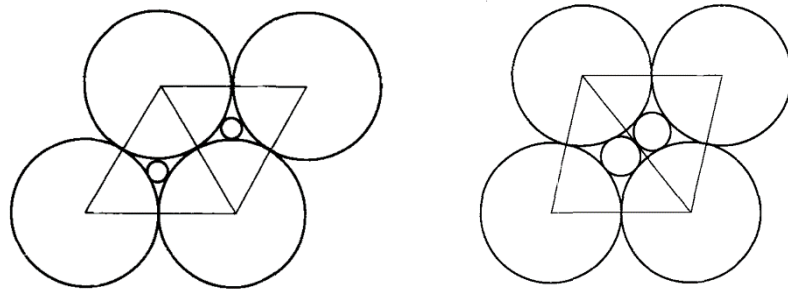


Figure 15 : Unités cellulaires pour r_1 et r_2 ³⁸.

Huit structures périodiques et compactes ont été déterminées par cette méthode (structures c_1 et c_3 - c_9 Figure 17) et en restant dans le cadre de la triangulation de Delaunay. De plus, en considérant des structures dont les segments reliant le centre des disques ne forment pas uniquement des triangles, mais des alliages de triangles et de carrés ainsi que de triangles et de rhomboèdres, des structures plus compliquées ont également été décrites entrant dans la catégorie des empilements quasicompacts. Ces résultats ont été réunis dans

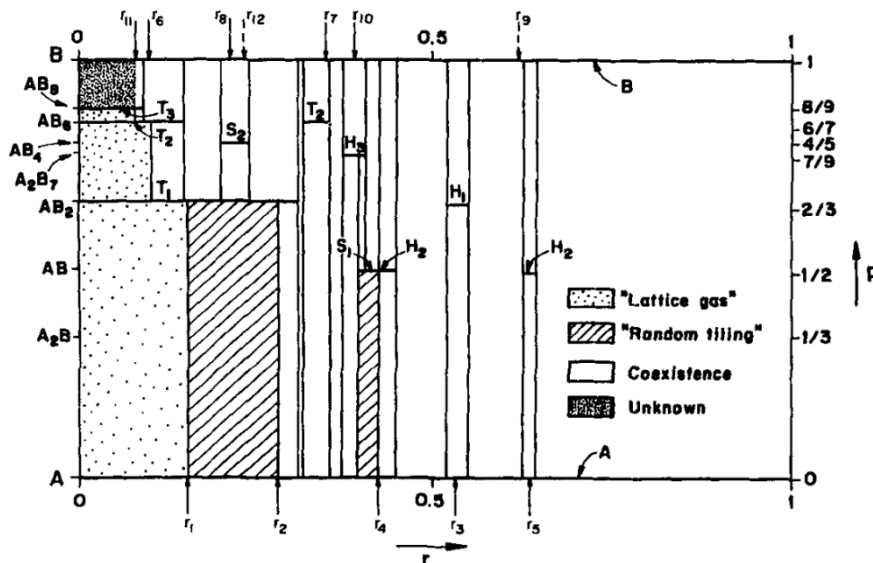


Figure 16 : Diagramme de phase d'une mélange binaire de disques durs³⁸.

un diagramme de phase mettant en évidence la coexistence de plusieurs phases simultanément³⁸.

En 2004, Tom Kennedy effectue une démonstration de l'existence de ces huit ratios magiques, ainsi que d'un neuvième (structure c_2 Figure 17), en considérant trois disques dont les centres sont reliés par des segments qui sont tangents les uns par rapport aux autres et que la somme des angles formés par les sommets de ces derniers doit être égale à 2π ³⁹.

Preuve : si les trois disques ont un rayon égal à 1 ou les trois disques ont un rayon égal à r , alors les angles sont tous de $\pi/3$. Si deux disques ont un rayon de 1 et le troisième disque, un rayon de r , alors le triangle a un angle de α et les deux autres de α' où :

$$\cos \alpha' = \frac{1}{1+r} \text{ et } \alpha = \pi - 2\alpha' \quad (1)$$

Et, si deux disques ont un rayon de r et le troisième, un rayon de 1, alors un triangle à un angle de β et les deux autres de β' où :

$$\cos \beta' = \frac{1}{1+r} \text{ et } \beta = \pi - 2\beta' \quad (2)$$

Dans le cas d'un empilement compact, les angles autour du disque de rayon r ne peuvent être que $\pi/3$, α et β' , et les angles autour du disque de rayon ne peuvent être que $\pi/3$, α' et β . La somme des angles autour du disque devant être de 2π , alors il doit exister des entiers non négatifs i, j, k tels que :

$$i\alpha + j\beta' + \frac{k\pi}{3} = 2\pi \quad (3)$$

Et des entiers non négatifs l, m, n tels que :

$$l\alpha' + m\beta + \frac{n\pi}{3} = 2\pi \quad (4)$$

Pour toutes les valeurs de r il existe une solution triviale à ces deux équations qui est $i = j = l = m = 0$ et $k = n = 6$. Mais dans le cas des empilements compacts avec deux tailles de disque, il doit y avoir au moins une paire de disques de rayons différents qui sont tangents et il doit y avoir au moins une solution de (3) autre que la solution triviale et au moins une solution de (4) autre que la solution triviale. Lorsqu'on se place dans le cas où (3) a une solution, alors :

$$F_{ijk}(r) = i\alpha + j\beta' + \frac{k\pi}{3}$$

Dans le reste de la démonstration, Kennedy résout premièrement ces équations lorsqu'elles tendent vers leurs valeurs limite et de 0 et de 1. Puis, il démontre qu'il n'y a que 9 valeurs de ijk pour lesquelles un empilement compact est possible avec deux disques de rayons différents.

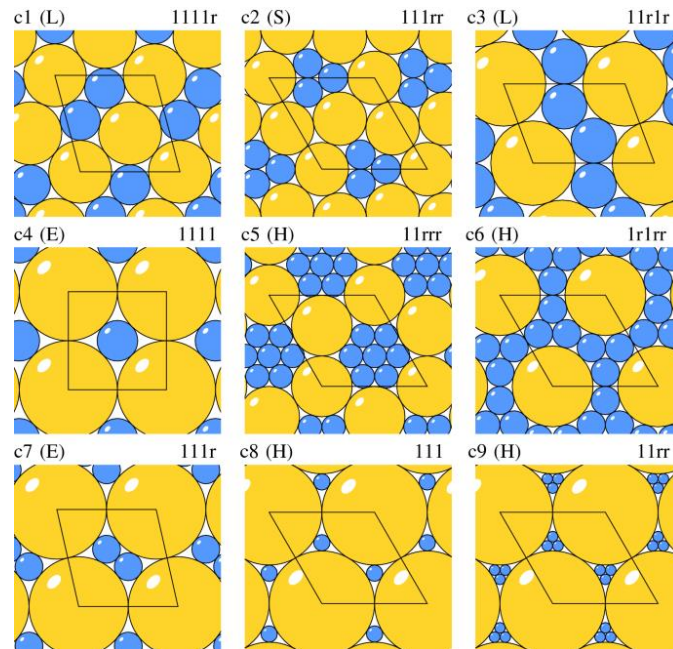


Figure 17 : schéma des assemblages compacts pour les neuves valeurs possibles de $r < 1^{39}$.

En utilisant la même méthode, Kennedy a également démontré que plusieurs structures compactes quasicristallines existent avec ces ratios. Dans ce cas, le pavage n'a pas été réalisé uniquement avec des triangles, mais avec des paires de triangles et de carrés ou encore, de triangles et de polygones (cf. Figure 18).

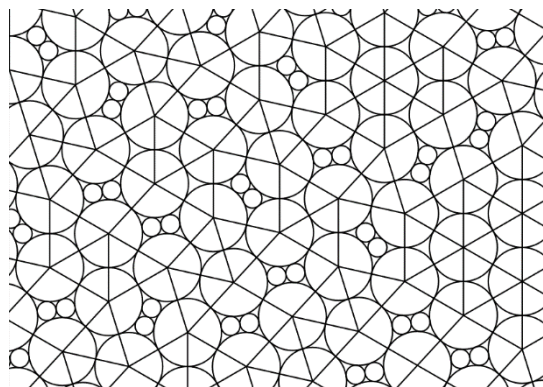


Figure 18 : empilement compact avec $r = c_7$ et un pavage composé de losanges et de triangles³⁹.

Cependant, toutes ces structures compactes ont été définies avec des valeurs de r et p précises. Or, dans des systèmes composés de nanoparticules, le rayon de celles-ci ne peut être une valeur fixe pour plusieurs raisons (polydispersité, présence d'une coquille molle). Ceci peut nous amener à nous poser la question de ce qu'il advient de la compacité lorsque l'on s'écarte de r . Pour une large gamme de valeurs de r , Thomas Fernique⁴⁰ a étudié le diagramme de densité en fonction du ratio de taille et a montré qu'il existe des structures entre les 9 ratios magiques, mais qu'elles ne sont pas périodiques. Comme dans le cas des structures des Kennedy, il s'agit d'empilements quasiperiodiques dont le pavage est composé de polygones et de triangles. De plus, ce diagramme révèle que pour certaines valeurs de r il n'existe pas de structure plus compacte que l'hexagonal (Figure 19).

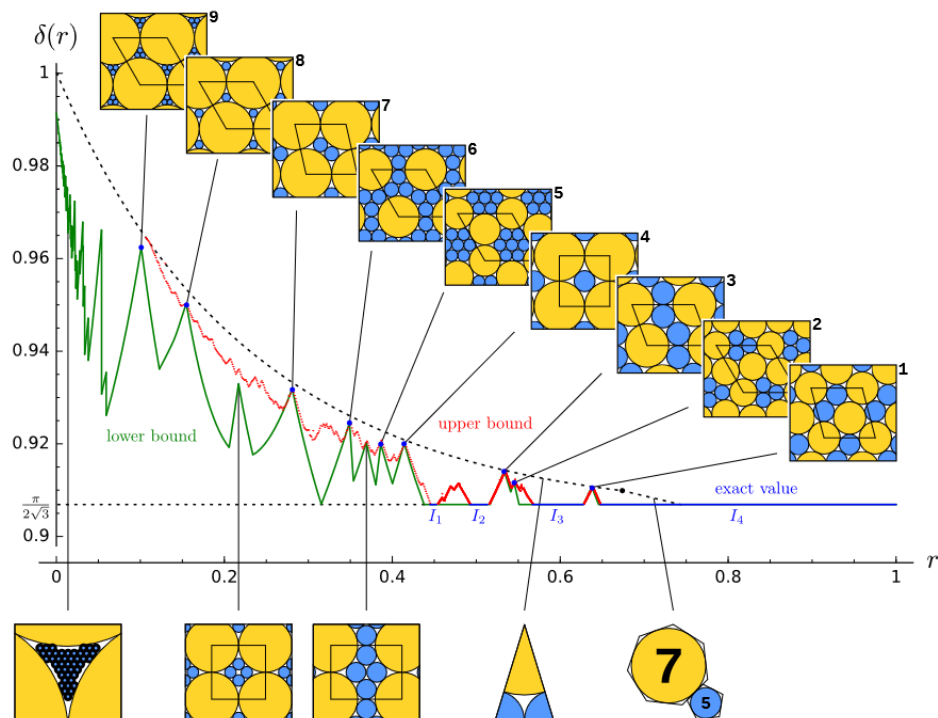


Figure 19 : Limites haute (vert) et basse (rouge) de $\delta(r)$. Les points bleus et les lignes indiquent les zones où la limite haute et la limite basse coïncident⁴⁰.

Une autre manière de prédire les effets de l'incertitude de r sur le réseau obtenu est de déterminer un diagramme de densité en simulant un léger chevauchement des disques. Pour ce faire, il est possible de soustraire la surface du disque qui intervient dans cette superposition⁴¹. En prenant en compte cette superposition, ce diagramme de phase est déterminé en simulant le nombre de petits disques qu'il est possible d'insérer entre les plus gros disques dont les centres sont reliés par des polygones. Ceci met en évidence que de nouvelles structures quasiperiodiques stables sont possibles dans ce cas particulier telles que la H4, S5 et T4 représentés sur la Figure 20.

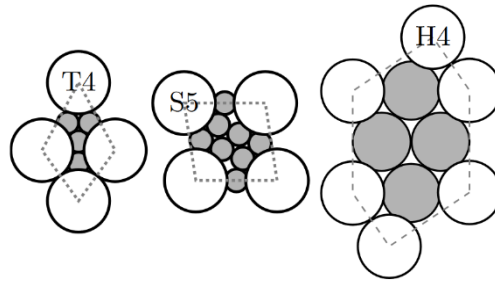


Figure 20 : Motifs des mailles de T4, S5 et H4 ⁴¹.

Ceci met en évidence qu'étudier la compacité de tels systèmes est un enjeu mathématique complexe et que de très petites variations dans le système, introduites dans le but d'être le plus représentatif d'un assemblage de nanoparticules, engendrent des modifications du diagramme de phase importantes et qu'un grand nombre de structures est possible en dehors des neuf ratios magiques⁴¹. Ce modèle donne donc une idée globale de la compacité d'un système binaire, mais est cependant peu adapté à la description d'un tel système en trois dimensions. Pour ce faire, nous allons donc explorer dans la partie suivante les modèles de sphères dures décrits dans la littérature.

2.1.2 Empilement compact de sphères

La conjecture de Kepler émise en 1611 met en évidence que la densité maximale pour des sphères dures dans l'espace euclidien est de $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,740 48^{42}$. Cette structure est composée par une première couche de sphère organisée de façon hexagonale compacte. Cette première couche, appelée A, forme des sites situés à l'intersection entre la surface de trois sphères voisines ou la seconde couche va pouvoir se placer. Cependant, cette seconde couche B ne peut se positionner que dans un site sur deux pour pouvoir suivre son propre empilement hexagonal compact. Cet enchainement de deux couches est défini comme l'enchainement AB. Enfin, la troisième couche a deux possibilités pour se positionner : soit les sphères s'insèrent dans les interstices pour former une couche qui est une translation de A soit dans les interstices dont les positions ne sont pas encore occupées et cette dernière est alors appelée C. Dans le premier cas, nous obtenons un empilement dit ABAB et dans le second un empilement dit ABCA. Les structures associées sont alors les réseaux hexagonal compact

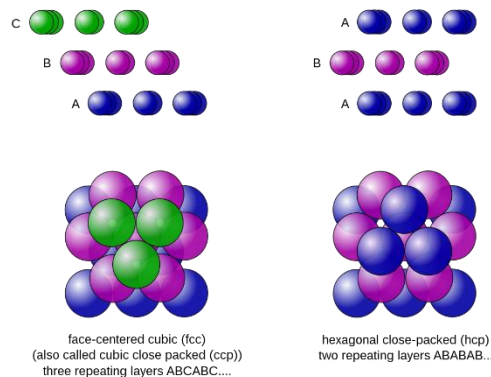


Figure 21 : Enchainement de l'empilement de couches hexagonales compactes sphères de manière ABAB et ABCA menant aux structures les plus compactes FCC et HCP.

et cubique à face centrée respectivement^{12,42}. Cette conjecture n'a été prouvée que quelques siècles plus tard par Thomas C. Hales⁴³.

Comme dans le cas des modèles de disques durs, la problématique de la compacité de réseaux binaires est largement étudiée dans le domaine de la physico-chimie en interdisciplinarité avec les mathématiques et la modélisation. Ici encore, un système de sphères dures dont les paramètres variants sont le ratio entre les rayons des sphères et la stœchiométrie entre ces dernières est un bon candidat pour comprendre et décrire l'auto-assemblage de mélanges stables de particules sphériques « dures »⁴⁴.

Dans ce contexte, il a été montré que, lorsque les particules ont des différences de taille assez importantes, c'est-à-dire, lorsque le ratio de taille entre la petite et la plus grosse est faible, la structure la plus compacte requière uniquement de remplir les sites interstitiels d'un empilement compact de grosses sphères^{15,44}. Un premier candidat à étudier est le système comprenant des sphères dures dont les plus grosses forment le réseau de compacité maximale c'est-à-dire la structure cubique face centrée, et de remplir l'ensemble des sites octaédriques formés par ce dernier par des sphères de taille inférieure adéquate. Dans ce cas, nous sommes en présence de sphères de taille 1 et x , où $x < 1$. Pour que les sphères de taille x puissent s'insérer dans ces sites, x doit être égal à $\sqrt{2} - 1$ qui est le diamètre d'un site octaédrique⁴². Le ratio de taille r est alors égal à $\sqrt{2} - 1$ ($\approx 0,414$) et la stœchiométrie des sphères est alors AB. On remarque facilement que cette structure correspond à la structure type NaCl et qu'il s'agit alors de deux réseaux compacts FCC imbriqués, décalés de $\frac{1}{2}$. Cette structure augmente la compacité du système ne comprenant qu'une seule taille de sphère de $5\sqrt{2} - 6 = 1,07$,⁴² ce dernier présente donc une compacité de 0,7923136.

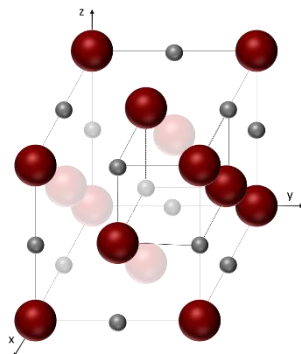


Figure 22 : Schéma de la structure cristalline type NaCl où les petites sphères (grises) sont $(\sqrt{2}-1)$ fois plus petites que les grosses (rouges).

Lorsque les sphères ont des tailles similaires, c'est-à-dire lorsque le ratio de taille augmente, la structure doit se réarranger en une large variété de cristaux dans l'objectif d'obtenir un réseau compact. Généralement, l'empilement du réseau de grosses sphères n'est plus compact (réseau orthorhombique par exemple) et les empilements binaires obtenus sont variés et complexes. Plus ces sphères ont des tailles qui se rapprochent, plus il est difficile de prédire quelles seront les structures compactes possibles, car les ségrégations de phase sont favorisées. Il est alors important de déterminer de manière précise qu'elle est la limite de ratio pour laquelle il n'est plus possible d'obtenir des structures binaires.

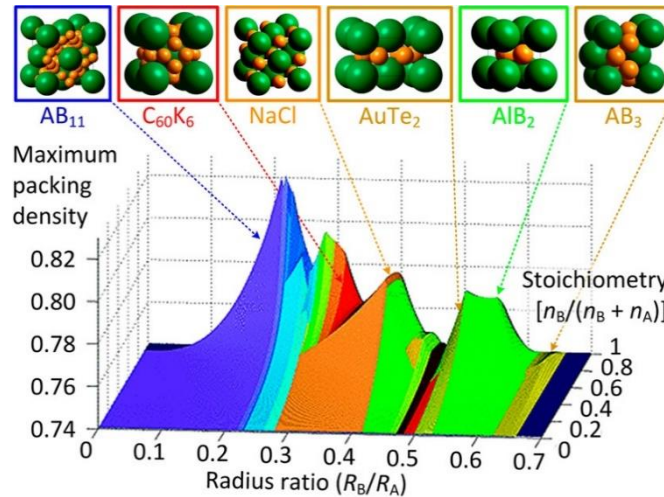


Figure 23 : Sommaire des structures binaires les plus denses connues. Le graphique représente la densité maximale en fonction du ratio de taille et de la stœchiométrie⁹

Certaines références reportent des diagrammes de phase de ces structures, mais également des diagrammes de densité en fonction de r et p (Figure 23 et Figure 24, a). Dans certains cas, une structure peut exister pour plusieurs r proches mais pour laquelle la densité peut varier en fonction de ce r ^{15,44}. La densité maximale de la structure ne sera atteinte que pour des valeurs précises de r ⁴⁴. Par exemple, O’Toole, P. I. et Hudson, T. S.⁴⁴ ont étudié la structure A_3B qui est, selon eux, la structure la plus compacte des réseaux binaires lorsque le ratio de taille se trouve entre 0.619 et 0.659786. Cette structure existe dans cette gamme de taille, mais présente un pic de densité de 0.747857 qui apparaît pour le ratio de valeur 0.647989 (Figure 24b). Pour une même stœchiométrie et un ratio de taille proche, $r = 0,5147$, une autre structure présentant un pic de densité à 0,7573 (Figure 24c). Cette dernière structure est connue comme la plus dense, bien que dans ce cas les particules ne soient pas insérées dans les sites interstitiels, et ce, pour tout $r < 1$.

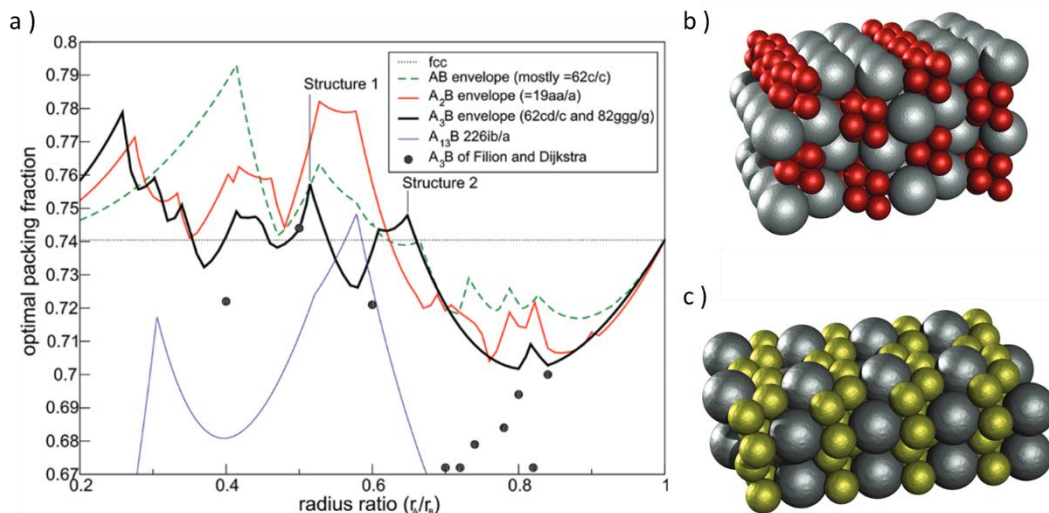


Figure 24 : a) Fraction optimale d’empilement connue pour une gamme de stœchiométries en fonction du rapport des rayons des sphères r_A/r_B . b) Fragment cristallin de la structure d’empilement optimal à $r_A/r_B = 0,5147$. c) Fragment cristallin de la structure d’empilement optimal à $r_A/r_B = 0.647989$

Cependant, ce modèle n’est pas suffisant pour anticiper les structures pouvant émerger de l’auto-assemblage de nanoparticules. En effet, ce dernier ne prend pas en compte

un certain nombre de phénomènes ayant lieu pendant l'assemblage comme les potentiels d'interaction entre les particules tels que les potentiels attractifs et répulsifs, mais également, l'effet de plusieurs paramètres tels que la vitesse d'évaporation, la nature du solvant ou encore la nature du ligand de surface. Ce modèle est donc plus pertinent pour décrire l'organisation des atomes, car ils sont plus proches des sphères dures que les nanoparticules. En effet, ces derniers ne présentent pas de molécules organiques en surface ni de dispersion de taille et de variations de formes. De plus, le fait qu'il n'y ait pas de ligands à la surface des atomes, contrairement aux NPs, le nombre d'effets enthalpiques qu'ils peuvent subir est moins important, se limitant aux translations et rotations.

C'est pourquoi, dans l'objectif d'être le plus représentatif d'une solution colloïdale de nanoparticules, nous allons par la suite nous intéresser aux interactions inter-particulaires ayant lieu lors de l'évaporation du solvant et pouvant jouer un rôle significatif sur l'assemblage de ces objets.

2.2 La couche de ligand : une coquille molle

Les ligands n'ont pas pour unique rôle de stabiliser les nanoparticules. En effet, dans le cadre d'assemblages dirigés, il est possible de les sélectionner en fonction de leur groupement fonctionnel afin de jouer sur leur capacité à charger la surface, grâce à des paramètres extérieurs tels que le pH par exemple. Dans un contexte d'auto-assemblage de nanoparticules, il a été mis en évidence que les réseaux obtenus adoptaient différentes morphologies en fonction de la longueur de la chaîne carbonée des ligands par rapport au rayon du cœur inorganique⁴⁵⁻⁴⁷, mais également par rapport à l'arrangement de ces derniers en surface en fonction de paramètres tels que la température ou encore la nature du solvant⁴⁸.

Plusieurs études ont révélé que le réseau obtenu est dépendant du ratio $x = L/R$, où L est la longueur de la chaîne carbonée étendue du ligand et R , le rayon du cœur inorganique de la nanoparticule. Le plus souvent, les ligands utilisés sont des alcanethiols, car leur groupement d'ancrage présente une affinité avec la plupart des métaux qui composent les nanoparticules ainsi que des longueurs de chaîne variées. En présence de tels ligands, le calcul de la valeur théorique de L varie en fonction des travaux. Dans certains cas, les auteurs effectuent ce calcul en considérant que la molécule est étendue et non liée à la surface de la nanoparticules^{45,49} tandis que d'autres auteurs prennent en considération la variation de taille induite par cette liaison^{46,47,50}. De manière générale, les réseaux attendus varient d'un arrangement compact type FCC (face centered cubic) pour les valeurs de x petites à un arrangement moins compact type BCC (body centered cubic) pour les grandes valeurs de x . Cependant, selon les études et la nature du cœur de la nanoparticule, les limites de x pour lesquelles les structures sont attendues varient. Pour Brian A. Korgel et Donald Fitzmaurice⁴⁵, la structure FCC est attendue lorsque $x < 0,60$ et la structure BCC est attendue lorsque $x > 0,66$. La transition de phase entre ces deux réseaux apparaît pour un ratio environ égal à 0,65. Whetten et al.⁴⁹ présentent des bornes plus larges et considèrent que la transition FCC à BCC se fait dans un intervalle $0,4 < x < 1,0$. Enfin, des études plus récentes mettent en évidence que la « softness », qui fait référence à la souplesse de la sphère de ligand, joue un rôle très

important dans la formation de superstructure et qu'une large gamme de structures intermédiaires peuvent exister dans l'intervalle de FCC à BCC^{46,47}.

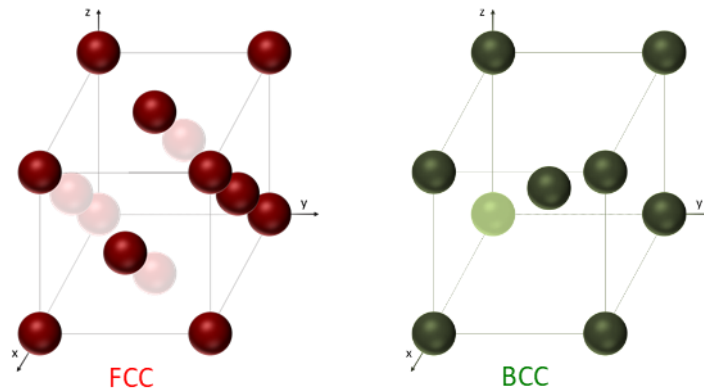


Figure 25 : Schémas des structures cristallines types FCC et BCC.

Ces études révèlent l'importance de la sphère molle et expliquent ce phénomène par le caractère entropique de ces sphères en fonction de sa longueur. Plus précisément, des systèmes présentant des ligands avec des chaînes alkyles très courtes, c'est-à-dire des x petits, engendrent des structures de degré de symétrie très élevée avec une compacité maximisée. Ceci est dû au fait que, dans ce cas, la répartition du ligand à la surface des nanoparticules est très dense et ne permet donc pas de réorganisation de ce dernier. L'objet dans sa globalité pourra donc être considéré comme une sphère dure et le contact entre les plus proches voisins sera alors maximisé. C'est la raison pour laquelle les structures les plus compactes, FCC et HCP, seront observées⁴⁹.

À l'inverse, en allongeant la chaîne carbonée du ligand, différentes réorganisations de ce dernier peuvent alors se produire telles que des repliements, des interactions intermoléculaires ou encore, une forte interdigitation de ces chaînes lorsque les particules sont en contact. Ces nombreux phénomènes engendrent donc des structures moins compactes, complexes et variées, car les particules les plus proches ne pourront pas maximiser leurs interactions⁴⁹. La structure la plus communément observée lorsque que le ligand est très long sera la BCC^{45-47,49,50}. Lorsque ce dernier est du même ordre de grandeur que le rayon de la particule, des intermédiaires tels que la phase BCT (Body Centered Tetragonal)⁵¹⁻⁵³ ainsi que des phases type Frank Kasper^{46,47} ont été observés.

L'obtention de telles structures a fait émerger un modèle complémentaire à celui des sphères dures. Celui-ci consiste à considérer les nanoparticules présentant des ligands longs en surface comme des objets composés d'une couronne flexible capable de se déformer. Cet objet, sphérique en solution, se verra acquérir des formes polyédriques variées lorsque le solvant est retiré. L'empilement de polyèdres permet alors de décrire l'auto-assemblage de ces nanoparticules⁹. Par exemple, dans le cas de la structure BCC, les nanoparticules auront une forme telle que représentée sur la Figure 26.



Figure 26 : polyèdre formé par la déformation de la couche de ligand dans une structure type BCC⁵¹.

L'orientation à la surface du ligand induisant ces structures complexes est influencée par différents paramètres tels que la température⁵⁴, le solvant⁵⁵ et la concentration⁵⁶ en nanoparticules par exemple. Nous nous intéresserons donc dans cette partie à l'effet de ces derniers sur la couche de ligand et à l'influence ces effets la dynamique de formation des réseaux.

2.3 Aspects dynamiques

2.3.1 Cinétique de cristallisation

Les modèles explorés précédemment offrent une appréhension géométrique de la manière dont des objets peuvent s'organiser de façon périodique et compacte. Cependant, ils ne prennent pas en compte les interactions physiques entre les objets ni leur dynamique de formation. L'équilibre d'agrégation de nanoparticules vers un supercristal est une transition de phase qui s'effectue via un processus de nucléation et de croissance. Une nucléation homogène apparaît en solution et requiert de dépasser une barrière d'activation. Réduire la qualité du solvant ou encore augmenter la fraction volumique en réduisant la quantité de solvant augmente la vitesse de nucléation en réduisant cette barrière. Après la nucléation, la croissance apparaît par addition de nanoparticules au noyau. La vitesse de croissance est limitée par la présence de nanoparticules libres en solution et par les défauts de surface des nucléi. Lors de l'évaporation, la nucléation et la croissance apparaissent à l'endroit où la courbure de l'interface air-liquide est la plus élevée. Si cette évaporation n'est pas contrôlée, par exemple, si elle est trop rapide, elle mènera à une agglomération désorganisée ou un réseau polycristallin⁹.

Nous verrons premièrement dans cette partie quelles sont les interactions entre les particules qui régissent la formation et la stabilité d'une superstructure puis l'impact de l'évaporation et de la concentration sur la cinétique de formation de tels objets.

2.3.1.1 Interaction inter-particulaires

Les interactions entre les nanoparticules sont régies par des interactions potentielles induites par des forces attractives et répulsives ; les forces attractives sont celles de van der Waals (vdW) qui résultent de l'interaction entre les cœurs inorganiques des nanoparticules et les répulsives sont générées par la coquille souple de ligands qui va jouer le rôle de barrière mécanique empêchant la coalescence des nano-objets^{9,57}. Il existe également des interactions

attractives entre les ligands mais celles-ci ne seront pas abordées ici pour simplifier le model. De cet ensemble d'interactions résulte alors un potentiel global (U_{tot}) qui est le suivant :

$$U_{tot} = U_{vdW} + U_{ster}$$

Où U_{vdW} sont les contributions potentielles attractives de vdW (utilisant la dérivation d'Hamaker⁵⁷⁻⁵⁸) :

$$U_{vdW} = -\frac{A}{12} \left[\frac{d_{core}^2}{d_{NN}^2 - d_{core}^2} + \frac{d_{core}^2}{d_{NN}^2} + 2 \ln \left(\frac{d_{NN}^2 - d_{core}^2}{d_{NN}^2} \right) \right]$$

Où A est la constante d'Hamaker, d_{core} le diamètre des nanoparticules et d_{NN} , la distance centre à centre de deux nanoparticules voisines.

Pour leur part, les répulsions stériques U_{ster} dépendent des interactions solvant-ligand ainsi que ligand-ligand⁵⁷ et sont calculées à partir de l'expression de Gennes⁵⁷ :

$$U_{ster} = \frac{100Rh_0^2}{(d_{NN} - d_{core})\pi\sigma^3} k_b T e^{-\pi(d_{NN} - d_{core})/h_0}$$

Où h_0 est l'épaisseur de la couche de ligands et σ le diamètre de l'empreinte circulaire occupée par un seul ligand à la surface de la nanoparticule⁵⁷. Le total des interactions potentielles résulte et dépend de l'équilibre entre les différents paramètres de ces deux équations incluant le diamètre des nanoparticules, leur composition ainsi que la nature de la couche de ligands. D'autres forces influent également sur la manière dont vont s'arranger les réseaux comme par exemple, les interactions électrostatiques (charge-charge, charge-dipôle, dipôle-dipôle, charge-dipôle induit, etc.), osmotiques ou coulombienne⁵⁹.

Les nanoparticules en solution restent dispersées tant que le potentiel dominant entre celles-ci est répulsif. L'agrégation de nanoparticules est induite par la déstabilisation de la solution colloïdale provoquée par la réduction de la quantité de solvant, c'est-à-dire l'évaporation, ou encore, la diminution de la qualité de ce dernier par ajout d'un mauvais solvant ou la diminution de la température. Pendant ce processus, les particules vont alors commencer à se rapprocher et l'attraction entre celles-ci augmenter de façon croissance. Ceci

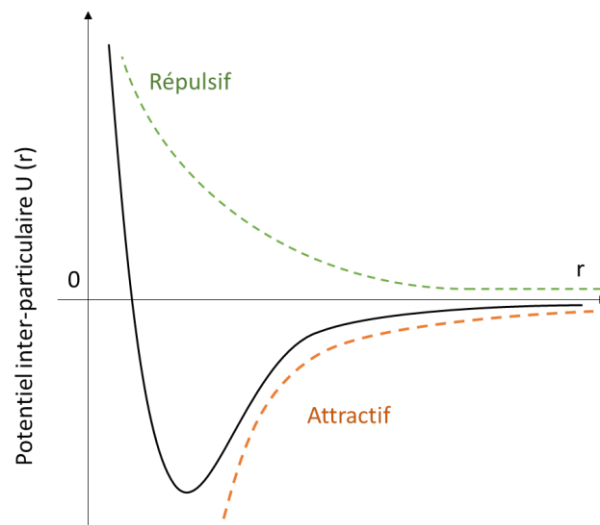


Figure 27 : Schéma du potentiel interparticulaire en fonction du rayon de la nanoparticule.

est favorisé, car leur probabilité de rencontre est importante, induite par une augmentation de la concentration lorsque la proportion de solvant diminue. Elles vont ainsi s'attirer jusqu'à entrer en contact. Lors de ce processus, l'interaction inter-particulaires va alors effectuer une transition d'attractif vers répulsif induite par la couche de ligand présente en surface. La distance entre les particules va alors osciller, due à une compétition entre les forces attractives générées par les forces de van der Waals et élastiques des ligands jusqu'à tomber dans un puits de potentiel qui excède l'énergie thermique caractéristique (k_bT). La distance entre les particules, R_0 , demeurera alors constante (Figure 27)⁹.

Ceci met en évidence deux choses ; d'une part, une solution concentrée de colloïdes sera moins stable et, l'évaporation du solvant provoque une concentration de la solution ce qui engendre une déstabilisation de celle-ci au profit d'une agglomération. Ces deux paramètres, la concentration et l'évaporation, sont intimement liés et jouent un rôle important dans la formation de superstructures.

2.3.1.2 Évaporation et concentration : deux phénomènes liés

L'évaporation du solvant d'une solution colloïdale est un processus non réversible qui est un des paramètres clés pour contrôler le bon assemblage de nanoparticules sur un substrat. Lorsque la proportion de solvant diminue, la distance entre les particules décroît, ce qui augmente les interactions vdW entre ces dernières et génère donc leur agglomération. La formation de superstructure de nanoparticules peut subir une transition structurale dépendante du temps pendant l'évaporation. Lors de ce processus, des gradients de pression à la surface du solvant apparaissent et génèrent des flux par capillarité à l'intérieur de ce dernier. Ces flux induisent le transport des colloïdes en solution et mène à des phénomènes dont résulte une inhomogénéité de la structure formée à l'échelle macroscopique, tels que des craquages du film ou du coffee ring effect.

Pour expliquer ces phénomènes, nous allons nous intéresser au cas du coffee ring effect. Le « coffee ring effect » (CRE) est un phénomène que l'on observe au quotidien après l'évaporation d'un liquide contenant des solutés. En effet, après évaporation d'une suspension sur une surface (ex : goutte de café ou de pluie), un anneau résultant de l'accumulation de ces solutés sur les bords extérieurs de cette goutte se forme. Ce phénomène a été expliqué pour la première fois par Deegan et al⁶⁰. Ces derniers ont mis en évidence que dans le cas d'un liquide volatil qui mouille partiellement un substrat solide, le taux d'évaporation est plus important aux extrémités de la goutte formée par ce liquide, dû à la

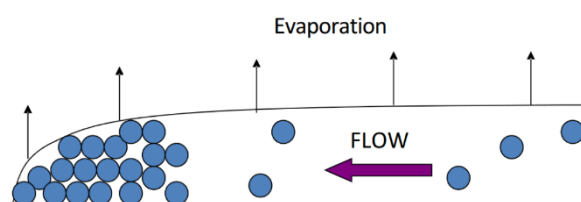


Figure 28 : Représentation du flux de solvant induit par l'évaporation transportant des solutés de l'intérieur vers l'extérieur de la goutte par capillarité⁶³

courbure de sa surface. Ceci induit un flux capillaire dont la direction provient de l'intérieur de la goutte vers l'extérieur. Les solutés alors présents dans ce liquide se voient attirés et accumulés vers l'extérieur de la goutte et forment alors un anneau concentré après évaporation totale de celle-ci. Le CRE est un phénomène qui apparaît dans n'importe quelle solution contenant des solutés pendant l'évaporation, y compris des micro- et nanoparticules⁶¹⁻⁶³. Le CRE va donc être un frein à l'obtention d'auto-assemblage homogène à longue distance, car les superstructures vont se former principalement au niveau de l'anneau. De plus, ce n'est pas uniquement parce que la majorité des NPs sont attirées par capillarité dans cet anneau, mais également parce que l'auto-organisation y est favorable du fait d'une concentration élevée en NPs. Il est donc intéressant de contrôler ce phénomène afin d'obtenir des assemblages plus homogènes à des fins applicatives.

Plus généralement, plusieurs études ont montré que la vitesse d'évaporation influence la cinétique de formation des superstructures. De plus, la présence de solvant résiduel en fin d'évaporation peut entraîner des réarrangements de cette structure.

- **Effet de l'évaporation d'un bon solvant**

Par exemple, Josten et al.⁶⁴ ont effectué des suivis de l'assemblage de nanoparticules d'oxyde de fer de 9,9 nm pendant l'évaporation. Ces expériences ont été caractérisées par SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) et GISAXS (Grazing-incidence Small-Angle X-ray Scattering) pour suivre la formation des supercristaux, en parallèle de mesures de poids de la goutte, pour suivre son évaporation. Les assemblages ont été réalisés en soumettant le système à différentes vitesses d'évaporation. Ils ont observé que la croissance du super-réseau dans la goutte est associée au mouvement du front d'évaporation à travers la surface de la goutte. De manière générale, la formation d'un réseau rhomboédrique, présentant donc deux paramètres de maille a et c , a été obtenue. De plus, la disparition du solvant résiduel dans le réseau en fin d'évaporation provoque une contraction du réseau et du paramètre de maille⁶⁴. Les auteurs ont observé qu'une évaporation lente permettait l'obtention d'une phase cristalline à longue distance alors qu'une évaporation rapide provoquait la formation du même réseau, mais présentant beaucoup de défauts et des cristallites plus petits. D'une part, lorsque l'évaporation est lente, la structure se forme puis se contracte continuellement suivant cette évaporation. Pour une évaporation rapide, le mécanisme observé est plus compliqué. Des réarrangements de la structure ont été mis en évidence. Premièrement, seul le paramètre de maille a diminue alors qu'en parallèle, le paramètre c augmente pour finalement se contracter. Ils ont émis l'hypothèse que le mouvement rapide du front d'évaporation et le gradient de pression capillaire qui se développe dans ce cas provoquent la formation de relaxations structurelles non isotrope durant les premières minutes et que la structure finale stable se forme après le passage du front pour atteindre un équilibre. Enfin, lorsque le solvant est complètement évaporé, la structure subit une transition de phase du réseau rhomboédrique vers un réseau FCC⁶⁴.

Des phénomènes de transition de structure ont été également observés par Missoni et Tagliacozzi⁵¹. Ces derniers ont travaillé sur la formation de supercristaux de

nanoparticules d'or recouvertes de ligand présentant des chaînes alkyls préparé à partir de l'évaporation d'une solution colloïdale. Ils ont observé que la phase obtenue était dépendante de la quantité de solvant dans le système. En effet, une transition de phase d'une structure FCC vers une structure BCC apparaît lors de la disparition du solvant. Selon eux, ce phénomène est induit par des changements d'entropie translationnelle du solvant en interaction avec les nanoparticules pendant l'évaporation qui va favoriser une structure BCC lorsque le système contient une faible quantité de ce dernier et une structure type FCC lorsque la proportion est plus importante. Les auteurs suggèrent que pour arriver à une structure BCC finale, le système passe nécessairement par une phase FCC lors de l'évaporation. Aussi, ils ont étudié l'effet de la longueur de la couche de ligand sur le système et ont remarqué que, quelle que soit la longueur, le système final est toujours une phase BCC, mais que la transition de FCC à BCC apparaît à des proportions de solvant plus importantes lorsque la longueur du ligand augmente. Ici, les auteurs suggèrent que la phase BCC, quel que soit le rapport entre la longueur du ligand et le rayon du cœur inorganique, serait plus stable que la structure FCC. Un point intéressant concernant la longueur de la chaîne carbonée est que la phase BCC semble cependant être favorisée lorsque le ligand est plus long, car la transition de phase se fait plus rapidement. Ceci est donc en accord avec le modèle de sphère molle décrit dans la partie 2.2. Ici, la proportion de solvant dans le réseau a donc un impact crucial sur la phase adoptée par les supercristaux⁵¹.

De façon générale, l'évaporation du solvant peut être considérée comme une concentration des nanoparticules dans la solution colloïdale. Cette concentration déstabilise la solution et induit une agglomération des particules.

- **Effet de la concentration en particules**

Un exemple intéressant portant sur l'effet de la concentration sur l'auto-assemblage de nanoparticules sont les travaux de Wang et al.⁵⁶ Ces derniers ont étudié des nanoparticules de PbS de 7,5 nm de diamètre, stabilisées par de l'acide oléique et dispersées dans du toluène à différentes concentrations allant de 0,3C à 8C ($C=17,5$ mg/mL). Ces solutions colloïdales de différentes concentrations ont été déposées sur une bande Kapton et laissées évaporées afin de les analyser par SAXS dans le but de construire un diagramme de phase en fonction de ce paramètre. Quand la concentration est égale ou inférieure à 1C, l'assemblage des nanoparticules mène à une structure FCC tandis qu'au-dessus de 4C, la structure BCC est obtenue. Entre ces deux valeurs de concentration, les auteurs ont observé une coexistence de ces deux structures.

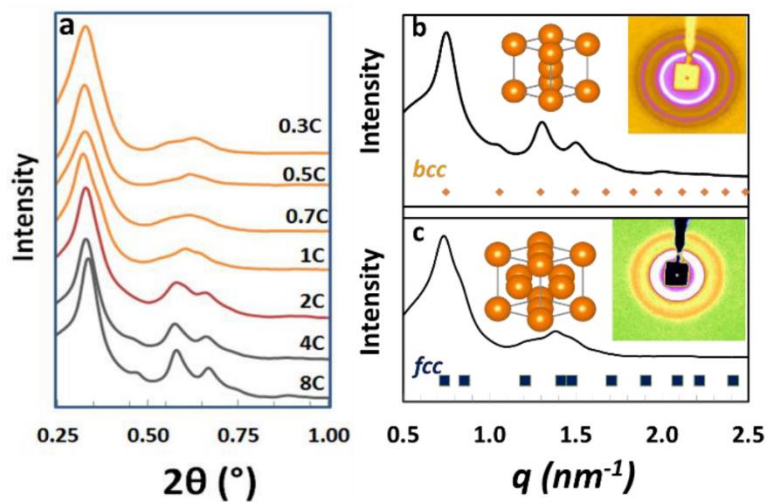


Figure 29 : a) Signaux SAXS d'assemblages de NPs à différentes concentrations, b) indexations pour un BCC et c) pour un FCC⁵⁶.

Les observations sont les suivantes : l'évaporation d'une goutte du système provoque un gradient de concentration et les auteurs ont effectué des mesures sur l'ensemble de l'échantillon, c'est-à-dire le long de ce gradient, afin de déterminer théoriquement la concentration équivalente en fonction de la zone étudiée. Pour cela, ils ont estimé une concentration critique pour laquelle il est possible de différencier la structure principale entre BCC et FCC pour les valeurs de concentration comprise entre 1C et 4C. Cette concentration correspond à une valeur de 2,5C. Grâce à cela, ils ont estimé que le gradient de C au sein d'un même échantillon est de 1,5C. Cette valeur de gradient explique donc le fait qu'en dessous de 1C, la seule structure observée est la FCC, car celui-ci ne permet pas d'atteindre la valeur de concentration de 2,5C critique. Il en est de même pour les observations faites au-dessus de 4C, où la structure BCC est obtenue. Des résultats différents ont été observés dans l'hexane et le chloroforme ce qui indique que la nature du solvant influence également la nature du réseau obtenu. Dans cet article, on remarque que la formation du réseau dépend à la fois de la concentration initiale et des différences de concentration induites par l'évaporation inhomogène de la solution colloïdale. Pour mieux comprendre le mécanisme de croissance des supercristaux, les auteurs ont effectué une étude sur la vitesse d'évaporation du milieu.

Pour cela, ils se sont placés aux conditions dans lesquelles les structures FCC et BCC sont obtenues séparément, c'est-à-dire 1C et 4C respectivement. Puis, la solution colloïdale a été évaporée rapidement pour limiter le gradient de concentration. Ceci a été analysé par MET. Sur les images correspondantes à la structure formée à partir de la solution de 1C, il a été observé que la structure obtenue est une phase FCC par la détermination des plans denses [111] et [110]. Selon eux, la présence de ces plans met en évidence que l'entropie gouverne la formation de la phase FCC. Dans le cas du second échantillon, celui menant à la structure BCC, la présence d'une face moins dense [100] non attendue à la place d'une face [110], indique que différentes forces motrices guident la nucléation et la croissance de la structure BCC.

Cette étude fait écho à celle de Missoni et Tagliazucchi⁵¹ dans laquelle ces derniers observent une transition de phase de FCC vers BCC lors de l'évaporation de la solution colloïdale. En effet, la structure FCC apparaît dans le cas où la proportion de solvant est encore importante dans le système donc, lorsque la concentration en particules est moins élevée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Wang et al.⁵⁶. Dans le même sens, la structure BCC est obtenue lorsque la fraction de solvant est très faible donc lorsque la concentration des particules est élevée. Il est cependant important de souligner que ces derniers n'ont précisé ni le solvant ni la concentration en nanoparticules utilisés pour leurs simulations. Les auteurs précisent uniquement qu'il s'agit de solvants alcanes considérés comme de bons solvants pour des chaînes alkyles et la concentration peut être reliée à la fraction volumique de solvant dans les systèmes.

Au sein d'une même solution colloïdale, une manière d'obtenir différentes concentrations et d'en observer l'impact est d'encapsuler les nanoparticules dans des gouttes générées par émulsion qui vont avoir le rôle microréacteurs dont la taille va conditionner la concentration. De telles réactions ont été étudiées sur des systèmes à un seul composant^{28,65}, mais également sur des systèmes binaires²⁷. Schmitt et al.²⁸ ont travaillé sur des nanoparticules d'or de 2 nm stabilisé par du dodécane-thiol dans différents solvants ; le toluène, le dodécane et le décane. Nous pouvons souligner que, si on se réfère au modèle des sphères molles, la structure attendue dans un tel système est exclusivement une structure BCC, car la longueur des ligands est grande par rapport à la taille du cœur métallique.

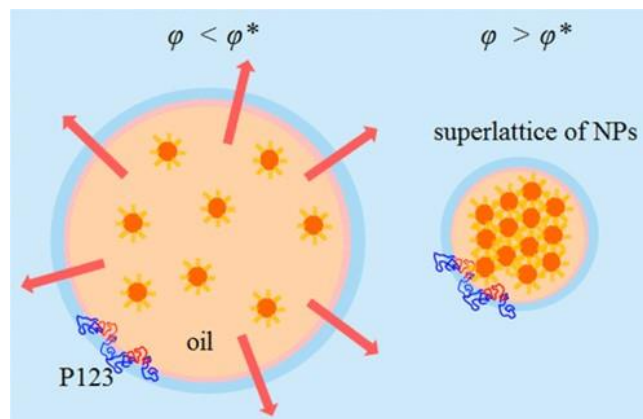


Figure 30 : Illustration du murissement d'Ostwald des micelles et de la formation des superstructures²⁸.

Ici, les auteurs mettent en évidence qu'une suspension de nanoparticules peut être concentrée et former des superstructures, de manière contrôlée au cours du temps, grâce à un effet de murissement d'Oswald des micelles. En effet, pendant le processus de murissement, la fraction volumique des nanoparticules augmente et, après un certain temps, atteint une fraction volumique critique où les particules s'auto-assemblent. À partir de celle-ci, des phases désordonnées sont attendues dans la goutte. Puis, lorsque cette valeur continue d'augmenter au cours du temps, l'auto-assemblage subit une transition de phase vers une structure organisée. Ainsi, plus la concentration augmente, plus la structure attendue doit être organisée jusqu'à l'obtention d'une structure complètement cristallisée qui se compressera si le murissement continue. Ici, les auteurs ont mis en évidence que la solubilité du solvant dans l'eau apparaît alors comme étant un paramètre permettant de contrôler la cinétique le murissement d'Ostwald des gouttes de l'émulsion et donc, par extension, celle de l'auto-assemblage solubilité. Ainsi, murissement sera de quelques secondes pour le toluène, quelques minutes pour le cyclohexane, un mois pour le décane et plusieurs années pour l'hexadécane. Les observations qui ont été faites dans les différents solvants sont en accord avec la prédiction. En effet, dans le toluène où le murissement est rapide, les particules forment un réseau BCC alors que dans l'hexadécane qui présente un temps de murissement plus long, les nanoparticules sont agglomérées, mais ne sont pas organisées. Enfin, dans le dodécane, les nanoparticules sont complètement dispersées. Ceci peut être vu comme une caractérisation de l'assemblage à des concentrations différentes. Par ailleurs, les auteurs se sont placés dans un solvant dont le temps de murissement est intermédiaire aux précédents, le cyclohexane, ont fait varier la concentration initiale en nanoparticules entre 5 et 20 wt % et ont analysé les émulsions après 8 jours et 9 mois. Pour la concentration faible après 8 jours, la structure obtenue est un mélange de phases types FCC et BCC. Pour la concentration forte, une structure FCC est observée après 8 jours qui évolue vers une structure BCC après 9 mois. Ceci est donc en accord avec les résultats observés dans les articles cités précédemment, car, après 8 jours, le volume de la goutte est plus important donc la concentration en nanoparticules à l'intérieur de celle-ci est plus faible. Après 9 mois, le volume de cette goutte diminue, donc la concentration augmente ce qui provoque une transition vers une phase BCC²⁸.

Une étude similaire de Lee et al.⁶⁵ portant sur des nanocristaux de PbS de 5,60 et 4,14 nm stabilisés par de l'acide oléique dans du toluène. Si on se réfère de nouveau au modèle des sphères molles, les structures favorables pour des nanoparticules de cette taille avec ce ligand sont la phase FCC pour les particules de 5,60 nm et BCC pour celles de 4,14 nm. Dans les gouttes de solvant en début de cristallisation, une seule structure a été observée, la structure FCC. Puis, les nanoparticules de 5,60 nm ne présentent pas de variation de phase au cours du temps, alors que les plus petites particules subissent une transition vers la structure BCC. Ces résultats sont à la fois en accord avec les expériences présentées par Schmitt et al.²⁸, mais montrent également que dans le cas de plus grosses particules, la structure FCC reste plus favorable et que le rapport entre la longueur du ligand et le rayon de la nanoparticule reste un facteur déterminant.

Dans des systèmes binaires, une étude de Kister et al.²⁷ a également reporté des différences de structure en fonction de la concentration induite par la pression exercée à l'intérieur de micelles. Dans ces travaux, les auteurs ont étudié des nanoparticules d'or dont les diamètres étaient de 8 et 4 nm, stabilisées par de l'hexadécane-thiol dans de l'hexane. La solution colloïdale binaire a été mélangée à de l'eau en présence de surfactants non ioniques à différentes concentrations pour faire varier la taille des micelles. Ils ont analysé les assemblages au cours du temps pendant lequel le solvant à l'intérieur des micelles s'évapore et provoque une diminution de la taille des micelles de 2 μm à 150 nm. Au cours de ce processus, différentes structures se forment dont la morphologie dépend de la nature du surfactant. En présence de Triton X-100, une structure AB_{13} est obtenue alors qu'en présence de surfactants présentant une longueur de chaîne hydrophile plus longue tels que le X-102 et le X-165, l'assemblage mène à une structure type Janus de deux superstructures ségréguées de chaque NPs. Enfin, avec des surfactants encore plus longs, X-305, -405 et -705, le système auto-assemblé est de type cœur-coquille dont le cœur est composé des plus grosses nanoparticules et la coquille des plus petites, toutes arrangées de façon aléatoire (Figure 31).

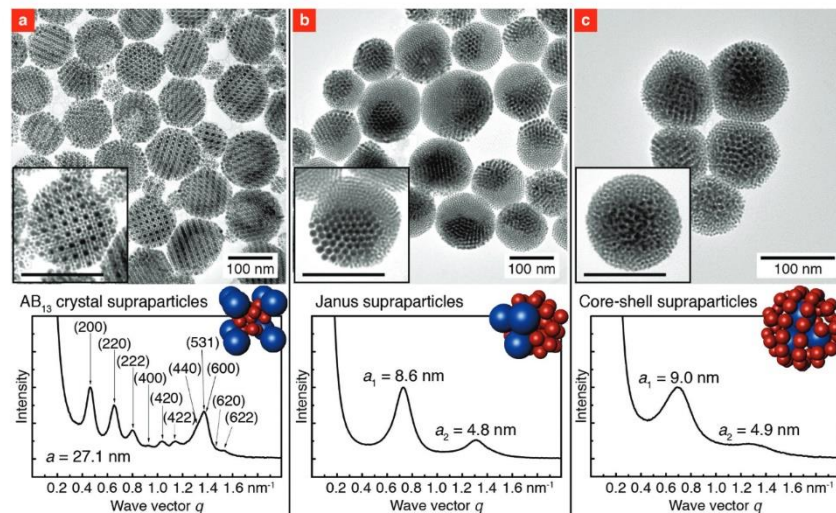


Figure 31 : Supraparticules contenant des nanoparticules d'or de 4 et 8 nm de diamètre dans un rapport de concentration de 13 : 1, recouvertes d'hexadécane-thiol, observées par microscopie électronique à transmission (MET) et diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Toutes les supraparticules ont été formées dans des émulsions hexane-dans-eau stabilisées avec différents surfactants. (a) Particules de super-réseau formées avec du Triton X-100. Les pics correspondent à la structure AB_{13} . (b) Supraparticules de Janus formées avec le Triton X-102 ou X-165. Chacune d'entre elles est composée de deux nanoparticules cristallines pures et uniques qui provoquent des pics distincts en SAXS. (c) Supraparticules cœur-coquille formées avec le Triton X-705. Un noyau cristallin de particules de 8 nm était entouré d'un empilement dense et aléatoire de particules de 4 nm qui provoquent un pic large et décalé en SAXS²⁷.

Les auteurs expliquent ce phénomène par des différences de concentration en nanoparticules dans les gouttes, lors de la nucléation. Afin de mieux comprendre le mécanisme, des simulations sur les forces qui interviennent pendant le rétrécissement de la goutte au cours de l'évaporation ont été effectuées. Lorsque l'on augmente les forces de vdW entre les grosses particules, les plus grosses vont avoir tendance à s'agglomérer plus rapidement que les petites et le régime final obtenu est celui des cœur-coquille. Lorsque ces forces attractives sont appliquées sur les deux types de NPs, le système de type Janus se forme, mais les petites particules restent désorganisées. En revanche, en appliquant un potentiel plus important sur les petites, ces dernières cristallisent également. Ceci met en évidence que les petites

particules ont besoin de potentiels attractifs plus importants pour s'attirer et cristalliser. Ainsi, les micelles dont les surfactants présentent des chaînes de différentes tailles agissent comme des réservoirs dans lesquels la pression va être différente d'un système à l'autre et ainsi, fait varier les interactions potentielles entre les nanoparticules.

Ces différences de potentiel qui jouent sur la cinétique d'assemblage de nanoparticules sont gouvernées par la compétition entre un certain nombre d'effets thermodynamiques complexes. Nous allons dans la partie suivante donner quelques exemples des effets majeurs pouvant influencer ce potentiel.

2.3.2 Paramètres thermodynamiques

2.3.2.1 Température

- **Influence en solution**

T. Kraus et al. ont effectué de nombreux travaux sur l'effet de la température sur l'organisation des ligands à la surface des nanoparticules en solution en associant modélisation et travaux expérimentaux. Ils ont mis en évidence qu'il est possible de jouer sur l'état d'agglomération de petites particules stabilisées avec des ligands apolaires présentant des chaînes carbonées longues dispersées dans un solvant apolaire, en jouant à la fois sur la taille du ligand et sur la température du milieu^{54,66}. Il a été observé que ces nanoparticules pouvaient passer d'un état dispersé à aggloméré lorsque la température du milieu diminue et que cette transition a lieu à partir d'une certaine température, T_p . Il a également été reporté que cette température varie en fonction de la longueur du ligand. En effet, plus ce dernier est long, plus la température de transition est élevée⁵⁴. Cette transition a été expliquée par modélisation de la couche de ligand. Il a été mis en évidence que dans le cas de ligands longs par rapport au cœur inorganique de la nanoparticule, ces derniers avaient la capacité de se réorganiser à la surface lorsque la température diminuait et que cette réorganisation entraînait l'aggrégation des nano-objets en solution^{54,67}. Aussi, en jouant sur ces deux paramètres, ils ont observé que les cinétiques d'agglomération variaient et qu'il était donc possible de jouer sur la croissance des agglomérats formés et ainsi, sur leur morphologie⁶⁶.

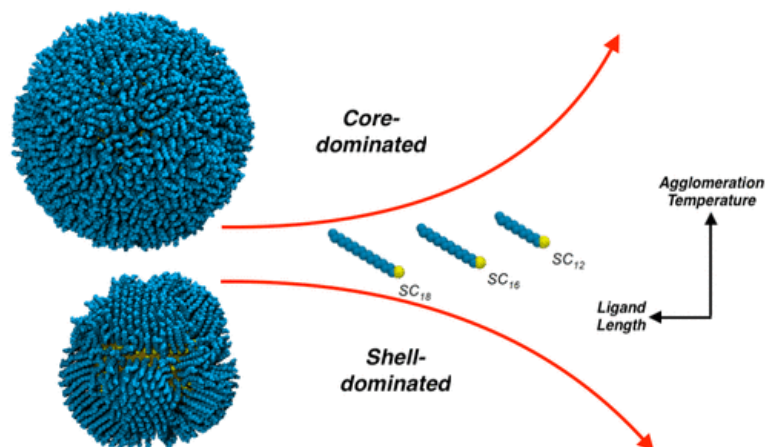


Figure 32 : Schéma représentant la dominance des régimes cœur ou coquille en fonction de la température, de la longueur de chaîne du ligand et de la taille de la NPs⁶⁷.

À l'inverse, dans un régime où le cœur inorganique de la nanoparticule est très grand par rapport à la longueur du ligand, la stabilité de la solution colloïdale sera gouvernée par les interactions vdW entre les cœurs. Étonnement, contrairement aux cas des petites nanoparticules, les températures pour lesquelles les plus grosses commencent à s'agglomérer diminuent lorsque la longueur du ligand augmente. De plus, la température d'agglomération se trouve être une température à laquelle les ligands de surface ne sont pas encore organisés à la surface des nanoparticules ce qui met en évidence que, dans le cas de grosses particules, les forces de van der Waals sont assez intenses pour dominer le système et ainsi, générer une déstabilisation de la solution colloïdale qui mène à une aggrégation⁶⁷.

- **Influence pendant l'évaporation**

On vient de voir que la stabilité des nanoparticules en suspension ainsi que leur agglomération dépendent de l'influence de la température sur les interactions entre celles-ci en solution. Mais la température joue également un rôle intéressant sur la morphologie des assemblages à l'échelle microscopique après évaporation.

Born et Kraus⁶⁶ ont étudié des NPs d'or de 3,5 nm stabilisées avec des alkanethiols de longueur de chaîne différentes (entre 12 et 18 carbones) dans de l'heptane avec une concentration en particule de 353 mg/L. La dépendance à la température a été étudiée par SAXS, la cinétique d'agglomération par diffusion dynamique de la lumière et la morphologie des assemblages par MET. Premièrement, ils ont observé que les particules précipitent à des températures inférieures à la température de fusion des ligands libres et que les agglomérats croissent à des vitesses dépendantes de la température. Autour de la température de précipitation, des agglomérats circulaires se forment doucement alors qu'à des températures inférieures, ces derniers présentent des morphologies allongées qui se forment rapidement. Tous ces agglomérats présentent des empilements aléatoires (Figure 33). Ils en concluent que des interactions ligand-ligand ainsi que ligand-solvant dominent la stabilité des nanoparticules individuelles de la suspension ainsi que la cinétique d'agglomération. L'empilement

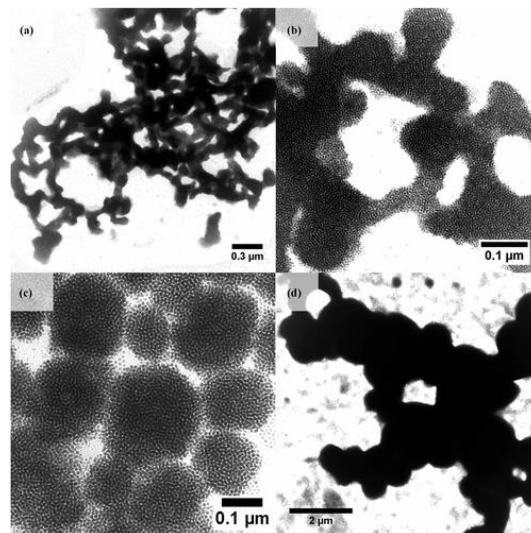


Figure 33 : Images MET d'agglomérats de NPs stabilisées avec de l'hexadécane-thiol. a) et b) sont les agglomérats formés en 5 min à 10°C et qui présentent une morphologie allongée. c) les agglomérats formés en 5 min à 16°C ont une structure circulaire. d) agglomérats formés en 30 min à 16°C qui sont une coalescence d'agglomérats plus petits⁶⁶.

microscopique est dominé par les ligands entre les particules. Ces résultats indiquent que la stabilité de la solution colloïdale, les cinétiques d'agglomération ainsi que la morphologie des agrégats formés sont dominées par les ligands et que le cœur inorganique des NPs ne joue qu'un rôle mineur. Les interactions dépendent de la longueur de chaîne et de la température. L'attraction augmente lorsque la température diminue et la présence de ligands plus longs va diminuer la stabilité de ces dernières. Des températures basses réduisent la solubilité du ligand et augmentent l'attraction entre les particules. Ainsi, les auteurs ont décrit les systèmes en suivant deux modèles d'agrégation : l'agglomération dite « reaction-limited » et une autre dite « diffusion-limited ». Dans la première, les clusters formés croissent de façon exponentielle dans le temps, car les agrégats sont de plus en plus réactifs à la coalescence. Celle-ci s'effectue légèrement en dessous de la température de précipitation où l'attraction entre les particules est modérée et mène à une croissance des agrégats de façon homogène et ainsi à l'obtention d'agrégats sphériques. Lorsque la température est plus basse, dans le régime « diffusion-limited », l'attraction entre les particules augmente très rapidement ce qui limite la formation de gros agrégats. De petits agrégats vont se former, se retrouver interconnectés et ainsi former des filaments composés de clusters. Le fait que l'auto-assemblage ne soit pas organisé est expliqué par le fait que les forces attractives vdW à longue distance favorisent des structures cristallines alors que les interactions entre les ligands à petites distances peuvent masquer l'équilibre thermodynamique par des effets cinétiques⁶⁶.

Sur des systèmes où l'équilibre est favorable à la formation de supercristaux, la température peut provoquer des variations de phase dans des systèmes cristallisés après évaporation. Nous avons vu dans la partie 2.3.1.2 que Wang et al.⁵⁶ ont étudié des systèmes présentant des transitions de phase FCC vers BCC en fonction de la concentration en nanoparticules : en dessous de 1C la structure obtenue est de type FCC, au-dessus de 4C, BCC, et entre les deux concentrations, un mélange des deux phases est observé, induit par un gradient de concentration de 1,5C durant l'évaporation qui a permis aux auteurs de remonter à la concentration de transition, 2,5 C⁵⁶.

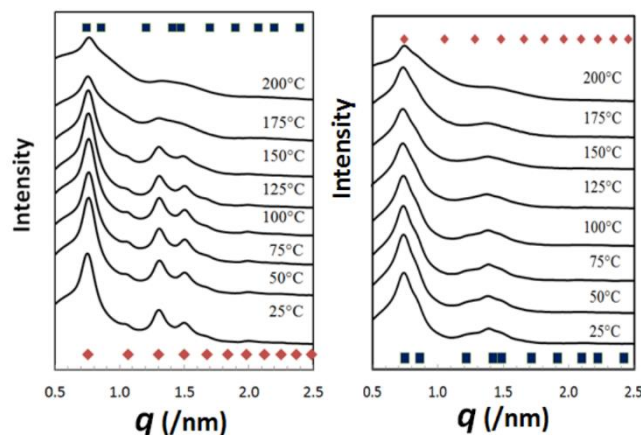


Figure 34 : Signaux SAXS de deux réseaux de NPs en fonction de la température. a) BCC, b) FCC. Les carrés noirs et les losanges rouges représentent les indexations d'un FCC et d'un BCC⁵⁶.

Les auteurs ont expliqué ce phénomène de la manière suivante : lorsque des particules sont à des concentrations faibles et dispersées en solution dans un bon solvant, la distance

importante entre les nanoparticules permet à la couche de ligand d'être répartie de façon uniforme à la surface de ces dernières et de manière « droite ». Les nanoparticules ont alors tendance à se comporter comme un enchainement de sphères dures. Suivant le modèle des sphères dures qui va avoir tendance à maximiser la densité, la structure attendue est alors la structure FCC, mais ceci a pour effet de maximiser l'entropie positionnelle. Lorsque la concentration augmente, la sphère de ligand commence à présenter des formes différentes ce qui va impacter la formation du réseau. Les nanoparticules vont globalement apparaître comme facettées et ceci va induire une augmentation de l'entropie directionnelle. Pendant le processus de croissance, le changement de concentration peut déclencher une nucléation additionnelle de superstructures. Par ailleurs, les grains secondaires formés plus tard sont plus petits et ont une énergie de surface légèrement plus importante que les plus gros formés pendant la première nucléation. Cette énergie plus élevée favorise leur re-dispersion en solution qui crée alors une source de nanoparticules pour les nucléi formés en premier qui vont alors croître. Par ailleurs, au début du processus de nucléation, dans les réseaux 2D et les petits 3D, ces derniers subissent un stress compressif uni axial, un certain degré d'alignement des NPs apparaît sur les surfaces lisses et dirige la morphologie du réseau. Par exemple, le passage de FCC vers BCC serait dû à du stress compressif parallèle au substrat induit par l'évaporation⁵⁶. Les auteurs se sont ensuite intéressés à l'effet de la température sur les systèmes FCC et BCC indépendamment. Chacun de ces réseaux a été étudié sur une gamme de température allant de 5°C à 200°C. Dans les deux cas, les réseaux se contractent sous l'effet de la température, car les pics observés en SAXS se décalent vers les q les plus grands. La structure FCC reste stable jusqu'à la température la plus haute, 200°C, alors que la structure BCC présente une transition de phase thermiquement dépendante vers une phase FCC à 175°C (Figure 34). Selon les auteurs, afin de catalyser cette transition de BCC vers FCC requiert une énergie d'activation de l'ordre de $0,5kT$. Ici, le diamètre des nanoparticules est de 7,5 nm. Des études antérieures de ces auteurs révèlent que pour des nanoparticules de PbS de 3,5 nm, un traitement thermique avait pour effet de provoquer une transition de phase de FCC vers BCC. Les auteurs expliquent ces phénomènes par des effets entropiques positionnels (configuration/translation) de la couche molle de ligand à la surface de la sphère dure inorganique de la nanoparticule. En effet, dans le cas de petites plus petites particules avec le même ligand en surface, la taille de la couche de ligand apparaît comme plus importante donc plus molle, ce qui augmente les interactions intermoléculaires au détriment des interactions entre les cœurs des nanoparticules et alors, cette couche domine. Ceci induit une transition inversée sur les plus petites particules. Une augmentation de la température ajoute une contribution d'énergie thermique qui augmente le désordre translationnel et ainsi induit un changement de phase de BCC vers FCC⁵⁶.

2.3.2.2 Nature du solvant

Comme la température, la nature du solvant est un paramètre qui influence grandement l'auto-assemblage de nanoparticules. En effet, il est au cœur de la stabilité de ces dernières dans la solution. Doblas et al.⁶⁸ ont effectué des travaux portant sur cette question. Ils ont étudié l'évaporation d'une goutte de solution colloïdale de nanoparticules d'or de 3,4 nm stabilisées avec de l'octanethiol. Expérimentalement, ils ont fait passer la solution dans un capillaire et accumulé cette dernière à son extrémité jusqu'à l'obtention d'une goutte suspendue de diamètre 1,7 mm. Cette goutte de solution colloïdale est analysée par SAXS et celle-ci ainsi que les particules font diffuser le faisceau de rayon X et ont des signaux qui leur sont propres. Les solutions colloïdales étudiées étaient composées de différents solvants : le toluène, le décane, le nonane, l'heptane et le cyclohexane. L'objectif était d'analyser l'agglomération des nanoparticules provoquée par l'évaporation du solvant jusqu'à l'évaporation totale de ce dernier. Les auteurs ont observé que durant les premières minutes de l'évaporation, il n'y avait pas de signal d'agglomération alors que la concentration en nanoparticule augmente progressivement. Puis, à une concentration appelée C' , l'apparition d'un facteur de structure sur le signal SAXS met en évidence le début d'une agglomération. Cette agglomération était soudaine et clairement définie pour le nonane et l'heptane et moins abrupte pour le toluène et le décane. Ils ont alors défini deux valeurs de concentration C' et

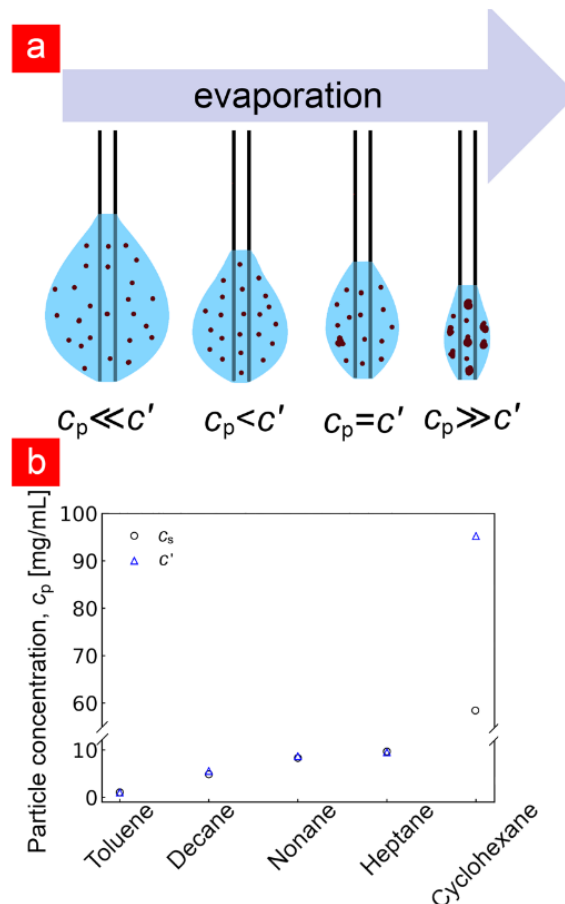


Figure 35 : a) Coexistence de NPs dispersées et d'agglomérats pendant l'évaporation. b) Concentration c' à laquelle les agglomérats se forment et c_s , la solubilité des NPs pour différents solvants⁶⁸.

C_s , où C' est la concentration à laquelle les premiers l'agglomération apparait et C_s , la concentration maximale d'une solution dispersée. Ils ont observé les phénomènes suivants ; dans le toluène, le décane, le nonane et l'heptane, la croissance des agglomérats est inversement proportionnelle à la décroissance de la concentration en NPs. Les auteurs en ont conclu que le modèle d'évaporation des gouttes, dans lequel la solubilité est considérée comme idéale, est en accord avec les observations pour ces solvants. En revanche, pour le cyclohexane, la croissance de l'agglomération n'était pas linéaire et la plupart des agrégats se forment très rapidement à la fin de l'évaporation, lorsque la concentration est très élevée. Les auteurs en concluent que, dans le cas de ce solvant, la solubilité dévie du cas idéal. C' et C_s sont donc fortement dépendant du solvant. Comme l'indique la Figure 35, pour tous les solvants, sauf le cyclohexane, $C' \approx C_s$. Le toluène est apparu comme étant le plus mauvais solvant. Les alcanes en revanche ayant des structures similaires à celle du ligand de surface, mène à une bonne stabilité de la solution colloïdale, qui augmente lorsque la taille de la chaîne carbonée diminue. Dans le cas du cyclohexane, $C' > C_s$, ces différences de solubilités sont dues à un certain nombre de phénomènes qui jouent un rôle dès la solution. Pour mieux comprendre ce phénomène, il est important de s'intéresser aux interactions présentes en solution entre le solvant et les ligands stabilisants⁶⁸.

T. Kraus et al.⁵⁵ ont également travaillé sur l'impact du solvant sur l'agglomération de nanoparticules en solution. Dans une étude, ils ont utilisé des nanoparticules d'or de 4 nm recouvertes d'hexadécane-thiol ainsi que des NPs de sélénure de cadmium de 6 nm avec de l'octadécane-thiol. Ces dernières ont été dispersées dans différents solvants alcanes présentant des longueurs de chaîne différentes : l'hexane, le décane, l'hexadécane et le cyclohexane. Ici encore, ils ont effectué des changements de température du milieu afin d'observer les variations de stabilité de NPs. Ils ont observé que la température à laquelle l'agglomération apparait augmente lorsque la longueur de la chaîne de l'alcane augmente⁵⁵. En associant ici encore leurs travaux expérimentaux avec de la modélisation, ils ont interprété ce comportant de la manière suivante ; augmenter la longueur du solvant vers une longueur équivalente à celle du ligand revient à diminuer la stabilité de la solution colloïdale. Les simulations montrent que les particules s'attirent lorsque le ligand s'organise et que la température à laquelle les particules s'agglomèrent correspond à la température à laquelle le

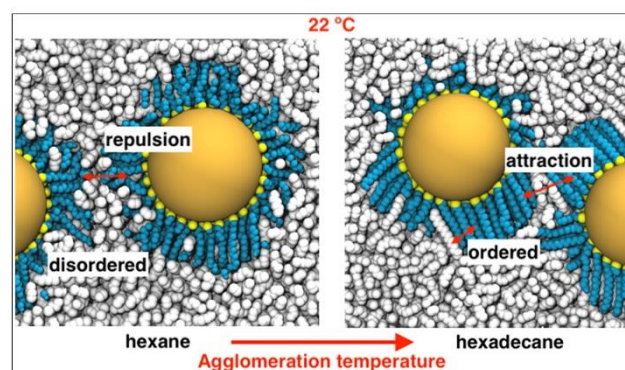


Figure 36 : Empilement du ligand et du solvant pour des particules de 4 nm stabilisées par de l'hexadécane-thiol dans de l'hexane et de l'hexadécane en fonction de la température. Les atomes de ligands sont représentés en bleu et ceux du solvant en blanc⁵⁵.

ligand s'organise dans les différents solvants (cf. l'exemple de la Figure 36 pour le cas des NPs de 4 nm stabilisées par de l'hexadécane-thiol dans de l'hexane et de l'hexadécane). Ceci met en évidence que l'organisation du ligand à la surface des nanoparticules dépend à la fois de la température, mais également de la longueur du solvant. Ainsi, plus les molécules de solvant sont longues, plus la température de transition est élevée⁵⁵. Selon eux, ceci résulte d'une combinaison d'effets enthalpiques et entropiques qui favorise la stabilité du ligand dans son état organisé lorsque la longueur de la chaîne carbonée des molécules de solvant augmente⁵⁵.

Plus précisément, ils ont trouvé que la transition qui mène à l'organisation des ligands est gouvernée par une attraction vdW des chaînes des ligands qui se retrouvent en opposition avec les termes enthalpiques et entropiques combinés. Ceci se traduit par une perte des interactions de vdW entre le solvant et le ligand, une perte de l'entropie conformationnelle des ligands et réduction de l'entropie du mélange. Parmi cela, la perte des interactions de vdW avec le solvant présente une différence plus importante, avec des pertes observées plus faibles lorsque la longueur du solvant augmente, due à un meilleur arrangement des ligands ordonnés. De plus, le coût entropique de la séparation du ligand et du solvant diminue lorsque la taille des molécules de solvant augmente. Tout ceci explique les variations de stabilité du ligand ordonné quand le solvant varie de court à long, ce qui explique les résultats expérimentaux⁵⁵.

Ces résultats mettent en évidence que le solvant a un effet primordial sur la stabilité de la solution colloïdale et donc joue un rôle important sur l'agglomération des nanoparticules en solution. Ces effets sont également visibles sur la morphologie des réseaux obtenus après évaporation lorsque l'ensemble des autres paramètres sont favorables à l'auto-organisation des objets. Des études ont montré que le mécanisme d'assemblage des nanoparticules variait en fonction de la nature du solvant.

Des travaux portant sur ce phénomène ont été réalisés par Goubet et al.⁶⁹. Lors de cette étude, des nanoparticules d'or de différentes tailles, 4,3 nm, 5,1 nm, 5,8 nm et 7,1 nm, recouvertes de dodécane-thiol ont été dispersées dans différents solvants (toluène, hexane,

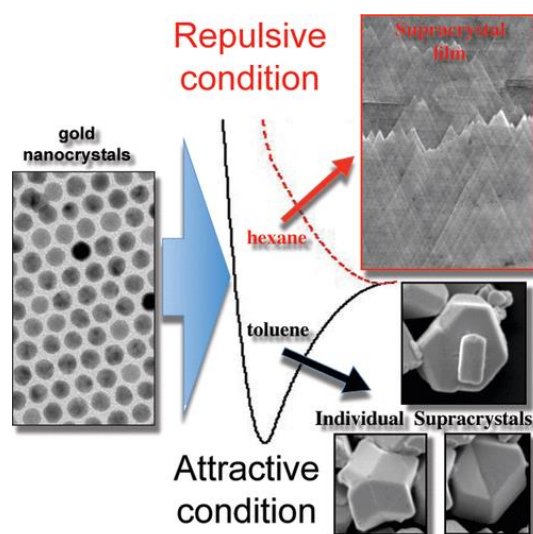


Figure 37 : Modèle d'interaction de NPs d'or et les superstructures qui en résulte⁶⁹.

octane et cumène). Les nanoparticules ont été nommées de la façon suivante : Au₄, Au₅, Au₆ et Au₇ par ordre de grandeur du diamètre des nanoparticules. Les observations sont les suivantes ; dans le toluène, un film uniforme couvrant une grande partie du substrat et de 1 µm environ d'épaisseur avec les particules de Au₄ et Au₅. Avec Au₆ et Au₇, des supercristaux avec des formes bien définies, hexagonal ou triangulaire de taille entre 1 et 10 µm ou encore, des polycristaux de symétrie 5 ont été observés en MEB (microscopie électronique à balayage). Les superstructures ont ensuite été observées par SAXRD (Small angle X Ray diffraction). Pour la structure obtenue avec Au₄ et Au₅, le réseau est de type FCC avec l'axe [111] perpendiculaire au substrat. Les cristaux sont de plusieurs micromètres et quelques dislocations du film sont observées. Ceci révèle une croissance le long des facettes {110}. Cela met en évidence que la croissance est homogène et qu'elle se déroule couche par couche. Pour Au₆ et Au₇, des anneaux continus sont observés, correspondant également à une structure FCC. Ces anneaux fins mettent en évidence la présence de supercristaux non orientés en accord avec le MEB. Ceci révèle une nucléation plus homogène. Puis, la même expérience dans l'hexane a été réalisée, mais sous atmosphère saturée en hexane pour que la vitesse d'évaporation soit la même que pour le toluène, et que les effets observés ne soient pas dus à ce paramètre. Pour n'importe quelle taille de particule cette fois, l'assemblage obtenu est un film mince et homogène avec une structure FCC similaire à celle observée pour les plus petites NPs dans le cas du toluène. Ceci révèle une croissance hétérogène couche par couche. L'ensemble de ces résultats est représenté sur la Figure 37. Cependant, l'évaporation dans l'hexane reste légèrement plus rapide que dans le toluène, même sous atmosphère saturée. La même expérience a donc été réitérée dans l'octane qui a un point d'ébullition proche du toluène. Les mêmes résultats que pour l'hexane ont été observés. D'autre part, cette expérience a été effectuée dans le cumène qui a une structure proche du toluène (mais une évaporation très lente de 48h). Les structures obtenues étaient toutes des polyèdres mettant en évidence une croissance homogène. Ces expériences mettent donc en évidence que, avec des alcanes, la croissance est hétérogène et mène à un film mince d'une structure FCC alors qu'avec des aromatiques, on observe une transition d'une croissance hétérogène vers homogène en fonction de la taille des NPs, qui donne des supercristaux FCC⁶⁹.

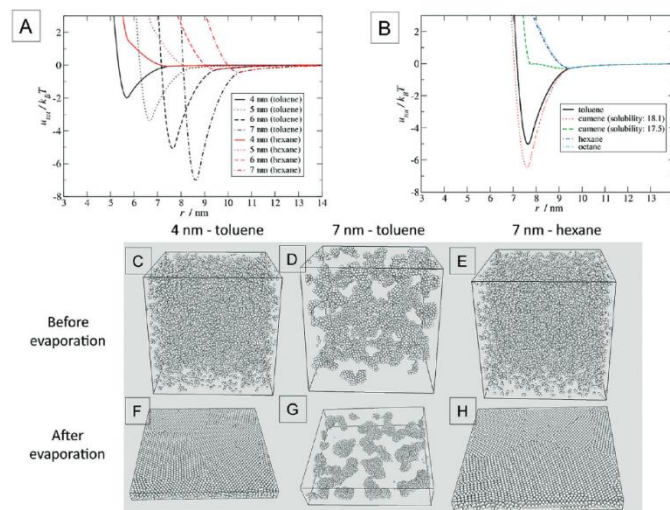


Figure 38 : Modèle d'interaction et simulation de dynamique Brownienne de NPs d'or⁶⁹.

Pour expliquer ces phénomènes, les auteurs ont effectué des simulations Monte Carlo du mouvement brownien des NPs prenant en compte les interactions de vdW du cœur métallique, l'énergie libre du mélange des ligands avec le solvant et la compression élastique du ligand. Ils ont utilisé la Théorie de Flory pour les équations qui prend en compte un paramètre appelé Hildebrand qui modélise la solubilité du solvant et des chaînes alkyles. Ce paramètre révèle les effets de bon ou mauvais solvant et pour l'hexane, ce dernier est un meilleur solvant que le toluène. Donc, dans le cas de l'hexane, les particules sont plus répulsives alors qu'elles sont très attractives pour le toluène, quelle que soit la taille des nanoparticules. En ce qui concerne le mécanisme, les auteurs se sont basés sur la concentration de la solution induite par l'évaporation. Cette concentration permet d'arriver à une concentration permettant la nucléation. Dans le cas du toluène, pour les petites particules, cette concentration critique n'est jamais atteinte. La formation du réseau est due uniquement à la compression du système lorsque le solvant disparaît. Pour les plus grosses, des agrégats globulaires se forment premièrement puis coalescent vers des assemblages plus larges. Dans le cas de l'hexane, pour toutes les tailles, uniquement le premier processus de formation est observé (cf. Figure 38). Le paramètre de Hildebrand apparaît comme ayant une importance cruciale sur le potentiel des nanoparticules et que ce potentiel va influencer grandement la dynamique de formation des superstructures⁶⁹.

L'affinité avec le solvant, et plus précisément sa polarité, joue donc un rôle crucial sur la stabilité des colloïdes et donc, sur le réseau final. Nous avons évoqué le fait que, parmi les bons solvants, certains, tels que le toluène, ont un comportement ambivalent et peuvent déstabiliser les colloïdes dans certaines conditions. Nous nous intéressons donc maintenant au cas des solvants polaires et leurs effets sur l'auto-assemblage de particules stabilisées par des molécules apolaires.

La présence d'un mauvais solvant en solution va avoir un impact intéressant sur l'assemblage de nanoparticules en solution. Kraus et al.⁵⁴ ont travaillé sur des NPs d'or de 3,2 nm de rayon, stabilisées par des alkanethiols de différentes longueurs comprenant 12, 16 et 18 carbones. Les solutions colloïdales de ces dernières ont été mélangées en proportion égale avec un mauvais solvant, le 1-propanol après avoir régulé la température des deux solutions à une température souhaitée. Puis, le mélange a été laissé dans un capillaire scellé pendant 2h à la même température et le sédiment formé au fond de ce dernier a été analysé par SAXS et MET. Pour rappel, sans mauvais solvant, les NPs sont stables en solution au-delà d'une certaine température T_p dépendante de la taille du ligand utilisé. En présence de mauvais solvant et dans tous les cas, les auteurs ont observé que les NPs s'agglomèrent, quelle que soit la température du milieu. De plus, même en augmentant de façon importante la température du milieu, les particules ne se redispersaient pas en solution, même à des températures très supérieures à T_p . Ces derniers ont cependant observé un phénomène intéressant : ces variations de température induisent des variations de phase des agglomérats. Cette transition de phase se traduit par un passage d'amorphe à cristallin et apparaît à une température T_c qui augmente lorsque la longueur du ligand augmente et qui correspond à une température proche de celle de fusion des ligands (Figure 39). Des simulations ont mis en évidence les phénomènes suivants : la présence de mauvais solvant déstabilise les

nanoparticules en solution, quelle que soit la température. En dessous de T_c , les ligands s'auto-organisent et conduisent à des agrégations désorganisées de nanoparticules. Au-dessus de cette température, les ligands se retrouvent à une température proche de leur température de fusion, ce qui provoque leur désorganisation à la surface des NPs. Ces derniers sont alors répartis de façon aléatoire à la surface des nanoparticules et celles-ci se comportent comme des sphères dures, ce qui génère l'apparition d'une phase cristalline⁵⁴.

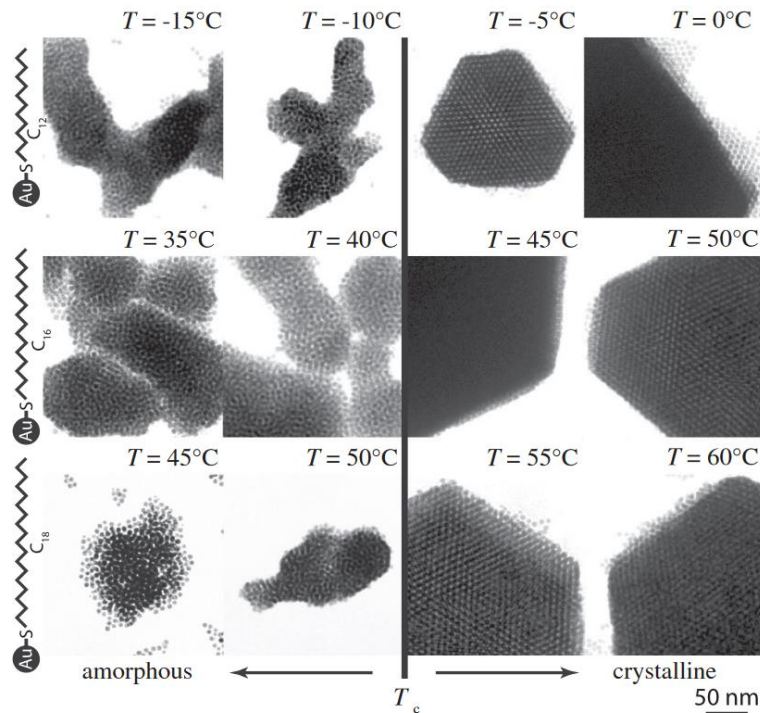


Figure 39 : Images MET des différents agglomérats formés avec addition de mauvais solvant à différentes températures. T_c = température de cristallisation⁵⁴.

La proportion en mauvais solvant peut également avoir un impact sur les cinétiques d'assemblage des nanoparticules et donc sur leur taille. Gerstner et Kraus⁷⁰ ont étudié des nanoparticules d'or de 6 nm stabilisées par du dodécane-thiol et de l'hexadécane-thiol dispersé dans de l'heptane. Cette solution a été mélangée avec du 1-propanol à l'aide d'une seringue et d'un système de pompe régulant le flux des deux solutions afin de les faire passer dans un capillaire et les faire analyser par SAXS. La structure de l'auto-assemblage dépend de la température. Lorsque la température augmente entre 25°C et 45°C, cette structure présente une transition de phase de non organisé à cristallin. Ceci se manifeste par la transition entre un signal composé de larges pics vers des pics plus fins SAXS. À 45°C, la position des pics révèle la présence d'une phase type FCC. Avec un paramètre de maille de 13,4 nm. À partir de cette valeur, les auteurs ont pu remonter à la distance centre à centre entre les nanoparticules et se sont aperçus que cette dernière présentait très peu de variations entre l'assemblage amorphe (9,3 nm) et l'assemblage cristallin (9,5 nm). Aussi, ils ont observé que la taille des domaines augmente lorsque la température augmente. La formation de tels objets s'effectue pendant des temps assez courts, de l'ordre de la seconde. Les auteurs ont donc laissé vieillir l'assemblage dans l'objectif d'en observer les effets sur la structure. Alors que l'ensemble des paramètres structuraux restent constants, la taille des objets augmente avec l'âge. D'après eux, ceci met en évidence que l'auto-assemblage apparaît immédiatement sans passer par

des intermédiaires. Les auteurs ont ensuite fait des expériences durant lesquelles ils ont fait varier la proportion de mauvais solvant entre 1/3 et 2/3. La température a été fixée à 35°C. Ces derniers ont observé que des assemblages plus larges apparaissent pour une proportion en mauvais solvant de 38% et atteint son maximum avec une taille de domaine de 140 μm . Pour des proportions plus importantes, le degré d'ordre diminue, donc la taille des domaines. Ces observations sont expliquées par le fait que, lorsque la proportion en mauvais solvant est importante, l'attraction à courte distance entre les particules augmente, ce qui bloque l'auto-assemblage et donne lieu à des domaines plus petits. À l'inverse, lorsque la proportion est trop faible, l'attraction entre les particules diminue également et l'assemblage n'a pas lieu. À la valeur optimale de 38%, la proportion de mauvais solvant permet l'attraction des nanoparticules favorable à l'auto-assemblage de ces dernières à longue distance (Figure 40). Ces résultats montrent que la présence d'un mauvais solvant ici n'a pas d'impact sur le type de structure obtenue (organisé ou non), bien que sa présence soit nécessaire à l'agglomération des nanoparticules. Mais, il a une influence sur sa formation et plus précisément, sur sa morphologie⁷⁰.

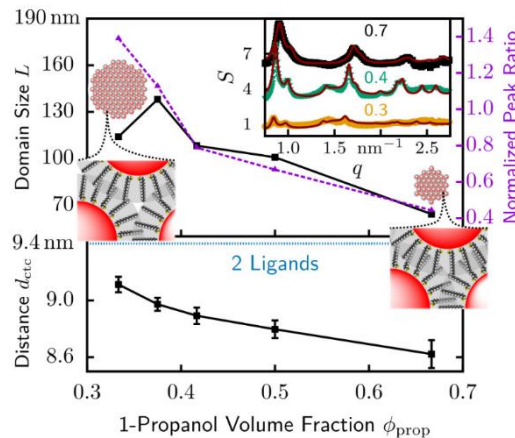


Figure 40 : Facteurs de structures sélectionnés pour différentes fractions volumiques de propanol à 35°C. Haut : taille des domaines ordonnés et ratios entre les pics (311) et (111) pour différentes fractions volumiques. Bas : distances entre les centres des NPs voisines dans le réseau comparées aux distances attendues pour deux ligands entre les surfaces de ces NPs. Φ_{prop} est la mesure de la polarité du solvant⁷⁰.

Lee et al.⁶⁵ ont étudié l'effet de la polarité de différents mauvais solvants sur l'assemblage de nanoparticules de différentes tailles en solution. Ainsi, des nanoparticules de PbS de 4,14 nm et 5,60 nm, stabilisées par de l'acide oléique dans du toluène, ont été mélangées avec du méthanol, de l'éthanol et de l'isopropanol. En début de cristallisation, les nanoparticules de PbS forment des SC de structure FCC avec des morphologies octaédriques tronquées (Figure 41). Pour les plus grosses particules de 5,6 nm, la structure reste FCC pour des temps de cristallisation plus tardifs, mais en ce qui concerne les plus petites de 4,14 nm, ces dernières présentent une transition de phase vers BCC pour finir vers une phase multidomaines composée de trois domaines BCC pour un domaine FCC. Pour toutes les NPs, la taille des supercristaux varie avec le type de non solvant. Les SCs les plus petits se forment avec le méthanol et les plus gros avec l'isopropanol (Figure 41). Pour les particules de 5,60 nm de PbS, les SCs ont une symétrie FCC en SAXS alors qu'avec les plus petites de 4, 14 nm, ces derniers sont généralement indexés avec un réseau BCC. De plus, le premier pic observé en

SAXS révèle qu'avec des solvant dont la polarité est moins élevée (isopropanol), q apparait plus petit, ce qui indique que les particules voisines sont plus espacées les unes des autres dans le réseau. Il est important de noter que la structure ne varie pas avec la polarité du solvant, mais avec la taille des nanoparticules⁶⁵.

Pour comprendre l'effet du mauvais solvant sur les ligands, les auteurs ont effectué des expériences par SANS (Small-angle neutron scattering), qui leur a permis d'observer et d'interpréter le comportement des ligands à la surface des nanoparticules en fonction des différents paramètres du système. Ils ont ainsi suivi l'intensité du faisceau diffusé $I(0)$. Ce dernier augmente avec l'isopropanol, mais diminue en présence de méthanol. Cette diminution en présence de méthanol indique une solvatisation de la coquille de ligand avec le toluène due à sa miscibilité plus importante avec l'acide oléique. Au contraire, la diminution de cette intensité indique un départ du toluène de la sphère de solvatisation avec une augmentation d'isopropanol dans cette dernière. Cela indique que le ligand est solvaté lorsqu'il se retrouve dans un bon solvant comme le toluène. Également, cela met en évidence que le toluène se mélange mieux avec l'isopropanol qu'avec le méthanol. Le toluène préférera rester dans la couche de ligand lorsque la miscibilité entre celui-ci et le mauvais solvant est plus faible qu'entre le toluène et le ligand, l'acide oléique. À l'inverse, en présence d'isopropanol, ces derniers vont préférentiellement se mélanger et les molécules de toluène vont alors être extraites de la couche de ligand⁶⁵.

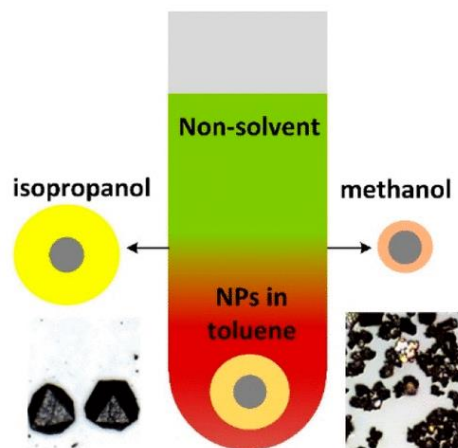


Figure 41 : Schéma représentant l'effet de la nature du mauvais solvant sur la couche de ligand induisant des changements de morphologie des superstructures à l'échelle macroscopique⁶⁵.

Afin de comprendre le mécanisme de formation des SCs, les auteurs ont effectué une expérience dans laquelle ils ont incéré la solution colloïdale dans un capillaire de 1,5 mm de diamètre et déposé le mauvais solvant à sa surface pour créer ainsi une diffusion de celui-ci à l'interface. Ce capillaire a été caractérisé par SAXS en scannant ce dernier le long de l'axe z pendant plusieurs jours. Les observations suivantes ont été faites ; lorsque des mauvais solvants plus polaires comme le méthanol pénètrent dans la solution colloïdale, des domaines très concentrés de nanoparticules dans le toluène se forment, qui contiennent une large proportion de solvant piégé. Ceci se traduit par la présence d'un pic très prononcé, correspondant à une structure amorphe dans le cas des particules de 4,14 nm comme 5,6 nm. Les particules de 5,6 nm présentent cependant deux pics fins en plus de ce large pic qui traduit

la présence de structures cristallines dans le milieu. Puis, au cours de ce processus de déstabilisation, le toluène est extrait de ces domaines pour se retrouver dans un mélange de solvant, ce qui a pour effet de provoquer l'assemblage de NPs mis en évidence par un décalage de pic de la structure amorphe. Enfin, les cristallites formés s'agrègent et il en résulte les SCs polycristallin avec des formes irrégulières (Figure 41). D'autre part, l'isopropanol, qui a une miscibilité plus élevée avec le toluène et est légèrement plus miscible avec l'acide oléique que le méthanol, ne cause pas la formation de domaines. Le pic amorphe n'est pas observé en début d'expérience. L'intensité SAXS diminue graduellement en z , ce qui montre que le mauvais solvant diffuse dans la solution colloïdale. Les SCs qui en résultent sont larges, facettés, et forment un monodomaine⁶⁵ (Figure 42).

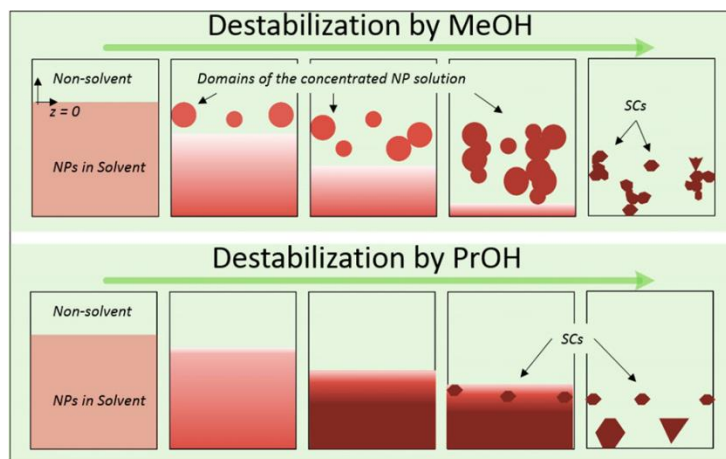


Figure 42 : Représentation du mécanisme de déstabilisation de la solution colloïdale par des mauvais solvants. Le dégradé de couleur représente le gradient de concentration de NPs⁶⁵.

Dans cette partie, nous avons mis en évidence que la température et la nature du solvant ont une influence très importante dû au fait que ces deux paramètres jouent un rôle prépondérant sur la couche de ligand. De manière générale, il a été démontré que la couche de ligand régit les interactions entre les nanoparticules. Ceci nous mène donc à nous intéresser à l'impact de la quantité de ce dernier sur les assemblages.

2.3.3 Concentration du ligand

Le taux de recouvrement du ligand de la couche de ligand à la surface des nanoparticules peut avoir un rôle important sur l'auto-assemblage de celles-ci. Des études effectuées sur des NPs de PbS recouvertes d'acide oléique ont montré que la structure des réseaux formés variait en fonction de la quantité de ligand. Par exemple, Choi et al.⁵³ ont étudié des NPs de 6,1 nm. Ils ont observé que lorsque la suspension avait été exposée à l'air avant l'assemblage, le réseau formé est de type BCC alors qu'une suspension conservée sous atmosphère contrôlée d'azote s'auto-assemble en une structure FCC. En couplant des mesures de spectroscopie infrarouge à des analyses XPS et des calculs de DFT, les auteurs ont mis en évidence que ces différences de structures proviennent de différences de taux de recouvrement du ligand à la surface des NPs. Ces NPs avec un haut taux de recouvrement forment des réseaux FCC alors que, quand ce taux est plus faible, les réseaux BCC sont favorisés et les nanocristaux de cette dernière structure sont orientés dans celle-ci. La perte des ligands apparaît principalement sur les faces

(100) et provient d'une oxydation de cette dernière lorsque les particules sont exposées à l'air. Cette perte engendre à un recouvrement anisotrope du ligand à la surface qui va donner aux particules des formes tronquées octaédrique. Cette géométrie globale des NPs favorise alors la formation d'un réseau BCC présentant des particules orientées, car leur potentiel d'interaction est considéré comme non sphérique⁵³ (Figure 43).

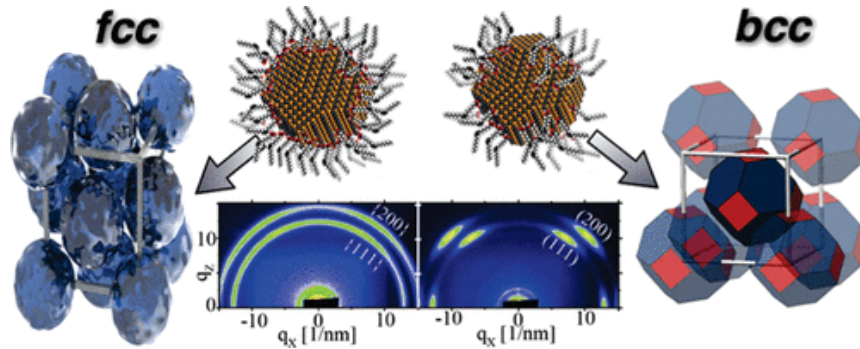


Figure 43 : Structures FCC et BCC avec des orientations des nanocristaux de façon individuelle. Les parties rouges représentent les faces cristallines 100 présentant un déficit en ligand⁵³.

L'excès de ligand libre en solution peut également avoir un impact sur le type de réseau obtenu. Winslow et al.⁵² se sont intéressés à l'impact du ligand libre, c'est-à-dire non lié, en solution sur ces réseaux. Les particules qu'ils ont étudiées présentent un diamètre de 6,1 nm et le cœur inorganique des particules est facetté. Ils ont observé une évolution de la structure de BCC à FCC en passant par l'intermédiaire BCT en augmentant la quantité de ligand pendant l'assemblage. Expérimentalement, ils ont déterminé le taux de recouvrement des NPs par RMN. Les valeurs sont de 4,1, 5,2 et 6,2 ligands/nm² et la valeur la plus grande est considérée comme la valeur maximale de recouvrement des NPs. Puis, des quantités contrôlées de ligands libres en solution ont été ajoutées. Les assemblages ont été obtenus à l'aide d'une technique de spin coating et ces derniers ont été caractérisés par GISAXS⁵². Afin de comprendre ces effets, les auteurs ont effectué des simulations de dynamique moléculaire prenant en compte la taille des NPs, le taux de recouvrement des ligands et le ratio de ligands libres. Ils ont fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de solvant qui reste dans l'assemblage. Dans l'étude de Choi et al.⁵³, ces derniers avaient mis en évidence par des calculs de DFT que les ligands, même lorsque les particules ne sont pas oxydées, ont une affinité plus forte avec les faces (111) des NPs de PbS. Winslow et al.⁵² ont donc considéré que les ligands ne recouvraient que les faces (111) des NPs. Sur les particules à plus faible taux de recouvrement, la chaîne alkyle apparaît comme explorant librement les facettes (111) et (100) des nanocristaux. Lorsque la proportion de ligand libre augmente, le pic de ligand libre se décale et on voit l'apparition de la contribution des ligands accrochés qui se répartissent alors sur les deux facettes apparentes. Les ligands liés et non liés apparaissent tous les deux comme contribuant à l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ligand. Lorsque le taux de ligands liés augmente, l'épaisseur de la couche de ligand augmente. De la même manière, lorsque des ligands libres sont ajoutés, la couche de ligands liés gonfle et est alors plus épaisse. Avec des diamètres de nanoparticules plus petits, cette augmentation est plus faible, car nécessite moins de ligands pour gonfler la coquille. D'autres études concernant la taille du diamètre du cœur inorganique permettraient de compléter le diagramme de phase. Les simulations MD permettraient de montrer que seules

les forces vdW entre les ligands libres et liés permettent d'expliquer les résultats expérimentaux. Les auteurs suggèrent d'effectuer des études avec des ligands présentant des groupements liants différents, pouvant se désorber de la surface⁵².

Ainsi, dans ces deux études, on remarque qu'un recouvrement faible en ligand mène à une structure BCC due à des interactions anisotropes entre les particules voisines et une augmentation de l'entropie conformationnelle du ligand. Un recouvrement fort en ligand masque la forme initiale des nanoparticules (facettes) et rend la particule sphérique ce qui mène à une structure FCC^{52,53}. Il est cependant intéressant de remarquer que l'effet de la quantité de ligand sur la formation du réseau est principalement dû à l'affinité de ce dernier avec certaines faces cristallines des nanoparticules. Dans ces études, le cœur inorganique des nanoparticules n'est donc pas sphérique. Ce qui nous amène à nous poser la question de l'impact de cette quantité de ligand sur des particules sphériques en présence de surfactant qui n'aurait pas d'affinité plus importante avec certaines parties de la surface inorganique et donc, pas de répartition anisotrope en surface.

Chapitre II : Approche expérimentale

Table des matières

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Synthèse contrôlée de nanoparticules métalliques | 54 |
| 1.1 | Synthèse de nanoparticules par voie chimique | 54 |
| 1.1.1 | Nucléation et croissance | 55 |
| 1.1.2 | Méthodes de synthèses | 56 |
| 1.2 | Nanoparticules de ruthénium | 58 |
| 1.2.1 | Synthèse en milieu polyol | 58 |
| 1.2.2 | Protocole de synthèse | 59 |
| 1.2.3 | Résultats et discussion | 60 |
| 1.3 | Nanoparticules d'or | 61 |
| 1.3.1 | Synthèses par réduction d'un sel métallique | 61 |
| 1.3.2 | Contrôle de la dispersité et échange de ligand | 65 |
| 2 | Assemblage des nanoparticules | 67 |
| 2.1 | Méthodes de caractérisation | 67 |
| 2.2 | Méthodes utilisées au cours de ce travail de thèse | 67 |
| 2.2.1 | Assemblage sur substrat | 68 |
| 2.2.2 | Dépôt sur diéthylène glycol | 69 |
| 2.2.3 | Dépôt sous atmosphère contrôlée | 72 |
| 2.2.4 | Assemblage dans un capillaire | 75 |
| | Conclusion | 75 |

1 Synthèse contrôlée de nanoparticules métalliques

Le domaine de recherche sur les nano-objets a connu un développement croissant depuis quelques décennies. Les premières observations de leurs propriétés physico-chimiques particulières ont été effectuées sur des matériaux métalliques⁷¹. Ces nanoparticules métalliques présentaient des propriétés optiques qui dépendaient de la taille et de la forme de ces nano-objets. Ainsi, des matériaux tels que l'or (Au), l'argent (Ag), le platine (Pt) ou le palladium (Pd) présentent des couleurs qui leur sont propres à l'échelle nanométrique⁷². Aujourd'hui, les nano-objets (objet dont au moins une des dimensions est à l'échelle nanométrique) sont largement explorés dans le domaine de la recherche et il en existe de différentes compositions (ex : métal, semi-conducteur, oxyde, polymère, carbone), tailles et formes, leur conférant une large gamme de propriétés physico-chimique (ex : optiques, magnétiques, électroniques, thermiques)⁷².

Ces propriétés émergeant de leur taille et forme, il est donc important de contrôler précisément ces deux paramètres. De plus, la dispersion de taille des objets est un paramètre clé pour contrôler l'auto-assemblage de ces derniers. Ainsi, dans cette partie nous verrons comment contrôler la taille et la distribution de taille de nanoparticules par voie de synthèse chimique, puis nous nous intéresserons à celles qui ont été employées lors de ce travail de thèse.

1.1 Synthèse de nanoparticules par voie chimique

Les deux méthodes employées pour obtenir des nanoparticules métalliques sont les méthodes dites "top-down", c'est-à-dire, du haut vers le bas, et « bottom-up », du bas vers le haut.

La première consiste à exposer un matériau massif à une source d'énergie dans le but de réduire la taille du grain jusqu'à obtention de particules dont les tailles varient du nanomètre au micromètre. La méthode la plus utilisée est la lithographie par faisceau qui consiste à exposer un matériau à un faisceau d'électrons, de rayon X ou un laser⁷³. Ce dernier est recouvert par un masque résistant au faisceau utilisé. Après plusieurs traitements, il est ainsi possible d'obtenir des nano-objets (nanoparticules ou nanoplots). D'autres méthodes telles que la mécanosynthèse⁷⁴ ou la décomposition par plasma⁷⁵ sont également employées.

En opposition, la méthode « bottom-up » est une méthode chimique basée sur l'agrégation de plusieurs centres métalliques du matériau désiré jusqu'à obtention d'un nano-objet. Cette stratégie présente des conditions expérimentales variées qui permettent de contrôler la taille et la morphologie des objets synthétisés. Les paramètres expérimentaux ajustables sont la température ainsi que la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants. La synthèse chimique en solution regroupe différentes voies telles que la réduction électrochimique⁷⁶, la thermo-décomposition, la méthode sol-gel⁷⁷, le transfert de phase liquide-liquide⁷⁸, les micelles inverses⁷⁹, les méthodes d'injection à chaud⁸⁰, la décomposition de précurseurs organométalliques⁸¹, la réduction de sels métallique⁸² au sein de laquelle on retrouve également la méthode polyol⁸³. Nous nous focaliserons dans cette

partie sur les principes permettant de contrôler la taille des nanoparticules et nous décrirons les deux voies de synthèses employées lors de ce travail de thèse.

1.1.1 Nucléation et croissance

La formation de nanoparticules métalliques peut être décrite à partir d'un graphique (Figure 44), mis au point par LaMer⁸⁴, représentant la concentration en espèces réactives, c'est-à-dire en centres métalliques dans notre cas, en fonction du temps. Ce dernier se divise en quatre périodes : d'induction, de nucléation, de croissance et de murissement d'Ostwald.

Lors de la première période, la concentration en centre métallique augmente jusqu'à atteindre un seuil critique de saturation appelé C_s . Cette concentration va continuer de croître jusqu'à atteindre un second seuil (C_{min}) pour lequel cette dernière est suffisamment élevée pour être énergétiquement favorable à la formation de nucléi. La seconde étape, dite de nucléation, démarre alors de façon spontanée sur une période très courte, car, lors de celle-ci, les espèces réactives vont être consommées rapidement ce qui entraîne une diminution de la concentration jusqu'à redescendre en dessous du seuil critique de nucléation. Au-delà de ce seuil, la concentration en centre métallique va continuer à diminuer, car ces derniers sont consommés lors de la croissance des nucléi. Grâce à cette diminution de la concentration, de nouveaux nucléi ne seront pas formés lors de cette étape.

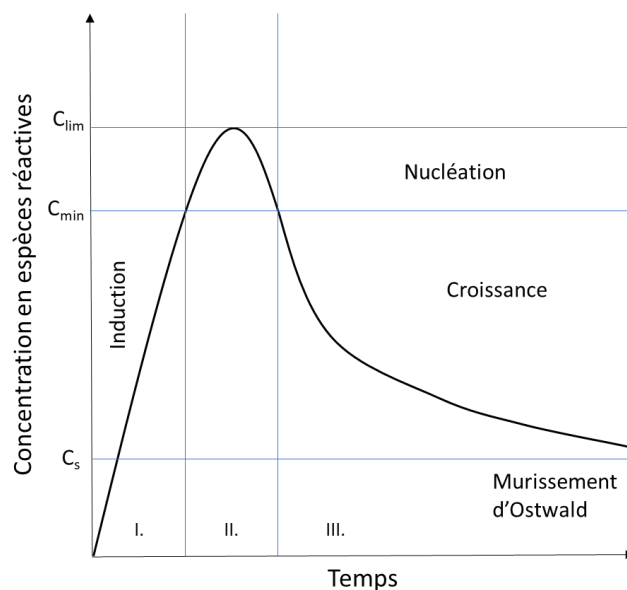


Figure 44 : Diagramme du modèle de LaMer et Dinegar

Lorsque l'intégralité des espèces a été consommée, la croissance peut se poursuivre selon le mécanisme de murissement d'Ostwald. Ce phénomène est dû aux différences d'énergie de surface des NPs en fonction de leurs tailles. Plus elles sont petites, plus cette énergie sera importante et donc, moins elles seront stables en solution. Les petites NPs ont donc tendance à se dissoudre au profit des plus grosses, qui vont alors croître davantage.

Lorsque l'on souhaite obtenir des NPs monodisperses, la séparation des étapes de nucléation et de croissance est un paramètre clé. En effet, si la nucléation continue lors de

l'étape de croissance, de nouveaux nucléi vont alors se former et commencer à croître à des instants différents donnant lieu à des tailles différentes.

Enfin, pour limiter l'agrégation des nanoparticules, ces dernières sont stabilisées par des surfactants électrostatiques et/ou stériques. Ceux-ci ont pour rôle de maintenir les particules à des distances suffisantes les unes des autres pour éviter leur contact et ainsi, leur coalescence par le biais de répulsion physico-chimique¹⁸.

1.1.2 Méthodes de synthèses

Dans cette partie, nous nous intéresserons principalement aux méthodes qui consistent à réduire un sel métallique, soit par des hydrures en solvant organique, soit en milieu polyol, qui sont deux voies de synthèse qui ont été utilisées lors de ce travail de thèse. Ces synthèses ont été sélectionnées, car elles permettent d'obtenir des nanoparticules métalliques dont la taille et la dispersité sont contrôlables et, car l'échange de ligand après synthèse était simple à réaliser.

1.1.2.1 Ajout d'un réducteur en solution

Une technique largement employée pour obtenir des nanoparticules est une voie de synthèse qui consiste à réduire un sel métallique à l'aide d'un agent réducteur et en présence d'agents stabilisants. Le mécanisme se déroule de la manière suivante ; le sel composé du métal souhaité est premièrement réduit par l'agent réducteur et forme ainsi des atomes métalliques en solution, des monomères. À partir de ces atomes et des ions métalliques présents en solution, le processus de nucléation est alors initié⁸⁵ (Figure 45).

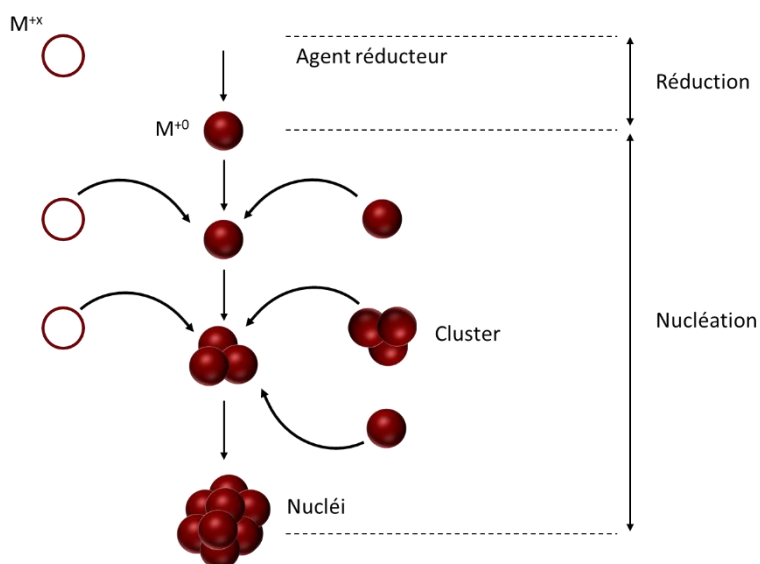


Figure 45 : Schéma de synthèse de NPs par réduction d'un sel métallique

Les méthodes historiques de cette voie de synthèse sont celles de Turkevich⁷¹ ainsi que de Brust et Schiffrin⁷⁸. Dans ces deux réactions, l'objectif est de synthétiser des nanoparticules d'or à partir d'un sel métallique, le HAuCl_4 . Dans la première méthode, la réaction se fait dans l'eau lorsque celle-ci a atteint son point d'ébullition. Le précurseur est réduit par du citrate de sodium qui va jouer le rôle de réducteur, mais également de stabilisant^{71,82}. La seconde

méthode s'effectue dans un solvant organique, le toluène, et est transférée dans une phase aqueuse à l'aide d'un agent de transfert, le bromure de tétraoctylammonium pour que le précurseur soit ensuite réduit par du borohydrure de sodium dans cette dernière⁷⁸.

Depuis, un large panel de réactions par réduction de sels métalliques a vu le jour et des nanoparticules de forme, de tailles et de compositions différentes sont obtenues à partir de cette méthode⁸⁶. Parmi ces différentes réactions, on retrouve le procédé polyol, dont l'intérêt réside dans le fait que le solvant joue également le rôle d'agent réducteur.

1.1.2.2 Synthèse en milieu polyol

Le principe du procédé de ce dernier est de placer un précurseur métallique en suspension dans un polyol liquide en présence d'espèces stabilisantes, et de chauffer le milieu à jusqu'à des températures proches du point d'ébullition du polyol sélectionné⁸⁷. Les polyols les plus souvent utilisés dans le cadre de telles synthèses sont les α -diols qui compte parmi eux l'éthanediol et le propanediol ou encore, les produits issus d'une déshydratation intermoléculaire tel que le dihydroxydiéthylether⁸⁷. À l'aide de cette méthode, une large gamme de nanoparticules composées de métaux différents tels que l'argent, le platine et le ruthénium ont été synthétisés, mais également des oxydes métalliques à base de fer, de nickel, de zinc et de cobalt par exemple, en ajoutant de petites quantités d'eau pour provoquer une réaction d'hydrolyse⁸⁷. L'intérêt de ce procédé réside dans la multiplicité de rôle que peuvent avoir les polyols au sein de la synthèse. Premièrement, il est utilisé comme solvant. Mais, il joue également le rôle d'agent réducteur des espèces des ions métallique et dans certains cas, il peut avoir le rôle d'un agent complexant des cations métalliques comme les métaux de transition⁸⁷.

L'avantage des polyols en tant que solvant est qu'ils sont des solvants polaires dans lesquels de nombreux composés métalliques utilisés en tant que précurseurs peuvent être dissous. De plus, ce sont également des solvants protiques dans lesquels, pour les α -diols, les protons des fonctions alcool sont des acides faibles, mais moins faibles que les monoalcools, car leur forme basique est stabilisée par les effets inductifs attracteurs des deux fonctions alcool en α . Enfin, ces solvants présentent des températures d'ébullition élevées qui permettent de réaliser des réactions sur une large gamme de température et à pression atmosphérique⁸⁷.

En présence de métaux nobles, les polyols jouent un rôle de réducteur selon le mécanisme suivant : premièrement, le précurseur métallique se dissout puis, les ions métalliques se réduisent en présence du polyol et enfin, une germination spontanée à lieu suivi d'une croissance des nucléi à partir de métaux présents en solution⁸⁷.

1.2 Nanoparticules de ruthénium

Le ruthénium est un métal de transition qui fait partie de la famille des métaux nobles. On le retrouve au sein d'une multitude de complexes qui présentent des propriétés en catalyse. À l'échelle nanométrique, ce dernier est un métal très utilisé en catalyse comme par exemple dans les réactions de réduction, oxydation, Fisher-Tropsch, activation C-H, transformation du CO₂ et déshydrogénation des boranes aminés⁸⁸. La taille et la morphologie de ces nanoparticules ont une grande influence sur leurs performances catalytiques⁸⁷.

1.2.1 Synthèse en milieu polyol

La méthode de synthèse de nanoparticules de ruthénium (Ru) qui a été utilisée lors de ce travail de thèse est une synthèse en milieu polyol. Cette synthèse est transposée des travaux de Viau *et al.*⁸³ et de la thèse de N. Chakroune⁸⁷. Elle a été sélectionnée pour cette étude, car elle permet d'obtenir des particules présentant des petites tailles, non seulement contrôlables entre 2 et 5 nm par le biais de différents paramètres, mais également très monodisperses (déviations standard inférieures à 15%).

Cette synthèse consiste à additionner du chlorure de ruthénium RuCl₃.xH₂O et un stabilisant ionique, l'acétate de sodium, solubilisés dans un solvant polyol, le 1,2-propanediol^{83,89}. Le mélange est ensuite mis sous agitation à température ambiante puis la réaction est chauffée jusqu'à une température de réduction comprise entre 140 °C et 180 °C en fonction du solvant utilisé⁸³. La couleur du milieu réactionnel varie au cours du temps lorsque ces gammes de température sont atteintes. Elle est d'abord rouge foncé puis vert clair et enfin marron. En fin de réaction, les particules sont séparées du solvant réactionnel grâce à une extraction dans une solution d'alcanethiols dans du toluène.

La synthèse qui a été retenue dans notre cas est celle contenant de l'acétate de sodium et du 1,2-propanediol. La concentration en ions acétate, la température du milieu réactionnel ainsi que le temps de réaction lorsque cette dernière est atteinte ont été testés dans des études précédentes. Quelle que soit la concentration en acétate de sodium, les particules obtenues sont plus petites lorsque la température augmente et pour une température donnée, le diamètre des particules ne varie pas de façon régulière avec la concentration en ions acétates. Dans tous les cas, les tailles qui ont été mesurées présentaient une distribution de taille étroite.

Pour une concentration en métal donnée, plus la température est élevée, plus le taux de nucléation est élevé et plus la taille moyenne des particules est faible. Viau *et al.*⁸³ ont expliqué que l'influence de la concentration en ions acétates est plus compliquée à interpréter, car ce dernier peut jouer le rôle de stabilisant à la fois pour les nanoparticules et pour les espèces Ru^{III} et Ru^{II} en solution, ce qui donne lieu à deux phénomènes contradictoires. Leur interprétation est la suivante : lorsque la concentration en acétate de sodium est élevée, des nanoparticules de petite taille sont attendues, car cela induit une charge de surface élevée. D'autre part, un ratio acétate/Ru élevé peut probablement réduire le taux de réduction en stabilisant les espèces oxydées et ainsi, diminuer le taux de nucléation^{83,87}.

1.2.2 Protocole de synthèse

Au cours de ce travail, nous avons joué sur la vitesse à laquelle la température du milieu réactionnel augmente lors de la réaction, c'est-à-dire, la rampe de température. En effet, une tendance a été observée ; plus la rampe de température est élevée, plus les particules sont petites. Ceci est intéressant dans le cadre de ce sujet, car cela permet d'obtenir des particules de différentes tailles de façon contrôlée.

La synthèse des nanoparticules de ruthénium s'effectue dans un ballon quadricol surmonté d'une pale d'agitation, d'un réfrigérant et d'un tube contenant deux sondes de température ; la première est connectée au chauffe-ballon qui régule la température et la seconde à un appareil Testo permettant de suivre les variations de température comme le montre le montage de la Figure 46.

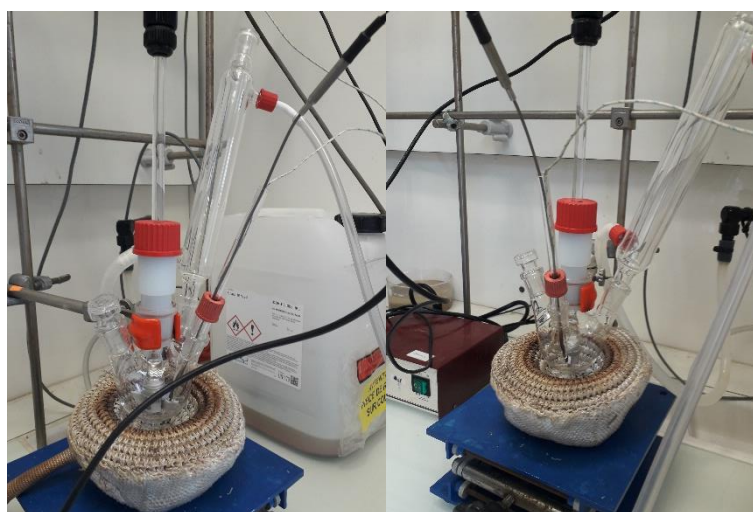


Figure 46 : Montage utilisé pour la synthèse des nanoparticules de ruthénium

La synthèse consiste à peser dans différents piluliers 41,1 mg de précurseur ($3,96 \times 10^{-3}$ mol/L) de ruthénium et 74,9 mg d'acétate de sodium ($1,83 \times 10^{-2}$ mol/L) et d'ajouter 25 mL de 1,2-propanediol à chacun de ces derniers. Chaque solution est laissée sous agitation jusqu'à ce que les réactifs soient complètement solubilisés puis, celle contenant le précurseur est introduite dans le ballon et mise sous agitation à 200 rpm. La solution d'acétate de sodium est quant à elle utilisée pour rincer les restes de précurseur dans le premier pilulier avant d'être transférée dans le ballon. Lorsque l'intégralité des réactifs ont été ajoutée, la chauffe est alors lancée avec une consigne de température de 145°C et une rampe de température X°C/min voulue. Lorsque la température de consigne est atteinte, le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 min.

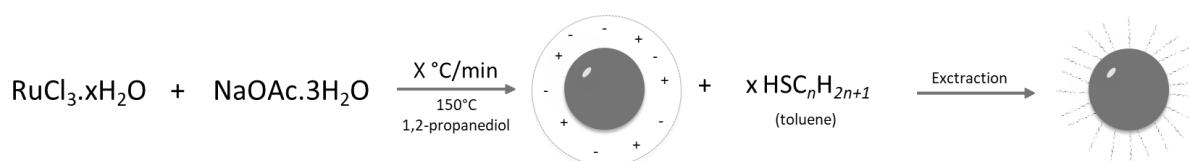


Figure 47 : Schéma de synthèse des nanoparticules de Ru.

En sortie de réaction, une solution de 50 mL de nanoparticules stabilisées de façon électrostatique est alors obtenue. Ces dernières peuvent alors être sélectivement stabilisées

par différentes molécules, telles que des thiols ou des amines, dont la longueur et la nature de la chaîne sont variables, à l'aide d'une extraction dans un solvant apolaire afin que ce dernier ne soit pas miscible dans le 1,2-propanediol. La caractérisation des particules se fait alors par microscopie électronique à transmission dans le but de déterminer leurs tailles.

1.2.3 Résultats et discussion

Trois rampes de température ont été testées afin de s'assurer que le contrôle de la taille était reproductible grâce à cette méthode. Les rampes sont les suivantes : 1°C/min, 5°C/min et 10°C/min. La température finale a été fixée à 145°C. Lors des réactions, cette température peut cependant s'élever jusqu'à 148°C, puis osciller autour de 145°C avant de se stabiliser.

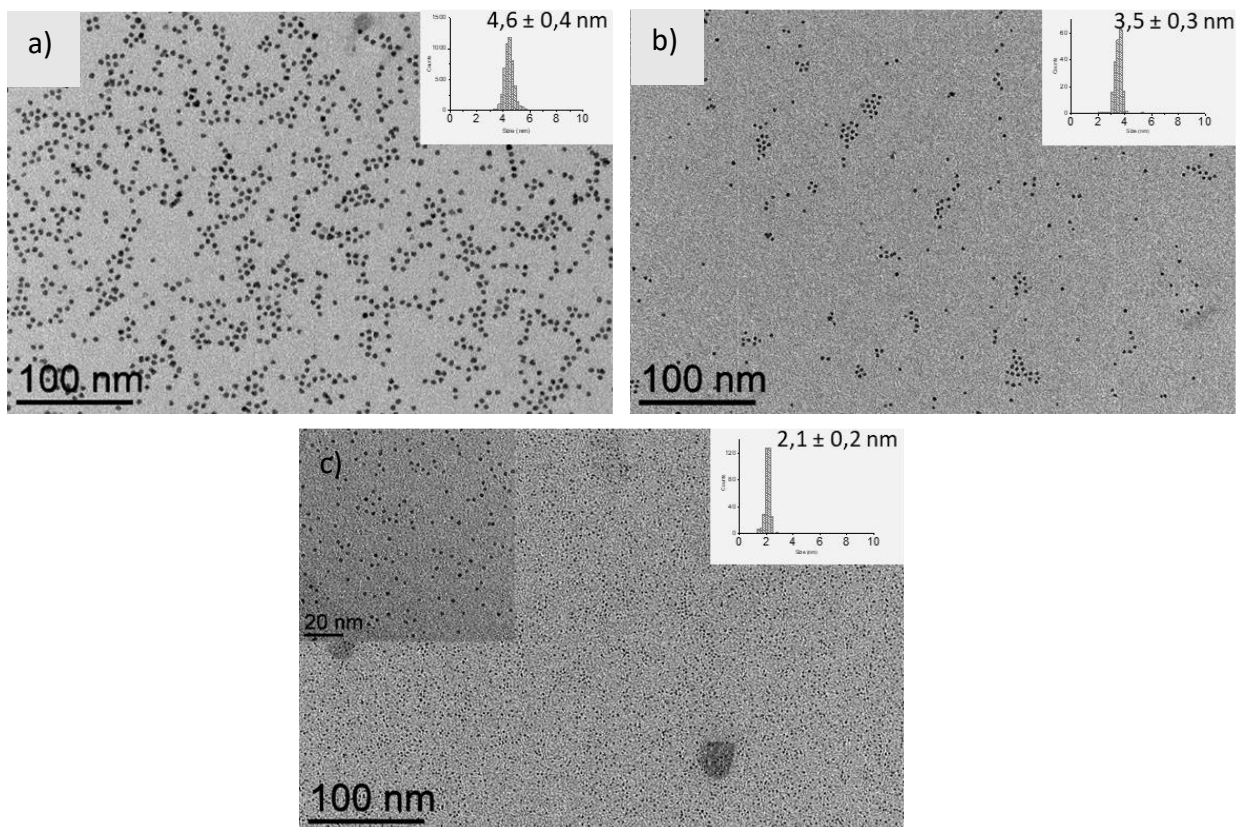


Figure 48 : Clichés MET des nanoparticules obtenues à a) 1, b) 5 et c) 10°C/min

Les particules obtenues présentent des tailles différentes allant de 2,1 nm à 4,6 nm et relativement monodisperses comparées à la très petite taille de ces dernières. En effet, le pourcentage d'erreur sur la taille de ces dernières est toujours d'environ 10%, ce qui favorise la formation de superstructures. De plus, on observe que la taille des particules diminue lorsque la rampe de température augmente, ceci confirme l'hypothèse selon laquelle plus la rampe de température est élevée, plus la nucléation est favorisée au détriment de la croissance

1.3 Nanoparticules d'or

A l'échelle nanométrique, les métaux nobles présentent des propriétés optiques qui diffèrent du matériau à l'état massif. Ce phénomène est généré par leur taille qui se trouve être inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente. Ainsi, sous irradiation, une oscillation collective des électrons de la bande de conduction. Ce phénomène est appelé résonance plasmon de surface (SPR)⁹⁰.

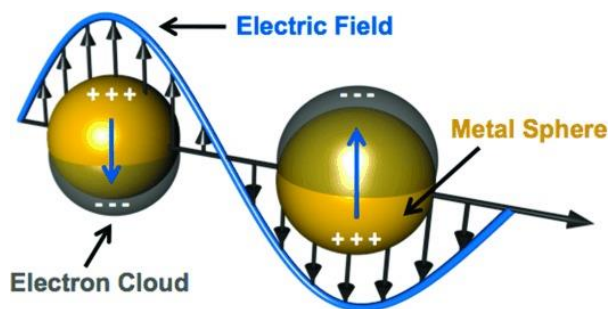


Figure 49 : Représentation schématique de l'oscillation du nuage des électrons de conduction (SPR) pour une sphère métallique soumise à un champ électrique¹⁵

A cette échelle, l'or présente une bande d'absorption autour de 520 nm, c'est-à-dire dans le domaine du visible, ce qui fait de lui le matériau le plus utilisé dans le domaine des nano-objets pour cette propriété. La valeur maximale de cette bande d'absorption varie en fonction de la taille et de la forme de ces objets, car la SPR dépend fortement de ces paramètres, la densité d'électrons de surface en étant dépendante. Cette variation de taille est donc accompagnée par un changement de couleur de la solution colloïdale^{91,92}.

1.3.1 Synthèses par réduction d'un sel métallique

1.3.1.1 Réduction de HAuBr_4 par du triisopropylsilane (TIPS)

1.3.1.1.1 Protocole

Ce protocole a été transposé des travaux de synthèse effectués antérieurement au LPCNO pour obtenir des nanofils d'or. Dans certaines conditions expérimentales, des particules d'or sphériques ont été obtenues. C'est donc à partir de ces conditions que nous avons réalisé nos synthèses. La réaction de synthèse de référence se présente comme suit :

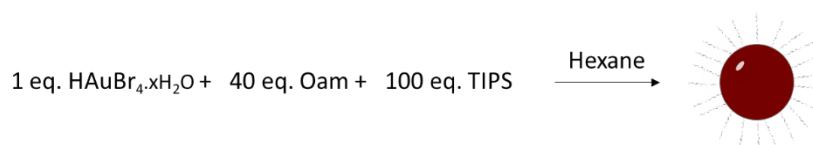


Figure 50 : Schéma de synthèse des NPs d'or par réduction d'un précurseur HAuBR_4 par du TIPS

La synthèse consiste à dissoudre dans un pilulier 22,1 mg ($1,53 \times 10^{-2}$ mol/L) du précurseur d'or, le tétrabromoaurate d'hydrogène ($\text{HAuBr}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), dans 2 mL d'hexane en présence de 665 μL ($6,12 \times 10^{-1}$ mol/L) d'oleylamine (OAm) qui joue le rôle de ligand de coordination. La solution obtenue est jaune. Le mélange est alors mis sous agitation dans un tube à essai et le reste de l'hexane nécessaire à la réaction, c'est-à-dire 0,8 mL, est utilisé pour rincer le pilulier et ajouté au tube. Ensuite, 880 μL ($1,53 \times 10^0$ mol/L) de triisopropylsilane (TIPS) y sont ajoutés et la solution devient instantanément rouge foncé. Le TIPS permet la

réduction du précurseur métallique. Enfin, le milieu est placé dans un bain d'huile à 40 °C pendant 5 heures. En fin de la réaction, une solution colloïdale d'or de couleur rouge vin est obtenue.

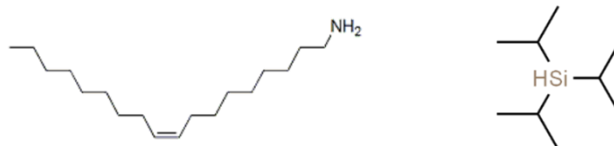


Figure 51 : Schéma des molécules d'OAm (gauche) et de triisopropylsilane (droite)

1.3.1.1.2 Résultats et discussion

Avec le protocole qui consiste à réduire le sel métallique de H_{Au}Br₄ à l'aide du TIPS, les particules obtenues présentent des tailles autour de 6 nm avec la présence de plus petites particules en faible quantité.

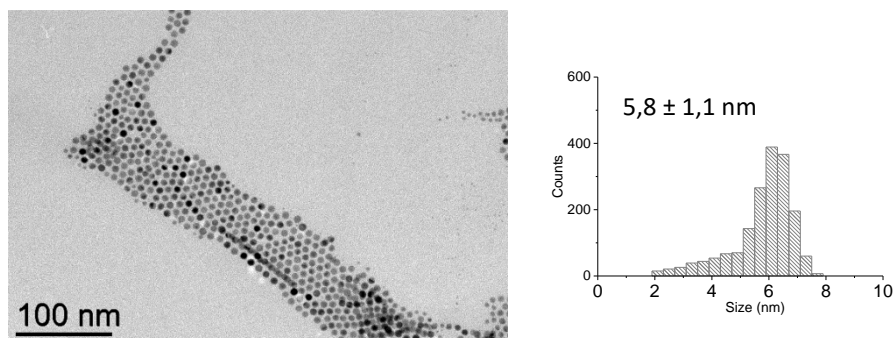


Figure 52 : Nanoparticules d'or synthétisées à partir de la réaction de réduction de H_{Au}Cl₄ par le TIPS

La variation de plusieurs paramètres du milieu réactionnel a été explorée dans le but d'en comprendre quel en était l'impact sur la taille des nanoparticules et leur dispersité. Ainsi, les concentrations globales et relatives des espèces réactives ont été changées ainsi que la température et le temps de réaction. De manière générale, ce qui a été observé est que la variation de ces paramètres engendrait une augmentation de la polydispersité du système avec une déviation pouvant atteindre des valeurs de 50 %.

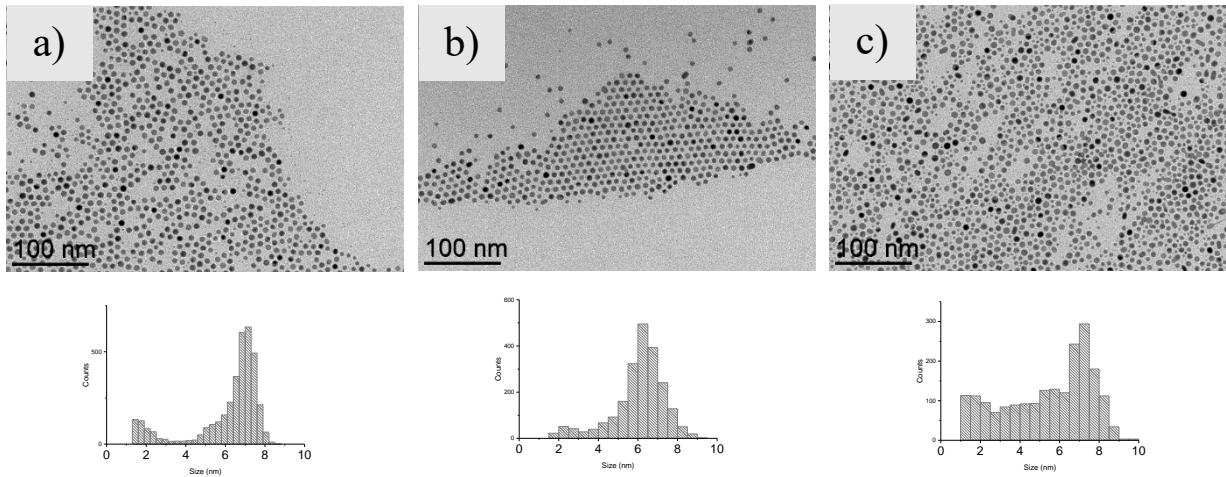


Figure 53 : NPs d'or synthétisées avec a) 50 eq., b) 20 eq. et c) 10 eq. de TIPS

En guise d'exemple, les résultats obtenus en faisant le nombre d'équivalents de TIPS par rapport à la quantité de précurseur (50 eq., 20 eq. et 10 eq, soit entre 2 et 10 fois moins que dans la réaction originelle) sont présentés Figure 53. Plus les concentrations en TIPS sont faibles, plus la dispersité va être large. En revanche, on remarque que la population principale présente une taille qui ne varie que très peu, entre 6,0 nm et 7,0 nm. Enfin, ce paramètre joue également un rôle sur la morphologie des nanoparticules, car celles-ci ne sont plus uniquement sphériques lorsque la concentration en TIPS diminue.

Dans l'ensemble, des observations similaires ont été observées sur tous les paramètres que nous avons explorés, c'est-à-dire la concentration (globale et relative) des espèces et la température. Une gamme très faible de taille de nanoparticule a pu être obtenue, entre 4,8 nm et 6,6 nm, mais cette tendance est aléatoire, non reproductible donc, non contrôlable. De plus, lorsque l'on s'écarte des conditions initiales de réaction, la dispersité n'est plus étroite.

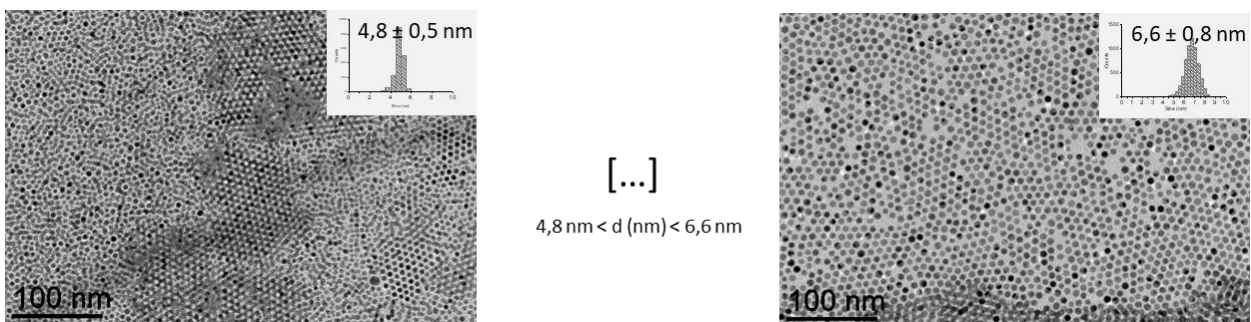


Figure 54 : Gamme de taille de NPs d'or obtenues avec la réaction de réduction du $\text{HAuBr}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ par du TIPS

Ces particules ont été utilisées pendant la première partie de cette thèse afin d'effectuer des essais sur les techniques des dépôts ainsi qu'au sein de systèmes binaires pour lesquels, cette gamme de taille était favorable à l'auto-organisation. Par la suite, nous avons utilisé les NPs synthétisées par réduction de HAuCl_4 par réduction d'un complexe de borane tert-butylamine.

1.3.1.2 Réduction de HAuCl_4 par du borane tert-butylamine complexe

1.3.1.2.1 Protocole

La seconde réaction permettant d'obtenir des nanoparticules d'or est également effectuée à partir d'un sel métallique réduit à l'aide d'un agent réducteur. Le précurseur est cette fois le tétrachloroaurate d'hydrogène ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et le réducteur un complexe de borane tert-butylamine. Ici encore, l'agent stabilisant est l'oleylamine et la réaction s'effectue dans un mélange de 50% de cette dernière et 50% de pentane. La réaction est la suivante :

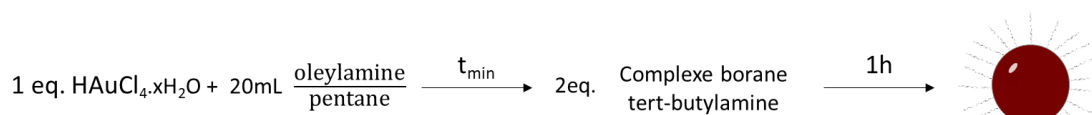


Figure 55 : Schéma de synthèse des NPs d'or par réduction d'un précurseur HAuCl_4 par un complexe de borane tert-butylamine

Expérimentalement, les étapes de la synthèse se déroulent de la manière suivante ; 100 mg de précurseur ($1,25 \times 10^{-2}$ mol/L) et 40 mg de réducteur ($2,30 \times 10^{-2}$ mol/L) sont placés dans des piluliers différents. Un mélange de 10 mL d'OAm et de 10 mL de pentane est préparé. 4 mL de ce mélange est ajouté au réducteur afin de le dissoudre. Le reste du mélange est ajouté au précurseur et laissé agiter pendant un temps précis qui varie en fonction de la taille finale souhaitée pour les nanoparticules. Lorsque ce temps est écoulé, le réducteur est ajouté au précurseur et le mélange est laissé sous agitation pendant environ une heure. En fin de réaction et dans le but d'éliminer l'excès de ligand, la solution est lavée trois fois à l'aide d'un mauvais solvant, l'éthanol, couplé à des cycles centrifugation. La vitesse pour ces trois cycles de centrifugation est adaptée en fonction de la taille des NPs. Lorsque ces dernières sont relativement grosses, de l'ordre de 6-7 nm, 5 000 rpm pendant 10 minutes suffisent à les faire sédimenter en présence de mauvais solvant. Lorsque ces dernières sont plus petites, il faut augmenter cette vitesse entre 5 000 et 10 000 rpm en fonction de la taille des NPs ainsi que le temps entre 10 et 20 minutes. Les nanoparticules sont ensuite redispersées dans le solvant souhaité (alcane, toluène). Il est important d'avoir au moins 2 eq. de réducteur par rapport à la quantité de précurseur et de respecter les concentrations des espèces afin que la réduction des espèces métalliques et donc la nucléation et la croissance s'effectuent de manière homogène. Il faut donc adapter les quantités de chaque espèce ainsi que le volume de solvant à la quantité de précurseur initiale ($C = 1,25 \times 10^{-2}$ mol/L).

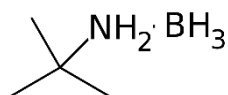


Figure 56 : Schéma du complexe de borane tert-butylamine

L'intérêt de cette réaction réside dans le fait qu'il est possible de contrôler la taille des nanoparticules en variant le temps d'agitation entre le précurseur et le mélange OAm/pentane. En effet, plus cette durée est importante, plus la taille des nanoparticules sera faible. L'interprétation qui a été donnée à ce phénomène est que le sel métallique en présence de l'OAm forme des complexes. Cette complexation génère une première réduction de Au^{III} vers des espèces au degré d'oxydation moins élevé (+II, +I voir 0). Plus la durée de mise en

contact de ces deux espèces est longue, plus le nombre d'espèces métalliques complexées sera important. Ceci s'observe par le fait que la solution passe d'orange à jaune, voire translucide avec le temps. Lors de l'ajout du réducteur, la concentration en espèce réactive est donc variable en fonction du temps. Plus ce dernier est important, plus le nombre d'espèces d'ores et déjà réduites sera important, et plus les le nombre de nucléi le sera également. La concentration en espèce permettant la croissance des nanoparticules est donc plus faible ce qui donne des NPs plus petites. À l'inverse, plus cette durée sera courte, plus le nombre de nucléi sera faible ce qui permet une croissance plus importante des NPs. Dans ce cas, ces dernières présenteront des diamètres plus grands.

1.3.1.2.2 Résultats et discussion

Dans l'objectif de synthétiser des nanoparticules d'or de différentes tailles, nous avons effectué la synthèse décrite ci-dessus en faisant agiter le mélange précurseur/OAm pendant différentes durées : 4 min, 17min et 1h30. La Figure 57 représente des clichés de microscopie électronique à transmission qui ont été effectués sur ces particules.

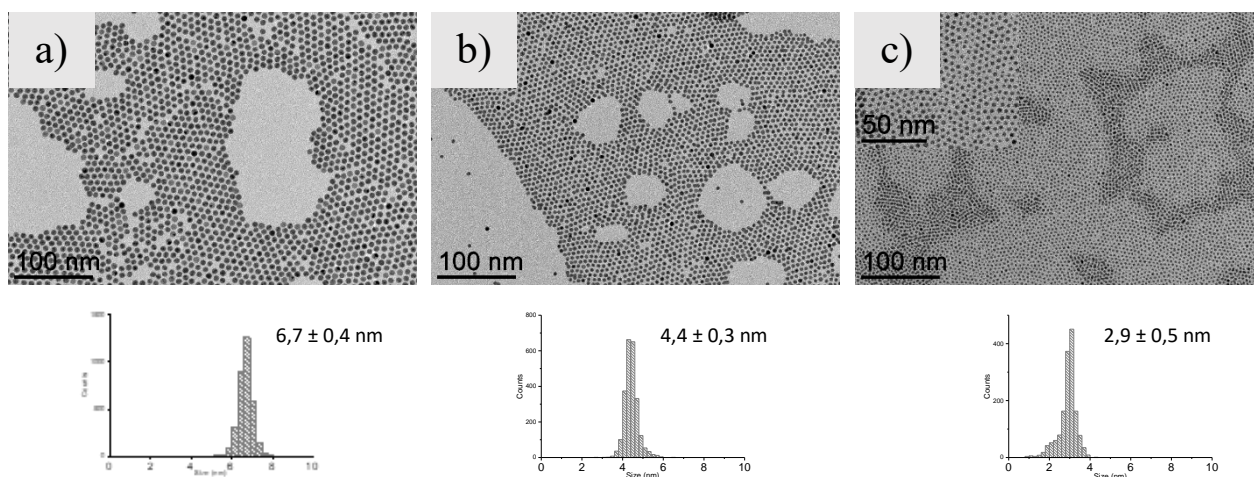


Figure 57 : Images MET des NPs obtenues avec des temps d'agitation de a) 4min, b) 17min et c) 1h30

On observe sur ces images MET que plus le temps d'agitation du mélange avant ajout du précurseur est important, plus la taille des particules synthétisées est petite. En effet, les particules synthétisées avec 4 min d'agitation présentent un diamètre de $6,7 \pm 0,4$ nm tandis que celles dont le temps est de 17 min présentent un diamètre de $4,4 \pm 0,3$ nm. Enfin, avec la durée la plus importante de 1h30, des petites particules de $2,9 \pm 0,3$ nm ont été obtenues. La tendance attendue a donc bien été obtenue.

1.3.2 Contrôle de la dispersité et échange de ligand

En sortie de réaction, les nanoparticules d'or sont dispersées dans un solvant apolaire et stabilisées par de l'oleylamine. Dans l'objectif d'améliorer la distribution de taille des nanoparticules, des précipitations à l'aide d'un mauvais solvant et accompagnées d'une centrifugation mécanique sont réalisées. Dans un premier temps, un mauvais solvant pour les ligands qui stabilise les nanoparticules est ajouté à la solution colloïdale. Les mauvais solvants utilisés dans ce cas seront des alcools. La présence de ces derniers va alors déstabiliser la solution colloïdale et les particules vont alors s'agréger afin de minimiser leur interaction avec

le mauvais solvant. Cette agrégation se fait principalement entre particules de même taille. Puis, une centrifugation est réalisée pour faire précipiter les agrégats. Les particules qui n'ont pas de la même taille que celles qui se sont agrégées se retrouvent alors dans le surnageant et ce dernier est retiré afin de les éliminer. Le précipité est alors redispersé dans un bon solvant.

Afin de sélectionner au mieux la taille des nanoparticules souhaitée, il est possible de jouer sur la polarité du mauvais solvant. En effet, plus les NPs sont petites, plus le solvant utilisé doit être polaire. Ainsi, sur une solution présentant une dispersité de taille large, il est possible de faire précipiter sélectivement des nanoparticules et de séparer les grosses des plus petites.

Un exemple de centrifugation sur des NPs d'or est représenté sur la Figure 58. Sur cette figure, on observe des NPs en sortie de réaction à gauche et les mêmes NPs après centrifugation à l'aide d'un mauvais solvant à droite. La taille moyenne des nanoparticules avant centrifugation était de $4,0 \pm 1,6$ nm et on remarque sur l'histogramme la présence d'une population majoritaire autour de 5,5 nm. Après centrifugation, la taille moyenne des NPs est $5,4 \pm 0,6$ nm. La dispersion de taille a donc été nettement améliorée grâce à cette méthode avec un passage d'une dispersion de 40% à 11%.

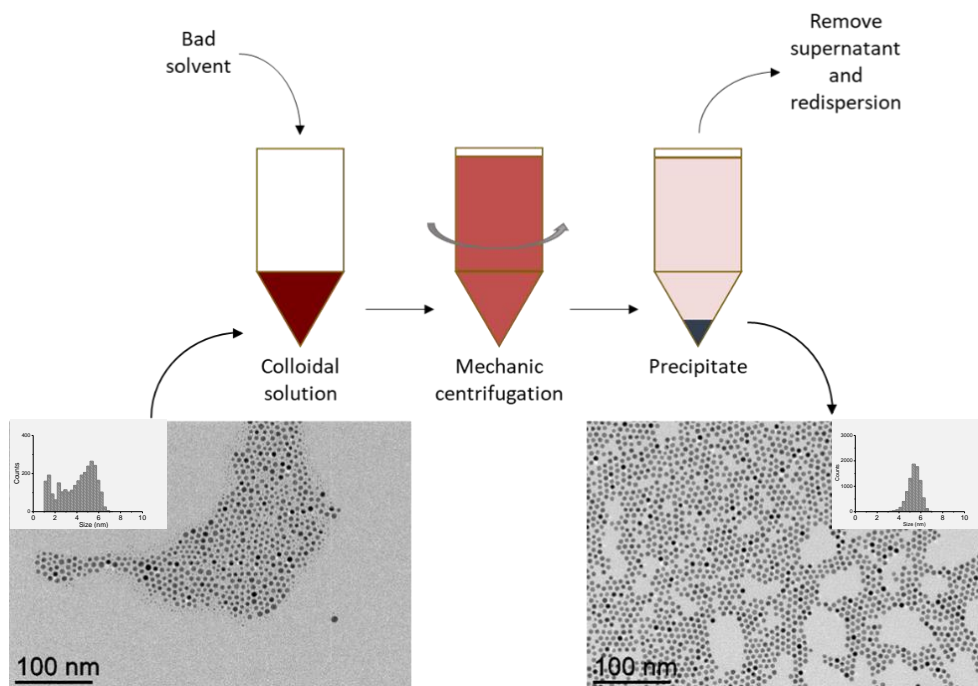


Figure 58: Schéma représentant le processus de centrifugation à l'aide d'un mauvais solvant

Cette technique a donc été utilisée par la suite afin de travailler avec des nanoparticules présentant des dispersions de taille étroites.

2 Assemblage des nanoparticules

2.1 Méthodes de caractérisation

Afin de caractériser des nano-objets et des superstructures composées de ces derniers, les techniques les plus couramment employées sont celle de microscopie électronique, à transmission (MET) ou à balayage (MEB).

La MET est celle que nous avons le plus utilisé dans le cadre de ces travaux. Son principe est basé sur l'envoi d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon de très faible épaisseur et de récupérer le faisceau transmis sur un détecteur après que celui-ci ait été magnifié et focalisé. Le signal est ensuite converti en image digitale. Ces images représentent une projection en deux dimensions d'une structure tridimensionnelle.

La seconde technique que nous avons largement utilisée est le small-angle X-ray scattering (SAXS). Cette technique est basée l'irradiation d'un échantillon par un faisceau de rayon X. Cet échantillon diffuse les rayons X de manière élastique et ce signal est collecté sur un détecteur à deux dimensions, placé à des distances suffisamment importantes pour récupérer uniquement les petits angles (Figure 59, a)). L'intensité des rayons diffusés est déterminée par deux paramètres : le facteur de forme, qui prend en compte la taille et la forme des objets étudiés, et le facteur de structure qui dépend de l'arrangement spatial de ces derniers. Le facteur de forme est dominant lorsque les NPs sont dispersées en solution et permet de donner une information sur la taille, la forme et la dispersité des NPs (Figure 59, b)). Quand les NPs sont en interactions, le facteur de structure apparaît sous forme de pics (Figure 59, c)). Lorsque ces derniers sont empilés dans des arrangements ordonnés tels que les supercristaux, des phénomènes de diffraction ont lieu et des pics de Bragg peuvent être observés.

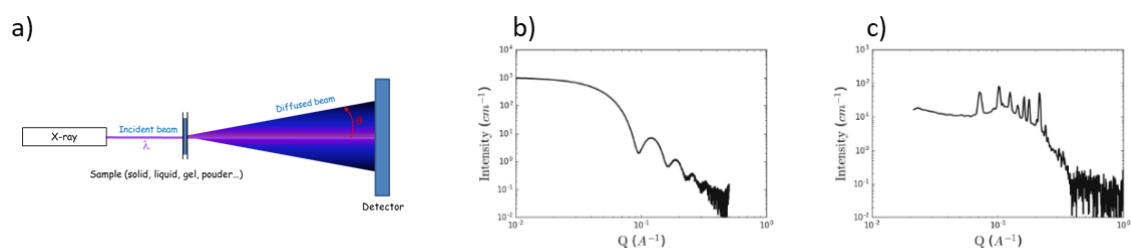


Figure 59 : a) Schéma d'un montage SAXS, b) signal de NPs dispersées en solution composé uniquement du facteur de forme et c) signal de NPs arrangées de façon ordonnées composé du facteur de structure en complément du facteur de forme.

Ces techniques sont complémentaires, car la première permet d'avoir une information locale en deux dimensions, c'est-à-dire, sur quelques couches de nanoparticules, et la seconde permet d'avoir une information globale sur les assemblés, de déterminer leur organisation et le paramètre de maille si le système est cristallin. Le cas échéant, il est également possible de remonter à la taille effective du ligand dans le système.

2.2 Méthodes utilisées au cours de ce travail de thèse

Nous avons vu dans le Chapitre I que plusieurs méthodes sont employées pour favoriser l'auto-assemblage de NPs. Parmi celles-ci on compte les méthodes d'évaporation sur des

surfaces solides et liquides, la déstabilisation à l'aide de solvant ou encore la sédimentation gravitationnelle. Au cours de ce travail de thèse, plusieurs méthodes ont été testées afin de déterminer laquelle était la plus appropriée aux systèmes étudiés. Les techniques ont été sélectionnées selon plusieurs critères. Les interactions physico-chimiques entre les particules, le milieu d'assemblage, c'est-à-dire la nature du solvant, et la vitesse d'évaporation de ce dernier, sont des paramètres clés pour l'auto-assemblage de nanoparticules. Aussi, la méthode d'assemblage peut être sélectionnée en fonction de la technique de caractérisation souhaitée pour l'échantillon.

2.2.1 Assemblage sur substrat

Ici, plusieurs substrats ont été utilisés pour s'adapter au mieux à la technique de caractérisation employée pour étudier les nanoparticules ainsi que les réseaux formés par ces dernières. Afin d'analyser les particules dans le but d'avoir une information sur leur taille, des dépôts sur une grille de microscopie, adaptée à la technique MET sont réalisés sur papier filtre.

Pour caractériser des assemblages par SAXS, les substrats utilisés ont d'abord été des lames de verre très mince, c'est-à-dire une lamelle de microscopie, puis des bandes adhésives de Kapton. L'avantage de ce dernier est qu'il absorbe peu les rayons X, exceptés aux valeurs $q = 0,404 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 0,805 \text{ \AA}^{-1}$ où ce dernier présente de pics d'intensité faibles et larges. Le pic large correspondant est facile de soustraire à partir d'une référence de ce matériau. Dans les deux cas, une goutte de solution colloïdale est déposée sur ces substrats et laissée évaporer avant d'analyser l'assemblage résultant. Afin de réaliser les caractérisations par SAXS et MET sur le même dépôt, une grille de microscopie peut être placée sur ces substrats, le dépôt de la goutte de solution colloïdale sera alors réalisé conjointement sur la grille et sur le substrat.

Enfin, des dépôts sur des plaques de silicium de 5 mm de côté ont été effectués afin d'analyser les dépôts en microscopie électronique à balayage, mais également pour effectuer des mesures de transport électrique sur des plaques de silicium comportant des peignes interdigités d'or en surface. Pour ces dépôts, une goutte de solution colloïdale de 10 μL est déposée à la surface du silicium puis laissée évaporer. Comme dans le cas de la plaque de verre et de la bande de Kapton, une grille de MET peut être placée en son centre avant le dépôt afin de coupler ces techniques à une caractérisation par microscopie électronique à transmission. Cette dernière technique de dépôt s'est avérée être un avantage pour les caractérisations destinées à la MET. En effet, lors du dépôt, la goutte ne s'étale pas, car les limites de cette dernière sont fixées par la forme du support (carré), ce qui limite le coffee ring effect. L'assemblage se forme donc de manière plus homogène sur l'ensemble de la surface du substrat pendant l'évaporation et par extension, sur la grille de microscopie.

2.2.2 Dépôt sur diéthylène glycol

2.2.2.1 Méthode

La méthode de dépôt sur diéthylène glycol (DEG) est une technique d'évaporation contrôlée d'une solution colloïdale à la surface d'un mauvais solvant dont le point d'ébullition est élevé pour que ce dernier ne s'évapore pas en même temps que la solution contenant les nanoparticules. Cette méthode présente deux avantages ; le DEG étant liquide, l'interface entre ce dernier et la solution contenant les nanoparticules est parfaitement lisse et permet ainsi aux particules de s'assembler sans rencontrer de défauts de surface. De plus, le DEG étant un mauvais solvant par rapport à celui de la solution colloïdale, l'agglomération des particules y est favorisée.

Expérimentalement, cette technique consiste à mettre un fond de ce solvant dans une boîte de pétri et déposer la solution colloïdale à sa surface. La boîte peut être recouverte dans le but de favoriser une évaporation lente. Après évaporation de la solution, le surnageant est ensuite récupéré en plongeant une grille de microscopie à la surface, à la verticale (Figure 60). Elle est ensuite déposée sur un papier-filtre dans le but d'absorber l'excès de DEG.



Figure 60 : Schéma du dépôt sur diéthylène glycol

2.2.2.2 Discussion

2.2.2.2.1 Assemblage à un seul composant

Les particules utilisées lors de cette étude sont les nanoparticules de ruthénium. Ces dernières ont été obtenues à l'aide d'une synthèse en milieu polyol permettant d'obtenir des nanoparticules de tailles contrôlées et présentant une dispersité étroite. Ces particules peuvent être fonctionnalisées par des ligands de différentes natures (amines, alcane-thiols) et dont la longueur de la chaîne carbonée est variable. Le ligand de référence utilisé pour ces nanoparticules est le dodécane-thiol, car il est couramment utilisé dans la littérature. Il s'agit donc du ligand présent pour caractériser la taille des nanoparticules par microscopie électronique à transmission (MET). Par comparaison à l'assemblage sur DEG, un dépôt rapide a été réalisé en déposant une goutte de la solution colloïdale sur une grille de microscopie supportée par un papier filtre. De façon générale, on observe que, même avec l'évaporation extrêmement rapide sur un papier filtre, les nanoparticules de ruthénium tendent à s'auto-assembler (Figure 61). En effet, on remarque que dans certaines portions des clichés, les figures formées par les particules proches les unes des autres ont tendance à former des configurations hexagonales.

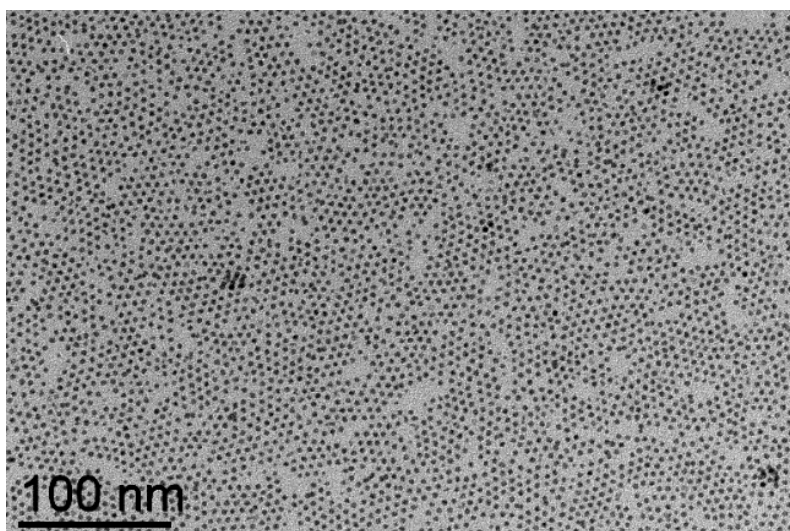


Figure 61 : Clichés MET de nanoparticules de 3.7 ± 0.3 nm préparées par dépôt d'une goutte de solution colloïdale sur papier filtre

Afin de comparer cette technique aux assemblages formés sur papier filtre, une solution colloïdale de nanoparticules de Ru de $3,7 \pm 0,3$ nm stabilisées par 2 équivalents de dodécane-thiol a été déposée sur diéthylène glycol et laissée évaporer. Sur l'image MET de la Figure 62, on observe que les nanoparticules s'assemblent pour former un réseau. La présence de moirés⁸³, met en évidence que cet assemblage est formé d'une première couche surmontée d'une seconde en formation selon un empilement non compact. Ces résultats montrent donc que cette technique de dépôt favorise l'auto-assemblage des particules.

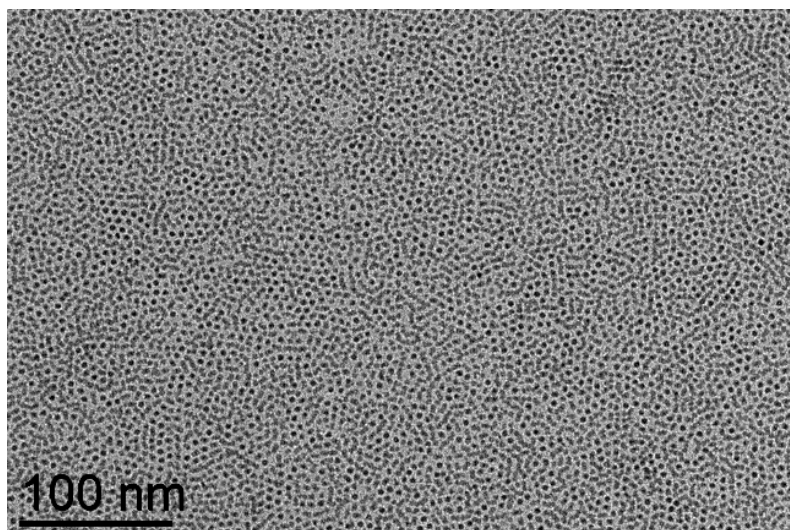


Figure 62 : Nanoparticules de ruthénium (3.7 nm) stabilisées avec 2 eq. de dodécane-thiol, dépôt sur DEG

Nous avons par la suite fonctionnalisé ces nanoparticules par des ligands plus courts tels que le nonanethiol et l'heptanethiol afin d'observer les effets d'une chaîne carbonée plus courte sur l'auto-assemblage de ces nanoparticules. Les résultats obtenus pour les particules recouvertes de nonanethiol sont représentés sur la Figure 63 qui est composée d'images de MET. Ici, on remarque que les NPs se sont auto-assemblées, comme dans le cas de celles recouvertes par du dodécane-thiol, mais que cet assemblage mène dans ce cas à des objets multicouches en trois dimensions. Cependant, on remarque que ces objets présentent

principalement une structure désorganisée (carré bleu) et ponctuellement des réseaux cristallins (carré rouge).

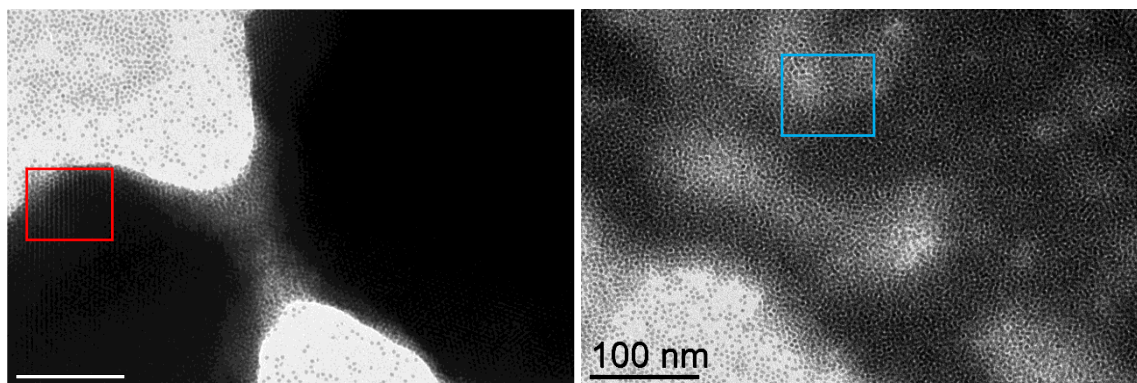


Figure 63 : Nanoparticules de ruthénium (3.7 nm) stabilisées avec 2 eq. de nonanethiol, dépôt sur DEG

La Figure 64 est une image de microscopie électronique à transmission de nanoparticules enrobées par de l'heptanethiol et déposées sur du diéthylène glycol jusqu'à évaporation complète du toluène. On observe que, contrairement aux assemblages effectués avec le dodécaneethiol (Figure 62), les particules s'assemblent en 3D. On remarque plusieurs types d'assemblages différents dont l'ordre de grandeur est de la centaine de nanomètres. Parmi ces derniers, il existe des arrangements organisés selon la configuration hexagonale compact de type A-B. Certaines super-cristallites présentent alors un empilement ABAB (zone rouge) et d'autres ABCA (zone jaune)⁹³. On observe également des zones présentant des moirés (zone bleue) comme dans le cas du dodécaneethiol qui révèlent un assemblage non organisé.

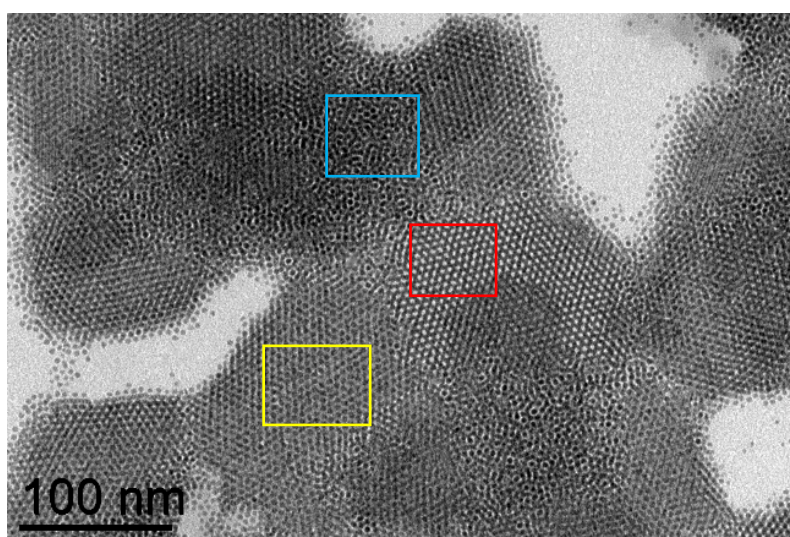


Figure 64 : Nanoparticules de ruthénium (3.7 nm) stabilisées avec 2 équivalents d'heptanethiol, dépôt sur DEG. Empilement ABAB (zone rouge), ABCA (zone jaune), moirés (zone bleue)

On observe donc avec cette technique et ces nanoparticules que les assemblages sont favorisés, quelle que soit la taille du ligand. En revanche, plus le ligand est court, plus les assemblages se forment en trois dimensions et plus les réseaux obtenus sont organisés. Ceci peut être expliqué par le fait que lorsque la taille du ligand diminue par rapport au rayon de la NPs, ces dernières se comportent entre elles comme des sphères dures comme cela a été

expliqué dans le Chapitre I. Ceci favorise alors la formation de réseaux cristallins compacts de type FCC ou HCP en 3D qui correspondent aux zones ABCA et ABAB de l'image. A l'inverse, lorsque le ligand est plus long, les NPs se comportent comme des sphères molles et leur assemblage mène à des structures plus complexes. C'est en effet ce qui est observé dans le cas des NPs stabilisées par du nonanethiol et du dodécaneethiol.

2.2.2.2.2 Assemblages binaires

Des premiers essais sur des mélanges binaires de NPs se Ru et d'Or ont été effectués avec cette méthode de dépôt. La taille des NPs de Ru sont de 3,2 nm et celles d'Or de 6,0 nm. Ici encore, nous avons comparé des assemblages obtenus avec des nanoparticules stabilisées par des ligands de différentes tailles, le nonanethiol et le dodécaneethiol. Sur la Figure 65, on observe qu'avec le ligand le plus court, c'est-à-dire le nonanethiol en a, les particules forment des réseaux cristallins ségrégués. En revanche, sur l'image b, on observe qu'en présence de dodécaneethiol, les nanoparticules s'auto-assemblent de façon aléatoire, mais leur mélange est homogène. On remarque donc ici que la longueur de la chaîne carbonée du ligand va jouer un rôle sur le type de réseau obtenu à partir d'un mélange binaire de particules.

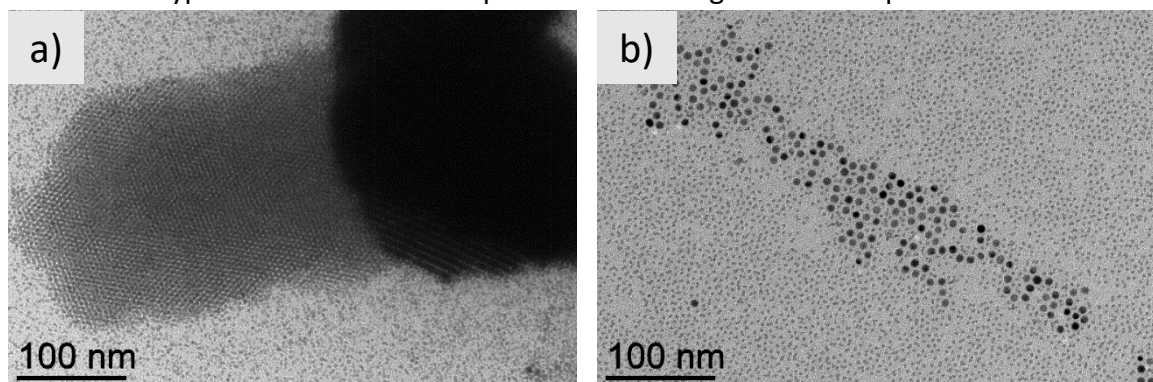


Figure 65 : Mélange binaire de NPs de ruthénium (3.2nm) et d'or (6,0 nm) stabilisées avec du a) nonanethiol et du b) dodécaneethiol, dépôt sur DEG

Ces études préliminaires nous ont permis d'observer des phénomènes induits par la longueur du ligand par rapport au diamètre des nanoparticules et de nous intéresser plus en détail à l'effet du ligand dans la suite de ce travail de thèse. Ces résultats seront présentés dans le Chapitre III. En revanche, cette technique de dépôt présente un inconvénient majeur qui a été un frein à son utilisation. En effet, le DEG présentant un point d'ébullition élevé, il est difficile de l'éliminer après l'assemblage des superstructures. De plus, il est relativement difficile de récupérer ces assemblages à sa surface afin de les transférer sur différents supports dans le but de les caractériser. Cette technique n'a donc pas été utilisée dans la suite de ce travail, bien qu'elle nous ait donné de premières informations intéressantes sur les systèmes étudiés.

2.2.3 Dépôt sous atmosphère contrôlée

2.2.3.1 Méthode

La troisième méthode qui a été mise au point pour assembler les nanoparticules est une méthode qui consiste à placer l'échantillon dans une atmosphère saturée en solvant au cours

de l'évaporation de la solution colloïdale. Différents solvants peuvent être utilisés lors de cette méthode. Par exemple, le même solvant que la solution colloïdale peut être utilisé afin de saturer le milieu de ses vapeurs et ainsi, ralentir la vitesse d'évaporation. Mais il est également possible d'utiliser un mauvais solvant pour favoriser l'agrégation des particules et ainsi, influencer la façon dont elles vont s'auto-assembler. Cette méthode s'adapte à tout type de substrat.

Dans la plupart des cas, la surface des particules est recouverte de molécules leur assurant leur stabilité en solution et déterminant leur solubilité dans un solvant donné. Or, l'effet du solvant sur la stabilité d'une suspension colloïdale et sur la dispersion des nanoparticules dans le milieu est un point clé pour influencer l'auto-assemblage. Jouer sur les affinités entre le solvant et les ligands de surface peut donc influencer les interactions inter-particulaires, elles-mêmes gouvernées par le ligand. Dans le cas de particules en suspension dans un solvant organique, ces molécules forment une couche à la surface des particules avec leur chaîne hydrocarbonée orientée vers le solvant apolaire. La méthode de non-solvant, appelée méthode de déstabilisation⁹, consiste à sursaturer le milieu environnant avec un solvant polaire qui va alors diffuser dans la solution colloïdale. Pour minimiser les interactions avec ce solvant, les particules dont la surface est gouvernée par les propriétés des chaînes hydrocarbonées vont s'auto-assembler.

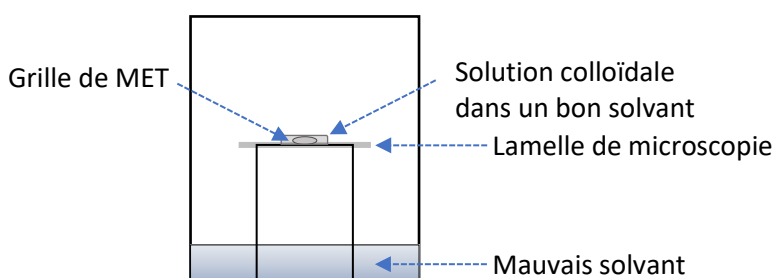


Figure 66 : Schéma du montage pour la méthode de déstabilisation par un mauvais solvant

Le montage mis au point au cours de cette étude consiste à mettre une grille de MET sur une lamelle de microscopie qui sert de support aux assemblages afin de les analyser par SAXS. L'ensemble est alors déposé sur un support afin de surélever le système et placé dans un environnement que l'on peut fermer (ex : boîte avec un couvercle). Un mauvais solvant, ici l'éthanol, est placé au fond de la boîte puis la solution contenant les nanoparticules, ici dans le toluène ou l'hexane, est déposée sur le système grille de MET - lamelle de microscope. La boîte est alors fermée dans le but d'avoir une évaporation lente et également de permettre aux vapeurs d'éthanol de se dissoudre dans la solution colloïdale (Figure 66).

2.2.3.2 Discussion

2.2.3.2.1 Assemblages à un seul composant

Dans le but de comparer la technique de dépôt sous atmosphère contrôlée à celle sur papier filtre et DEG, les NPs de ruthénium de 3,7 nm enrobées des trois ligands précédents ont été analysées par MET après dépôt dans ces conditions. La Figure 67 représente trois images MET de ces assemblages. a, b et c sont les images correspondants aux NPs stabilisées par du

dodécane-thiol, du nonanethiol et de l'heptanethiol. On remarque ici qu'avec cette technique, et, quelle que soit la longueur du ligand, des assemblages en trois dimensions sont favorisés et que les particules ont tendance à former des réseaux cristallins.

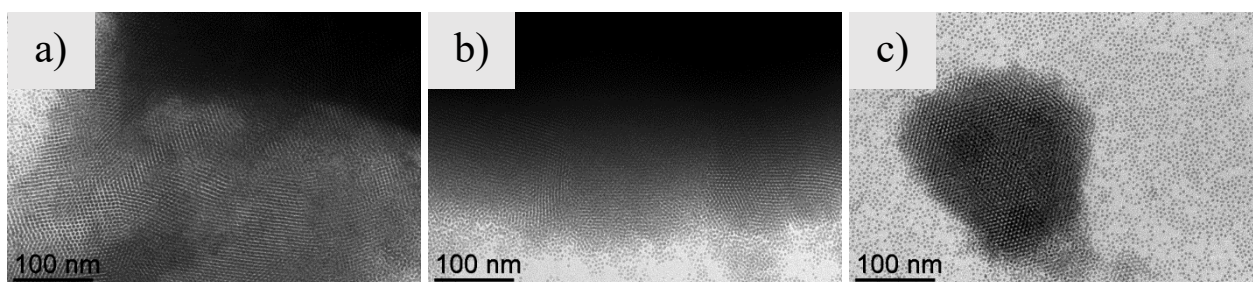


Figure 67 : Nanoparticules de ruthénium (3.7 nm) stabilisées avec a) du dodécane-thiol b) du nonanethiol et c) de l'heptanethiol, dépôt sous atmosphère saturée

2.2.3.2.2 Assemblages binaires

Des essais d'assemblages binaires ont été réalisés avec cette technique de dépôt, dans une atmosphère saturée par un mauvais solvant. Ici, les NPs de Ru de 2,1 nm et des NPs d'Or de 6,6 nm, stabilisées avec du dodécane-thiol, ont été utilisées. Des premières observations par microscopie électronique à transmission ont été effectuées.

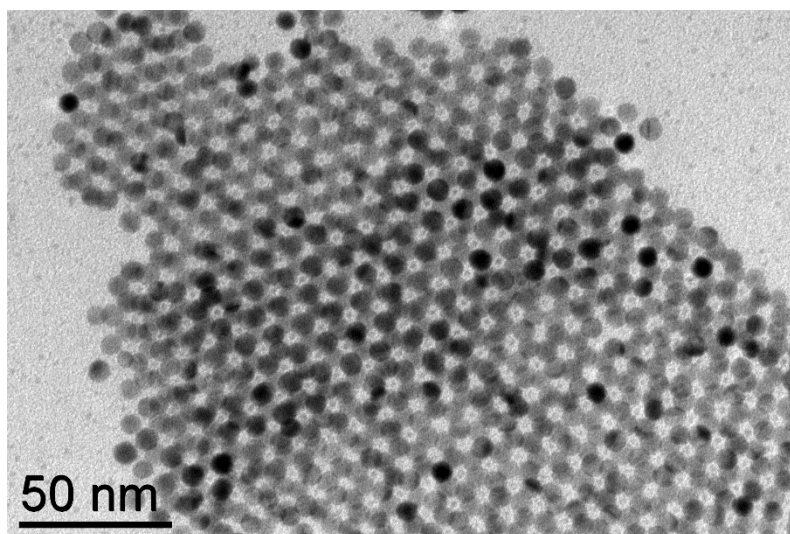


Figure 68 : Mélange binaire de NPs de ruthénium (2,1nm) et d'or (6,6 nm) stabilisées avec du dodécane-thiol, dépôt sous atmosphère saturée

Les résultats MET que l'on visualise sur la Figure 68 mettent en évidence des objets cristallisés selon un empilement ABAB des nanoparticules d'or se sont formés et que ces derniers présentent des sites octaédriques dans lesquels les nanoparticules de Ru viennent s'intercaler. Les mêmes observations ont été effectuées sur ce système dans une atmosphère saturée par le solvant de la solution colloïdale.

Que ce soit pour les assemblages à un seul composant ou à plus, cette technique de dépôt consistant à ralentir la vitesse d'évaporation du système permet d'obtenir des objets qui s'auto-assemblent. Par la suite, nous avons utilisé cette méthode, car elle est simple à mettre en place et nous permet d'étudier des objets à la fois en microscopie et en SAXS.

2.2.4 Assemblage dans un capillaire

Enfin, une technique d'assemblage en capillaire a été réalisée dans l'objectif d'effectuer des caractérisations par SAXS. L'avantage de cette technique est qu'elle donne une grande liberté sur l'étude du système. En effet, ce dernier peut être caractérisé après évaporation, comme pour les autres techniques, mais également en solution. Il est ainsi possible d'effectuer des études diverses du système pendant la formation des assemblages afin de comprendre au mieux les mécanismes en faisant varier des paramètres tels que le solvant, la température ou encore la vitesse d'évaporation.

Ce dernier point est intéressant, car il est facile avec cette technique de contrôler cette vitesse d'évaporation du solvant. En effet, le diamètre étroit des capillaires favorise une évaporation lente du solvant, ce qui favorise généralement la formation des auto-assemblage, mais permet également de moduler cette vitesse d'évaporation en faisant passer des flux de gaz (azote, argon, air) à l'intérieur de ce dernier.

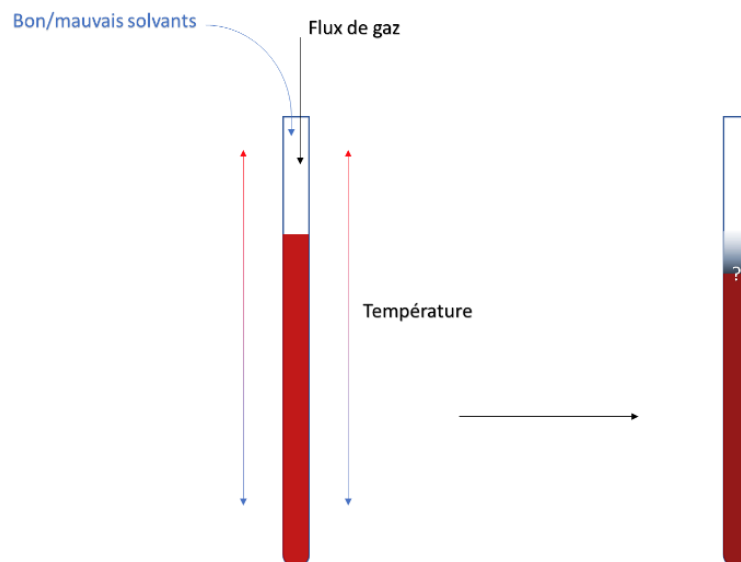


Figure 69 : Schéma d'un assemblage préparé en capillaire

Conclusion

Avec pour objectif d'effectuer des assemblages à un ou plusieurs composants avec des nanoparticules de différentes tailles, nous avons réalisé des synthèses de nanoparticules d'or et de ruthénium par réduction de sels métalliques. Ces synthèses nous ont permis d'effectuer un contrôle précis du diamètre de ces dernières et d'obtenir de petites nanoparticules inférieures à 10 nm dans les deux cas. Ces nanoparticules nous ont permis d'effectuer des premiers tests d'auto-assemblages et ainsi, d'optimiser les méthodes de dépôt qui convenaient le mieux à ces objets et aux techniques utilisées pour les caractériser. La première technique utilisée était celle consistant à déposer la solution et la laisser évaporer sur de DEG. Celle-ci nous a permis d'obtenir des résultats préliminaires sur le comportement de nos systèmes. Elle n'a cependant pas été utilisée par la suite pour des raisons techniques. Les études suivantes ont été menées sur des substrats solides ou dans des capillaires en contrôlant l'atmosphère du système en la saturant avec des solvants ou en les laissant évaporer à l'air. Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à l'impact de la couche de ligand sur la formation de réseaux de particules de même taille et de réseaux binaires.

Chapitre III : Effets du ligand

Table des matières

| | | |
|-------|--|-----|
| 1 | Effet de la longueur du ligand..... | 80 |
| 1.1 | Systèmes à un seul composant | 80 |
| 1.1.1 | Nanoparticules de ruthénium | 80 |
| 1.1.2 | Nanoparticules d'or..... | 92 |
| 1.2 | Supercristaux binaires | 99 |
| 1.2.1 | De type NaCl..... | 99 |
| 1.2.2 | De type NaZn ₁₃ | 104 |
| 2 | Effet de la quantité relative de ligand..... | 110 |
| 3 | Conclusion..... | 118 |
| 1 | Évaporation du solvant | 124 |
| 1.1 | Nature du solvant sur un réseau de type NaCl | 125 |
| 1.2 | Réseau de type NaZn ₁₃ | 128 |
| 1.2.1 | Vitesse d'évaporation du solvant..... | 128 |
| 1.2.2 | Nature du solvant..... | 130 |
| 1.3 | Dynamique d'auto-assemblage sur un système à un seul composant..... | 132 |
| 2 | Cristallisation sélective suivant l'ajout d'un mauvais solvant | 138 |
| 2.1 | Systèmes à un seul composant | 138 |
| 2.1.1 | Influence de la taille des NPs | 138 |
| 2.1.2 | Influence de la concentration en NPs | 143 |
| 2.1.3 | Discussion..... | 145 |
| 2.2 | Systèmes binaires..... | 146 |
| 2.2.1 | Nanoparticules d'or de 6,5 et 4,3 nm | 147 |
| 2.2.2 | Nanoparticules d'or de 6,5 et 2,1 nm | 154 |
| 3 | Conclusion..... | 157 |

1 Effet de la longueur du ligand

1.1 Systèmes à un seul composant

1.1.1 Nanoparticules de ruthénium

1.1.1.1 Agglomération en solution, après extraction

Pour réaliser l'assemblage des nanoparticules de ruthénium, les particules doivent être en premier lieu extraites du milieu réactionnel. En effet, comme précisé dans la partie sur la synthèse de ces particules, elles sont initialement stabilisées par de l'acétate de sodium dans le solvant réactionnel qui est le 1,2-propanediol. Celles-ci sont ensuite extraites dans du toluène contenant un ligand thiol. Nous avons utilisé des thiols, car ils stabilisent fortement les nanoparticules grâce à la formation de liaisons de coordination soufre-ruthénium. Trois tailles de particules ont été obtenues à partir de la synthèse en milieu polyol : 2,1, 3,8 et 4,6 nm. Dans cette première partie, nous ne présenterons que les particules de plus petit et de plus grand diamètres, c'est-à-dire les NPs de 2,1 et 4,6 nm. Ces deux solutions colloïdales ont été extraites par 2 équivalents (eq.) de dodécane-thiol ($L_{\text{theo}} = 1,7 \text{ nm}^{47}$) et d'heptane-thiol ($L_{\text{theo}} = 1,0 \text{ nm}^{47}$). Ici, le nombre d'équivalents est exprimé par rapport à la quantité de métal utilisé pour synthétiser les nanoparticules de ruthénium. Pour l'extraction, la solution colloïdale après réaction est placée dans un pilulier et le mélange de toluène contenant la proportion de ligand nécessaire y est ajouté. Le mélange de phase est agité vigoureusement puis il est laissé pendant 10 min dans un bain à ultrason afin de maximiser la surface de l'interface entre les deux phases de l'extraction. Cette opération est ensuite répétée deux fois. Enfin, le contenu est laissé une nuit au repos afin que l'extraction soit complète. Différentes observations ont été effectuées en fin d'extraction entre les deux phases en fonction de la taille des nanoparticules ainsi que de la taille de la chaîne alcane des ligands (Figure 70, a)). On observe premièrement que les extractions ne sont pas complètes, car le propanediol reste légèrement

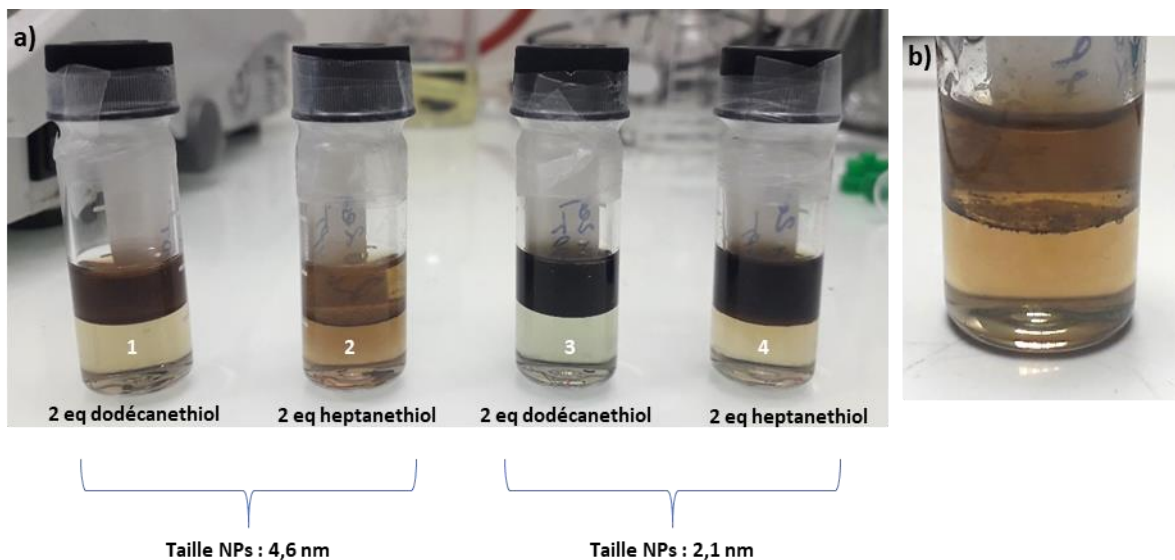


Figure 70 : a) Photos de solutions colloïdales de nanoparticules de Ru de 4,6 nm (1 et 2) et de 2,1 nm (3 et 4) après extraction en présence de dodécane-thiol (1 et 3) et de l'heptane-thiol (2 et 4). La phase la plus dense (en bas) est le polyol, solvant de synthèse. La phase la moins dense (en haut) est la solution de thiol dans le toluène b) Photo d'une solution colloïdale de nanoparticules de Ru de 4,6 nm après extraction avec de l'heptane-thiol.

coloré (phase inférieure). L'extraction est donc plus ou moins importante en fonction de la taille des NPs ainsi que du ligand utilisé. Dans le cas des plus petites particules, l'extraction est quasiment totale, car on observe que la phase inférieure, c'est-à-dire le propanediol, est quasiment incolore. Dans le cas de celle de 4,6 nm, on observe que cette extraction est également quasiment totale en présence de dodécane-thiol, mais qu'avec un ligand plus court, l'heptane-thiol, celle-ci est partielle. De plus, comme le montre la Figure 70, b), de gros agrégats se sont formés et ont sédimenté au niveau de l'interface entre les deux solvants. Ceux-ci restent à l'interface, car les chaînes carbonées du ligand sont hydrophobes et ne sont donc pas miscibles dans le propanediol hydrophile. Ceci mène à l'hypothèse que lorsque les plus grosses particules sont enrobées d'un ligand long comme le dodécane-thiol, les NPs restent mieux dispersées. Au contraire, la présence d'un ligand court comme l'heptane-thiol va avoir tendance à déstabiliser ces dernières et la formation d'agrégats entraîne leur précipitation.

Afin d'avoir une information sur l'état d'agglomération des NPs en solution en fonction de leur diamètre ainsi que de la longueur de chaîne du ligand utilisé, des mesures SAXS en solution ont été réalisées (Figure 71 et Figure 72). La Figure 71 représente les diagrammes SAXS obtenus en caractérisant les solutions colloïdales des NPs de 2,1 nm stabilisées par du dodécane-thiol et de l'heptane-thiol. On observe qu'en présence de dodécane-thiol (bleu), seul le facteur de forme des NPs apparaît, ce qui met en évidence que les particules sont bien dispersées en solution. Dans le cas de la solution de NPs stabilisées par de l'heptane-thiol dont le signal apparaît en rouge sur la figure, l'intensité apparaît plus importante avec une pente non nulle aux petits q . Ceci met en évidence la présence d'agrégats en solution. Pour cette taille de particules, on peut donc conclure qu'un ligand plus long permet une meilleure stabilité des NPs en solution.

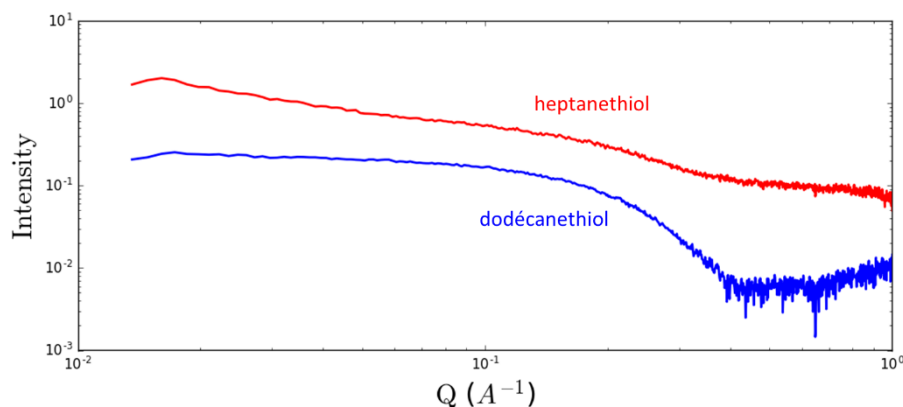


Figure 71 : Signal SAXS de solutions colloïdales de NPs de Ru de 2,1 nm stabilisées par de l'heptane-thiol (rouge) et du dodécane-thiol (bleu)

Puis, l'expérience a été répétée sur les NPs présentant un diamètre de 4,6 nm. Sur la Figure 72, on observe ici encore que dans le cas des NPs stabilisées par du dodécane-thiol, le diagramme SAXS révèle uniquement le facteur de forme des NPs, ce qui met en évidence qu'elles sont stables et dispersées en solution. Dans le cas de l'heptane-thiol, on observe cette fois la présence d'un pic marqué à $q = 0,12 \text{ \AA}^{-1}$ et une augmentation de l'intensité aux petits

q , ce qui met en évidence que les particules sont agrégées en solution avec une distance de corrélation de 6,4 nm. La distance entre la surface des NPs voisines est donc d'une valeur de $e = 1,8$ nm. La longueur effective du ligand dans ce système est donc de 0,9 nm, à comparer à la distance théorique du ligand de 1,0 nm, ce qui révèle que les ligands sont interdigités d'environ 20 % dans le réseau (le détail des calculs d'interdigitation est donné dans la Partie 1.1.1.2). On observe donc que la présence d'un ligand plus court engendre une agrégation en solution des NPs, quelle que soit leur taille. Cette agrégation est cependant plus marquée lorsque les particules sont grosses.

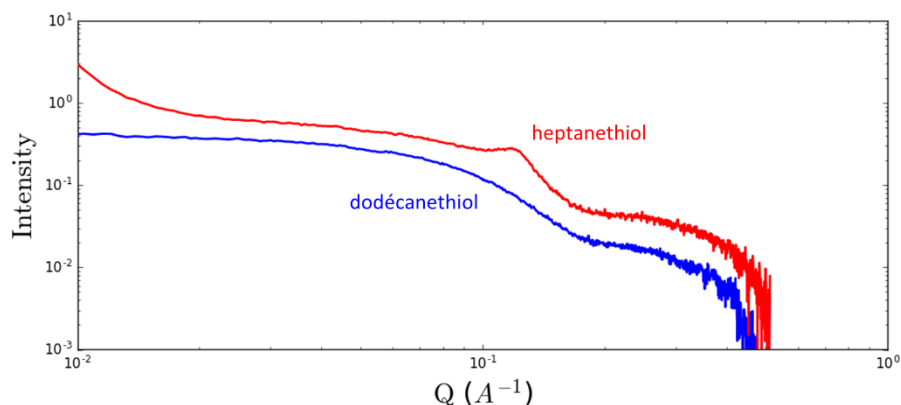


Figure 72 : Signal SAXS de solutions colloïdales de NPs de Ru de 4,6 nm stabilisées par de l'heptanethiol (rouge) et du dodécaneethiol (bleu)

Nous avons discuté dans le Chapitre I des effets de la longueur de ligand sur la stabilité des NPs en solution présentant des diamètres différents. En effet, Monego et al.⁶⁷ ont mis en évidence que dans un système où les particules présentent des diamètres importants (> 8 nm), augmenter la longueur du ligand augmente la stabilité des NPs en solution. Les répulsions entre les chaînes désordonnées des ligands réduisent alors les interactions vdW entre les cœurs inorganiques. À l'inverse, la stabilité colloïdale de particules présentant des diamètres inférieurs à 6 nm diminue en présence de ligands plus courts. Il est intéressant de noter que les conclusions rapportées sur le cas des petites particules dans les travaux de Monego et al. – cas qui correspond à nos systèmes – sont contraires aux résultats que nous avons obtenus. Plusieurs différences existent cependant entre les deux études. Les particules utilisées sont composées d'or, alors que nos systèmes sont composés de particules plus petites et de ruthénium. La différence de densité électronique entre les deux éléments implique des forces de Van der Waals plus faibles dans nos systèmes. En plus, ces derniers ont travaillé en présence de ligands dont la chaîne carbonée est supérieure à 12 carbones alors que nous avons étudié des ligands dont le nombre de carbones est inférieur à 12. Les tendances observées en fonction de la longueur du ligand dépendent donc de la gamme de taille choisie. Enfin, le solvant utilisé dans leurs simulations et leurs expériences est du décane. Dans notre cas, il s'agit de toluène. Or, dans une autre étude, Doblas et al.⁶⁸ ont reporté que le toluène est un moins bon solvant que les alcanes et que dans ces dernières, les nanoparticules s'agglomèrent plus facilement. Les effets observés dans notre étude peuvent donc être également liés à un effet de solvant.

Lors de l'extraction des NPs, un autre phénomène a également été observé : plus la proportion relative de ligands par rapport à celle de NPs est faible, moins l'extraction est complète. La Figure 73 est une photographie de solutions colloïdales de NPs de 2,1 nm après extraction en présence de 0,1, 0,5, 1 et 2 eq. de dodécane-thiol. On observe d'après l'intensité de la couleur des solutions colloïdales que plus la proportion de ligand est importante, plus les solutions colloïdales sont concentrées. Afin de comprendre quelles sont les interactions entre les particules et le ligand en solution, une étude par RMN DOSY a été effectuée sur des NPs de Ru de deux diamètres différents, 2,1 nm et 4,6 nm, en présence de 0,5 et 2 eq. de dodécane-thiol. Les analyses ont été effectuées après extraction dans le toluène D8. L'objectif de cette technique est de déterminer les coefficients de diffusion des ligands en solution et en interaction avec la surface des NPs afin de déterminer s'il y a des échanges entre les ligands libres et liés. Les mesures DOSY permettent de remonter aux coefficients de diffusion D des ligands dans chacun des systèmes.

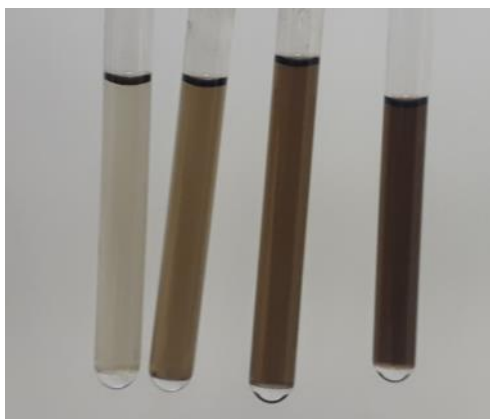


Figure 73 : Solutions colloïdales de NPs de Ru de 2,1 nm après extraction en présence de 0,1, 0,5, 1 et 2 eq. de dodécane-thiol

Le spectre de RMN du proton du dodécane-thiol est représenté sur la Figure 74. On observe un triplet à 0,96 ppm correspondant aux protons du méthyle de la chaîne carbonée du dodécane-thiol ainsi qu'un multiplet à 1,40 ppm correspondant aux protons des CH₂ de cette chaîne. Le quadruplet à 2,25 ppm correspond au déplacement chimique des protons en alpha du thiol et le triplet à 1,2 ppm à celui du proton du thiol. L'étude par RMN DOSY a donc été effectuée entre 0,8 et 1,5 ppm qui est la zone correspondant aux déplacements chimiques des protons de cette molécule.

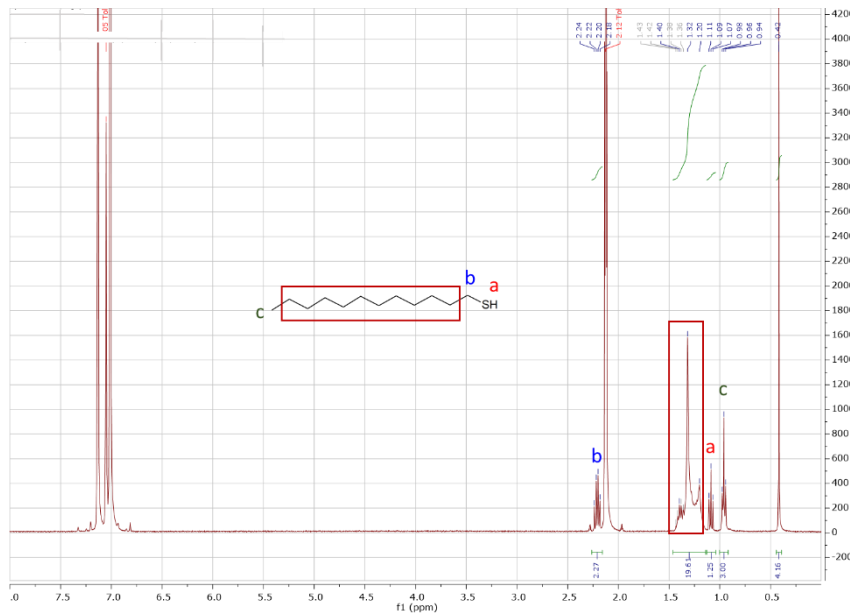


Figure 74 : Spectre RMN ^1H du dodécane-thiol dans du toluène D8.

Les signaux DOSY de ces solutions sont reportés sur la Figure 75. Les spectres du haut représentent les résultats obtenus pour les particules de 4,6 nm et ceux du bas représentent les résultats obtenus pour les particules 2,1 nm, en présence de 0,5 (bleu) et 2 eq. (vert) de dodécane-thiol. Dans tous les cas, on observe un signal correspondant à des ligands libres en solution, à un coefficient de diffusion de $1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Les systèmes conservent donc un excès de ligand dans toutes les conditions d'extraction. Deux comportements différents ont été observés pour les ligands liés – interagissant avec les NPs – suivant la taille des NPs. Dans

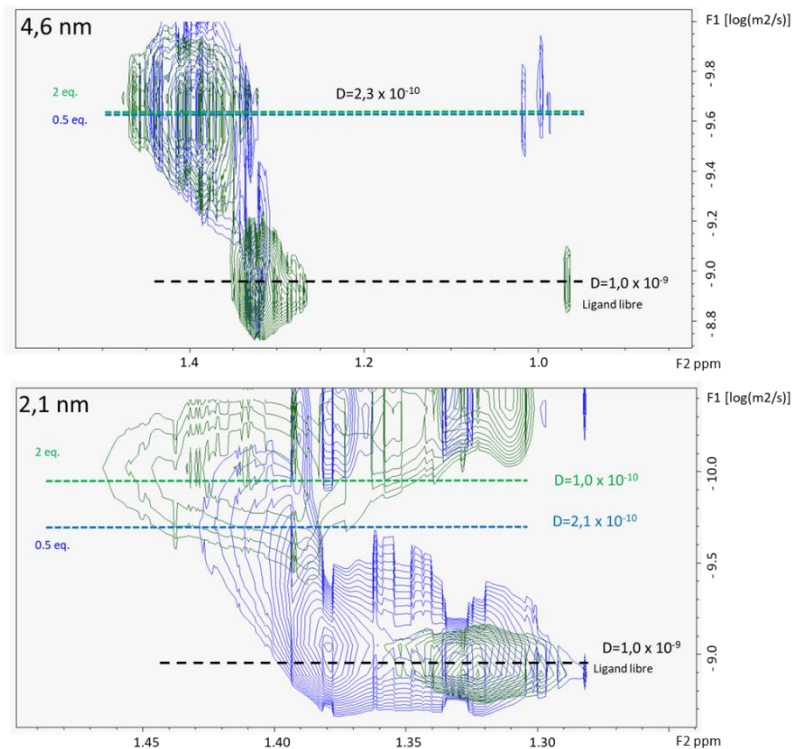


Figure 75 : RMN DOSY de NPs de Ru de 4.6 nm (haut – les pics on) et 2.1 nm (bas) après extraction en présence de 2 eq. (vert) et 0,5 eq. (bleu) de dodécane-thiol.

le cas des NPs de 4,6 nm, la valeur de D est la même pour 0,5 et 2 eq. ($D = 2,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Les objets correspondant à l'association des NPs avec les ligands ne dépendent donc pas de la quantité relative de ligand. Dans le cas des NPs de 2,1 nm, en plus des ligands libres, deux systèmes ont été différenciés à deux valeurs de D : $D = 2,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à 0,5 eq. et $D = 1,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à 2 eq. La diminution de la constante de diffusion avec la quantité de ligand suggère la formation d'assemblées de NPs qui grandissent avec la quantité de ligand. On aurait alors des objets plus gros qui diffuseraient plus lentement en solution. Afin de confirmer l'hypothèse d'agrégation, une analyse DOSY a été réalisée en diluant les concentrations par deux. En effet, nous avons vu dans le Chapitre I que la concentration des NPs en solution influençait la stabilité de ces dernières. Ainsi, diluer les solutions permettrait de limiter leur agrégation.

Les résultats obtenus pour les NPs de 2,1 nm sont reportés sur la Figure 76. On remarque que dans le cas où les particules ont été extraites avec 0,5 eq. de dodécane-thiol (Figure 76, haut), le coefficient de diffusion reste égal à $D = 2,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ lorsque la solution est diluée. En revanche, pour les particules en présence de 2eq. (Figure 76, bas), on observe que la valeur du coefficient de diffusion est plus importante lorsque les particules sont diluées, avec un passage de $D = 1,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à $D = 2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, une valeur proche de celle à 0.5 eq. Ceci met en évidence qu'à 2 eq., les agrégats formés sont plus petits quand on dilue les espèces en solution, alors qu'à 0.5 eq. la taille des agrégats n'est pas modifiée, et est comparable à celle des agrégats obtenus dans les systèmes dilués à 2 eq. Nous avons vu qu'à faible quantité de ligand, la concentration en NPs était faible après extraction. À 0.5 eq., les particules sont déjà assez diluées en solution après extraction pour obtenir des agglomérats de taille minimale, qui ne rapetissent pas pendant la dilution. À l'inverse, lorsque la proportion

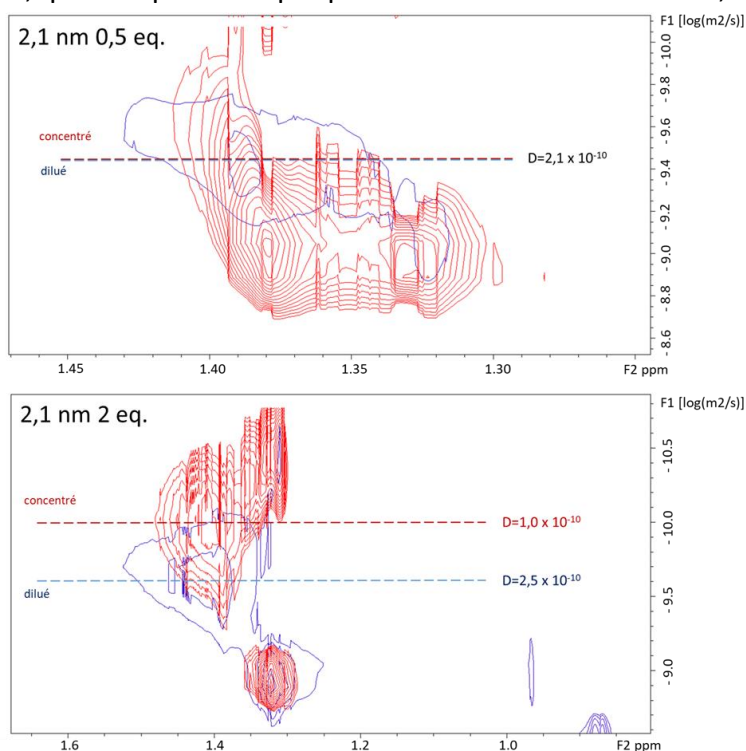


Figure 76 : RMN DOSY de NPs de Ru de 2,1 nm après extraction en présence de 2 eq. (haut) et 0,5 eq. (bas) de dodécane-thiol avant (rouge) et après dilution (bleu)

de ligand est plus élevée, plus de particules sont extraites et la concentration de la solution colloïdale est donc plus élevée, ce qui forme des agrégats plus gros. Donc, pour les particules de 2,1 nm, le système forme des agglomérats dont la taille dépend à la fois de la proportion de ligand en solution et de la concentration en NPs.

La même expérience a été réalisée sur les particules de 4,6 nm de diamètre. Ces résultats sont reportés sur la Figure 77. On observe dans ce cas que, quelle que soit la proportion en ligand, diluer la solution colloïdale engendre une élévation de D avec un passage de $D = 2,1 \times 10^{-10}$ à $D = 5,0 \times 10^{-10}$ en présence de 2 eq. de ligand et de $D = 2,3 \times 10^{-10}$ à $D = 4,9 \times 10^{-10}$ pour 0,5 eq. Les constantes de diffusions sont donc comparables, quel que soit l'équivalent de ligand. Les ligands diffusent plus rapidement lorsque la solution est diluée, ce qui suggère que les particules s'agrègent en solution lorsque cette dernière est concentrée. Ici encore, la concentration a donc un impact sur la formation d'agrégats en solution. En revanche, dans ce cas, cette agglomération dépend uniquement de la concentration en NPs, avec des comportements comparables quelle que soit la proportion de ligand.

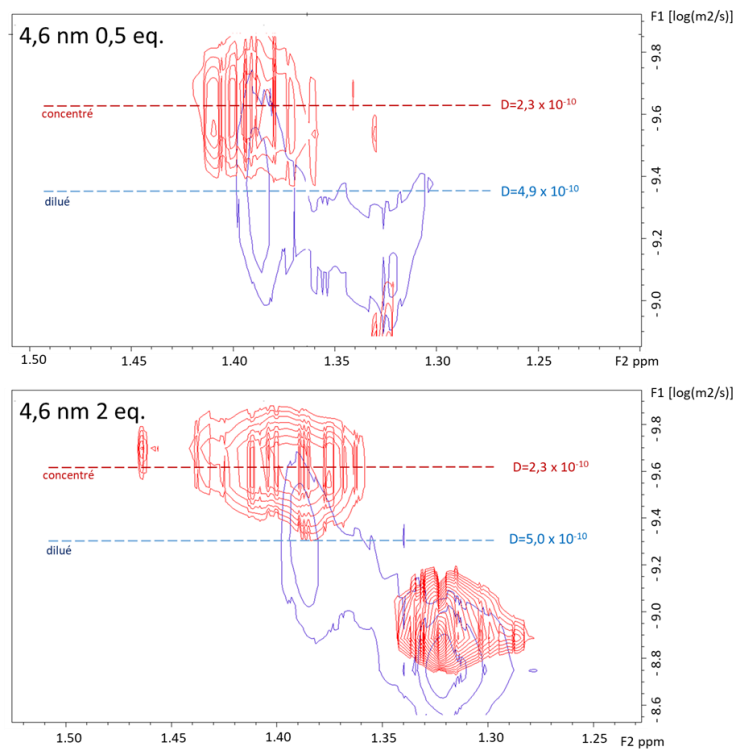


Figure 77 : RMN DOSY de NPs de Ru de 4,3 nm après extraction en présence de 2 eq. (haut) et 0,5 eq. (bas) de dodécaneéthiol avant (rouge) et après dilution (bleu)

De manière générale, les constantes de diffusion sont plus faibles pour les NPs à 2,1 nm que pour les NPs à 4,6 nm, ce qui signifie que les agglomérats en solution sont globalement plus gros avec les petites nanoparticules qu'avec les plus grosses, impliquant de fait un plus grand nombre de nanoparticules. Par ailleurs, le léger décalage vers les hauts déplacements chimiques des signaux des ligands liés aux NPs par rapport aux ligands libres, observé sur les spectres en DOSY, peut être attribué à la présence de Knight Shift, renforçant l'hypothèse d'une interaction forte entre le ligand et la surface des NPs. Ce phénomène de Knight Shift est

plus marqué pour les NPs de 4,6 nm que pour celles de 2,1 nm. En effet, il faut que la taille des nanoparticules soit suffisamment grande pour que ce phénomène soit significatif⁹⁴.

Dans l'étude SAXS présentée précédemment pour les particules en présence de 2 eq. de ligand, aucun assemblage en solution n'avait été observé, contrairement à ce que met en évidence la RMN. On peut donc conclure que les agrégats observés grâce à cette technique ont un caractère dynamique et ne présente pas de distance de corrélation spécifique entre les NPs au sein de l'agrégat. Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de la transposer à des particules stabilisées par de l'heptanethiol. Cependant, avec ce ligand, la majorité des NPs se retrouvent agrégées à l'interface entre le toluène et le propanediol. Le toluène d'extraction ne se retrouve donc pas suffisamment concentré pour effectuer une étude RMN robuste en conditions dynamiques.

Pour conclure, cette étude a combiné des observations de visu ainsi que des caractérisations SAXS et de la RMN DOSY. Nous avons observé que la formation d'agrégats en solution dépendait à la fois de la taille des NPs, de la longueur de chaîne du ligand utilisé ainsi que de la concentration en NPs et de la quantité relative de ligand. Les grandes tendances sont les suivantes. Dans tous les cas, la présence d'un ligand plus court ainsi qu'une élévation de la concentration déstabilisent la solution colloïdale et favorisent la formation d'agrégats. Les petites particules (2,1 nm) sont sensibles à la quantité relative de ligand, et s'agrègent plus quand cette quantité augmente, alors que les plus grosses (4.6 nm) ne le sont pas. Par ailleurs, un agrégat de taille minimale est obtenu à une concentration minimale de ligand, alors que les grosses nanoparticules sont toujours sensibles aux effets de concentration dans la gamme explorée. L'agrégation en solution est une étape préliminaire à l'auto-assemblage des nanoparticules en phase solide lors de l'évaporation du solvant, qui est l'objet de l'étude suivante.

1.1.1.2 Auto-assemblage lors de l'évaporation du solvant

Les NPs caractérisées précédemment par SAXS et RMN et stabilisées par l'heptanethiol et le dodécaneethiol ont ensuite été auto-assemblées par évaporation lente des solutions colloïdales sur Kapton, sous atmosphère saturée du même solvant, le toluène. Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à transmission (MET) et SAXS. Les particules de taille intermédiaire de 3,8 nm ont également été assemblées suivant cette technique et l'ensemble des résultats sont présentés dans cette partie. Pour chaque assemblage, la distance e entre la surface des NPs les plus proches au sein des structures sera détaillée. Ce paramètre nous donnera alors une information sur le pourcentage d'interdigitation des ligands chacun des systèmes que l'on retrouve grâce à la formule $\frac{2L-e}{L}$ avec L , la longueur du ligand. Pour que cette formule soit applicable, il faut que e soit compris entre L et $2L$. La Figure 78 est une représentation schématique de cette interdigitation pour 0, 50 et 100 %. D'autres phénomènes tels que les repliements des chaînes des ligands peuvent avoir lieu à la surface des NPs mais nous emploierons le terme « d'interdigitation » de manière générique pour rendre compte de l'ensemble de ces phénomènes.

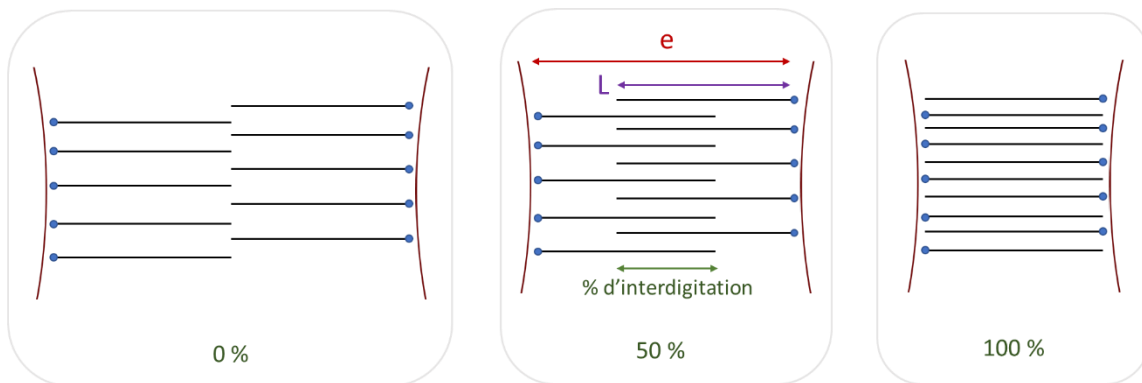


Figure 78 : Représentation schématique de l'interdigitation des ligands présents entre la surface de NPs voisines pour 0% ($e = 2L$), 50% ($e = 1,5 L$) et 100% ($e = L$) d'interdigitation.

Ces expériences ont été réalisées dans un premier temps sur les particules présentant un diamètre de 2,1 nm. Les résultats de microscopie représentés sur la Figure 79 montrent que, quel que soit le ligand, les NPs s'auto-assemblent de manière désorganisée. Ces résultats sont en accord avec les diagrammes SAXS obtenus (Figure 80). En effet, on remarque qu'un facteur de structure est présent, se manifestant par un pic très large dans les deux cas. Ce pic

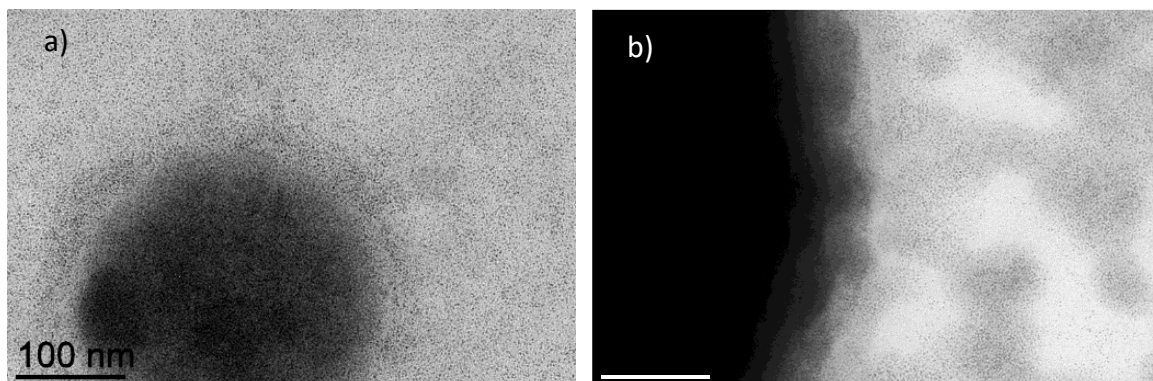


Figure 79 : Images MET de nanoparticules de Ru de 2.1 nm stabilisées par a) de l'heptanethiol et b) du dodécaneethiol.

se trouve à une valeur de $q = 0,226 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas de l'assemblage réalisé en présence d'heptanethiol et $q = 0,187 \text{ \AA}^{-1}$ pour celui réalisé en présence de dodécaneethiol. Les distances entre les particules sont donc de 3,4 nm dans le cas de l'heptanethiol avec un $e = 1,3 \text{ nm}$ et une distance de 4,1 nm dans le cas du dodécaneethiol avec un $e = 2,0 \text{ nm}$. Lorsque la longueur du ligand diminue, la distance entre les particules diminue également. De plus, les ligands sont dans ce cas très interdigités avec une valeur de 70 % pour le petit ligand et 82 % pour le plus grand par rapport aux valeurs théoriques de référence qui sont $L(\text{heptanethiol}) = 1,0 \text{ nm}$ et $L(\text{dodécaneethiol}) = 1,7 \text{ nm}$. On remarque également que les petites particules s'assemblent de façon plus importante avec l'heptanethiol, le facteur structure pour cet assemblage étant plus marqué que pour le cas du dodécaneethiol.

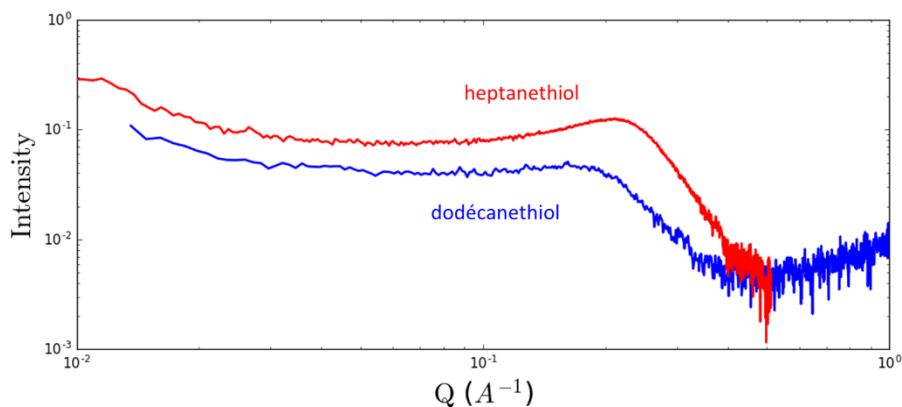


Figure 80 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Ru de 2,1 nm stabilisées par de l'heptanethiol (rouge) et du dodécaneethiol (bleu)

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'auto-assemblage des NPs de Ru de 3,8 nm stabilisées par ces mêmes ligands. Les résultats obtenus en microscopie électronique à transmission révèlent la présence de réseaux supercristallins dans les deux cas. Lorsqu'elles sont stabilisées par de l'heptanethiol, on observe sur la Figure 81a la présence d'un réseau de particules sur quelques couches auto-assemblées de façon périodique, mais également un grand nombre de NPs autour de ce dernier qui sont réparties de manière aléatoire. Dans le cas du dodécaneethiol que l'on observe sur la Figure 81b, les particules sont également auto-assemblées de manière organisée, mais à plus longue distance.

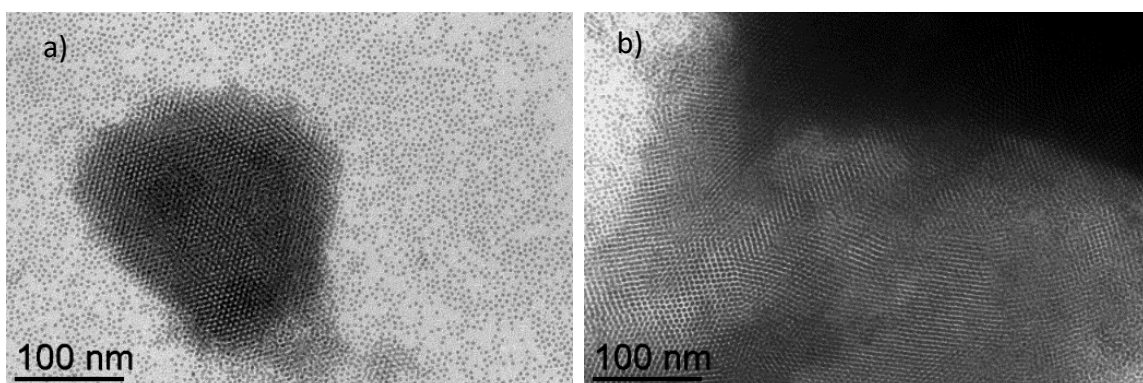


Figure 81 : Images MET de nanoparticules de Ru de 3.8 nm stabilisées par a) de l'heptanethiol b) du dodécaneethiol.

Les résultats SAXS qui sont reportés sur la Figure 82 mettent en évidence qu'en présence des deux ligands les NPs s'auto-assemblent. En revanche, contrairement aux clichés de MET, les réseaux formés ne sont pas cristallins, car nous n'observons pas de facteur de forme correspondant à une structure déterminée. Ici, dans chaque cas, la présence d'un pic prononcé et large est caractéristique d'une structure amorphe. Ces pics se trouvent à $q = 0,136 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas du ligand le plus court et $q = 0,119 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas du plus long. Les distances de corrélation entre les particules sont donc 5,7 nm et 6,5 nm et l'espace entre la surface des particules NPs voisines est donc de $e = 1,9 \text{ nm}$ pour celles stabilisées par l'heptanethiol et de $e = 2,7 \text{ nm}$ pour celles stabilisées par le dodécaneethiol. Ces valeurs mettent en évidence ici encore que plus le ligand est court, plus les particules sont proches et révèlent que ces ligands se trouvent légèrement interdigités dans le système en comparaison aux valeurs de leur longueur théorique (10% dans le cas de l'heptanethiol et 41 % pour le dodécaneethiol). Ces valeurs d'interdigitation apparaissent également comme beaucoup plus faible que dans le cas des NPs de 2,1 nm.

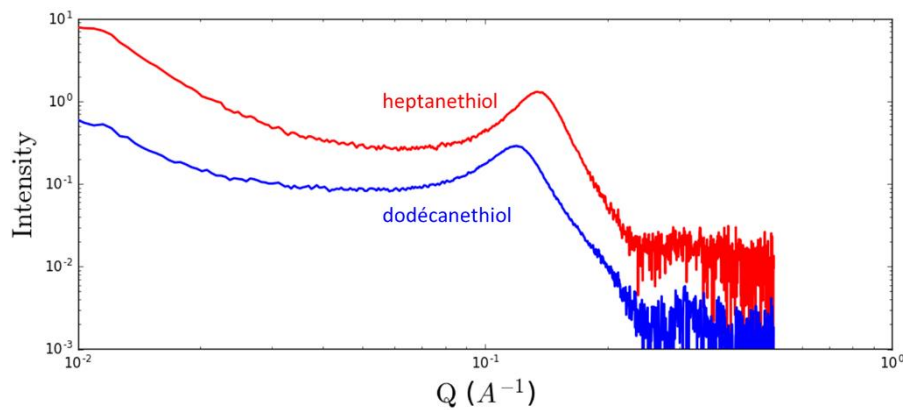


Figure 82 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Ru de 3,8 nm stabilisée par de l'heptanethiol (rouge) et du dodécaneethiol (bleu).

Enfin, les résultats obtenus pour les particules de 4,6 nm en présence d'heptanethiol et de dodécaneethiol sont reportés sur les Figure 83 et Figure 84. On observe que les particules se sont auto-assemblées en présence de ces deux ligands lors de l'évaporation sur solvant. Dans les deux cas, on remarque un mélange de particules assemblées de façon organisée et amorphe.

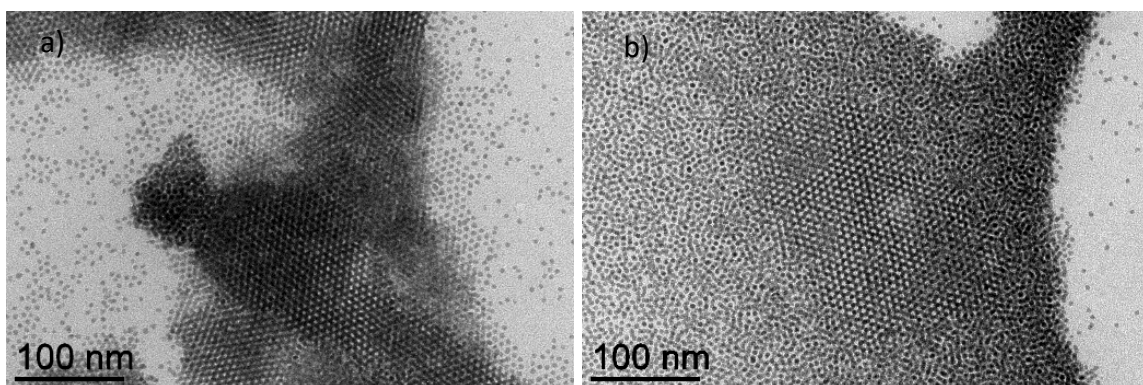


Figure 83 : Clichés de MET de NPs de Ru de 4,6 nm stabilisées par a) de l'heptanethiol et b) du dodécaneethiol après assemblage

Lorsqu'on s'intéresse aux diagrammes SAXS de ses assemblages qui sont représentés sur la Figure 84, on observe également qu'en présence des deux ligands, les NPs ce sont auto-assemblées grâce à la présence d'un facteur de structure sur les deux signaux. Dans le cas de l'heptanethiol, seul un petit pic à $q = 0,121 \text{ \AA}^{-1}$ met en évidence une distance de corrélation entre les particules de 6,4 nm. On remarque que ce facteur de structure reste très peu marqué et donc que les particules sont en grande partie non assemblées. Au contraire, le signal des NPs en présence de dodécaneethiol révèle deux pics très marqués caractéristiques d'une structure FCC dont le paramètre de maille est de $a = 10,24 \text{ nm}$. Ces particules s'auto-assemblent de manière organisée en présence d'un ligand plus long. Lorsqu'on s'intéresse à la distance entre la surface des plus proches voisins dans ces assemblages, les valeurs obtenues sont de $e = 1,8 \text{ nm}$ en présence d'heptanethiol et de $e = 2,6 \text{ nm}$ dans le réseau FCC formé par les NPs stabilisées par du dodécaneethiol. Ceci révèle une interdigitation faible de l'heptanethiol dans le premier réseau d'une valeur de 20 % (L_{theo} (heptanethiol) = 1,0 nm). Dans le réseau FCC, cette interdigitation est plus importante avec une valeur de 47 % (L_{theo} (dodécaneethiol) = 1,7 nm). Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour les NPs de 3,8 nm de diamètre.

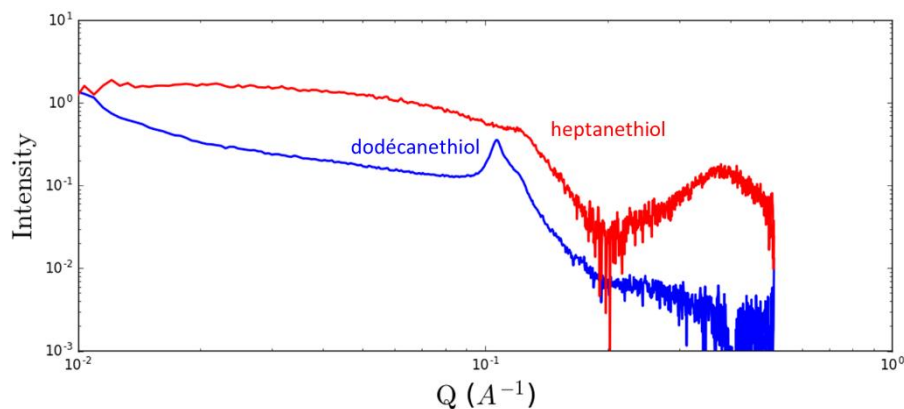


Figure 84 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Ru de 4,6 nm stabilisées par de l'heptanethiol (rouge) et du dodécaneethiol (bleu)

Cette étude impliquant des nanoparticules de tailles différentes met en évidence que le rapport entre le rayon de la particule et la taille du ligand est un paramètre clé dans l'organisation de ces dernières et ceci, sur une gamme de taille relativement faible. Quand les particules sont ultra-petites, de l'ordre de 2 nm, seule une agrégation amorphe est observée, par contre, quand elles atteignent une taille de 4.6 nm, des supercristaux de taille observable commencent à apparaître. De plus, on remarque que pour les petites particules, le pourcentage d'interdigitation est très important avec des valeurs se rapprochant de 100 % alors que pour les plus grosses (3,8 et 4,6 nm) ces pourcentages sont plus faibles avec des valeurs inférieures à 50 %. Afin de compléter ces résultats, nous nous sommes intéressés à des NPs présentant des diamètres proches, mais de différentes natures afin d'étudier l'influence de la composition chimique des NPs utilisées. Dans la partie suivante sera présentée une étude sur l'assemblage de NPs d'or de différents diamètres en présence de ligands de tailles variées.

1.1.2 Nanoparticules d'or

1.1.2.1 Effet de la longueur de la chaîne carbonée

Dans cette étude, les NPs employées pour effectuer les assemblages sont des NPs d'or de 4,3 nm et 2,1 nm stabilisées par des ligands de différentes longueurs. Dans un premier temps, nous avons utilisé le dodécaneéthiol et le décaneéthiol. Le dodécaneéthiol présente une longueur théorique de 1,7 nm, le décaneéthiol de 1,4 nm⁴⁷. Les particules sont initialement présentes dans une solution de décane et l'assemblage a été réalisé en laissant évaporer une goutte des solutions colloïdales sur une bande de Kapton. Puis, l'ensemble des assemblages ont été caractérisés par SAXS en analysant les parties les plus concentrées du dépôt, c'est-à-dire au niveau de l'anneau formé par le coffee ring effect⁶⁰⁻⁶³.

La Figure 85 représente des signaux SAXS des NPs d'or de 4,3 nm stabilisées par le dodécaneéthiol et le décaneéthiol après assemblage. Sur les deux signaux, on observe que les particules se sont auto-organisées en réseaux périodiques comme le met en évidence la présence prononcée du facteur de structure. Plus précisément, on observe la présence de pics de Bragg, ce qui met en évidence que les particules forment un réseau de type cristallin. En relevant ces pics, il est possible de déterminer la structure correspondante si ces derniers correspondent aux indexations de celle-ci. À partir de l'indexation de ces pics, il est alors possible de calculer la valeur du paramètre de maille de chacun des réseaux.

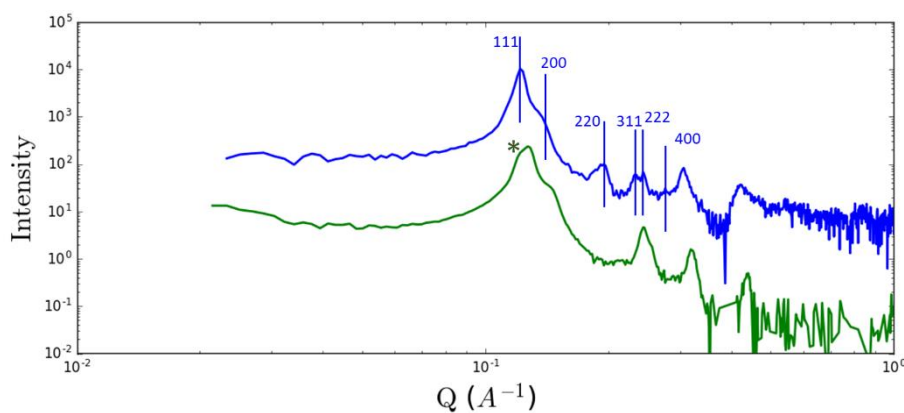


Figure 85 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Au de 4,3 nm stabilisées par du dodécaneéthiol (bleu) et du décaneéthiol (vert)

Dans le cas des particules stabilisées avec du dodécaneéthiol, les indexations relevées correspondent à un réseau de type FCC présentant un paramètre de maille $a = 9,0$ nm. Dans le cas des particules enrobées de décaneéthiol, cette structure est moins claire. La présence des pics caractéristiques d'une structure FCC sont toujours présents et le paramètre de maille correspondant à cette dernière est $a = 8,6$ nm, mais nous remarquons également la présence d'un pic à $q = 0,121$ Å⁻¹. Ce pic peut correspondre au signal d'une structure amorphe dans laquelle la distance entre les particules est de 6,4 nm avec $e = 2,1$ nm. Ceci est en accord avec la taille des NPs. Le paramètre de maille diminue lorsque la longueur du ligand diminue, ce qui est donc également le cas de e avec un passage de $e = 2,1$ nm (pour la structure FCC et la structure amorphe) dans le cas du dodécaneéthiol à $e = 1,8$ nm dans le cas du décaneéthiol. Les

ligands sont alors nettement interdigités avec des valeurs de 76 et 72 %. Les structures obtenues sont en accord avec ce qui est observé dans la littérature. En effet, le rapport entre la longueur du ligand et le rayon de la NPs révèle que dans les deux cas ces particules suivent un modèle de sphères dures avec des rapports de $L/R = 0,79$ pour celles stabilisées par du dodécane-thiol et $L/R = 0,65$ dans le cas où elles sont en présence de décanethiol.

Les résultats obtenus avec les NPs de 2,1 nm sont reportés sur la Figure 86. Cette figure représente les signaux SAXS obtenus après assemblage de ces dernières en présence de dodécane-thiol dans le cas du signal bleu et de décanethiol pour le vert. On remarque ici encore que les particules se sont assemblées de façon cristalline grâce à la présence des pics de Bragg présents sur les signaux. Ici, la structure obtenue est cependant différente de celle obtenue pour les particules de 4,3 nm. En effet, en indexant les pics de ces signaux, on remarque que le réseau cristallin est de type BCC dans les deux cas. Les paramètres de maille associés à ces structures sont de $a = 4,5$ nm dans le cas du dodécane-thiol et de $a = 4,2$ nm dans le cas du décanethiol. Diminuer la longueur du ligand diminue donc la distance entre les particules de $e = 1,8$ nm à $e = 1,5$ nm. Pour le dodécane-thiol comme pour le décanethiol, les chaînes carbonées sont fortement interdigitées avec des valeurs de 94 % et 93 %.

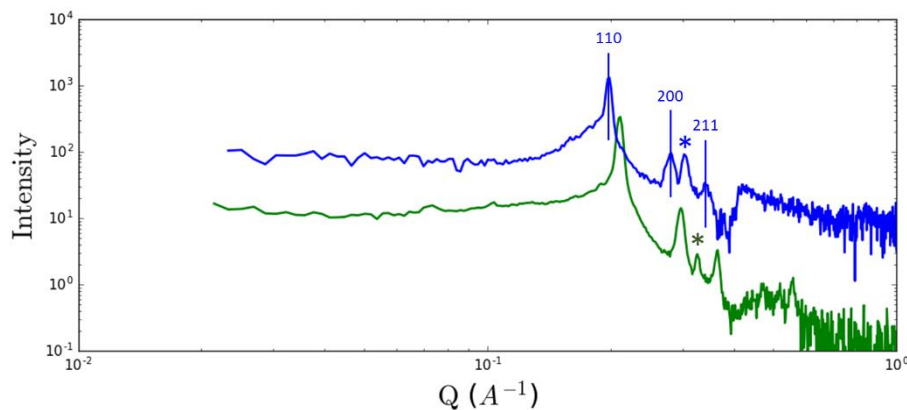


Figure 86 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Au de 2,1 nm stabilisées par du dodécane-thiol (bleu) et du décanethiol (vert)

Ces résultats sont également en accord avec la littérature, car lorsque l'on se réfère au ratio entre le rayon de ces NPs et la longueur du ligand, $L/R = 1,62$ en présence de dodécane-thiol et $L/R = 1,33$ pour le décanethiol. Or, pour de telles valeurs, la sphère composée du cœur inorganique et des ligands de surface est considérée comme molle et la structure principalement observée pour ces rapports est celle de type BCC. Il est cependant important de préciser l'existence d'un pic n'étant pas attribué à la structure BCC. Ce pic se trouve entre les signaux des plans 200 et 211 dans les deux cas et présente également un décalage en fonction de la longueur du ligand en passant d'une valeur de $q = 0,303 \text{ \AA}^{-1}$ à $q = 0,326 \text{ \AA}^{-1}$. Ces valeurs correspondent à des distances de corrélation de 2,55 nm et 2,37 nm, ce qui est en accord avec l'ordre de grandeur du diamètre des NPs. Il pourrait donc s'agir d'un réseau amorphe. Cependant, les e correspondants seraient de 0,45 nm et 0,27 nm, ce qui est très inférieur à la longueur des ligands.

Nous sommes donc dans un régime de ligand très long par rapport au rayon de la particule de 2,1 nm. Afin de jouer sur ce paramètre, nous avons reproduit cette expérience en présence de molécules de chaîne carbonée plus courte. En effet, dans le cas de ces petites particules, il est aisé de faire varier de façon importante la valeur de ce ratio en changeant la longueur du ligand sur des petites valeurs. Nous avons donc choisi premièrement de stabiliser ces NPs avec de l'octanethiol dont la longueur théorique est de 1,2 nm⁴⁷ puis par de l'hexanethiol pour lequel $L = 0,9$ nm. Dans le premier cas, $L/R = 1,14$. Ce dernier est encore associé dans la littérature à un régime de ligand long par rapport au rayon. Le diagramme SAXS de la structure obtenue représenté en rouge sur la Figure 87 met en évidence l'obtention ici encore d'une structure BCC. Le paramètre de maille de cette dernière décroît de nouveau en présence de ce ligand plus court ($a = 4,0$ nm) et par conséquent la distance entre les particules décroît également ($e = 1,4$ nm). Les ligands au sein de cette structure se retrouvent ici encore interdigités de manière importante avec une valeur de 83 %. En parallèle, le pic présent entre les pics correspondants aux plans 200 et 211 est de nouveau présent. Dans le cas de l'hexanethiol, $L/R = 0,86$, on observe que les particules se sont auto-organisées durant l'évaporation du solvant en un réseau de type cristallin cette fois encore, vu que l'on observe l'apparition des pics de Bragg. Cependant, il ne s'agit pas d'une structure BCC. L'attribution de ces pics n'a pas pu être réalisée, en les comparant aux phases supercristallines les plus courantes.

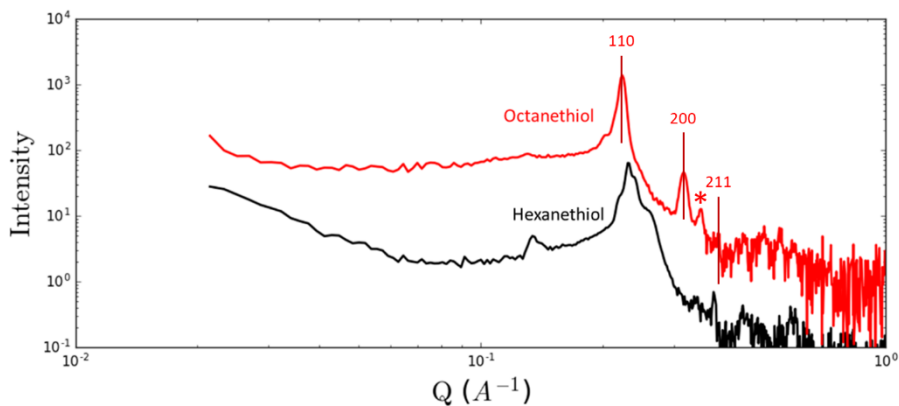


Figure 87 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Au de 2,1 nm stabilisées par de l'octanethiol (rouge) et stabilisées par de l'hexanethiol (noir)

Pour conclure, il a été observé dans cette étude que les particules d'or de 4,3 nm et 2,1 nm de diamètre adoptaient un comportement similaire aux observations effectuées dans la littérature pour des particules stabilisées par des ligands donnant lieu à des L/R équivalents. En effet, lorsque le ligand est considéré comme court par rapport à la taille du cœur inorganique des NPs, c'est-à-dire lors que $L/R \leq 0,7$ ou légèrement au-dessus de cette valeur, la structure la plus communément attendue est la structure FCC. Les observations effectuées sur les NPs de $D = 4,3$ nm ($R = 2,15$) en présence de dodécane et de dodécane sont en accord avec ceci, car les valeurs de L/R sont de 0,79 et 0,65 et la structure obtenue est bien celle de type FCC. La diminution de la longueur du ligand engendre une diminution de la distance interparticulaire. Dans le cas de plus petites particules en présence des mêmes ligands nous avons également observé que pour les rapports $L/R > 1,5$, la structure BCC attendue a bien

été obtenue. Cependant, un pic non déterminé est également présent dans les diagrammes. En diminuant la taille des ligands pour se retrouver dans des conditions d'un système à ligand court, nous avons observé une transition de phase de BCC vers une autre phase plus complexe pour le ligand le plus court. Ceci est également en accord avec la littérature, car pour ce ligand, l'hexanethiol, pour lequel le rapport L/R est ici de 0,86, les structures attendues ici peuvent être la phase FCC ou, et le plus souvent, des phases intermédiaires^{46,47,51-53}.

Un autre point intéressant de cette étude est que les particules d'Au utilisées présentent des diamètres du même ordre de grandeur que les NPs de Ru de l'étude précédente. Or, quel que soit le ligand employé avec les NPs de Ru, les NPs s'agrègent de manière amorphe alors que dans le cas de l'or, ces dernières s'auto-assemblent toujours de manière organisée et les réseaux obtenus sont cristallins. Cette différence de structuration peut s'expliquer par la nature du cœur inorganique des NPs. En effet, l'or présente une masse atomique plus importante que le ruthénium. L'hypothèse est donc que les forces de vdW s'exerçant entre les NPs d'or sont plus importantes que celles entre les NPs de Ru car ces forces sont proportionnelles à la constante de Hamaker, elle-même proportionnelle à la densité des NPs⁹. Ceci pourrait alors favoriser l'organisation des NPs. Une seconde hypothèse est de nouveau celle de la nature du solvant. Dans le cas des NPs de Ru, le solvant employé lors de l'assemblage est celui d'extraction, c'est-à-dire le toluène qui peut être considéré comme peu favorable à la dispersion des NPs en solution contrairement au décane dans lequel les NPs d'or sont solubilisées. Nous avons observé que les NPs de Ru dans ce solvant et en présence de dodécane et d'heptanethiol ont tendance à s'agglomérer. La formation d'agglomérats avant assemblage par évaporation pourrait être vue comme des clusters dont le réseau est de type amorphe qui engendrerait la formation de structures également amorphe pendant l'évaporation. Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de la réitérer dans le décane pour les NPs de Ru afin de confirmer ces hypothèses.

Enfin, ces résultats ont fait émerger une tendance concernant le phénomène d'interdigitation du ligand. Effectivement, le pourcentage d'interdigitation varie grandement en fonction des systèmes étudiés. Dans le Tableau 1 sont récapitulés ces pourcentages pour chaque réseau obtenu. Lorsque l'on compare ces valeurs à celles des L/R, on observe que l'interdigitation a tendance à être d'autant plus important que L/R est grand. Plus précisément, pour des valeurs des petites valeurs de L/R inférieures ou équivalentes à 0,50, l'interdigitation est très faible avec un pourcentage inférieur à 20 %. Pour des valeurs intermédiaires entre 0,50 et 1,00,

| élément | NPs d (nm) | ligand | L (nm) | L/R | réseau | a (nm) | d _{cœur-cœur} (nm) | e (nm) | 2L-e/L = interdigit. |
|---------|------------|--------------|--------|------|---------------|--------|-----------------------------|--------|----------------------|
| Ru | 4,6 | heptanethiol | 1 | 0,43 | amorphe | | 6,4 | 1,8 | 0,20 |
| Ru | 3,8 | heptanethiol | 1 | 0,53 | amorphe | | 5,7 | 1,9 | 0,10 |
| Au | 4,3 | décane | 1,4 | 0,65 | FCC + inconnu | 9 | 6,4 | 2,1 | 0,71 |
| Ru | 4,6 | dodécane | 1,7 | 0,74 | FCC | 10,24 | 7,2 | 2,6 | 0,47 |
| Au | 4,3 | dodécane | 1,7 | 0,79 | FCC | 8,6 | 6,1 | 1,8 | 0,76 |
| Ru | 3,8 | dodécane | 1,7 | 0,89 | amorphe | | 6,5 | 2,7 | 0,41 |
| Ru | 2,1 | heptanethiol | 1 | 0,95 | amorphe | | 3,4 | 1,3 | 0,7 |
| Au | 2,1 | octanethiol | 1,2 | 1,14 | BCC + inconnu | 4 | 3,5 | 1,4 | 0,83 |
| Au | 2,1 | décane | 1,4 | 1,33 | BCC + inconnu | 4,2 | 3,6 | 1,5 | 0,93 |
| Ru | 2,1 | dodécane | 1,7 | 1,62 | amorphe | | 4,1 | 2 | 0,82 |
| Au | 2,1 | dodécane | 1,7 | 1,62 | BCC + inconnu | 4,5 | 3,9 | 1,8 | 0,94 |

Tableau 1 : Récapitulatifs des structures obtenus et des valeurs qui leurs sont associées.

l'interdigitation l'est également avec des pourcentages entre 41 et 76 % et enfin, lorsque $L/R > 1$, celle-ci est très importante avec des valeurs entre 80 et 95 %.

Nous avons émis une première hypothèse qui expliquerait ce phénomène par des effets de taille des NPs ou plus précisément, de la courbure de celles-ci en fonction de leurs tailles. Plus les particules sont petites, plus la courbure de ces dernières est importante. Les ligands en surface de ces NPs présentent alors des possibilités d'orientation variées. Les possibilités de repliement, d'arrangement et d'interdigitation entre ligands de NPs voisines dans un réseau de petites particules sont alors plus élevées que dans un réseau de plus grosses particules. On observe cependant dans le Tableau 1 que les valeurs d'interdigitations peuvent être élevée pour des NPs plus gros comme c'est le cas pour les particules de 4,3 nm. Ceci confirme que le rapport de longueur de ligand par rapport à la taille du cœur inorganique joue également un rôle sur l'ampleur de l'interdigitation : plus le ligand est long, plus il y a des phénomènes d'interdigitation importants. Cette hypothèse est en accord avec les théories exposées dans la littérature. En effet, les systèmes présentant des ligands avec des chaînes alkyles très courtes sont généralement représentés comme des systèmes de sphères considérées comme dures qui engendrent des structures de degré de symétrie très élevée avec une compacité maximisée de type FCC ou HCP. Ceci est dû au fait que, dans ce cas, la densité de ligand à la surface des nanoparticules est très dense et ne permet donc pas de réorganisation de ce dernier^{9,49}. Ceci est en accord avec le fait que parmi nos systèmes présentant des L/R petits, une interdigitation faible est observée.

À l'inverse, en allongeant la chaîne carbonée du ligand, la densité de la couche de Ligands en surface est plus faible^{9,49}. Ainsi, ceci expliquerait un pourcentage d'interdigitation beaucoup plus élevé dans le cas où le rapport L/R est important. Des observations similaires ont été effectuées par Pansu et al.⁴⁷. Les auteurs ont observé que e est plus grand que L dans des structures de type FCC. Ceci se traduit par une interdigitation faible au sein d'une telle structure qui est en effet favorisée par des L/R faibles. A l'inverse, la valeur de e se trouvait être très proche de L , ce qui équivaut à une interdigitation forte, dans le cas de structures BCC. Ici encore, ceci est en accord avec un L/R élevé et avec nos résultats. En revanche, les auteurs ont mis en évidence dans cette étude que pour des structures Frank Kasper, e était plus petit que L . Or, L/R pour ces structures se trouve aux alentours de 1. Dans plusieurs de nos systèmes, la valeur de L/R est proche de 1. Or, nous n'avons pas observé de telles structures et e n'est jamais inférieur à L dans notre cas. Ceci révèle que le pourcentage d'interdigitation peut être du également à la structure finale obtenue et pas seulement au rapport L/R . Par ailleurs, à tailles comparables et à L/R proche, la distance e est plus petite, et donc l'interdigitation plus grande, quand on utilise des NPs d'Au à la place des NPs de Ru. Les systèmes obtenus sont donc plus compacts. En conclusion, l'interdigitation dans les agrégats de nanoparticules, amorphes ou organisés, dépend de plusieurs effets simultanés tels que la courbure de la NP induite par sa taille, la valeur de L/R et la structure finale obtenue.

1.1.2.2 Mélange de ligands sur un système à un seul composant

L'objectif de cette étude est d'observer quels sont les effets d'un mélange de ligands sur des systèmes à un seul composant. Les nanoparticules qui ont été employées ici sont composées d'or et présentent un diamètre de 5,3 nm. Les ligands qui ont été utilisés pour les stabiliser sont le dodécane-thiol et l'oleylamine (OAm). L'OAm est le ligand utilisé pendant la synthèse des NPs. En général, un échange de ligand avec des alkanethiols est réalisé afin d'obtenir une solution colloïdale avec des ligands de taille variable. Dans cette étude, 2 eq. de dodécane-thiol ont été ajoutés au mélange réactionnel et l'excès d'oleylamine n'a pas été lavé. L'auto-assemblage a été réalisé par évaporation de la solution colloïdale sous atmosphère saturée du même solvant que cette dernière, le toluène. Cet auto-assemblage a ensuite été caractérisé par SAXS (Figure 88). Les NPs s'auto-assemblent en deux réseaux FCC dont les indexations sont reportées sur le diagramme. Ici, on remarque que chaque réseau présente un paramètre de maille a différent. Le premier réseau présente un paramètre de maille de 12,9 nm et le second, dont l'ensemble des pics sont décalés vers des plus grands q par rapport au premier, présente un paramètre de maille de 11,7 nm. Les valeurs de e correspondant à chacun des réseaux sont de 3,8 et 3,0 nm. Ces valeurs correspondent approximativement à celles de deux couches de ligand. Ainsi, $e_1 = 3,8 \text{ nm} = 2 \times 1,9 \text{ nm}$ et $e_2 = 3,0 \text{ nm} = 2 \times 1,5 \text{ nm}$. Ces valeurs se trouvent être du même ordre de grandeur que l'OAm et le dodécane-thiol qui présentent des valeurs théoriques de chaîne de 2 nm et 1,7 nm.

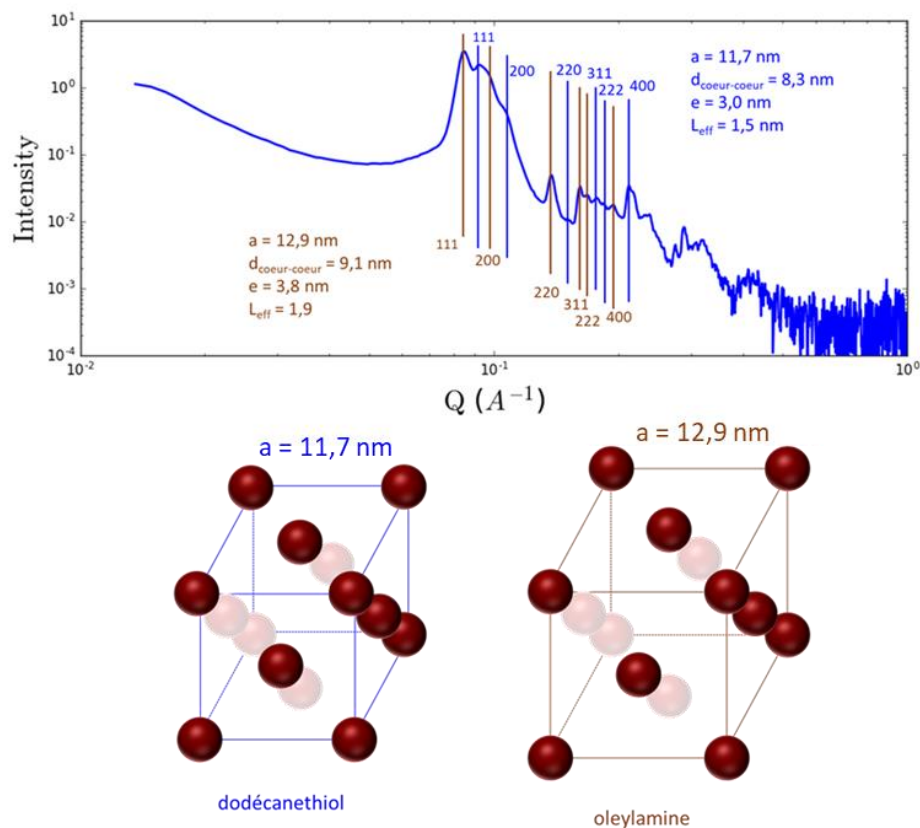


Figure 88 : Signal SAXS d'un assemblage de NPs de Au de 5,3 nm stabilisées par un mélange binaire de ligands, le dodécane-thiol et l'oleylamine (haut). Schéma représentatif des deux structures FCC en résultant présentant deux paramètres de maille différents (bas)

L'interdigitation est donc de 24 % dans le cas du dodécane-thiol et de 10 % dans celui de l'oléylamine. Cette faible interdigitation est en accord avec l'hypothèse émise précédemment, car les valeurs de L/R ici sont de 0,64 et 0,75 et les réseaux obtenus sont de type FCC, donc également en accord avec les observations effectuées dans la littérature⁴⁷.

Afin d'observer l'impact de l'organisation des NPs d'or sur ses propriétés optiques, des dépôts ont été effectués sur des lamelles de quartz et caractérisés par UV-vis. Lorsque l'on compare le spectre obtenu à celui des NPs stables en solution, on remarque un décalage de la bande plasmon de 24 nm vers les plus hautes longueurs d'onde avec un passage de 523 nm à 557 nm (Figure 89). Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est associé à l'assemblage des NPs et au couplage des excitations plasmoniques⁹⁵.

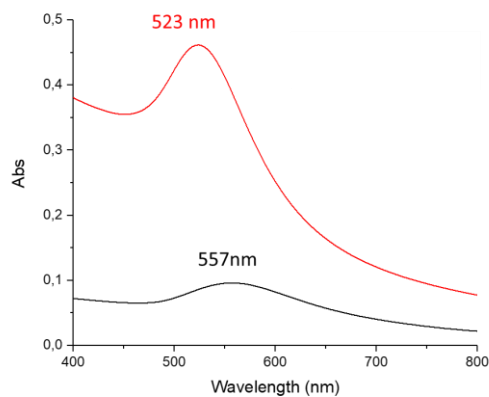


Figure 89 : Spectre UV-vis des NPs d'or de 5,8 nm en solution (rouge) et après assemblage (noir).

1.2 Supercristaux binaires

1.2.1 De type NaCl

Nous nous intéresserons dans cette étude à des assemblages binaires de NPs d'or et de NPs de ruthénium. Les particules de Ru présentent un diamètre de 2,1 nm tandis que celles d'or de 6,7 nm. Ces particules ont été sélectionnées dans l'objectif de les auto-assembler dans un réseau binaire de type NaCl. En effet, en ne prenant pas en compte que le diamètre du cœur inorganique, la longueur effective des ligands variant beaucoup d'un système à l'autre, ces derniers permettent l'obtention d'un tel réseau, car la taille des sites octaédriques formés par les NPs de 6,7 nm permet d'accueillir en leur centre des particules de diamètre de 2,1 nm, ces sites présentant une valeur de 2,8 nm ($6,7 \times (\sqrt{2} - 1)$). L'objectif de cette étude est de déterminer quelles sont les conditions optimales pour l'auto-assemblage d'un tel réseau dans un premier temps puis d'observer l'influence de la taille des ligands sur ce réseau.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la manière dont les NPs de Ru et de Au s'auto-assemblent dans chacun de leurs réseaux à un seul composant respectifs. Ces nanoparticules, stabilisées dans du toluène par des ligands différents, le dodécane-thiol ($L = 1,7$ nm) et le nonane-thiol ($L = 1,3$ nm), ont été auto-assemblées par dépôt d'une goutte de solution colloïdale qui est laissée évaporer dans une atmosphère saturée en solvant. La Figure 90 représente des signaux SAXS des NPs d'or de 6,8 nm stabilisées par le dodécane-thiol et le nonane-thiol après assemblage. Sur les deux signaux, on observe que les particules se sont auto-organisées en réseaux périodiques comme le met en évidence la présence prononcée du facteur de structure. Plus précisément, on observe la présence de pics de Bragg ce qui met en évidence que les particules forment un réseau de type cristallin. En indexant ces pics, la structure correspondante est celle d'une structure type FCC dans les deux cas. Ceci est en accord avec ce qui est attendu pour des particules de ce diamètre en présence de ligands de cette longueur, car L/R est de 0,5 lorsqu'il s'agit de dodécane-thiol et de 0,4 pour le nonane-thiol. Dans les deux cas, les particules se comportent comme des sphères dures. On observe également que la valeur du paramètre de maille du réseau diminue lorsque la taille du ligand diminue. Dans le cas du dodécane-thiol, le réseau formé présente un paramètre de

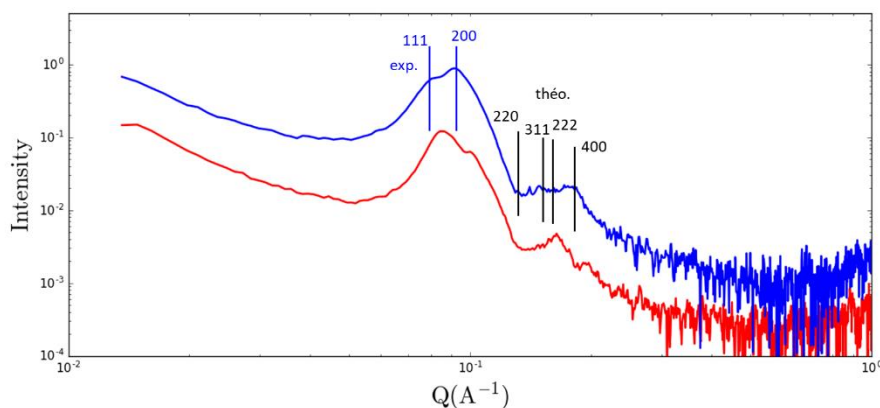


Figure 90 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Au de 6,8 nm stabilisées par du dodécane-thiol (bleu) et du nonane-thiol (rouge)

maille $a = 13,6$ nm et dans le cas du nonanethiol $a = 12,7$ nm. La distance e entre le plus proche voisin est donc de $2,9$ nm et de $2,3$ nm ce qui révèle une interdigitation de 29 et 23 %. Ceci est ici en accord avec l'hypothèse selon laquelle pour des valeurs très petites de L/R , l'interdigitation est faible. La largeur des sites octaédriques générés par ces réseaux de NPs d'or de $6,7$ nm en prenant également en compte la longueur théorique des ligands est de $3,5$ nm lorsque ces dernières sont stabilisées par du dodécane-thiol. Le diamètre total des NPs de Ru ($d + L$) = $5,5$ nm. Pour que l'insertion de ces dernières soit possible, une interdigitation du ligand de 59 % est requise entre les NPs de Ru et les NPs de Au voisines. Dans le cas du nonanethiol, la largeur du site est de $3,4$ nm. La taille totale des NPs de Ru de ($d + L$) = $4,7$ nm. Dans ce dernier cas, l'insertion de ces NPs requiert une interdigitation de 50 %.

L'assemblage des NPs de Ru stabilisées par les deux mêmes ligands a ensuite été effectué dans les mêmes conditions. Sur la Figure 91 sont représentés les signaux SAXS de ces assemblages. On remarque d'après ces deux signaux la présence des facteurs de forme et de structure. En effet, dans les deux cas un pic très large caractéristique d'un réseau amorphe de NPs est observé. On remarque également un décalage de ce pic en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du ligand. Dans le cas du dodécane-thiol, $q = 0,187 \text{ \AA}^{-1}$ et dans le cas du nonanethiol, $q = 0,210 \text{ \AA}^{-1}$. Ces valeurs de q permettent de remonter à la distance de corrélation interparticulaire de $4,1$ nm et $3,7$ nm pour chacun des ligands et mettent en évidence que la distance entre les particules dépend de la longueur du ligand (e (dodécane-thiol) = $2,0$ nm, e (nonanethiol) = $1,6$ nm). Dans ces structures, l'interdigitation est de 82 % et 77 % ce qui est en accord avec des $L/R > 1$ de $1,61$ et $1,24$.

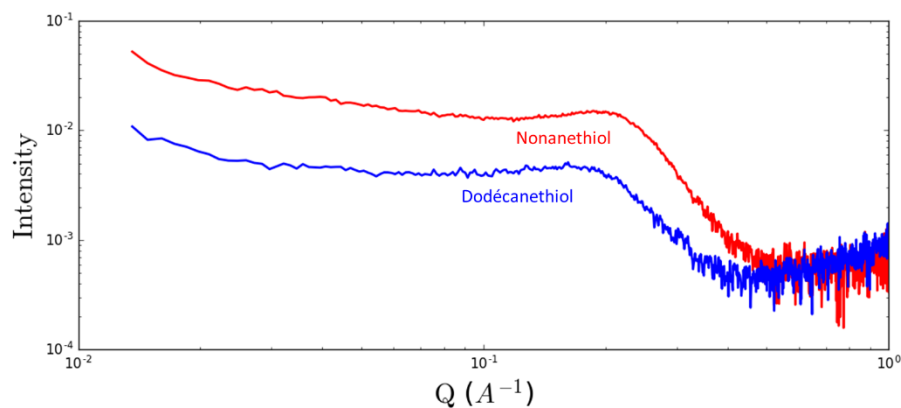


Figure 91 : Signal SAXS d'assemblages de NPs de Ru de $2,1$ nm stabilisées par du dodécane-thiol (bleu) et du nonanethiol (rouge)

Des mélanges binaires de ces NPs d'Au et de Ru ont ensuite été réalisés afin de les auto-assembler en un réseau de type NaCl. Dans un réseau binaire NaCl, la stœchiométrie des objets est de $1:1$. Nous avons donc dans un premier temps réalisé une étude consistant à faire varier la stœchiométrie des NPs particules afin de comparer les valeurs expérimentales nécessaires pour réaliser un tel réseau aux valeurs théoriques. Nous avons fait varier la stœchiométrie des objets entre $1:1$ et $1:8$. La Figure 92 est une représentation des images MET effectuées sur les réseaux formés à partir des mélanges binaires présentant ces deux stœchiométries limites. On note sur la Figure 92a qui est le cliché effectué à partir du mélange

1:1 que l'assemblage obtenu n'est pas organisé. Sur les Figure 92b et c, qui sont les images effectuées à partir du mélange 1:8, on observe cette fois la présence d'une structure ordonnée selon un empilement AB des nanoparticules d'or formant des sites octaédriques dans lesquels les nanoparticules de Ru viennent s'intercaler. Ceci correspond à un réseau cristallin de type NaCl observé selon le plan 111. La présence d'un excès de petites particules est donc ici nécessaire à la formation d'un réseau binaire bien que la stœchiométrie finale de ce dernier soit de 1 pour 1.

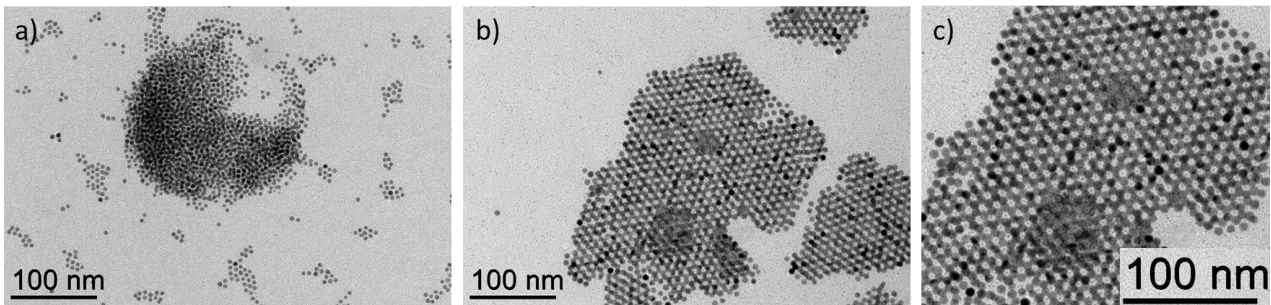


Figure 92 : Images MET d'assemblages binaires de NPs d'or de 6,5 nm et de NPs de ruthénium de stœchiométrie a) 1:1, b) 1:8, c) agrandissement de l'image b.

Nous avons donc effectué par la suite ces assemblages de NPs d'or et de ruthénium avec une stœchiométrie de 1:8 afin de favoriser la formation de la superstructure de type NaCl. Afin d'observer l'impact de la longueur de la chaîne carbonée sur la formation de ce réseau binaire, nous avons analysé les deux réseaux de ces NPs auto-assemblées en présence de dodécane-thiol et de nonanethiol par MET puis par SAXS. La Figure 93 représente les images MET effectuées sur les assemblages en présence de dodécane-thiol en a) et de nonanethiol en b). Dans les deux cas, le même type de réseau NaCl qu'observé précédemment est obtenu. Dans le réseau observé pour les particules stabilisées par du nonanethiol on remarque cependant que les particules semblent plus proches les unes des autres que dans le réseau formé par le dodécane-thiol.

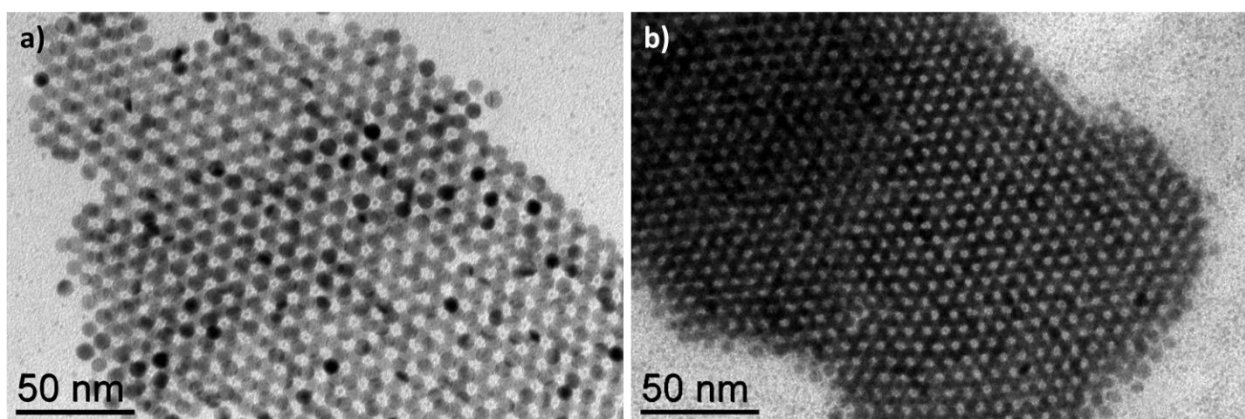


Figure 93 : Images MET d'assemblages binaires de NPs de Ru et de NPs de Au en présence de a) dodécane-thiol et b) du nonanethiol. Sur chaque image en haut, à droite, FFT de chacune des images.

Lorsque l'on s'intéresse aux diagrammes SAXS représentés sur la Figure 94, on observe qu'une structure de type NaCl est observée dans les deux cas. En présence de dodécane-thiol (bleu), le paramètre de maille calculé est $a = 13,8$ nm et en présence de nonanethiol (rouge), $a = 12,9$ nm. On remarque donc dans un premier temps que, comme dans le cas de l'or seul,

le paramètre de maille diminue avec la taille du ligand. Par ailleurs, ces valeurs sont légèrement plus importantes que dans ce cas de système à un seul composant avec un paramètre de maille de 0,2 nm de plus dans les deux cas. La distance entre la surface des NPs voisines de Ru et de Au est ici de $e = 2,50$ nm et $e = 2,05$ nm. L'interdigitation entre ces NPs est donc de 53 % et 43 %. Ces différentes valeurs mettent en évidence une forte probabilité de l'insertion des NPs de Ru dans le réseau de Au. En effet, il est difficile par SAXS de faire la distinction entre un réseau FCC et un réseau NaCl, car l'intensité relative des pics est difficile à déterminer avec précision. Cependant, l'agrandissement des paramètres de maille ainsi que l'interdigitation du ligand dans les réseaux lorsqu'on compare les systèmes d'or seul et les systèmes binaires sont en accord avec l'insertion des particules de Ru dans les sites octaédriques formés par l'or. Par ailleurs, on remarque ici encore qu'il est possible de contrôler les distances entre les particules en changeant la longueur de la chaîne carbonée des ligands.

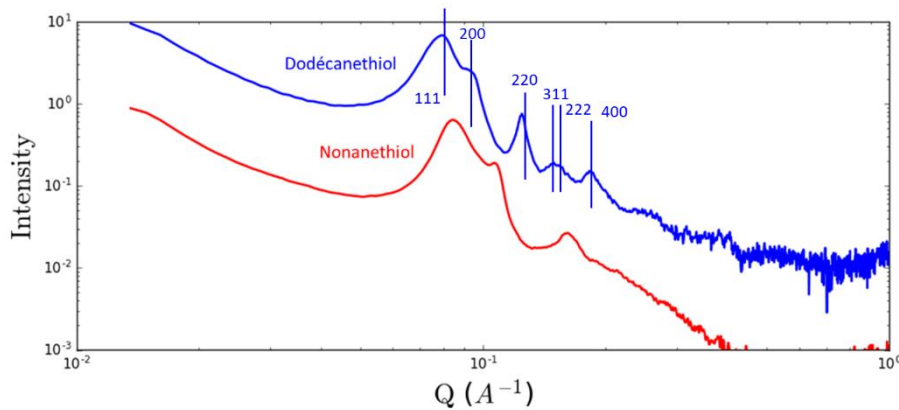


Figure 94 : Signal SAXS d'assemblages binaires de NPs de Au de 6,8 nm et de NPs de Ru de 2,1 nm, stabilisées par du dodécaneéthiol (bleu) et du nonanéthiol (rouge)

Cette étude a permis de mettre en évidence que la formation d'un système binaire peut nécessiter un excès d'un des composants pour être favorisée. D'autre part, nous avons mis en évidence ici que le système de type NaCl peut être obtenu en présence de ligands de différentes longueurs. Ces ligands ont cependant un impact intéressant sur le réseau, car les particules présentes dans ces derniers vont se retrouver plus proches les unes des autres lorsque le ligand est plus court comme on a pu l'observer dans le cas du nonanéthiol. Ceci est intéressant, car contrôler la distance entre les différents composants d'une superstructure pourrait permettre de contrôler les propriétés de cette superstructure.

Nous avons réalisé des dépôts de systèmes équivalents en présence de dodécaneéthiol dans le but de les caractériser par UV-vis après évaporation. En comparant le spectre obtenu pour les particules d'or seules et celui de l'assemblage de ces deux composants, nous avons observé que la résonance plasmon des NPs d'or en présence des NPs de Ru n'est pas impactée par la présence des NPs de Ru, car son maximum d'absorbance n'est pas décalé par

par rapport au réseau à un seul composant. Nous n'avons donc pas observé de propriétés optiques propres au réseau binaire (Figure 95).

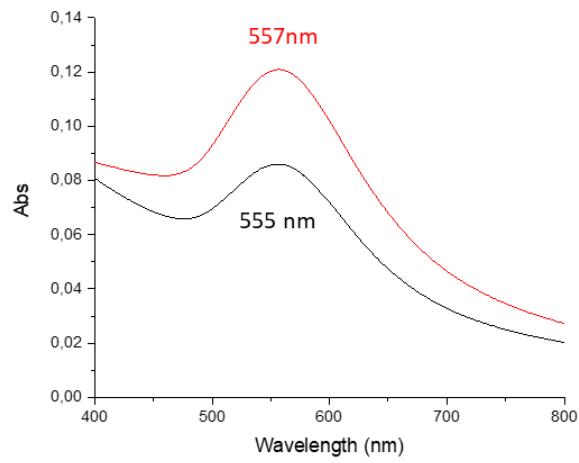


Figure 95 : Spectre UV-vis des assemblages de NPs d'or seul (rouge) et au sein du réseau binaire en présence de NPs de Ru (gris).

1.2.2 De type NaZn_{13}

Pour cette seconde étude, nous nous sommes intéressés à l'impact de la longueur de chaîne du ligand sur la cristallisation d'un réseau type NaZn_{13} . Ce réseau a été sélectionné, car les particules utilisées sont de 4,3 et 2,1 nm et de nombreux exemples dans la littérature mettent en évidence que, pour des particules présentant des ratios de tailles de l'ordre de 2, la structure AB_{13} est entropiquement stable lorsque la stœchiométrie entre les particules est respectée.

La Figure 96 est une représentation schématique de cette structure. Cette figure est adaptée des travaux de Redl et al. qui ont obtenu cette structure par assemblage de NPs de PbS de 6,0 nm et de Fe_2O_3 de 11 nm. Cette structure est composée de 8 sous unités cubiques formées par les plus grosses particules, dont le centre est occupé par 13 petites particules formant un icosaèdre⁹⁶.

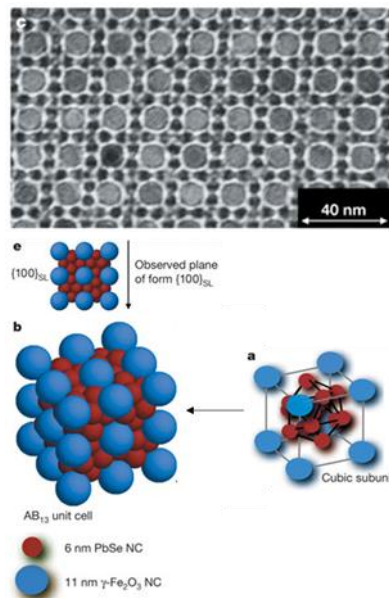


Figure 96 : Images de microscopie et schémas de la superstructure type AB_{13} de NPs de Fe_2O_3 de 11 nm et de PbS de 6 nm. Figure adaptée de Redl et al.¹⁶. a) subunité cubique d'une unité cellulaire AB_{13} . b) unité cellulaire AB_{13} composée de 8 sous unités cubiques. c) projection du plan $\{100\}$ haute grandissement. e) représentation du plan $\{100\}$.

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé dans un premier temps une étude stœchiométrique du système puis nous nous sommes intéressés à l'impact de la longueur du ligand sur sa formation.

1.2.2.1 Description de la structure

La formation d'un réseau binaire est fortement dépendante de la taille des NPs qui constituent le système ainsi que de la stœchiométrie de ces dernières en son sein. Cependant, on a vu dans l'étude précédente que la stœchiométrie nécessaire à former expérimentalement le réseau peut être différente de la stœchiométrie finale. C'est pourquoi nous avons dans un premier temps effectué une étude sur ce paramètre pour le réseau NaZn_{13} afin d'optimiser les conditions expérimentales pour former celui-ci.

Les particules d'or de 4,3 nm et de 2,1 nm, stabilisées dans du décane par du dodécane-thiol, ont été mélangées puis une goutte des différentes solutions colloïdales a été déposée sur du Kapton et laissée évaporer. Six solutions ont été préparées présentant les stœchiométries suivantes : 1:1, 1:3, 1:6, 1:8, 1:13 et 1:26. La Figure 97 est composée des signaux SAXS des structures obtenues pour chacune de ces stœchiométries. On remarque que celles-ci varient grandement en fonction de ce paramètre. En effet, on observe une transition structurale entre AB et AB₁₃ avec deux structures distinctes pour chacune de ces proportions et un mélange des deux pour les proportions intermédiaires. On observe également qu'entre AB₁₃ et AB₂₆, la structure ne varie plus. L'attribution des pics de la structure obtenue lorsque le système présente une stœchiométrie AB n'a pas pu être réalisée, en les comparant aux phases supercristallines les plus courantes.

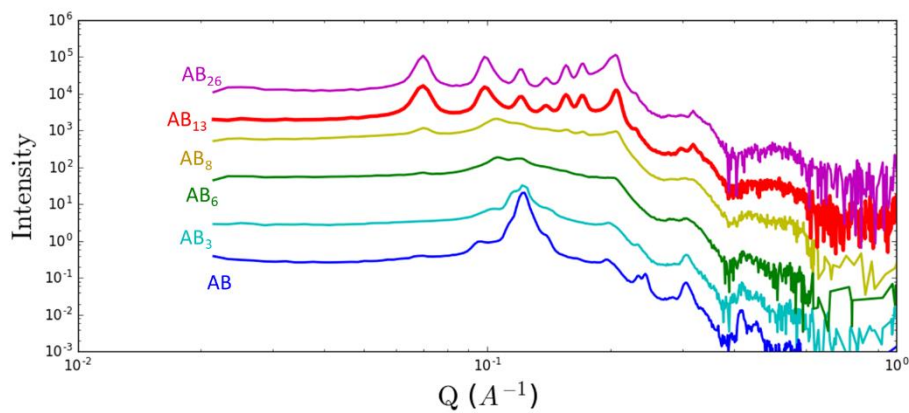


Figure 97 : Signaux SAXS d'assemblages binaires de NPs de 4,3 et 2,1 nm de stœchiométrie AB, AB₃, AB₆, AB₈, AB₁₃ et AB₂₆.

Lorsqu'on s'intéresse à la structure de stœchiométries AB₁₃, indexée dans la Figure 98, on observe que les pics obtenus correspondent aux positions des pics d'une structure NaZn₁₃. Le paramètre de maille correspondant à cette structure est de 18,2 nm.

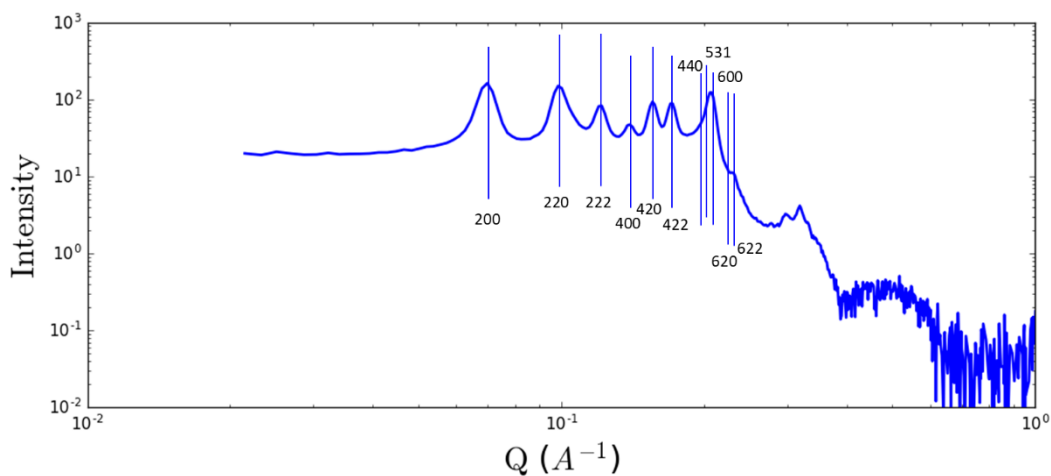


Figure 98 : Signal SAXS de l'assemblage binaire de NPs de 4,3 et 2,1 nm de stœchiométrie AB₁₃ et structure type AB₁₃ et les indexations correspondant à cette structure.

On peut donc conclure que pour obtenir une telle structure il est nécessaire d'avoir des particules dans les proportions qui correspondent à la stœchiométrie du réseau. Cependant, si on ajoute un excès de petites particules, cette structure est conservée ; cet excès n'impacte donc pas la structuration du réseau. Nous nous intéresserons dans la partie suivante à l'influence de la variation de la longueur du ligand sur ce réseau.

1.2.2.2 Effet de la longueur du ligand

Nous avons vu dans l'étude sur le réseau binaire de NPs d'or et de ruthénium que la longueur de la chaîne carbonée du ligand faisait varier la distance inter-particulaire en modifiant le paramètre de maille du réseau. Une expérience similaire a été effectuée sur le réseau de stœchiométrie AB₁₃, mais, dans ce cas, nous sommes allés plus loin et définissant une longueur spécifique de ligand pour chaque taille de nanoparticule. Deux expériences ont été réalisées : la première consistait à garder le ligand le plus long, le dodécane-thiol, sur les particules les plus grosses de 4,3 nm et de mettre des ligands de même taille ou plus courts, le dodécane-thiol, le décane-thiol et l'octane-thiol, sur les particules les plus petites de 2,1 nm. Pour la seconde expérience, nous avons gardé cette fois-ci le dodécane-thiol sur les petites particules et un ligand plus court, le décane-thiol, sur les particules les plus grosses. Pour rappel, les longueurs de ces ligands sont les suivantes : L (dodécane-thiol) = 1,7 nm, L (décane-thiol) = 1,4 nm.

La Figure 99 représente les diffractogrammes obtenus pour les particules de 4,3/2,1 en présence de dodécane-thiol/dodécane-thiol (bleu), dodécane-thiol/décane-thiol (rouge) et dodécane-thiol/octane-thiol (vert). On observe que lorsque la longueur du ligand diminue, le

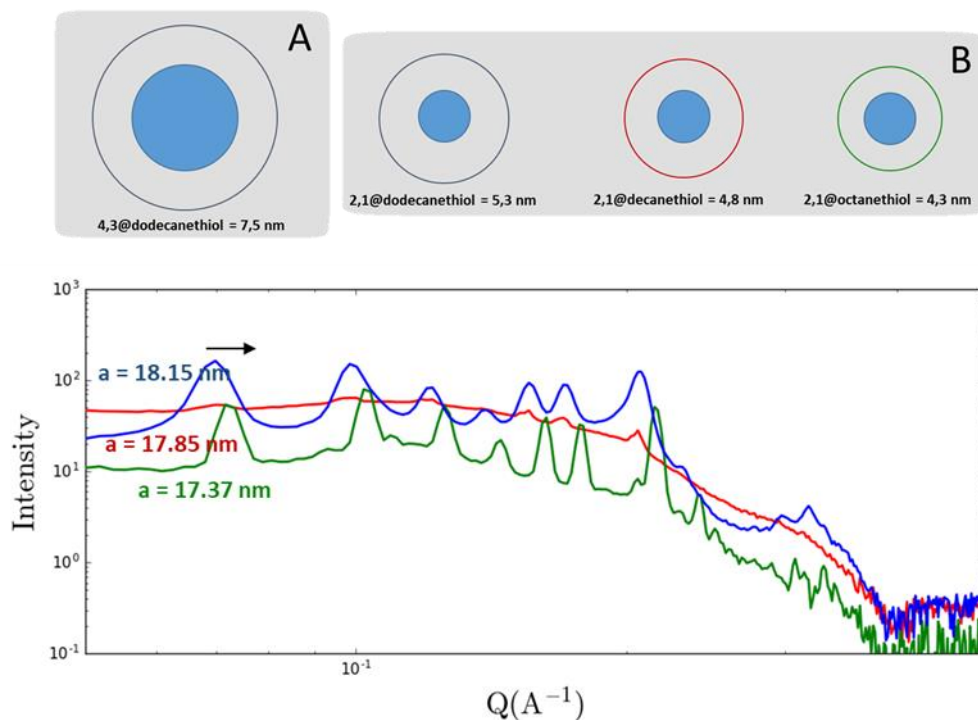


Figure 99 : a) Signaux SAXS des assemblages binaires de NPs de 4,3 nm stabilisées par du dodécane-thiol et de NPs de 2,1 nm stabilisées par du dodécane-thiol (bleu), du décane-thiol (rouge) et de l'octane-thiol (vert). b) Signaux identiques comprenant les paramètres de mailles correspondants.

paramètre de maille diminue avec une valeur de 18,2 nm pour les particules recouvertes de dodécaneéthiol, 17,9 nm pour celles dont les petites sont stabilisées avec le décaneéthiol et enfin, 17,4 nm pour celles stabilisées par de l'octaneéthiol.

Lorsque l'on s'intéresse à cette dernière structure, on remarque que les pics sont plus fins qu'en présence de dodécaneéthiol, ce qui se traduit par une organisation des particules à plus longue distance. Cependant, on observe également l'apparition de nouveaux pics qui révèlent la présence d'un mélange de phases (l'indexation des phases est donnée sur l'exemple avec l'octaneéthiol dans la Figure 100). Cette seconde phase est de type NaCl avec un paramètre de maille d'environ 11,6 nm. On peut donc émettre l'hypothèse que cette réduction de la taille du ligand sur une des particules engendre des ségrégations de phase. Pour conclure, la longueur du ligand a ici encore un impact sur la distance entre les particules du réseau, mais également lorsque ce dernier diminue, des mélanges de phases sont favorisés.

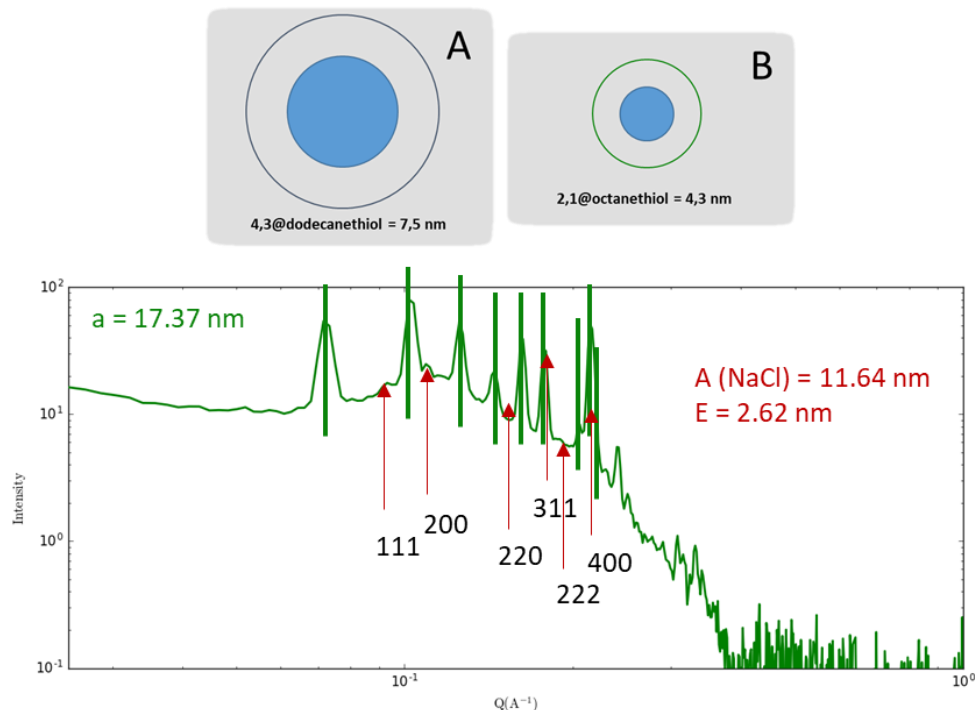


Figure 100 : Signal SAXS des assemblages binaires de NPs de 4,3 nm stabilisées par du dodécaneéthiol et de NPs de 2,1 nm stabilisées par de l'octaneéthiol.

L'ensemble de ces assemblages a été effectué en réduisant la taille du ligand sur les petites particules uniquement. Dans l'étude suivante, un ligand plus court, le décaneéthiol a été utilisé sur les particules de diamètre 4,3 nm et le ligand le plus long, le dodécaneéthiol, est utilisé pour stabiliser les NPs de 2,1 nm. La Figure 101 contient le résultat obtenu en SAXS de l'assemblage de ces objets. On observe ici que les particules ne sont pas assemblées selon un arrangement type NaZn_{13} , mais que les particules se sont ségrégées en deux réseaux à un seul composant ; les particules de 4,3 nm forment un réseau FCC, tandis que celles de 2,1 nm, un réseau BCC, de paramètres maille 8,97 nm et 4,45 nm. Ici encore, la présence de deux ligands différents engendre une inhomogénéité induisant des ségrégations de phase. Cependant, il est intéressant de souligner que ces changements sont infimes, comparés à la structure NaZn_{13} obtenue en présence de dodécaneéthiol sur les deux NPs. En effet, l'unique variation dans ce

réseau par rapport au réseau initial est la longueur de la chaîne carbonée qui se trouve sur les plus grosses particules. Cette variation est faible, car une différence de 2 carbones uniquement est effectuée. Cependant, cette différence entraîne une variation importante de structure. Lorsqu'on s'intéresse au rapport entre la longueur du ligand et rayon des NPs on obtient les valeurs suivantes : pour les particules de 4,3 nm enrobées de décanethiol, ce ratio est de 0,65 et pour les NPs de 2,1 nm avec du dodécaneéthiol de 1,62. Ces valeurs correspondent à celles relevées pour des systèmes où la sphère est considérée comme dure dans le premier cas et molle dans le second. Ces systèmes ont tendance à s'auto-organiser en réseau de type FCC et BCC respectivement. Ceci est en accord avec les observations faites dans cette étude.

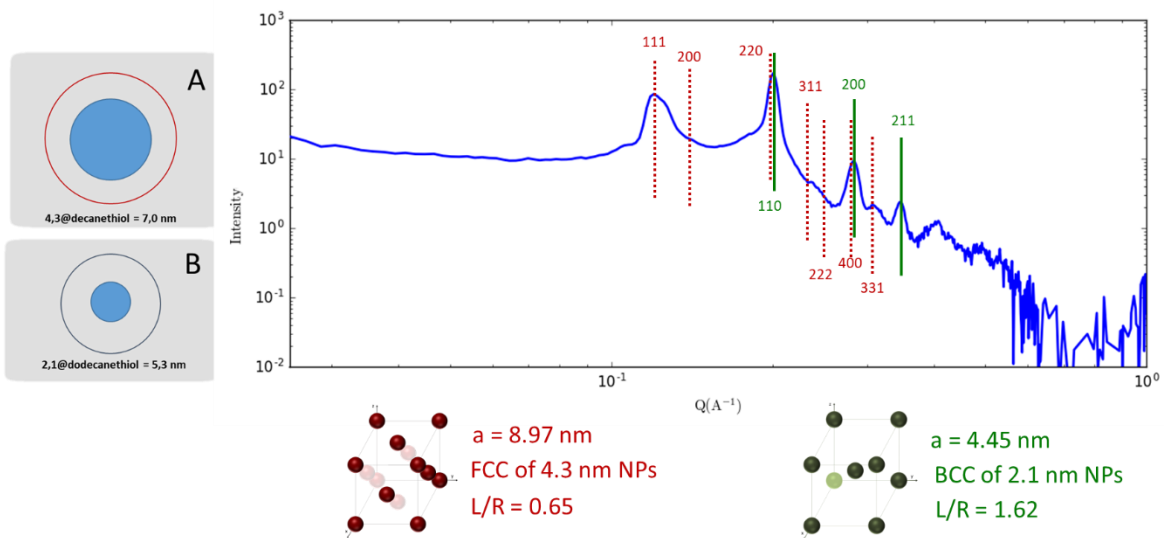


Figure 101 : Signal SAXS des assemblages binaires de NPs de 4,3 nm stabilisées par du décanethiol et de NPs de 2,1 nm stabilisées par du dodécaneéthiol et les structures correspondant aux deux réseaux ségrégués formés type FCC pour les particules de 4,3 nm (rouge) et BCC pour les particules de 2,1 nm (vert)

Pour conclure, dans les systèmes où les particules de 4,3 nm sont stabilisées par un long ligand, le dodécaneéthiol, la structure de type NaZn_{13} est obtenue. Une faible diminution de la longueur du ligand à la surface des NPs de 2,1 nm induit une diminution du paramètre de maille. Seule une variation importante de la taille du ligand à la surface des petites particules est défavorable à la formation du système NaZn_{13} et génère des ségrégations de phase entre des structures plus complexes. En revanche, une légère diminution de la longueur du ligand sur la grosse particule entraîne un comportement très différent. Sur l'ensemble des systèmes étudiés ici, l'apparition de phases supplémentaires additionnées à la structure NaZn_{13} dans certains cas, et des ségrégations de phases vers des structures complètement différentes dans d'autres ont été observées. Le comportement le plus intéressant est celui qui apparaît lorsque les petites NPs sont stabilisées par du dodécaneéthiol. En effet, si les grosses NPs sont stabilisées par du dodécaneéthiol, on observe la formation d'une structure de type NaZn_{13} . Par contre, si on diminue la longueur du ligand de deux carbones et si les grosses NPs sont stabilisées par du décanethiol, on observe alors une ségrégation de phase avec une cristallisation distincte des grosses et des petites NPs dans des structures FCC et BCC

respectivement. Des simulations numériques sont actuellement en cours en collaboration, afin de rationaliser l'origine de cette différence de comportement.

2 Effet de la quantité relative de ligand

Au sein des études précédentes, nous nous sommes intéressés à l'impact de la longueur des ligands utilisés pour stabiliser les NPs sur la structuration des assemblages formés par ces dernières. Nous avons observé que de petites variations de la chaîne carbonée engendraient des modifications des paramètres de maille dans certains cas ou encore des changements de structures sur des systèmes à un seul ou plusieurs composants. Dans le cas de systèmes binaires, la variation de longueur des ligands peut également provoquer des ségrégations de phases. Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'effet de la proportion du ligand par rapport à celle des NPs sur l'auto-organisation de celles-ci. La longueur du ligand sera constante. Les particules étudiées sont des nanoparticules d'or de 2,1 nm, 4,3 nm et 6,6 nm de diamètre et le ligand est l'oleylamine. Ainsi, nous avons étudié à la fois l'impact de la proportion de ligand, mais également de cette proportion en fonction de la taille du cœur inorganique des NPs. Expérimentalement, nous avons utilisé des solutions de nanoparticules d'or sans excès de ligand. Pour se faire, ces NPs ont été lavées en présence de mauvais solvant et centrifugées 5 fois en moyenne afin de s'assurer que toute l'OAm en solution ait été éliminée. Selon le diamètre des NPs, le nombre de lavage pouvait être adapté. Puis, des quantités croissantes d'OAm ont été ajoutées de 1 à 50 mM. Enfin, ces solutions ont été déposées et évaporées sur Kapton afin de les analyser par SAXS. Les résultats obtenus sont représentés Figure 102, Figure 104 et Figure 108. Chaque figure représente les diagrammes SAXS obtenus pour les nanoparticules en présence d'un excès d'oleylamine allant de 0 mM à 50 mM calculés à partir de la concentration en or. Le diagramme du bas est celui obtenu à 0 mM et celui du haut à 50 mM.

La Figure 102a regroupe les diffractogrammes des particules de 2,1 nm obtenus par SAXS. À 0 mM d'OAm, qui est représenté en bas, en rouge, on observe que les NPs ne s'assemblent pas de façon organisée. L'assemblage est amorphe. Puis, lorsqu'on ajoute un excès de ligand, l'apparition de pics de diffraction est observée, ce qui met en évidence que l'auto-assemblage mène vers des réseaux organisés cristallins. Ces pics sont d'autant plus étroits que la concentration en oleylamine augmente, ce qui révèle que celui-ci présente un

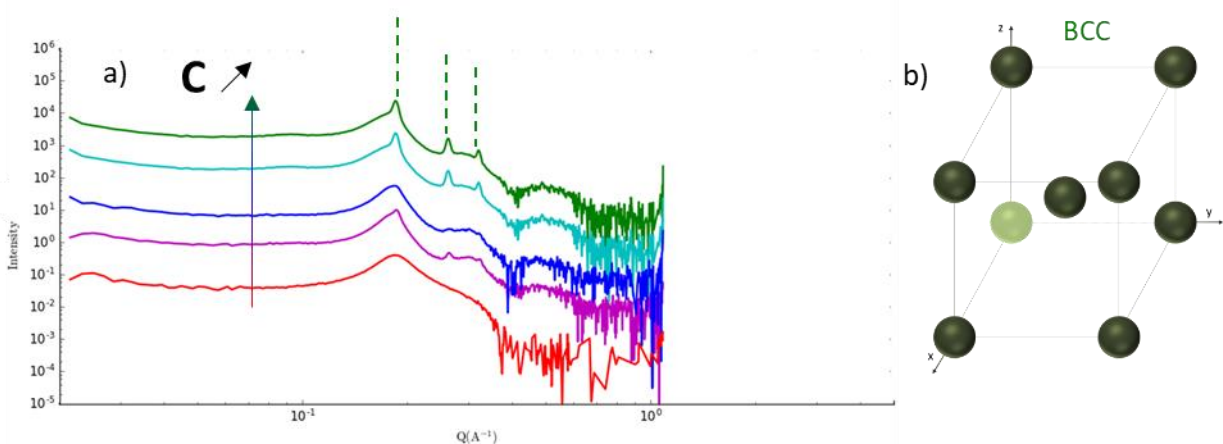


Figure 102 : a) SAXS : Évolution de l'autoassemblage de nanoparticules d'or de 2,1 nm induit par l'ajout d'un excès d'un ligand, l'oleylamine. b) schéma de la structure cristalline BCC. 0 mM : rouge ; 1 mM : magenta, 5 mM : bleu ; 10 mM : cyan ; 25 mM : vert ; 50 mM : jaune.

ordre à des distances de plus en plus importantes. Le réseau obtenu est de type BCC (voir schéma Figure 102b), ce qui était attendu pour des particules de cette taille avec un ligand de cette longueur (environ 2 nm pour l'oleylamine), car nous sommes dans le modèle où le ligand est très long par rapport au rayon de la nanoparticule. À partir des valeurs des paramètres de maille, la distance entre la surface des plus proches voisins e et le pourcentage d'interdigitation ont été calculés. Ces valeurs sont reportées dans des diagrammes Figure 103. Le premier diagramme de gauche est un diagramme de phase qui représente le rapport e/R en fonction de la concentration en OAm. Généralement, les diagrammes de phases sont représentés en fonction de L/R , L étant la longueur du ligand et R le rayon de la NP. R étant constant dans ce cas, nous avons décidé de représenter ce dernier en fonction de e/R . On remarque ici que les valeurs de e/R se trouvent dans une zone dans laquelle la structure BCC est attendue. Sur le diagramme de droite est représenté le pourcentage d'interdigitation pour chaque réseau en fonction de la concentration en OAm ajoutée. Ce pourcentage est relativement constant avec des valeurs très élevées proches de 100 %. Ceci est en accord avec ce qui a été observé précédemment, car la valeur de L/R est ici nettement supérieure à 1, avec une valeur de 1,9.

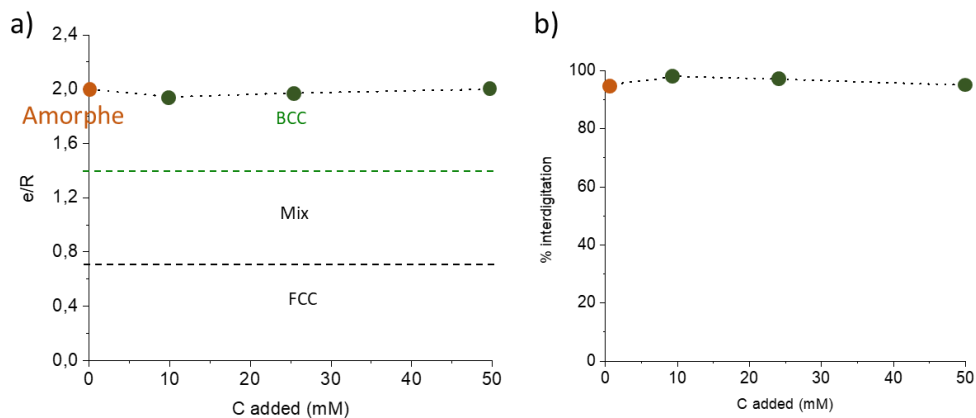


Figure 103 : a) diagramme de phase représentant e/R en fonction de la concentration en OAm ajoutée et b) diagramme représentant le pourcentage d'interdigitation du ligand en fonction de la concentration en OAm ajoutée pour les NPs de 2,1 nm.

Pour les particules de 4,3 nm, un mélange de phases ou un intermédiaire était attendu. Ici, comme dans le cas des NPs de 2,1 nm, la structure obtenue est amorphe lorsqu'il n'y a pas d'excès d'OAM (0 mM ajouté). Lorsque 10 mM sont ajoutés, on observe l'apparition de pics très larges associés à une autre structure. Ces pics sont de plus en plus fins à mesure que la quantité d'OAM augmente. La phase obtenue est plus complexe que les phases classiquement observées. Ici, la structure obtenue n'est pas un réseau cubique.

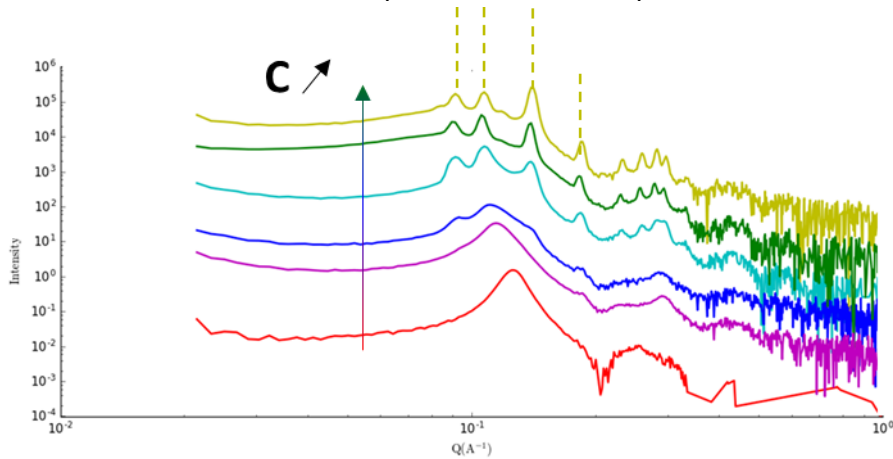


Figure 104 : SAXS : Évolution de l'autoassemblage de nanoparticules d'or de 4,3 nm induit par l'ajout d'un excès de ligand, l'oléylamine. 0 mM : rouge ; 1 mM : magenta, 5 mM : bleu ; 10 mM : cyan ; 25 mM : vert ; 50 mM : jaune.

Un grand nombre de phases ont été testées pour identifier la structure cristalline de ce système et la seule dont les rapports d'intensité correspondent est celle d'un réseau de type hexagonal primitif (HP) dans lequel $a = b = c$. Les plans hkl correspondant à cette structure sont reportés sur la Figure 105 qui représente le signal obtenu pour les particules d'or de 4,3 nm en présence de 50 mM d'OAM. À partir de ces derniers et des valeurs de q , nous avons pu calculer un paramètre de maille de 6,8 nm. Ceci est en accord avec la taille des particules qui composent le réseau et la distance entre la surface des plus proches voisins est alors de $e = 2,5$ nm. Ceci met en évidence que l'OAM est interdigitée d'une valeur de 75 %. Cette structure pourrait également correspondre à une phase Frank Kasper de type Z, mais le paramètre de maille calculé ne correspond pas aux valeurs attendues pour un tel réseau qui doit être d'une valeur très importante.

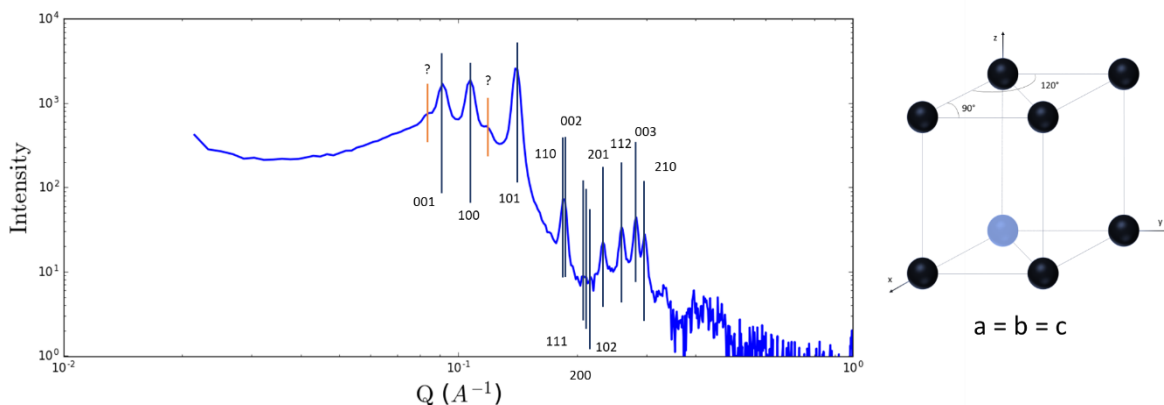


Figure 105 : Signal SAXS des NPs d'or de 4,3 nm en présence d'un excès d'OAM et les plans hkl associés à une structure de type hexagonal P.

Lorsque l'on s'intéresse aux pics présents en plus de ceux qui ont été attribués à la structure HP, on observe que ces derniers peuvent correspondre au signal d'une structure de type BCC. En effet, $(q_2/q_1)^2$ présente une valeur de 2, comme c'est attendu pour cette structure. Les valeurs expérimentales de ces deux pics ont été reportées en orange sur le diagramme de la Figure 106 et les valeurs théoriques des hkl suivants en noir. Le paramètre de maille calculé à partir de ces valeurs est de 10,6 nm et $e = 4,9$ nm. Ceci correspond à une valeur moyenne du nombre d'OAm entre les particules de 2,45 nm, très proche de celle dans la phase HP.

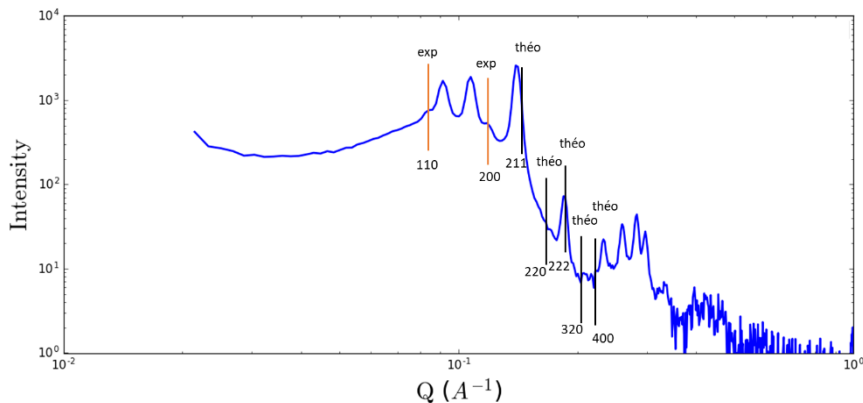


Figure 106 : Signaux SAXS des NPs d'or de 4,3 nm après assemblage en présence d'un excès d'OAm et les plans hkl associés à une structure de type BCC.

La présence de cette structure peut être expliquée par l'augmentation de l'excès d'OAm. En effet, lorsque l'on s'intéresse au diagramme obtenu pour des valeurs de 30 mM et 40 mM (Figure 104), on observe que l'apparition de ces pics coïncide avec l'augmentation d'excès du ligand. Le diagramme de phase e/R en fonction de la concentration en OAm ajoutée (Figure 107a) met en évidence que la structure obtenue présente des valeurs en accord avec celles attendues pour une structure intermédiaire. Lorsque l'on s'intéresse au diagramme représentant le pourcentage d'interdigitation en b, on remarque que pour la structure amorphe cette valeur est de 110 %. L'interdigitation est très intense et probablement due à des lacunes dans le recouvrement par l'OAm qui induisent une forte probabilité de repliement

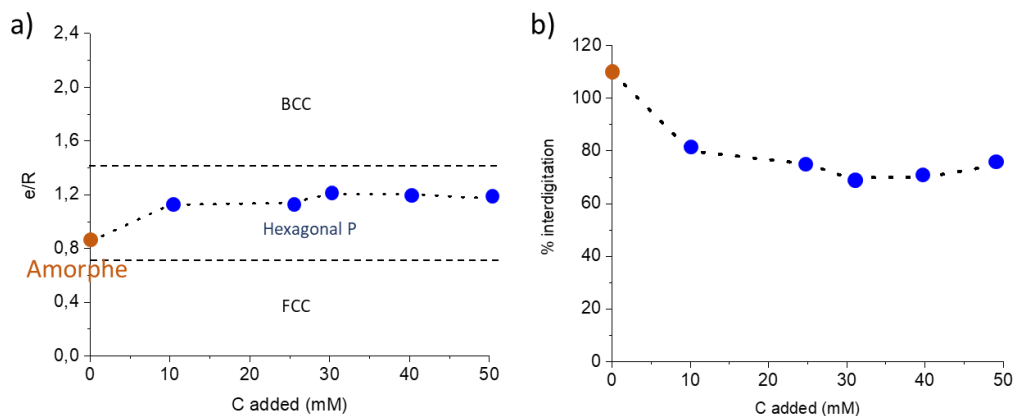


Figure 107 : a) diagramme de phase représentant e/R en fonction de la concentration en OAm ajoutée et b) diagramme représentant le pourcentage d'interdigitation du ligand en fonction de la concentration en OAm ajoutée pour les NPs de 4,3 nm.

et de réorganisations du ligand en surface. Puis, lorsque l'excès d'OAm augmente, le pourcentage diminue jusqu'à atteindre des valeurs autour de 70 %. Ceci est en accord avec ce qui a été observé pour une valeur de L/R légèrement inférieure à 1. En effet, $L/R = 0,93$ ici.

Nous nous sommes ensuite intéressés à un réseau de NPs de 6,5 nm de diamètre. Ici, l'OAm est considérée comme petite par rapport au rayon de la nanoparticule, car le ratio entre ces deux paramètres est de 0,62. La structure attendue est donc ici une structure FCC. Les diagrammes SAXS de ces NPs en présence des différentes quantités relatives d'OAm sont représentés sur la Figure 108. Sur celle-ci on observe qu'à 0 mM d'OAm, la structure FCC attendue est observée. Son paramètre de maille est d'une valeur de $a = 12,1$ nm et un e de 2,1 nm. L'interdigitation est donc ici de 95 %. Ce pourcentage est très élevé comparé au rapport L/R. Il peut être expliqué par des lacunes de ligand en surface des NPs comme dans le cas des NPs de 4,3 nm. Pour 1 mM, cette structure est conservée. En revanche, on remarque que les pics se décalent vers les plus petits q ce qui met en évidence que le paramètre de maille augmente donc, que la distance inter-particulaire augmente. Puis, à 5 et 10 mM, ce décalage s'accroît. De plus, il est accompagné d'un élargissement des pics et de l'apparition de nouveaux qui traduisent la formation d'une nouvelle structure. Cette structure, plus complexe, apparaît comme étant un intermédiaire qui ne correspond pas à une structure cubique.

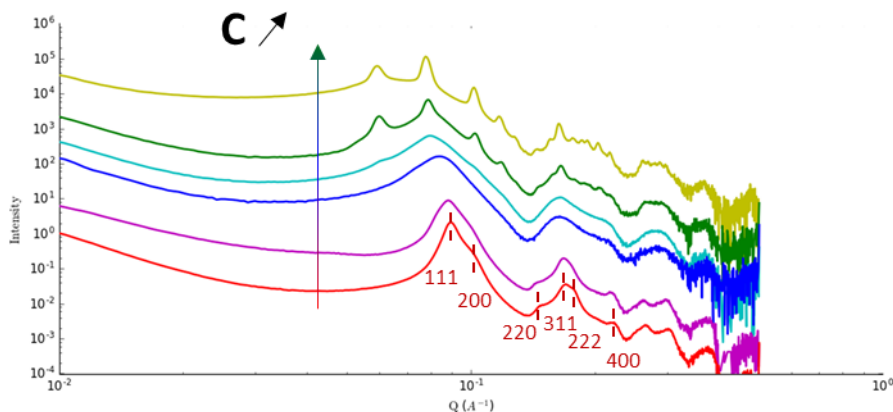


Figure 108 : Transition de phase de FCC vers un intermédiaire de l'auto-organisation de nanoparticules d'or de 6,6 nm induit par l'ajout d'un excès de ligand, l'oleylamine. 0 mM : rouge ; 1 mM : magenta, 5 mM : bleu ; 10 mM : cyan ; 25 mM : vert ; 50 mM : jaune.

Afin de déterminer cette dernière, un logiciel de détermination de structures cristallographiques, Topas, a premièrement été utilisé dans l'objectif de déterminer le groupe d'espace. Celui-ci a été attribué à un groupe P31c. Ce dernier correspond à un système trigonal qui est le plus souvent décrit par une maille hexagonale. Le système est décrit selon les paramètres suivants : $a = b = 12,25$ nm, $c = 12,4$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. À partir de ces informations, nous avons déterminé les indexations correspondantes pour lesquelles les extinctions systématiques sont compatibles avec ce groupe d'espace. Ces indexations sont

représentées sur la Figure 109 qui est une représentation du diagramme SAXS de la structure obtenue pour des particules en présence de 50 mM OAm.

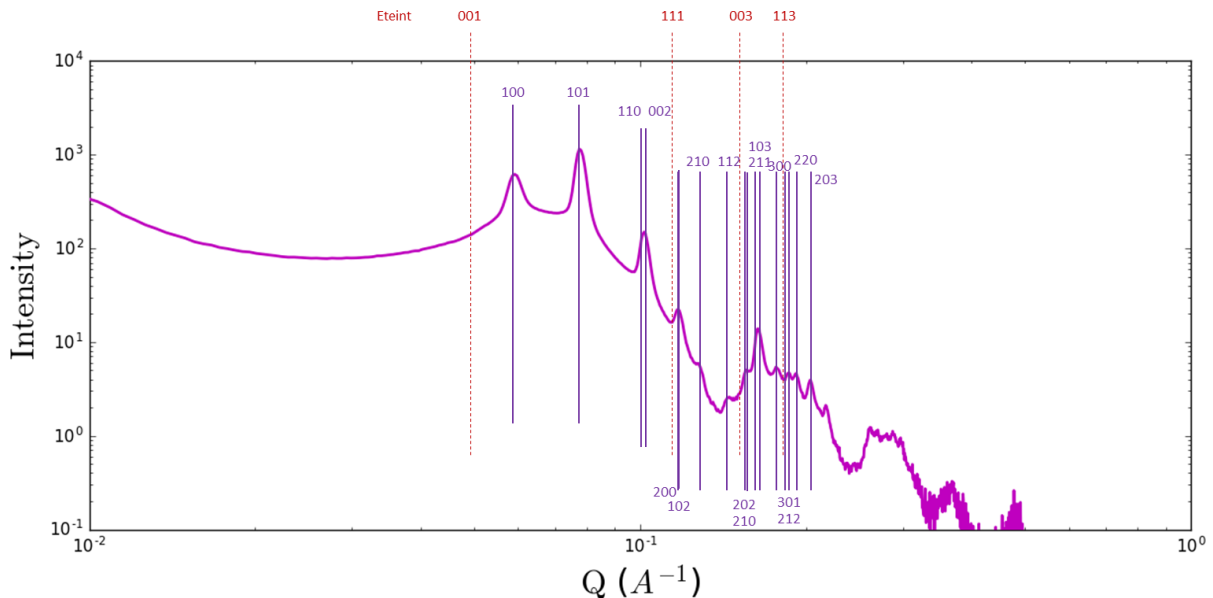


Figure 109 : Diagramme SAXS de l'assemblage de NPs de 6,5 nm en présence de 50 mM d'OAm et les indexations des plans hkl associés à la structure de groupement d'espace P31c.

La structure la plus probable pour ce groupe d'espace et des indexations est représentée sur la Figure 110. Celle-ci est composée d'une nanoparticule en position $(1/3, 2/3, z)$ et d'une NPs en position $(2/3, 1/3, z + 1/2)$ générée par le plan de glissement c. Cette structure présente ainsi deux NPs par maille. Cette occupation peut être également décrite par le groupe d'espace $P6_3/m mc$. Ici, les centres des NPs les plus proches se trouvent à une distance de 9,46 nm et la distance entre deux particules du même plan est égale au paramètre de maille a de 12,25 nm. La distance e entre la surface des NPs les plus proches est donc de 2,96 nm ce qui correspond à une interdigitation 0,52. Ceci est en accord avec un L/R d'une valeur 0,62. Pour les NPs dans le même plan, la distance entre leur surface est de 5,75 nm ce qui est largement supérieur à valeur de 2L. Ceci met en évidence qu'il n'y a non seulement pas d'interdigitation entre les NPs de ce plan, mais qu'il n'y a également pas de contact entre les ligands de surface. Cette valeur de e correspond à un nombre moyen de molécules d'OAm de 2,9. À partir de ces

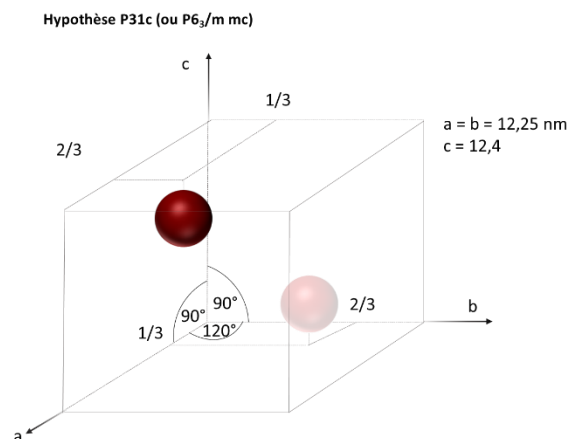


Figure 110 : Schéma de la structure proposée pouvant être décrite par les groupes d'espaces P31c $P6_3/m mc$.

observations, nous avons émis l'hypothèse que l'introduction d'un excès d'OAm engendre une élongation de la distance entre les NPs dans le plan due à l'insertion de molécules entre les NPs.

Cette étude nous donne plusieurs informations sur l'impact d'un excès de ligand sur la structuration d'un réseau de NPs. D'une part, nous avons observé que lorsque le rapport L/R est important, c'est-à-dire que le ligand est très long ou équivalent par rapport au rayon de la NPs, un excès de ligand minimum est requis pour que les NPs s'auto-assemblent de manière organisée. Par ailleurs, pour ce même type de réseau, lorsque l'on augmente cet excès, nous avons observé que les réseaux formés présentent un ordre à plus longue distance, car les pics obtenus sur les diagrammes SAXS sont de plus en plus fins. Les réseaux formés dans ces cas correspondent aux réseaux attendus pour des L/R équivalents dans la littérature, à savoir des structures de type BCC. Ces structures sont accompagnées d'une interdigitation très élevée proche de 100 % ce qui est également en accord avec le L/R correspondant à ce système. Ceci nous permet également de conclure sur le fait que l'excès d'OAm introduite dans le système ne se retrouve pas dans la structure. Pour des tailles intermédiaires, nous avons obtenu une structure originale, la structure HP. Là aussi, le pourcentage d'interdigitation présente une valeur attendue pour ce système et met en évidence que l'excès de ligand ne se retrouve pas au sein de la structure. Dans le cas de NPs de diamètre plus important, c'est-à-dire pour des L/R plus faibles, les réseaux formés sont toujours cristallins. Lorsque la quantité de ligand est faible, le réseau obtenu est celui d'un FCC ce qui est en accord avec ce qui était attendu. En revanche, l'ajout d'un excès croissant de molécules stabilisantes en solution engendre une transition de phase vers un réseau non cubique dont le groupe d'espace correspond à un P31c. En parallèle, lorsque l'on s'intéresse au nombre de NPs présentes entre la surface des NPs voisines dans le réseau, on observe un passage d'environ une molécule à trois molécules. On peut émettre l'hypothèse que l'excès de ligand, introduit dans le système avant son assemblage est également introduit dans le réseau final, ou du moins en partie et que cet excès entraîne une élongation et une distorsion des paramètres.

Le nombre de molécules présentes dans le réseau final est donc un paramètre intéressant pour l'interprétation des phénomènes observés dans ces systèmes. Plusieurs hypothèses ont été émises. La première est basée sur la répartition du ligand à la surface des NPs en fonction de la taille de la NPs. Lorsque le diamètre des NPs est faible par rapport à la taille du ligand comme c'est le cas pour les NPs de 2,1 nm, la courbure des NPs est très importante. Les ligands présents en surface ne sont donc pas parallèles les uns par rapport aux autres, car ils sont très désorganisés (voir Figure 111). Les phénomènes d'interdigitation et de repliement sont alors importants. Cette forte désorganisation ne permet pas l'introduction de molécules supplémentaires entre la surface des NPs et le nombre de molécules reste constant. Lorsque le rayon de la particule est plus grand comme c'est le cas pour les particules de 6,5 nm, la courbure de la surface est moins importante que dans le cas des 2,1 nm. Si on considère des particules face à face, cette courbure apparaît donc comme presque nulle et les ligands repartis en surface sont donc parallèles les uns par rapport aux autres (Figure 111). Lorsque l'on rajoute de l'OAm, ces molécules peuvent alors s'insérer entre les particules et les couches entre les particules peuvent donc être multiple. Ceci peut donc

expliquer le fait que l'on observe une distance interparticules correspond à trois fois la longueur de l'OAm lorsque celle-ci est en excès dans le système et expliquer la transition de phase observée. En effet, lorsqu'il n'y a pas d'excès de ligand, la couche de ligand en surface des NPs ne présente qu'une seule couche de NPs et le rapport entre la longueur effective de cette couche et le rayon de la NPs est faible. Les NPs se comportent donc comme des sphères dures et le réseau obtenu est de type FCC. Lorsque la concentration en ligand augmente, les molécules viennent alors s'insérer entre les particules et la longueur totale effective de la couche de ligand augmente. La couche de ligand apparaît donc longue par rapport au rayon des NPs. Celles-ci se comportent alors comme des sphères molles et le réseau adopte une structure moins compacte.

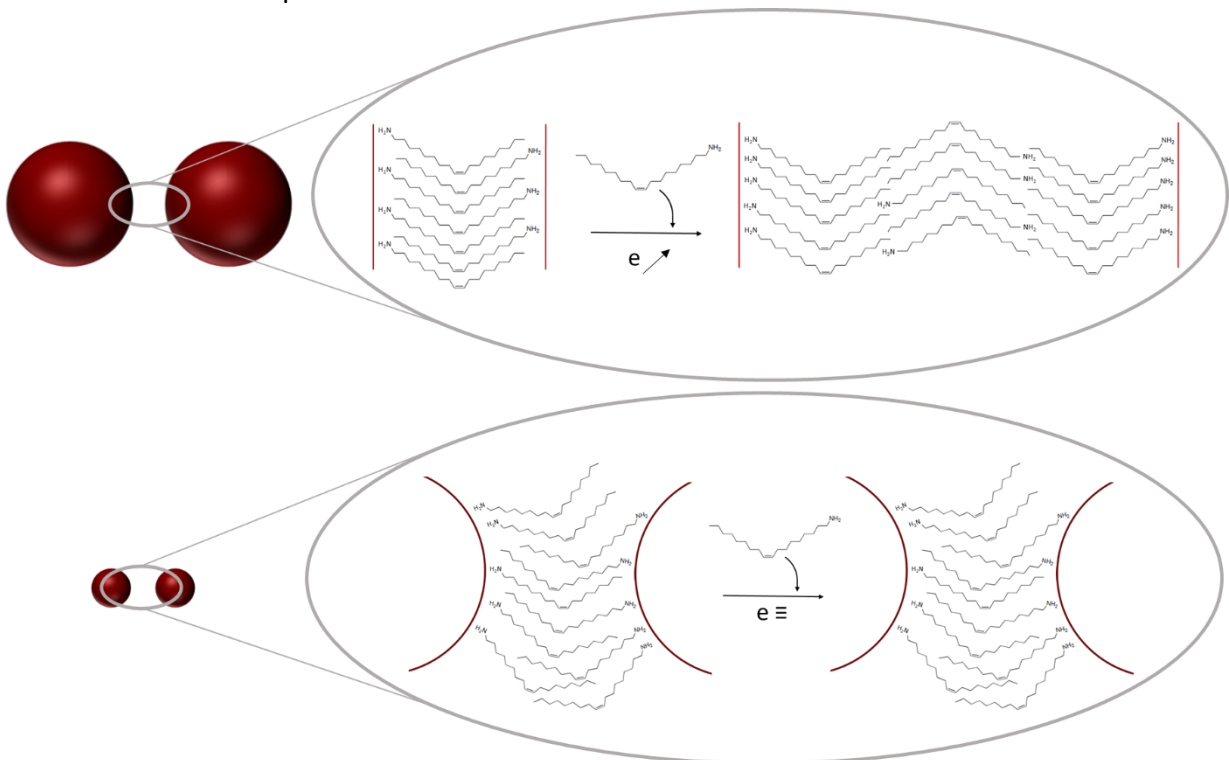


Figure 111 : représentation schématique de la répartition de l'OAm à la surface des NPs en fonction de leur taille

Dans le chapitre I nous avons présenté une étude où les réseaux étudiés en présence d'un excès de ligand présentaient des résultats contraires à ce que nous avons obtenu : lorsque la proportion de ligand est faible, un réseau BCC, donc une structure moins compacte, était obtenu. Lorsque cette proportion était plus importante, une transition de phase était observée vers un réseau FCC, donc un réseau plus compact. Or, dans ces études, les NPs employées étaient des NPs de PbS en présence d'acide oléique. La transition de BCC vers FCC était expliquée par les auteurs par une répartition non homogène des ligands à la surface des NPs. En effet, les NPs de PbS dans ces études ne sont pas sphériques et présentent en surface des faces (111) et (100) et lorsque le système présentait un déficit en ligand, la perte de ces derniers s'opère principalement sur les faces (100). Donc dans cette étude, un recouvrement faible en ligand menait à une structure BCC due à des interactions anisotropes entre les particules voisines et une augmentation de l'entropie conformationnelle du ligand. Par contre, un recouvrement fort en ligand masquait la forme initiale des nanoparticules (facettes) et

rendait la particule sphérique, ce qui menait à une structure FCC^{52,53}. Or, dans notre système, les particules sont sphériques. La forme globale des NPs apparaît donc comme étant sphérique et la longueur effective de la couche de ligand dépendante de la concentration en NPs sera donc la cause de la transition de phase.

3 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de comprendre l'impact du ligand sur l'auto-assemblage des NPs et sur la structuration des réseaux formés. Nous nous sommes intéressés à plusieurs systèmes au cours de cette étude : des systèmes à un seul composant de ruthénium et d'or et des systèmes binaires composés de mélanges de ces différentes particules. Dans un premier temps, les systèmes à un seul composant ont été étudiés. Dans ces études, des NPs de Ru et de Au en présence de ligands de différentes tailles ont été assemblées et il a été observé que la longueur du ligand par rapport à la taille du cœur inorganique de la NPs avait plusieurs effets. La tendance générale est que, plus le ligand est court, plus les particules sont proches dans le réseau observé. Dans le cas des NPs de Ru, les structures observées étaient amorphes. Dans le cas des NPs d'or, des structures supercristallines ont été obtenues et la longueur influence la structure finale obtenue. Lorsque le ligand est court par rapport au rayon de la NPs, les systèmes obtenus étaient de type FCC. À l'inverse, lorsque le ligand est très long, une structure moins compacte de type BCC est obtenue. Ceci est en accord avec les observations effectuées dans la littérature qui met en évidence que les systèmes présentant des ligands avec des chaînes alkyles très courtes sont généralement représentés comme des systèmes de sphères considérées comme dures, car la répartition du ligand en surface de ces dernières est dense et ne laisse pas ou peu de possibilités de réarrangements. Ceci engendre des structures de degré de symétrie très élevée avec une compacité maximisée de type FCC ou HCP alors qu'en allongeant la chaîne carbonée du ligand, la répartition des ligands en surface est moins dense ce qui engendre une augmentation de la proportion de ces phénomènes de réarrangement et ainsi engendre des structures moins denses de type BCC^{9,49}. Ceci est également en accord avec ce qui a été observé concernant le pourcentage d'interdigitation de

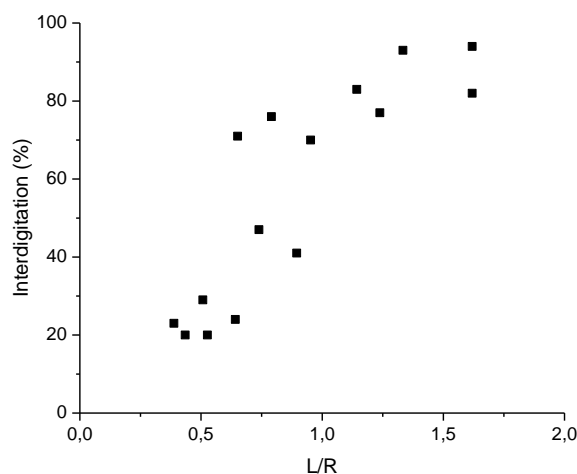


Figure 112 : Pourcentage d'interdigitation en fonction de L/R obtenus pour les systèmes de ce travail de thèse.

nos systèmes. Pour rappel, le terme « interdigitation » est ici employé pour regrouper l'ensemble des configurations adoptées par le ligand à la surface des NPs, c'est-à-dire, les interactions entre les ligands présents à la surface d'une même NPs, les pliements et l'interdigitation entre les ligands se trouvant entre les surfaces de deux NPs. Nous avons observé que ce pourcentage dépend du rapport L/R. En effet, le pourcentage d'interdigitation augmente globalement lorsque les valeurs de L/R croissent (Figure 112) et il est notamment très élevé, proche de 100 %, lorsque $L/R > 1$.

Concernant la stabilité des phases en fonction de ce rapport L/R, une seconde hypothèse qui est complémentaire à la première a été émise dans la littérature. Fan et Grünwald⁹⁷ ont mis en évidence grâce à des calculs de dynamique moléculaire que la stabilité des phases FCC et BCC est une compétition entre énergie et entropie et que ceci dépend de la longueur du ligand par rapport à au rayon de la NPs. Les limites qu'ils ont déterminées sont les suivantes : un régime de ligand court est défini par un $L/R \leq 0,65$. Les ligands de taille intermédiaire présentent des valeurs $0,65 \leq L/R \leq 1$ et enfin, un régime de ligand long apparait lorsque $L/R \geq 1$. Ils ont effectué les observations suivantes : lorsque le ligand est court, la phase FCC est thermodynamiquement stabilisée, car cette dernière présente une énergie potentielle et un volume plus faible. Ceci est dû à son nombre de premiers voisins plus importants que dans la structure BCC. Lorsque les auteurs s'intéressent à la structure BCC dans ces conditions, ils observent une transition spontanée vers la FCC. Pour les ligands de taille intermédiaire, c'est la structure BCC qui sera stabilisée énergétiquement. L'abaissement de son énergie par rapport à la structure FCC provient du fait que, dans la structure FCC, les seconds voisins sont

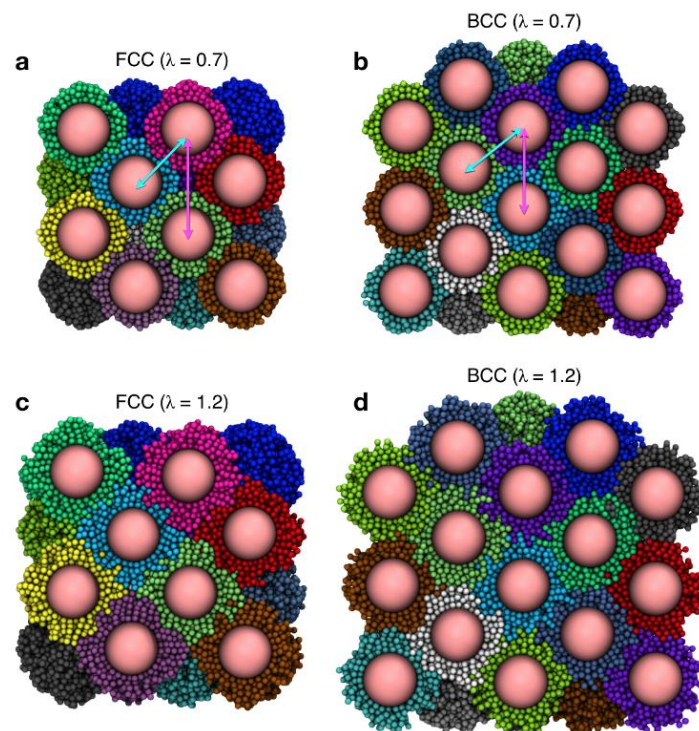


Figure 113 : Coupes transversales de réseaux simulés de nanoparticules de 4 nm de diamètre (plans(100)fcc et (110)bcc). (a) réseau fcc avec des ligands C10, (b) réseau bcc avec des ligands C10, (c) réseau fcc avec des ligands C18, et (d) réseau bcc avec des ligands C18. Les ligands sont colorés en fonction de la nanoparticule à laquelle ils sont attachés. Les flèches indiquent la distance entre les premiers et seconds voisins.

très éloignés par rapport aux premiers ce qui crée des sites interstitiels libres (Figure 113a). Lorsque le ligand est assez long pour remplir ces sites, le remplissage de l'espace diminue l'énergie du système. Ceci induit une transition de phase vers la structure BCC qui devient plus stable grâce aux interactions additionnelles entre les ligands et les plus proches voisins du système qui abaissent l'énergie potentielle et le volume de la structure (Figure 113b). Enfin, lorsque le ligand est long, BCC est entropiquement stabilisé. Les deux structures sont énergétiquement stables et aucune transition spontanée n'est observée de l'une vers l'autre, car les ligands atteignent les seconds voisins dans les deux cas (Figure 113c et d). Cependant, la structure BCC est thermodynamiquement stable, car elle présente une entropie plus importante, car les seconds voisins de la structure BCC sont plus proches que dans la FCC ce qui stabilise cette structure⁹⁷.

Nous avons également effectué des études sur les effets de concentration de ligand sur la formation de systèmes à un seul composant d'or. Pour les particules de 2,1 nm, le ligand employé est très long par rapport au rayon de la NPs. En effet, le rapport $L/R = 1,90$ montre que ce système se retrouve dans le modèle où le ligand est très long et où la structure toujours obtenue est BCC. Dans le cas des NPs de 6,5 nm, ce rapport est de 0,61. Le ligand est donc considéré comme court et la structure attendue est celle de type FCC et ceci est en accord avec les résultats obtenus sans excès de ligand dans le système. En revanche, dans le cas de NPs de taille intermédiaire (4,3 nm) et pour les plus grosses NPs en présence d'un excès de molécules, des phases intermédiaires hexagonales sont observées. Pour ces diamètres de NPs, des molécules peuvent plus facilement s'insérer entre les NPs. Cette insertion provoque alors des phénomènes intermoléculaires engendrant des phases cristallines moins compactes. L'explication de ces derniers est en voie de compréhension.

D'autre part, des études ont porté sur l'assemblage de NPs au sein de systèmes binaires. Ici, nous nous sommes intéressés à l'impact de la longueur du ligand sur la formation des réseaux. Premièrement, un système binaire de NPs d'or de 6,5 nm de diamètre et de ruthénium de 2,1 nm de diamètre a été étudié en présence de deux ligands, le dodécane-thiol et le nonane-thiol. Ce système forme une superstructure de type NaCl dans lequel la distance entre les NPs varie en fonction de la longueur du ligand ; plus ce dernier était court, plus les particules étaient proches. Ceci se manifeste par une réduction du paramètre de maille. Puis, nous nous sommes intéressés à un réseau binaire de NPs d'or de différentes tailles, 4,3 nm et 2,1 nm de diamètre. Lorsque la stœchiométrie du réseau est respectée, c'est-à-dire un rapport de 13 petites particules pour 1 grosse, le réseau obtenu est un réseau largement étudié dans le domaine de l'assemblage des NPs qui est la structure de type AB_{13} . Ici encore, nous nous sommes intéressés à l'impact de la longueur du ligand sur cette structure. Nous avons observé qu'une réduction de la longueur du ligand sur les petites particules uniquement entraîne une réduction du paramètre de maille de la structure. En revanche, une réduction infime de la longueur du ligand sur les grosses particules engendre cette fois un comportement complètement différent du système. Ceci provoqua des ségrégations de phase entre de structures composées chacune d'une seule des deux composant. Nous en avons conclu que ce phénomène est dû à une différence de stabilité des NPs qui, de par la longueur du ligand en surface, se trouvent suivre un modèle de sphère dure dans lequel le cœur inorganique de la

NPs domine et l'autre dans un domaine de sphère molle dans lequel les interactions entre ligands dominant et engendre des ségrégations de phase.

Chapitre IV : Effets de solvant

Table des matières

| | | |
|-------|--|-----|
| 1 | Évaporation du solvant | 124 |
| 1.1 | Nature du solvant sur un réseau de type NaCl | 125 |
| 1.2 | Réseau de type NaZn ₁₃ | 128 |
| 1.2.1 | Vitesse d'évaporation du solvant | 128 |
| 1.2.2 | Nature du solvant | 130 |
| 1.3 | Dynamique d'auto-assemblage sur un système à un seul composant..... | 132 |
| 2 | Cristallisation sélective suivant l'ajout d'un mauvais solvant | 138 |
| 2.1 | Systèmes à un seul composant | 138 |
| 2.1.1 | Influence de la taille des NPs | 138 |
| 2.1.2 | Influence de la concentration en NPs | 143 |
| 2.1.3 | Discussion | 145 |
| 2.2 | Systèmes binaires | 146 |
| 2.2.1 | Nanoparticules d'or de 6,5 et 4,3 nm | 147 |
| 2.2.2 | Nanoparticules d'or de 6,5 et 2,1 nm | 154 |
| 3 | Conclusion..... | 157 |

L'élaboration de superstructure par auto-assemblage est un phénomène qui est favorisé par différents paramètres : nature et taille des NPs, nature des ligands et du solvant, température, pression, balayage de gaz, etc. Nous avons vu dans le Chapitre III que la taille du ligand et sa concentration ont une influence importante sur la structuration des réseaux. Par ailleurs, ces assemblages s'effectuent par une déstabilisation des colloïdes en solution qui va engendrer une agglomération des NPs et, lorsque les conditions sont favorables, à leur organisation en superstructures. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus en détail aux phénomènes déclencheurs de la déstabilisation et à l'influence du milieu dans lequel évoluent les NPs. La nature du solvant, bon ou mauvais, et sa vitesse d'évaporation sont les facteurs déterminants qui seront étudiés.

Dans une première partie, nous nous intéresserons à l'influence de la vitesse d'évaporation ainsi qu'à la nature du solvant de la solution colloïdale sur la structuration des superstructures et sur la taille des réseaux obtenus. Dans une seconde partie, une étude sur l'assemblage contrôlé en solution lors de l'ajout d'un mauvais solvant sera présentée sur des systèmes à un seul composant et sur des systèmes binaires.

1 Évaporation du solvant

Comme cela a été précisé dans le Chapitre I, l'évaporation est un processus non réversible entraînant le rapprochement des NPs et leur agglomération. L'évaporation est également à l'origine de flux ayant lieu au sein du solvant. Ces flux induisent le transport des colloïdes en solution, et peuvent donc être le moteur de la formation d'assemblages de NPs⁶⁰. La vitesse d'évaporation va alors avoir un impact sur la formation de ces flux et donc sur le mouvement des NPs et sur leur agglomération. Il est alors possible de jouer sur l'équilibre de formation de superstructures. Par exemple, une étude de Josten et al.⁶⁴ sur des superstructures formées à partir de NPs d'oxydes de fer de 9,9 nm ont révélé que la formation du réseau dépendait de la vitesse d'évaporation de la solution colloïdale ; une évaporation lente permettait l'obtention d'une phase cristalline à longue distance alors qu'une évaporation rapide provoquait la formation du même réseau, mais présentant beaucoup de défauts et des cristallites plus petits. D'une part, lorsque l'évaporation est lente, la structure se forme puis se contracte continuellement. D'autre part, pour une évaporation rapide, le mécanisme observé est plus compliqué : des réarrangements de la structure ont été mis en évidence. Les auteurs ont émis l'hypothèse que le mouvement rapide du front d'évaporation et le gradient de pression capillaire qui se développe provoquaient la formation de relaxations structurelles non isotrope durant les premières minutes et que la structure finale stable se formait après le passage du front de solvant pour atteindre un équilibre. Enfin, dans un dernier temps, lorsque le solvant est complètement évaporé, la structure subit une transition de phase du réseau rhomboédrique vers un réseau FCC⁶⁴.

1.1 Nature du solvant sur un réseau de type NaCl

Dans le cadre de notre étude, de premières observations ont été effectuées sur le système binaire de NPs de Ru de 2,1 nm et de Au de 6,7 nm qui s'auto-assemblent en un réseau type NaCl et qui a été présenté dans le Chapitre III. Initialement, les particules étaient stabilisées dans du toluène dont la vitesse d'évaporation est relativement lente, à cause de sa pression de vapeur saturante élevée. Les observations effectuées en microscopie électronique à transmission révélaient alors des objets cristallins peu étendus (de l'ordre de quelques centaines de nm) composés de réseau d'empilement ABA des nanoparticules d'or formant des sites octaédriques dans lesquels les nanoparticules de Ru venaient s'insérer. La Figure 114 est une image MET représentant ces réseaux.

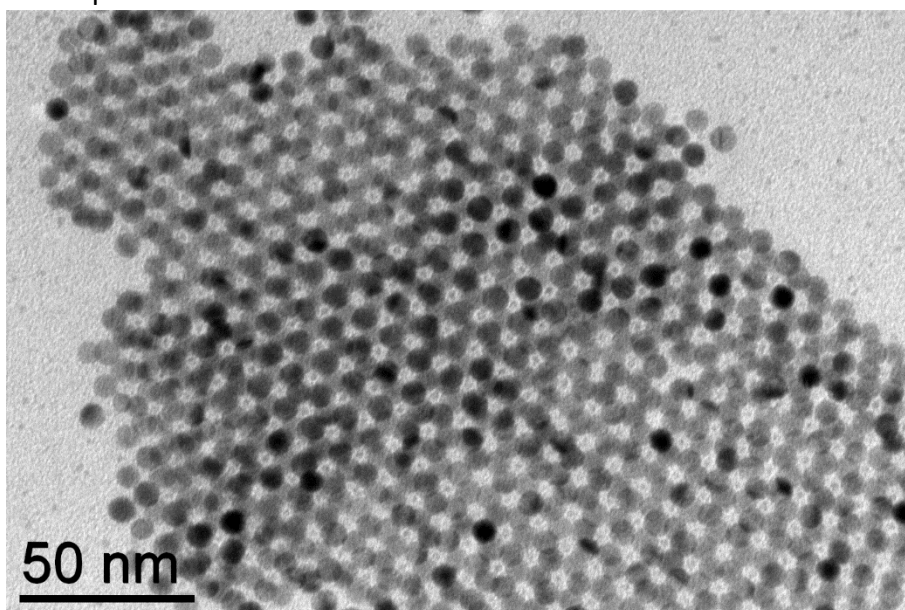


Figure 114 : Image MET d'un empilement binaire de NPs de Ru et de Au type NaCl.

Afin d'étudier l'impact de la vitesse d'évaporation sur la formation de cette superstructure, c'est-à-dire sur son organisation et sa taille, les assemblages ont été effectués à partir de suspensions colloïdales dans deux solvants présentant des volatilités différentes. Une première expérience a été menée avec des particules en suspension dans de l'hexane et une seconde dans du décane. Sur la Figure 115 sont représentés des clichés de microscopie à faible (a), moyen (b, c) et fort (d) grandissement des assemblages réalisés par évaporation dans de l'hexane. On observe la présence de réseaux en deux dimensions, composés d'une à deux couches de NPs. Ponctuellement, les empilements de type ABAB (voir zone dans l'encadré 1) ou ABCA (encadré 2) sont observés, et on remarque également la présence de moirés (encadré 3). On observe sur l'image à plus fort grandissement que les sites octaédriques formés par les empilements ABAB ne sont pas ou que très ponctuellement occupés par les NPs de Ru. Ces images mettent donc en évidence que l'assemblage obtenu à partir de l'évaporation d'une solution colloïdale de NPs dans de l'hexane présente des mélanges de structures. Les empilements obtenus sont aléatoires, formant à la fois des empilements de type ABAB, ABCA ou encore des moirés. De plus, ces organisations sont formées à très courte distance (≈ 100 nm). Enfin, la formation du réseau binaire n'est pas favorisée ici, les NPs de Ru ne faisant globalement pas partie des réseaux formés par les NPs

d'or. On peut donc émettre l'hypothèse que l'hexane est un solvant dont l'évaporation est trop rapide. Cela ne permet pas aux NPs de s'auto-organiser dans des réseaux cristallins et binaires.

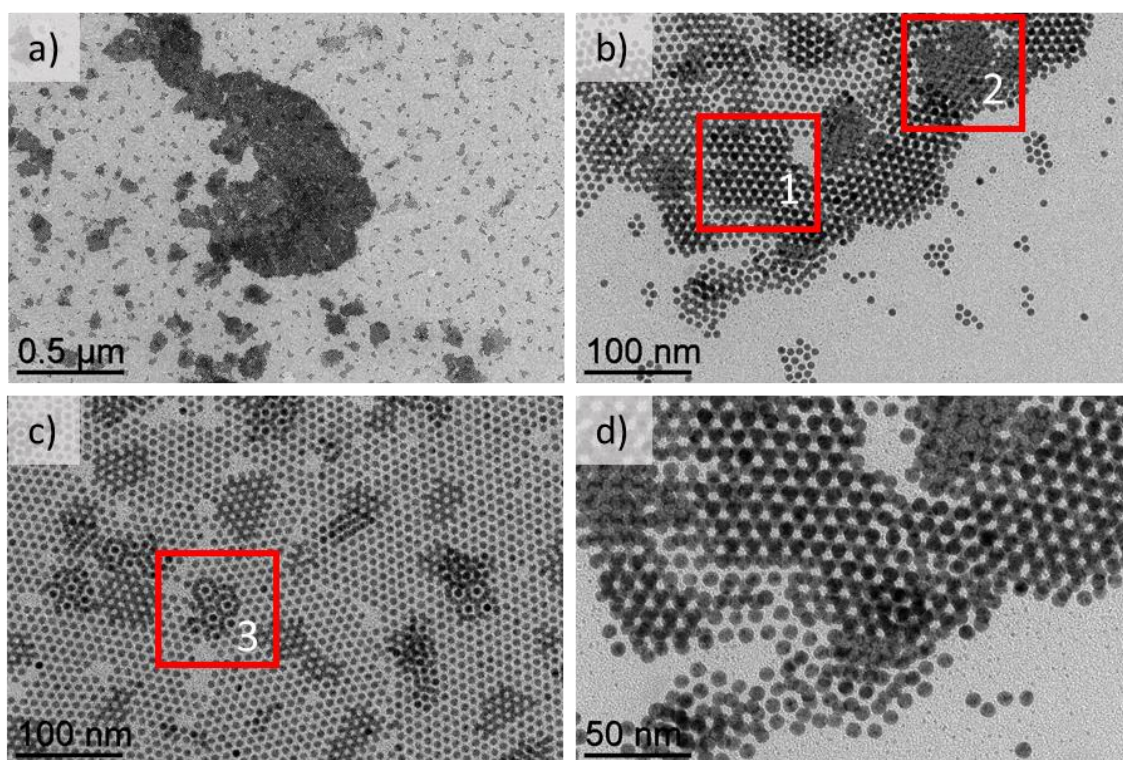


Figure 115 : Images MET d'un auto-assemblage binaire de NPs de Ru et de Au dont l'évaporation a été effectuée dans l'hexane, à faible (a), moyen (b, c) et fort (d) grossissements. Encadrés : empilements : 1, de type ABAB ; 2, de type ABCA ; 3, formant des moirés.

Lorsqu'on s'intéresse aux assemblages binaires de ces NPs effectués dans le décane, on remarque que la morphologie des superstructures varie grandement en comparaison de celles effectuées dans l'hexane. En effet, on observe sur la Figure 116 sur les images MET à faible grossissement que les objets formés sont plus épais. Lorsqu'on s'intéresse à la structure de ces derniers sur les images à moyen grossissement, on remarque que ceux-ci sont effectivement composés de plusieurs couches de NPs. De plus, quelle que soit l'épaisseur des multicouches, on observe que les NPs sont organisées de façon périodique à longue portée (de l'ordre du micromètre) et que le réseau formé est de type NaCl, car les sites octaédriques formés par les NPs sont occupés par les NPs de Ru (voir Figure 116d à fort grossissement).

On observe donc que la structuration et la taille des réseaux obtenus varient fortement en fonction du solvant utilisé lors de l'auto-assemblage. Dans l'hexane, qui est un solvant qui s'évapore plus rapidement que le décane, les assemblages obtenus présentent différentes structures ainsi qu'une grande proportion d'objets désorganisés. Au contraire, les assemblages obtenus dans le décane se forment de manière cristalline et présentent un ordre à plus longue distance. Il semble donc qu'un solvant moins volatil permette aux NPs de s'auto-organiser de manière plus ordonnée. En plus de la cinétique de la vitesse d'évaporation, une influence des interactions entre les ligands et le solvant peut être envisagée. En effet, l'hexane et le décane présentant des chaînes carbonées de différentes tailles, qui peuvent influencer la force des interactions de van der Waals⁵⁵. T. Kraus et al.⁵⁵ ont observé qu'augmenter

la longueur du solvant vers une longueur équivalente à celle du ligand revient à diminuer la stabilité de la solution colloïdale. Selon eux, ceci résulte d'une combinaison d'effets enthalpiques et entropiques qui favorise la stabilité du ligand dans son état organisé lorsque la longueur de la chaîne carbonée des molécules de solvant augmente. Or, l'organisation des ligands à la surface des NPs entraîne une agglomération des NPs. Ce phénomène peut donc s'ajouter à celui de la vitesse d'évaporation. En effet, le décane étant plus long que l'hexane et cette longueur se rapprochant de la longueur de la chaîne carbonée du dodécaneéthiol qui stabilise les NPs, celui-ci peut donc favoriser l'organisation du ligand à la surface des NPs et donc augmenter leur caractère attractif et leur permettre ainsi de s'auto-organiser plus facilement.

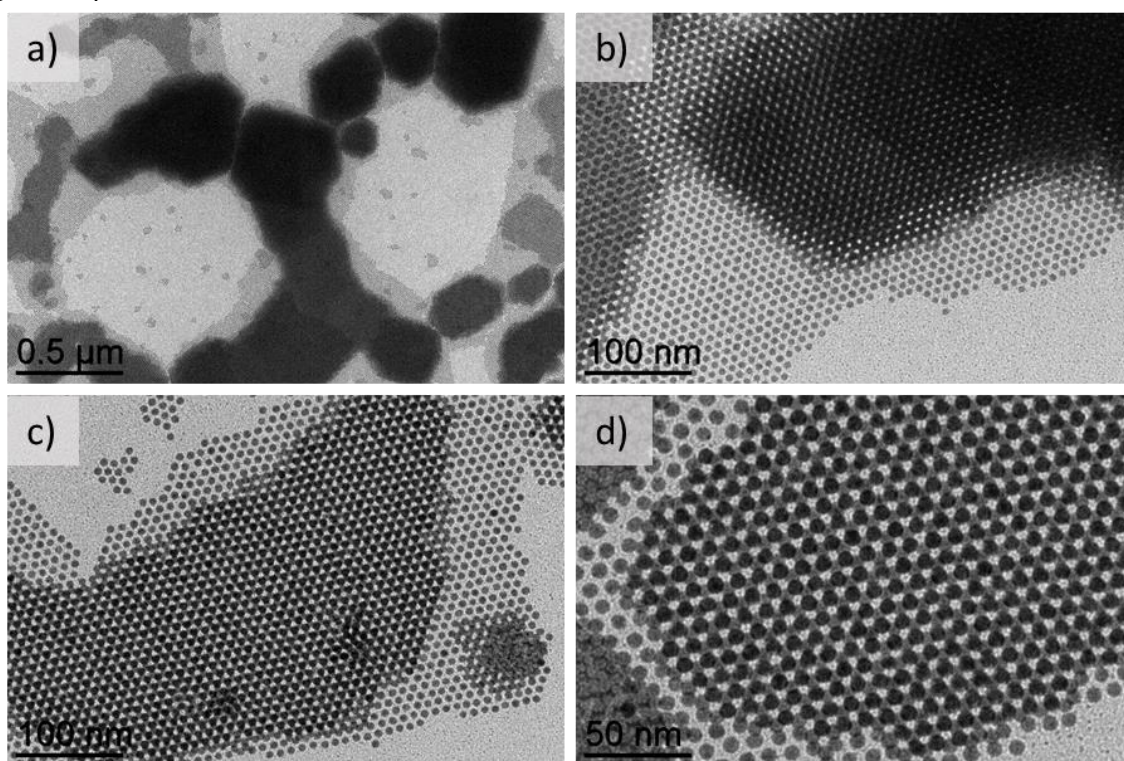


Figure 116 : Images MET d'un auto-assemblage binaire de NPs de Ru et de Au dont l'évaporation a été effectuée dans le décane, à faible (a), moyen (b, c) et fort (d) grossissements.

1.2 Réseau de type NaZn₁₃

Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons à une étude SAXS effectuée sur un système binaire de NPs d'or de 4,3 et 2,1 nm de diamètre menant à la formation de réseau type NaZn₁₃ étudié dans le chapitre III. Nous nous sommes intéressés à ce système, car il a été observé dans le chapitre III que de petites variations des éléments qui composent le système, et plus précisément la taille du ligand, engendraient des changements de structure très importants. Nous avons choisi d'étudier l'impact de la vitesse d'évaporation sur le réseau de type AB₁₃ puis celui de la nature du solvant.

1.2.1 Vitesse d'évaporation du solvant

Cette étude a pour objectif d'observer l'impact de la vitesse d'évaporation du solvant sur l'auto-assemblage de NPs d'or de 4,3 nm et 2,1 nm de diamètre. Nous avons vu précédemment que ces particules, mélangées dans des proportions de 13 NPs de 2,1 nm pour une NPs de 4,3 nm, s'assemblent de manière à former un réseau supercristallin de type NaZn₁₃ (rappel du diagramme SAXS sur la Figure 117).

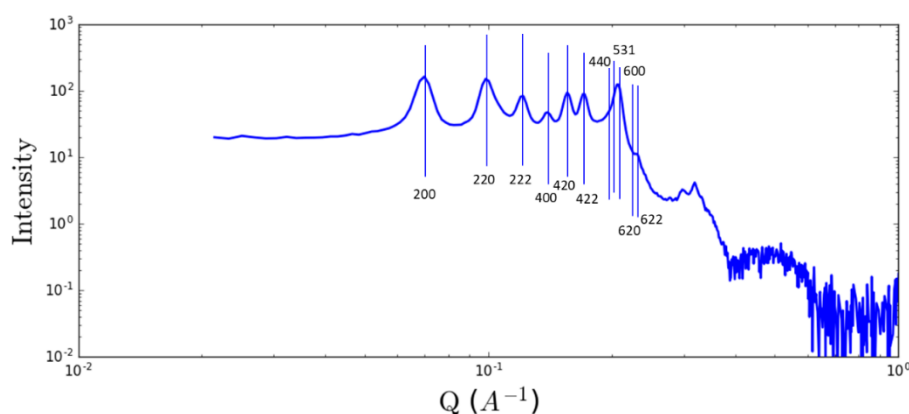


Figure 117 : Signal SAXS de l'assemblage binaire de NPs de 4,3 et 2,1 nm de stœchiométrie AB₁₃ et structure de type NaZn₁₃ et les indexations correspondant à cette structure.

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que l'obtention d'un tel réseau nécessitait la présence de ligands de même taille en surface des NPs pour que les systèmes soient suffisamment homogènes pour permettre la formation de cette structure. Nous avons également montré que ces ligands devaient être suffisamment longs pour que les structures à un seul composant ne soient pas favorisées. Le solvant utilisé pour cette étude est le décane. Ici, l'assemblage s'effectue en déposant une goutte de la solution colloïdale sur une bande Kapton, et en la laissant s'évaporer pour ensuite la caractériser par SAXS. L'évaporation d'une goutte de 10 μL de cette solution s'effectue en environ 45 minutes. Afin d'accélérer la vitesse d'évaporation de cette dernière sans changer la nature du solvant, plusieurs dépôts ont été effectués pour lesquels les gouttes ont été placées dans une chambre permettant de contrôler la pression. Ici, quatre expériences ont été réalisées en réduisant la pression de manière décroissante à 250 mbar, 100 mbar, 50 mbar et 10 mbar et les assemblages obtenus ont été comparés à l'assemblage initial préparé sous pression atmosphérique. Les résultats de ces expériences sont reportés sur la Figure 118, sur laquelle sont représentés les diagrammes SAXS des assemblages obtenus pour chaque pression de la

plus faible (bas) à la plus élevée (haut). Sur cette figure, on observe que, quelle que soit la vitesse d'évaporation, les pics caractéristiques de la structure NaZn_{13} sont obtenus. Cependant, pour les pressions les plus basses, c'est-à-dire celles de 10 et 50 mbar, ces pics sont extrêmement larges. Plus précisément, à 10 mbar, seul un large pic regroupant les familles de plan 440, 531 et 600 se distingue. Ceci met en évidence que les cristallites formés sont de plus petite taille. À l'inverse, plus la pression est importante, donc plus la vitesse d'évaporation est lente, plus les pics obtenus sont étroits. Ceci met en évidence que le réseau est organisé sur des plus grandes zones.

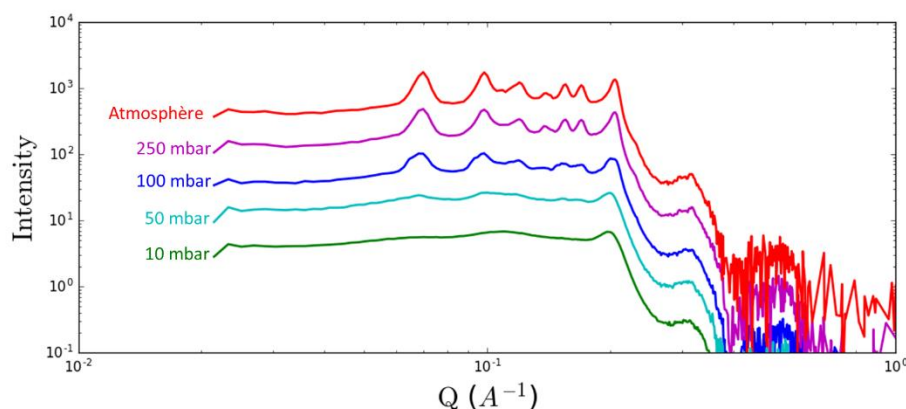


Figure 118 : Signaux SAXS d'assemblages binaires type NaZn_{13} de NPs de 4,3 et 2,1 nm réalisés dans le décane à différentes pressions pendant l'évaporation : 10, 50, 100, 250 mbar et à pression atmosphérique.

On peut donc conclure de cette étude que la vitesse d'évaporation de la solution colloïdale sur ce système est un facteur clé pour obtenir une superstructure cohérente à longue distance. Il est également important de noter que la structure de type NaZn_{13} est favorisée, quelle que soit la vitesse d'évaporation. Le dodécane est donc un solvant approprié pour obtenir cette structure, pour les tailles de nanoparticules et de ligands choisis. Plus la chaîne carbonée du solvant est longue et plus elle est proche de la longueur de chaîne du ligand, plus ce ligand va avoir tendance s'organiser à la surface des NPs, ce qui a pour effet d'augmenter les interactions de vdW entre ces dernières. Or, le décane présente une chaîne de 10 carbones, de longueur proche des 12 carbones du dodécane de 12. On est donc dans des conditions favorables à la structuration du système, même lors d'une évaporation rapide à faible pression. Afin d'étudier l'influence de la longueur de chaîne du solvant, l'assemblage a été réalisé dans différents solvants alcanes présentant des chaînes carbonées de différentes longueurs.

1.2.2 Nature du solvant

Dans cette étude, les NPs ont été dispersées dans plusieurs solvants alcanes : l'hexane, l'octane et le dodécane. Les réseaux obtenus seront comparés à celui obtenu dans le décane, notre référence. L'hexane et l'octane présentent des longueurs plus faibles que dans le cas précédent et le dodécane, une longueur plus importante. De plus, dans le cas du dodécane, la chaîne carbonée présente le même nombre de carbones que le ligand stabilisant. Ces quatre solvants présentent des vitesses d'évaporation différentes. Le protocole expérimental est inchangé : une goutte de solution colloïdale a été déposée sur une bande Kapton pour chaque solvant et laissée évaporer avant que le dépôt soit analysé par SAXS. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 119.

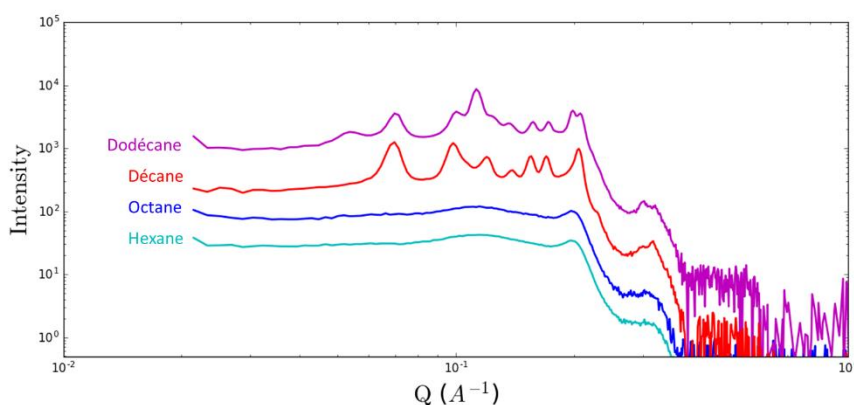


Figure 119 : Signaux SAXS d'assemblages binaires de NPs de 4,3 et 2,1 nm de stœchiométrie AB_{13} réalisés dans différents solvants.

On observe que pour les solvants courts, donc volatils, une tendance similaire à celle observée pour les assemblages effectués dans le décane à 10 mbar est obtenue. En effet, la présence d'un large pic caractéristique des familles de plan (440), (531) et (600) à $q = 0,199 \text{ \AA}^{-1}$ est présente. L'ensemble des autres pics sont superposés et forme un pic très large à la place des autres familles de plans présentes aux plus petits q . Ceci est donc en accord avec le fait que les cristallites formés sont très petits et qu'une évaporation rapide ne favorise pas la formation de ce système à longue distance. Bien que les ligands soient plus courts donc, que le caractère attracteur des NPs soit considéré comme plus faible que dans le cas du décane, le réseau $NaZn_{13}$ se forme. En revanche, lorsque l'on s'intéresse aux résultats obtenus pour l'assemblage réalisé par évaporation du dodécane, on remarque que la structure $NaZn_{13}$ est bien présente en comparant le diagramme obtenu à celui de la référence effectuée dans le décane, mais on observe également la présence de pics supplémentaires (Figure 120). Premièrement, on observe la présence d'un pic très large à $q = 0,0535 \text{ \AA}^{-1}$. Le second est intense et fin et se trouve à une valeur de $q = 0,113 \text{ \AA}^{-1}$. On remarque également que le pic correspondant au plan 440 est plus intense qu'à l'ordinaire. Celui-ci peut donc faire partie de la structure dont les signaux comprennent les deux précédents. Malheureusement, cette structure n'a pu être déterminée. On peut cependant conclure sur le fait que l'utilisation d'un solvant plus long provoque la formation d'une deuxième structure en plus du réseau $NaZn_{13}$.

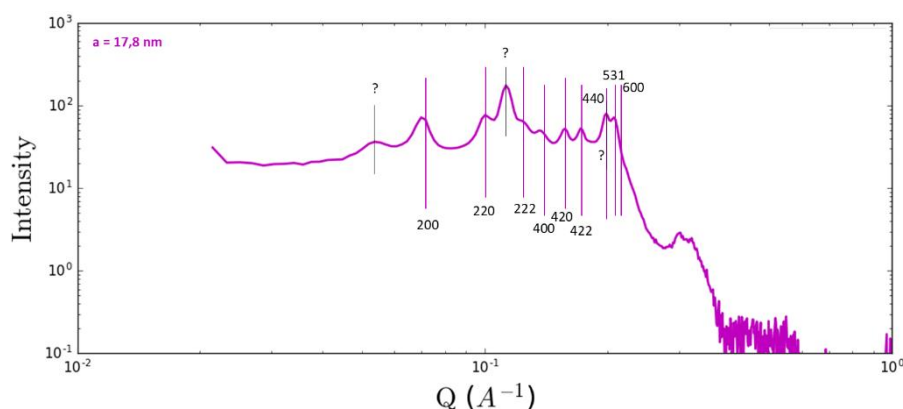


Figure 120 : Signal SAXS de l'assemblage binaire de NPs de 4,3 et 2,1 nm de stœchiométrie AB_{13} effectué dans le dodécane.

Pour savoir si cette deuxième structure provient d'une évaporation plus lente ou d'un effet spécifique de la longueur du solvant, il serait intéressant de réitérer l'expérience consistant à faire varier la vitesse d'évaporation dans le décane en plaçant l'échantillon dans une atmosphère saturée en solvant afin de ralentir l'évaporation et ainsi, comparer l'assemblage obtenu à celui effectué dans le dodécane. Une seconde expérience qui pourrait être intéressante pour compléter ces résultats serait d'effectuer cette expérience dans le toluène, car plusieurs études ont mis en évidence que ce solvant pouvait être considéré comme un mauvais solvant pour des particules stabilisées par des chaînes alkyls^{68,69}. Comparer un assemblage dans le toluène à celui obtenu dans le décane serait intéressant, car ces derniers présentent des temps d'évaporation similaires sous pression atmosphérique (entre 30 et 40 minutes pour une goutte de 10 μ L), mais le toluène, considéré comme moins bon que le décane pour les chaînes alkyles, augmenterait le pouvoir attracteur des NPs et ainsi, pourrait potentiellement provoquer l'apparition d'autres phases cristallines comme c'est le cas pour les assemblages dans le dodécane ou lorsque la longueur du ligand est diminuée (Chapitre III).

1.3 Dynamique d'auto-assemblage sur un système à un seul composant

Un des objectifs de ce travail de thèse porte sur la compréhension des mécanismes d'assemblage des NPs pendant le phénomène d'évaporation. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude sur un système à un seul composant de NPs d'or de 6,7 nm, stabilisées par du dodécane-thiol dans de l'hexane. Nous avons sélectionné un système à un seul composant, car le comportement d'un tel système est plus aisé à comprendre. De plus, le réseau est une structure de type FCC, donc un réseau facile à identifier. Un suivi cinétique de l'évaporation a été réalisé par SAXS sur la ligne SWING au Synchrotron Soleil. Expérimentalement, la solution colloïdale a été placée dans un capillaire de 1,5 mm et a été soumise à un flux d'azote afin d'accélérer son évaporation. Des scans successifs en différents points de la solution colloïdale le long de la hauteur du capillaire ont été effectués afin d'analyser le passage du front d'évaporation. Ceci a donc permis d'analyser le signal des NPs lors de leur passage de la solution colloïdale à leur état assemblé après évaporation. La Figure 121 est un schéma représentant l'expérience réalisée. Ici, 4 points ont été analysés au cours de l'évaporation.

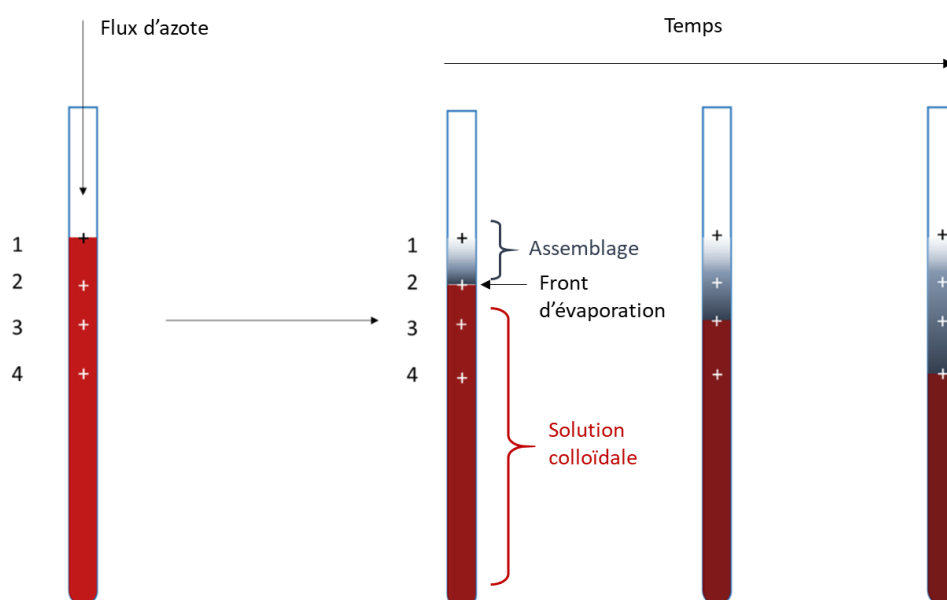


Figure 121 : Schéma explicatif de la méthode de préparation des assemblages de NPs d'or effectués en capillaire sous flux d'azote. Les trois tubes de droite représentent la baisse du front de solvant et le dépôt des assemblages sur les parois du capillaire en fonction du temps.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés aux clichés SAXS 2D des assemblages au cours de l'évaporation. Sur la Figure 122 sont représentées les images de diffraction de la solution colloïdale en début d'acquisition à t_0 et après évaporation, en fin d'acquisition à t_f . Sur l'image à t_0 , on observe comme attendu la signature d'une solution colloïdale dans laquelle les NPs sont dispersées, car seul le facteur de forme est observé. Après évaporation, la présence d'un facteur de structure met en évidence qu'un réseau de particules s'est formé.

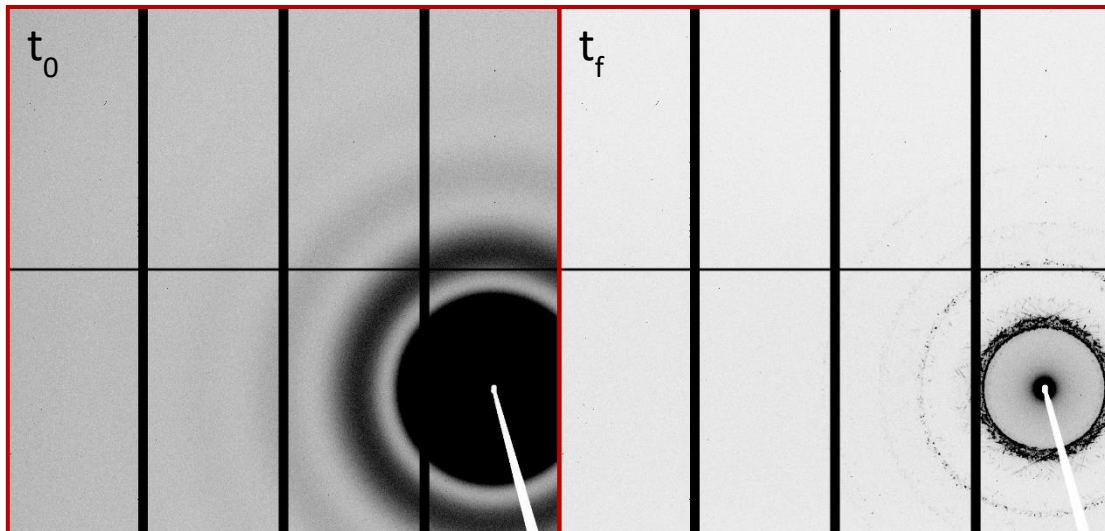


Figure 122 : Images SAXS 2D de l'assemblage de NPs de 6,5 nm dans un capillaire sous flux d'azote en début d'évaporation à t_0 et en fin d'évaporation à t_f .

La Figure 123 représente la même image que la figure 9 à t_f , avec les attributions des anneaux de diffraction. En effet, l'image obtenue présente des anneaux dont les distances sont caractéristiques d'une structure FCC. Ces anneaux ne sont pas continus, mais composés de points de diffractions distincts, ce qui met en évidence que les cristallites formés ont des orientations distinctes. Un autre type de signal est également présent. En effet, ces anneaux sont également composés de longues lignes, tangentes au cercle de diffraction. Ces observations sont très intéressantes, car ce type de signal n'a pas été observé dans la littérature d'après les recherches que nous avons effectuées.

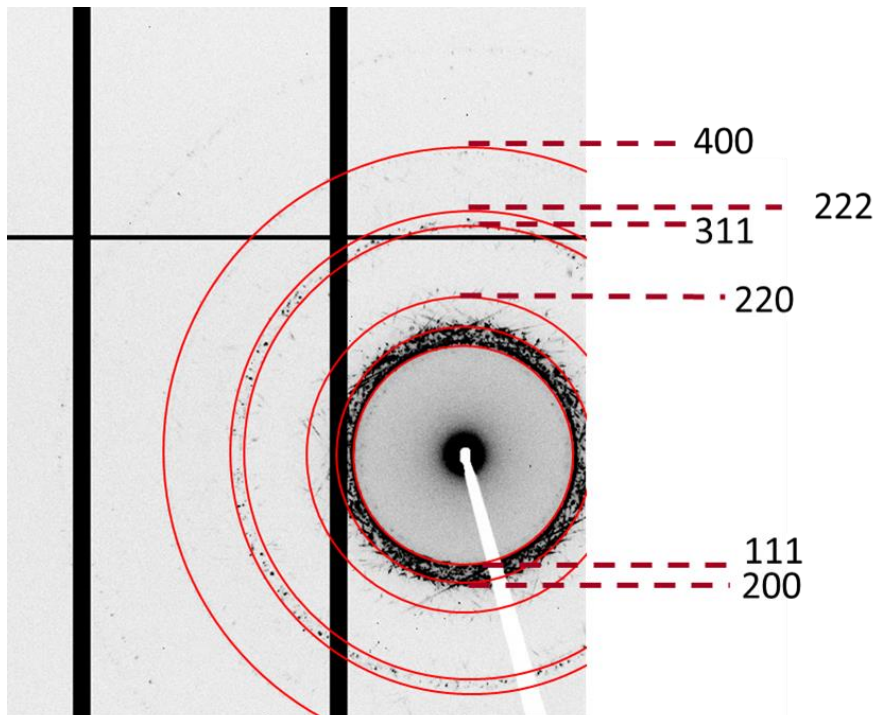


Figure 123 : Image SAXS 2D de l'assemblage de NPs de 6,5 nm dans un capillaire sous flux en fin d'évaporation et la représentation des anneaux de diffraction correspondant aux plans d'un réseau de type FCC.

Nous avons premièrement émis l'hypothèse qu'un tel signal provenait d'un objet anisotrope. Afin de comprendre qu'elle pourrait être la morphologie de ces objets, nous nous sommes intéressés à la forme de la transformée de Fourier (FFT) de plusieurs objets en 2D. Nous avons sélectionné des lignes composées d'objets de différentes tailles et formes. Sur la Figure 124 sont représenté des images 2D d'objets pour lesquels la transformé de Fourier est similaire à celle obtenue pour les assemblages en capillaires sous flux d'azote. Ce modèle est très simpliste, car il a été effectué à partir de dessins effectués sur PowerPoint et dont les FFT ont été réalisées à l'aide d'ImageJ. De plus, la FFT d'une image ne peut être rigoureusement comparée à un signal de diffraction. Cependant, cela nous a permis d'avoir une première idée approximative de la forme des objets obtenus. Ainsi, nous nous sommes premièrement intéressés à des lignes de points. Sur la Figure 124, on observe en 1 qu'un mélange de points de la même taille donne une FFT composée d'une part de lignes parallèles les unes par rapport aux autres et qui s'intersectent au centre de l'image. Ceci représente la contribution des lignes de l'image. D'autre part, on observe des oscillations correspondant au facteur de forme des points qui composent ces lignes. Lorsque l'on change la taille de ces points comme c'est le cas de l'image 2, on observe une variation de ces oscillations. La période des oscillations est plus courte quand les points sont plus gros. D'autre part, lorsque l'on fait varier la ligne de point en insérant de petits décalages entre les points, on observe sur la FFT des lignes moins

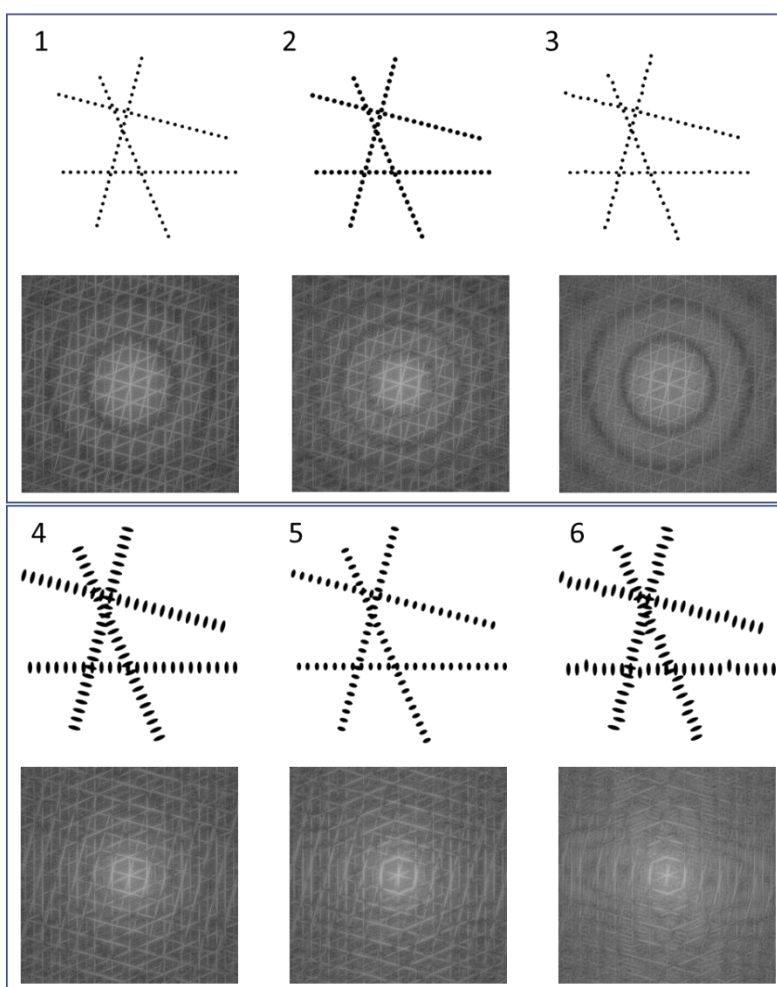


Figure 124 : Images 2D de lignes composées d'objets de différentes formes et tailles et les FFT correspondantes.

homogènes et plus floues qui traduisent une perte de cohérence (image 3). Nous nous sommes également intéressés à la FFT d'une image d'une ligne de points étirés qui sont représentés Figure 124 en 4, 5 et 6. Ici, on remarque un raccourcissement des lignes par rapport au cas des FFT de points et également un élargissement de celles-ci. La longueur des lignes obtenues peut également être modulée en faisant varier la longueur des « points étirés » et ici encore, le décalage de ces points entraîne des lignes moins homogènes. Les images 2D des obtenues à partir de l'assemblage sont pour leur part composées de lignes de longueur et d'épaisseurs vairées. La Figure 124 met en évidence que changer la taille et la forme des objets qui composent un mélange de lignes permet de moduler la longueur et l'épaisseur des lignes observées en FFT de ces images. Nous avons donc effectué une image regroupant l'ensemble de ces objets et la FFT obtenue se trouve être comparable au diagramme 2D SAXS obtenu de l'assemblage rapide en capillaire comme on peut le voir sur la Figure 125 sur laquelle on observe des lignes de différentes tailles et épaisseur comme c'est le cas sur le diagramme expérimental.

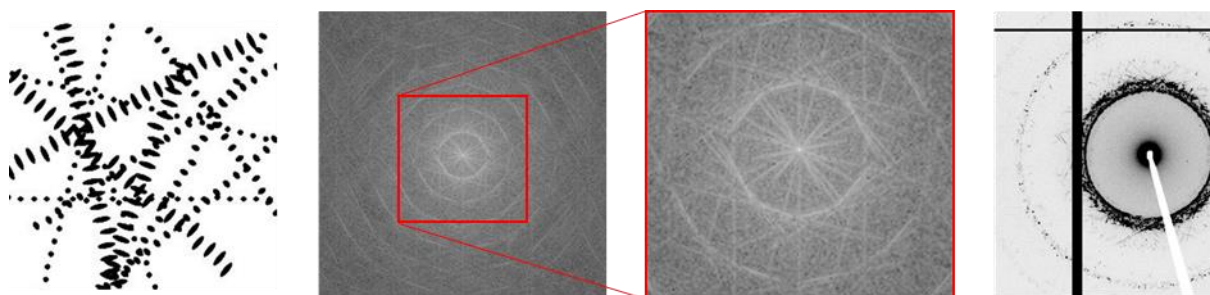


Figure 125 : Images d'un mélange d'objets 2D de différentes formes et tailles et FFT de cette image comparée au diagramme SAXS 2D de l'assemblage de NPs en capillaire

L'hypothèse qui a été émise est que le profil de diffraction de ces lignes serait issu d'objets très anisotropes ayant une forme de plaquette. Ces plaquettes seraient donc des assemblages sur quelques couches de NPs organisées dans un réseau de type FCC réparties dans toutes les directions de l'espace. Ceci donnerait donc à la fois des anneaux dont les intensités sont aux distances caractéristiques des plans d'un FCC et, sous certains angles qui seraient parallèles au faisceau, ces plaquettes apparaîtraient comme des objets 2D dont le signal de diffraction serait de longues lignes. Les différences d'intensité et de longueur de ces lignes seraient dues au fait que les plaquettes sont légèrement inclinées par rapport au faisceau et apparaîtraient comme des objets étirés en projection. La présence de ces réseaux FCC qui ne sont pas formés dans les trois directions de l'espace de manière isotrope peut être due à des effets de capillarité engendrés à la fois par la paroi du capillaire dans lequel se passe l'assemblage et par le flux d'azote qui balaye l'interface air-liquide. En effet, nous avons observé précédemment qu'une évaporation rapide est défavorable à la formation d'objet à longue distance. Le ménisque étant parallèle à la surface de dépôt, qui est la paroi du capillaire, et l'azote entraînant une évaporation très rapide de la solution, les flux présents dans la solution colloïdale au niveau de l'interface pourraient provoquer une croissance anisotrope des objets et donc engendrer ce genre de structure.

Afin de confirmer notre hypothèse nous avons effectué une expérience consistant à faire passer des vapeurs de solvant dans les assemblages afin d'effectuer des phénomènes de « recuits chimiques » et ainsi observer les éventuelles variations pendant le réassemblage. Pour ce faire, nous avons répété l'expérience précédente en laissant un fond de solution colloïdale non évaporée dans le capillaire, en fin de l'expérience. Puis, le capillaire a été scellé afin de saturer son atmosphère en solvant de la solution colloïdale restante. Des acquisitions par SAXS ont été effectuées pendant la diffusion du solvant. Puis, le capillaire a été rouvert pour que les vapeurs de solvant s'en échappent. Cette opération a été effectuée deux fois. La Figure 126 est une représentation schématique de cette expérience.

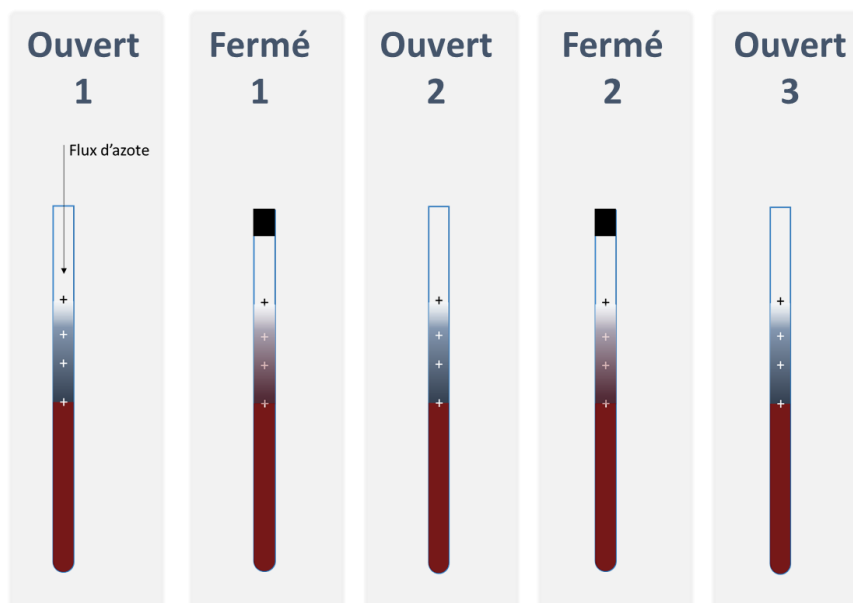


Figure 126 : Schéma explicatif de la méthode de préparation des assemblages de NPs d'or effectués en capillaire sous flux d'azote

La Figure 127 est une représentation des clichés SAXS 2D obtenus pour les assemblages après chacune de ces étapes. Après l'évaporation rapide, on observe bien les anneaux de la structure de type FCC et la présence des lignes tangentielles décrites précédemment. Sur l'image après la première diffusion de solvant, le facteur de forme est de nouveau présent ce qui met en évidence les vapeurs de solvant ont correctement diffusé dans les assemblages et ont redispersé les NPs. Après le premier recuit, on remarque que les lignes ont disparu, mais également que les signaux des plans 111 et 200 ne sont plus des anneaux composés de points, mais que ces anneaux sont circulaires pour certains angles et composés de point pour d'autres. Ceci met en évidence la formation de petits objets en trois dimensions, orientés de façon plus homogène que précédemment. Puis, après la seconde diffusion, le facteur de forme réapparaît ce qui met en évidence que les NPs sont de nouveau dispersées dans le solvant qui a diffusé sur les parois et enfin, sur la dernière image après que le solvant ait de nouveau été évaporé, on observe la même tendance qu'après le premier passage de solvant, mais les taches de diffraction sont moins marquées et les anneaux sont plus continus. La présence de directions préférentielles est donc moins importante dans ce cas. On peut donc conclure que la réintroduction de solvant dans l'assemblage induit un réarrangement des NPs dans le

système et provoque la croissance dans toutes les directions de la structure formée initialement.

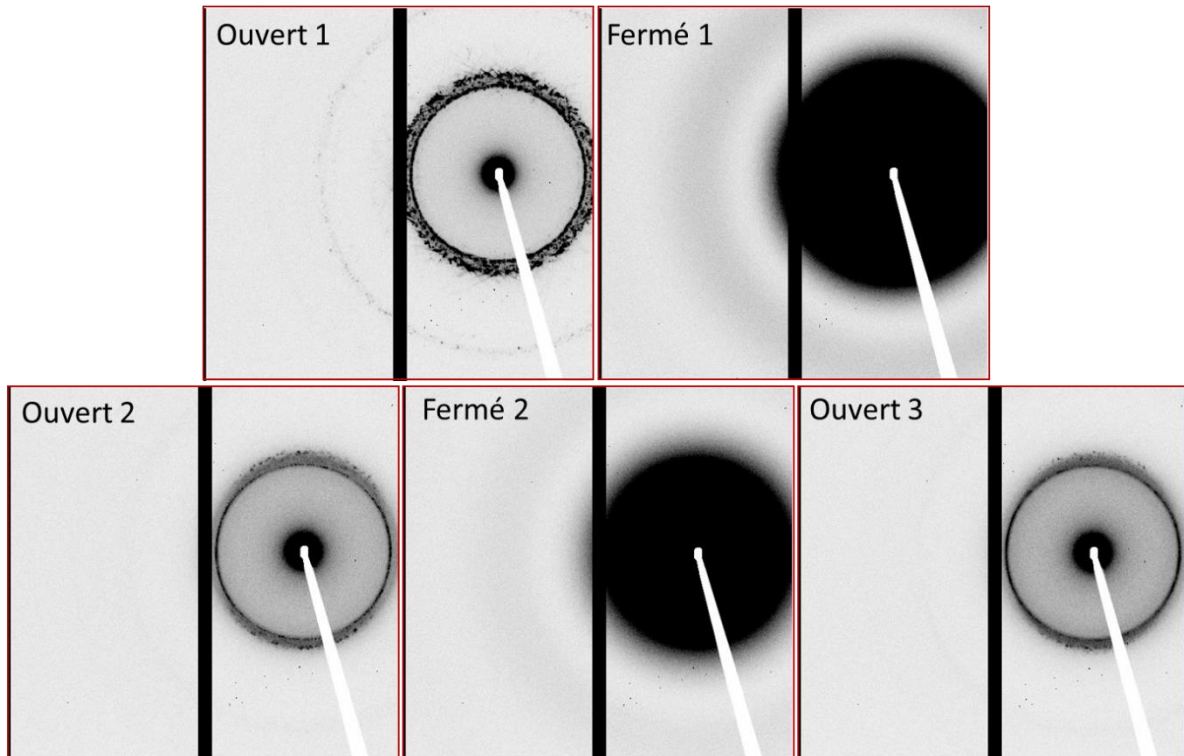


Figure 127 : Images 2D obtenues pour les assemblages après 1) évaporation sous azote, 2) après le premier recuit par diffusion de solvant et 3), après le deuxième recuit par diffusion de solvant.

Pour conclure, nous avons vu dans cette partie que le mécanisme de formation d'un supercristal à un seul composant menant à un réseau FCC est fortement influencé par les flux ayant lieu au sein de la solution colloïdale pendant l'évaporation. En effet, le système a ici été premièrement évaporé rapidement sous flux de gaz. Cette évaporation rapide couplée à des effets de capillarités engendrés par le flux de gaz au niveau de l'interface air-liquide a entraîné un auto-assemblage des NPs particulier donc la structure est encore en voie de compréhension. Les premières hypothèses émises mettent en évidence que ces structures sont à la fois composées de réseaux de type FCC en 3D et en 2D sur quelques couches de NPs. L'interaction des objets 2D avec le faisceau engendre des motifs de diffraction apparaissant sous forme de lignes autour des anneaux générés par la structure FCC, et leur formation est associée aux effets capillaires engendrés par les flux de solvant évaporé rapidement. Cette théorie est appuyée par le fait qu'une diffusion de solvant à posteriori dans ces structures en 2D engendre des réorganisations des NPs vers des réseaux plus étendus en 3D confirmés par la disparition des lignes parallèlement à l'apparition des anneaux de diffractions de la structure FCC. Cette structure croît cependant de manière anisotrope.

2 Cristallisation sélective suivant l'ajout d'un mauvais solvant

Une autre manière de déstabiliser des NPs en solution pour favoriser l'auto-assemblage est de réduire l'affinité entre les ligands présents à la surface de ces dernières avec le milieu environnant, le solvant. Afin de limiter leurs interactions avec le milieu, les NPs vont alors s'agglomérer. Ainsi, si les NPs sont stabilisées dans un solvant apolaire par des ligands de même nature, comme c'est le cas pour les systèmes utilisés lors de ce travail de thèse, l'ajout d'un solvant polaire provoquera l'agrégation et/ou l'assemblage des NPs dans la solution colloïdale. L'objectif de cette partie est d'effectuer des précipitations contrôlées en solution. Pour cela, l'étude de l'impact de la quantité relative de mauvais solvant a été effectuée. Nous verrons dans un premier temps l'influence de cette proportion sur des solutions colloïdales à un seul composant et dans un second temps sur des systèmes binaires.

2.1 Systèmes à un seul composant

2.1.1 Influence de la taille des NPs

Cette première étude porte sur l'impact de la proportion relative en isopropanol présent dans une solution colloïdale de NPs d'or stabilisées par de l'OAm dans de l'hexane. Lors d'études préliminaires, des observations ont été effectuées mettant en évidence que pour que le mauvais solvant engendre une précipitation des NPs, le ligand devait être en excès dans la solution colloïdale. Les NPs préalablement lavées pour enlever l'excès d'OAm ont donc ensuite été mélangées à une solution de 100 mM d'OAm dans de l'hexane afin que cet excès soit constant. Le mauvais solvant qui a été utilisé lors de cette étude est de l'isopropanol. Différentes proportions de ce dernier ont été ajoutées aux solutions colloïdales. Ces proportions seront exprimées ici en pourcentage volumique par rapport au volume de solution colloïdale de départ. Par exemple, si 100 μL d'isopropanol ont été ajoutés à 100 μL de solution colloïdale alors 100 % de mauvais solvant aura été ajouté. Après ajout et mélange avec le solvant polaire, la solution a été transférée dans un capillaire et analysée par SAXS.

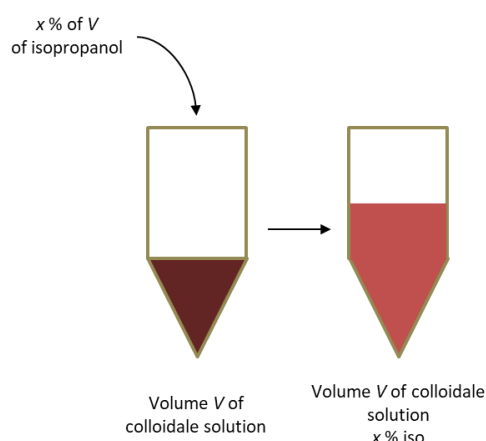


Figure 128 : Schéma explicatif de la méthode de préparation des assemblages effectués en présence de mauvais solvant.

Les précipitations sélectives ont premièrement été effectuées sur des NPs d'or de trois tailles différentes : 6,5 nm, 4,3 nm et 2,1 nm. La concentration en or dans chacune des solutions colloïdales de départ est de 5 mg/mL. Sur la Figure 129 sont reportées les caractérisations SAXS des NPs d'or de 6,5 nm en présence de mauvais solvant dont les proportions varient entre 50 % et 150 %. Sur les diagrammes, on observe une variation du signal lorsque cette proportion croît. En effet, pour 50 % d'isopropanol, on observe que l'intensité est uniquement dépendante du facteur de forme des NPs, ce qui met en évidence que ces dernières sont dispersées et stables en solution. On peut donc en conclure que la proportion de mauvais solvant n'est pas suffisante pour faire précipiter les NPs. En revanche, à partir de 90 %, on observe l'apparition d'un facteur de structure composé de pics bien marqués et fins, qui mettent en évidence que les particules se sont assemblées en un réseau de NPs organisé à longue distance. La superstructure formée ici correspond à un réseau de type FCC dont le paramètre de maille a est de 13,8 nm. La distance entre la surface des NPs les plus proches est donc de $e = 3,1$ nm ce qui induit une interdigitation de 47 %. Cette relativement faible interdigitation est en accord avec une valeur de $L/R = 0,60$ (L (OAm) = 2 nm) comme nous l'avons vu dans le Chapitre III. On remarque cependant une contribution encore prononcée du facteur de forme, ce qui montre la coexistence de cette phase et de NPs libres en solution. À 100 %, le facteur de forme diminue et l'intensité des pics croît. Ces derniers sont également plus fins et le paramètre de maille de cette structure diminue légèrement avec une valeur de 13,7 nm. La distance e associée est de 3,0 nm et l'interdigitation est de 51%. Ceci montre que l'ajout croissant de mauvais solvant engendre un assemblage de NPs dans des proportions plus importantes et sur de plus grandes distances. À 110 % et 150 %, on discerne toujours les pics d'un réseau de type FCC, mais ces derniers sont plus larges, ce qui met en évidence que les cristallites sont plus petits. On peut donc émettre l'hypothèse qu'une proportion trop importante de mauvais solvant engendre une précipitation rapide des colloïdes, mais que ces derniers n'ont pas le temps de s'organiser efficacement. De plus, lorsque l'on s'intéresse au paramètre de maille des structures, on observe que ce dernier diminue lorsque la proportion de solvant croît, avec un passage de 13,6 nm à 110 % à 13,1 nm à 150%. Les particules sont alors plus proches dans le réseau, car $e = 2,9$ nm et 2,3 nm et l'interdigitation des ligands présents entre ces NPs augmente

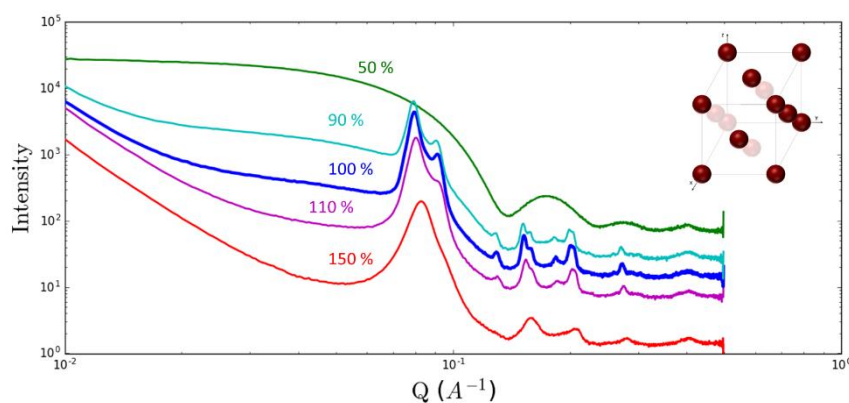


Figure 129 : Signaux SAXS de solutions colloïdales de NPs d'or de 6,5 nm préparées en présence de différentes quantités de mauvais solvant : 50, 90, 100, 110 et 150 % d'isopropanol.

nettement, avec des valeurs de 54 % et 72 % pour 110 % et 150 % d'isopropanol. Ceci met en évidence une contraction du réseau et une forte interaction des ligands lorsque la proportion de mauvais solvant augmente.

La même expérience a été réitérée sur des NPs de 4,3 nm de diamètre. Les résultats de la caractérisation des solutions par SAXS sont représentés sur la Figure 130 pour des proportions en isopropanol comprises entre 100 et 150 %. Comme dans le cas des particules de 6,5 nm, on observe qu'une proportion minimum est requise pour que les NPs s'agglomèrent. Dans le cas de ces NPs, ce minimum est de 110 % et le réseau FCC observé présente un paramètre de maille $a = 10,4$ nm. Pour la proportion la plus faible de 100 %, seul le facteur de forme est observé. Cependant, bien qu'il y ait des agrégats à 110 %, la proportion de ces derniers est très faible, car l'intensité des pics par rapport à la contribution du facteur de forme est très faible. On peut donc en conclure que la majorité des NPs sont encore stables en solution et une faible proportion s'auto-assemble en une structure FCC. Dans ce dernier, $e = 3,1$ nm et l'interdigitation est de 47 %. À 120 % et 130 %, l'intensité des pics croît fortement et ces derniers sont fins ce qui met en évidence la formation d'une superstructure cohérente à longue distance. La structure identifiée ici est également une structure FCC dont le paramètre de maille est constant pour les deux proportions d'isopropanol avec $a = 10,2$ nm et $e = 2,9$ nm. L'interdigitation des ligands dans ces structures est donc de 54 %. Enfin, comme dans le cas précédent, lorsque la proportion de mauvais solvant est plus importante, les cristallites formés sont plus petits car les pics obtenus sont plus larges. Ici également est observé un décalage des pics vers les plus grands q mettant en évidence une contraction du réseau. En effet, le paramètre du réseau et donc la distance entre particules diminuent fortement. Leurs valeurs sont de $a = 9,8$ nm et $e = 2,6$ nm avec une interdigitation associée de 69 %. Il est intéressant de souligner que les valeurs d'interdigitation suivent la même tendance que pour le cas des NPs de 6,5 nm et plus précisément, que ces valeurs sont quasi identiques. En effet, dans les deux cas, une quantité minimale de mauvais solvant doit être ajoutée pour que les NPs cristallisent. Lorsque ce seuil est atteint, la valeur d'interdigitation est dans les deux cas de 47 % puis, au-delà de ce seuil, cette valeur augmente dans des proportions équivalentes avec un passage autour de 50 % pour les quantités de mauvais solvant

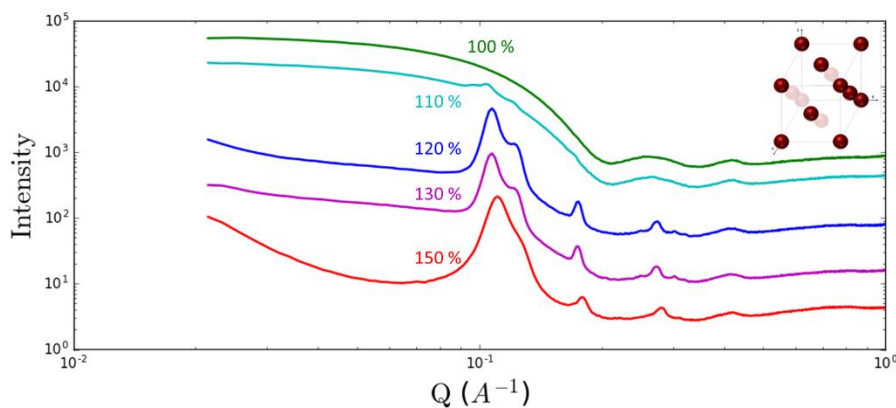


Figure 130 : Signaux SAXS de solutions colloïdales de NPs d'or de 4,3 nm préparées en présence de différentes quantités de mauvais solvant : 100, 110, 120, 130 et 150 % d'isopropanol.

intermédiaires puis une valeur autour de 70 % pour la quantité de mauvais solvant la plus importante. Ceci met en évidence que pour limiter l'interaction des chaînes carbonées hydrophobes avec le solvant hydrophile, ces chaînes vont se réarranger, et ceci de manière plus importante lorsque la quantité de mauvais solvant croît.

Enfin, cette expérience a été réalisée sur des NPs d'or de plus petit diamètre de 2,1 nm. La Figure 131 représente les diagrammes SAXS des assemblages réalisés avec ces particules en présence de proportions de solvant comprises entre 100 % et 250 % d'isopropanol. De nouveau, pour des proportions insuffisantes de mauvais solvant, les particules restent stables en solution. Dans le cas de ces particules de 2,1 nm, ces proportions correspondent aux valeurs se trouvant en dessous de 200 %. À partir de 200 %, des pics très fins sont observés. Ici, la structure correspondante est un réseau de type BCC avec un paramètre de maille $a = 5,1$ nm. La distance entre les NPs est de $e = 2,3$ nm et l'interdigitation est ici très élevée, étant de 84 %. Cette valeur est en accord avec l'hypothèse selon laquelle lorsque L/R est plus élevé, et plus précisément au-dessus de 1, l'interdigitation est très importante, car les ligands sont répartis de manière moins dense en surface ce qui entraîne plus de possibilités de repliement, arrangement et interdigitation des ligands, comme cela a été décrit dans le chapitre précédent. Lorsque l'on augmente la quantité de solvant, on observe que ces pics sont de plus en plus intenses et fins, ce qui met en évidence la présence de superstructures plus grandes en solution. Ceci est de nouveau accompagné d'un décalage des pics vers les plus grands q , qui résulte d'un rapprochement des particules dans le réseau lorsque la proportion de mauvais solvant est plus importante. En effet, pour 225 % et 250 % de mauvais solvant, a présente une valeur de 5,0 nm. Ce décalage est cependant beaucoup moins important que dans le cas des réseaux précédents. La distance entre les NPs est ici de $e = 2,2$ nm et la valeur d'interdigitation est toujours très élevée avec une valeur de 88 %, mais semble atteindre un plateau. Dans le cas de particules plus petites, l'interdigitation est donc toujours élevée lorsque le ligand est long. La présence du mauvais solvant augmente l'interaction entre les ligands, car il induit une cristallisation en solution, mais sa proportion n'a pas un fort impact sur ces interactions dans le réseau formé, car celles-ci sont d'ores et déjà très élevées.

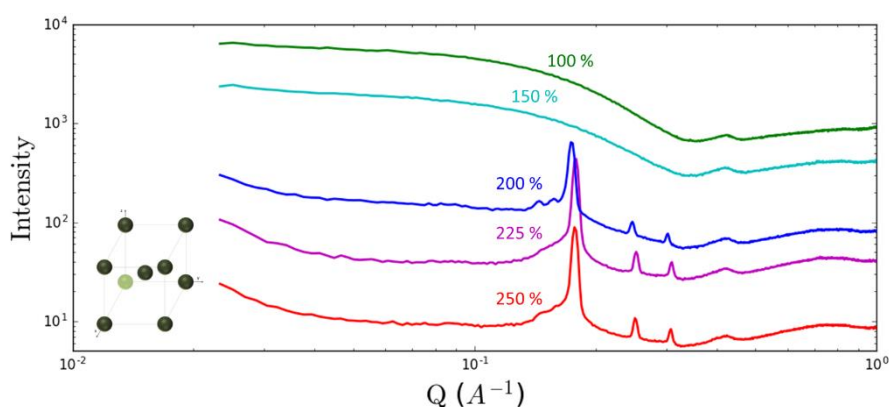


Figure 131 : Signaux SAXS de solutions colloïdales de NPs d'or de 2,1 nm préparées en présence de différentes quantités de mauvais solvant : 100, 150, 200, 225 et 250 % d'isopropanol.

Pour conclure, trois observations peuvent être reportée pour les trois tailles de NPs : 1) une proportion minimale de mauvais solvant est requise pour faire précipiter les NPs, 2) si cette proportion est trop grande, les cristallites formés sont plus petits, 3) plus il y a de mauvais solvant, plus le paramètre de maille de la structure formée est faible, donc plus le réseau est contracté et les phénomènes d'interdigitation importants. Sur la Figure 132 sont reportés les diagrammes SAXS de l'assemblage de chaque NPs pour ces proportions optimales. Pour les particules de 6,5 nm, celle-ci est de 100%, pour les NPs de 4,3 nm elle est de 130 % et pour les particules de 2,1 nm elle est de 250 %. Cet effet peut être dû au fait que de petites particules présentent une surface spécifique totale plus importante. La quantité de ligands présents en surface de ces petites particules est donc plus importante. Il est donc nécessaire d'ajouter plus de mauvais solvant pour augmenter les interactions répulsives avec le solvant. De plus, le fait que les NPs soient plus petites, les forces de vdW entre ces dernières sont plus faibles. Il faut donc une quantité plus importante de mauvais solvant pour déstabiliser les NPs. On observe un autre phénomène intéressant ; la structure finale obtenue varie en fonction de du diamètre des NPs avec un passage d'un réseau FCC pour les particules de 6,5 et 4,3 nm à BCC pour les particules de 2,1 nm. Dans le cas des particules de 6,5 et 2,1 nm, ces résultats étaient attendus si on se réfère à la littérature, car le ratio entre le rayon de ces dernières et la longueur du ligand ont des valeurs de 0,62 et 1,90 respectivement, qui sont des valeurs pour lesquelles ces structures sont attendues. En revanche, ces expériences ont été effectuées en présence de 100 mM d'OAm, car un excès était requis. Or, lorsque l'on se réfère à l'étude effectuée dans le Chapitre III sur la proportion relative du ligand OAm sur l'auto-assemblage des NPs, les structures obtenues pour 6,5 nm et 4,3 nm en présence de 100 mM d'OAm étaient des réseaux hexagonaux. Ceci met donc en évidence que la présence de mauvais solvant a également une influence sur la structuration lors de l'assemblage des NPs. En effet, la présence de mauvais solvant influence les phénomènes d'interdigitation et cette influence dépend à la fois de la taille des NPs et de la proportion de mauvais solvant. Nous avons vu dans le Chapitre III que l'interdigitation est toujours élevée pour des NPs de petite taille. La présence de mauvais solvant permet d'augmenter les interactions entre les ligands pour limiter celles avec ce dernier et engendre une précipitation. Mais elle n'augmente que très

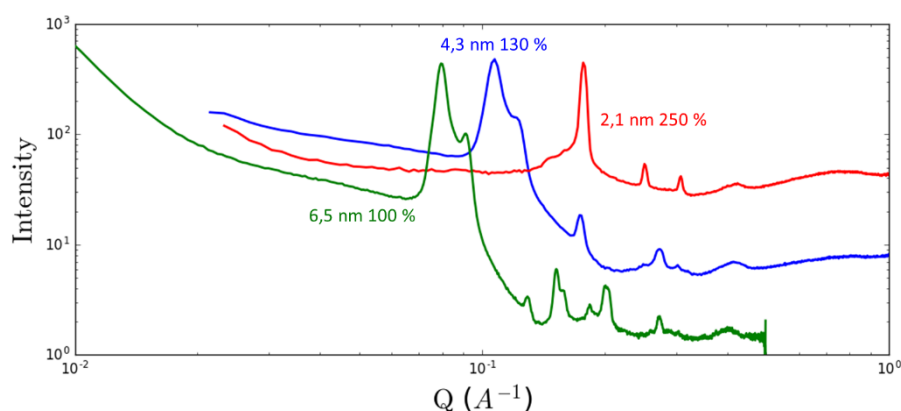


Figure 132 : Signaux SAXS des superstructures formées par les NPs de 6,5 nm, 4,3 nm et 2,1 nm en solution en présence de quantités précises de mauvais solvant.

peu la proportion d'interdigitation, qui est déjà très importante dû au rapport L/R. Dans le cas de plus grosses particules, la présence de mauvais solvant influence de manière plus importante le comportement des ligands et donc le réseau formé. En effet, pour les NPs de 6,5 et 4,3 nm, les NPs suivent un modèle de sphères dures qui induit une structure FCC. Les phénomènes d'interdigitation sont peu importants dans une structure formée sans mauvais solvant. La présence de mauvais solvant augmente considérablement les interactions entre les ligands. Dans ce cas, même en présence d'une grande quantité de ligand, l'excès de ce dernier ne s'insère pas dans la sphère de coordination des NPs et sa longueur effective se voit diminuer à cause des phénomènes d'interdigitation.

On a donc vu dans cette partie que la proportion de solvant influence la façon dont les particules précipitent et s'auto-assemblent en solution. Afin de compléter cette étude, nous nous sommes intéressés à l'effet de ces variations de proportion de mauvais solvant par rapport à la concentration des NPs dans la solution colloïdale.

2.1.2 Influence de la concentration en NPs

L'étude a été menée sur les NPs d'or de 4,3 nm présentant différentes concentrations en or : 1, 5, 10 et 15 mg/mL. Ces concentrations ont été préparées après analyse par UV-visible d'une solution mère concentrée nous permettant de remonter à la concentration de cette dernière. Pour chacune de ces solutions, différents volumes de mauvais solvant ont été ajoutés équivalents à des pourcentages volumiques de 100, 130 et 160 %. Les résultats sont présentés par ordre croissant de mauvais solvant. Premièrement, la Figure 133 est une représentation des diagrammes SAXS obtenus pour une proportion de 100 %. Pour 1 mg/mL, on observe que les NPs restent stables en solution. Pour des concentrations de 5 et 10 mg/mL, on remarque une addition d'un facteur de structure et du facteur de forme. Ce facteur de structure apparaît sous la forme de pics très fins correspondant à une structure FCC. La présence marquée de ces deux facteurs met en évidence qu'une proportion de NPs reste stable en solution et qu'une autre proportion cristallise en des réseaux étendus, étant donné la finesse des pics obtenus. Pour rappel, dans l'étude précédente où la concentration était de 5 mg/mL d'or, les NPs de 4.3 nm restaient stables en solution en présence de 100 % d'isopropanol. Le fait que la structure FCC apparaisse dès 5 mg/mL provient d'une variation expérimentale lors de la

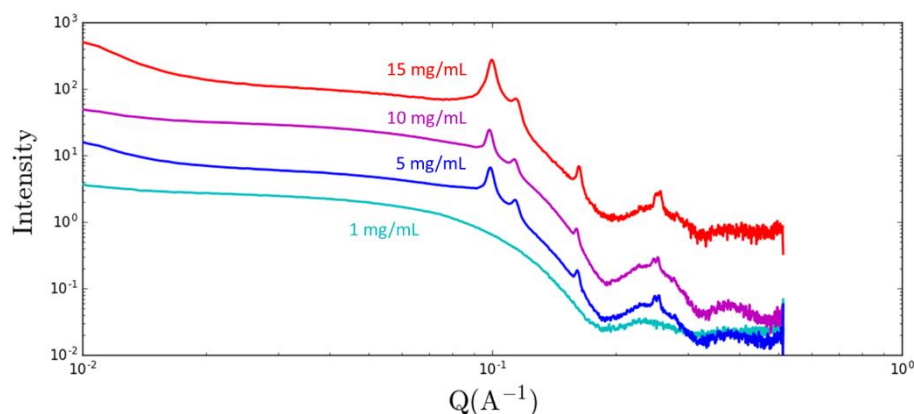


Figure 133 : Signaux SAXS de solutions colloïdales de NPs d'or de 4,3 nm de différentes concentrations (1, 5, 10 et 20 mg/mL d'or) en présence de 100 % d'isopropanol.

préparation des échantillons. En effet, la détermination de la concentration se fait par caractérisation UV-vis. Or, dans la première manipulation, les spectres étaient effectués avant le lavage des NPs et dans la seconde, après ce lavage. La perte d'une quantité de NPs lors du lavage peut engendrer des variations de concentration. C'est pourquoi la seconde méthode est plus rigoureuse et a été employée pour la suite de cette étude. Enfin, à 15 mg/mL, les deux facteurs sont encore observables, mais avec une contribution plus importante du facteur de structure que dans les cas précédents, ce qui met en évidence qu'une part plus importante de NPs se sont assemblées dans un réseau FCC. La concentration en NPs est également un facteur déterminant dans la précipitation des NPs en solution : plus la concentration est élevée, plus la proportion de NPs qui s'auto-assemblent est importante. Enfin, on observe que pour 5, 10 et 15 mg/mL d'or, le paramètre de maille des réseaux FCC formés est constant avec une valeur de 11,0 nm ($e = 3,5$ nm). L'interdigitation est donc également constante avec une valeur de 26 %. On remarque également qu'elle est faible. Ceci est en accord avec les observations précédentes étant donné que la proportion de mauvais solvant est faible.

Pour 130 % d'isopropanol (Figure 134), proportion établie comme optimale pour générer la cristallisation des NPs dans l'étude précédente, on observe que, quelle que soit la concentration en or, les NPs s'auto-assemblent selon un réseau cristallin de type FCC. Aussi, lorsque que la concentration est la plus faible, le paramètre de maille est plus petit avec une valeur $a = 10,5$ nm, alors que pour les concentrations plus élevées la valeur du paramètre de maille est $a = 10,8$ nm. Les distances entre les NPs augmentent donc lorsque la concentration augmente en passant de $e = 3,1$ nm à $e = 3,3$ nm ce qui est accompagné d'une interdigitation de 44 et 33 %. Lorsque la concentration est faible, la proportion relative de mauvais solvant par rapport au nombre de NPs dans la solution colloïdale est donc plus importante ce qui entraîne des phénomènes d'interdigitation plus nombreux et donc des réseaux plus contractés. De plus, à faible et à forte concentrations, les pics sont moins étroits, ce qui met en évidence que les réseaux obtenus sont moins étendus, les cristallites sont donc plus petits. Il y a donc une concentration optimale autour de 5 mg/mL pour obtenir des supercristaux les plus larges possible lorsque la proportion de mauvais solvant est de 130%.

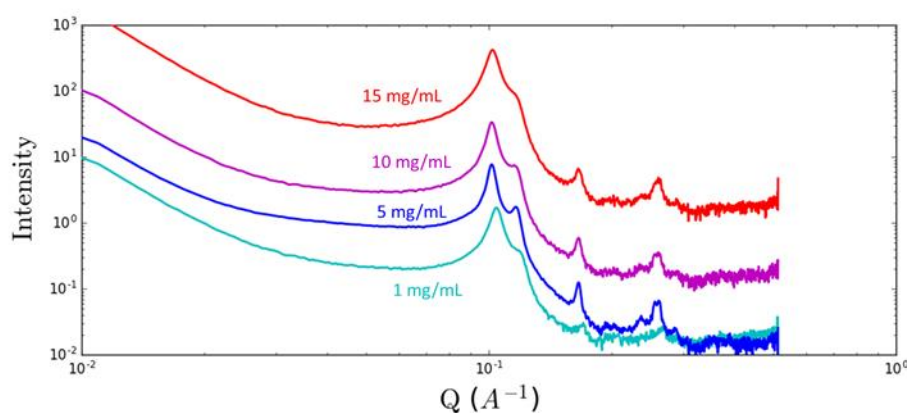


Figure 134 : Signaux SAXS de solutions colloïdales de NPs d'or de 4,3 nm de différentes concentrations (1, 5, 10 et 20 mg/mL d'or) en présence de 130 % d'isopropanol.

Enfin, sur la Figure 135 sont reportés les résultats obtenus en présence de 160 % de mauvais solvant. On observe que, quelle que soit cette concentration, les NPs se sont structurées dans des réseaux FCC. On remarque également que les pics obtenus sont plus larges que pour des proportions de mauvais solvant plus faibles. Ceci est en accord avec les observations effectuées dans l'étude précédente révélant qu'une proportion trop importante de mauvais solvant bloque l'organisation à longue distance du réseau. Là aussi, plus la concentration en NPs est faible, plus le paramètre de maille est petit avec une valeur de 10,3 nm pour 1 mg/mL et 10,5 nm pour 5 mg/mL contre 10,7 nm pour les deux autres concentrations plus élevées. L'espace entre les NPs passe donc de $e = 3,0$ nm à 3,1 nm et enfin à 3,3 nm et les valeurs d'interdigitation correspondantes sont de 51 %, 44 % et 37 %. Ceci met de nouveau en évidence que plus la proportion relative de solvant par rapport à celle de NPs est importante, plus les réseaux obtenus sont contractés dû à une augmentation des interactions entre les ligands pour limiter celles avec le mauvais solvant. De plus, les structures sont de plus petites tailles. Ceci est en accord avec les observations précédentes.

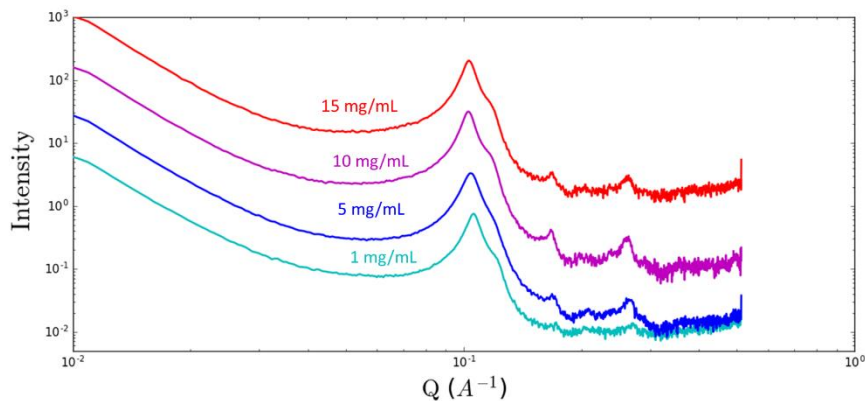


Figure 135 : Signaux SAXS de solutions colloïdales de NPs d'or de 4,3 nm de différentes concentrations (1, 5, 10 et 20 mg/mL d'or) en présence de 160 % d'isopropanol.

2.1.3 Discussion

À travers ces deux études, divers phénomènes ont été observés. D'une part, pour une concentration donnée, la précipitation des nanoparticules requiert une proportion minimale en mauvais solvant. Une fois ce seuil atteint, les NPs forment des réseaux cristallins qui sont d'autant plus étendus que la proportion de mauvais solvant est importante, jusqu'à atteindre un maximum au-delà duquel la proportion de mauvais solvant est trop importante et les conditions d'équilibre nécessaire à la formation de cristaux à longue distance ne sont plus remplies. Les cristallites formés sont alors plus petits. De plus, la proportion de mauvais solvant à ajouter pour provoquer une cristallisation des NPs en solution augmente lorsque la taille des NPs diminue. D'autre part, nous avons montré que plus la concentration en NPs est faible, plus la proportion de mauvais solvant à ajouter pour que cette dernière précipite est importante. En parallèle, de faibles concentrations en particules mènent à des diagrammes dont les pics sont toujours plus larges, ce qui révèle que les réseaux s'étendent sur des plus petites échelles qu'à des concentrations plus importantes. De plus, ces réseaux présentent des paramètres de maille plus petits, ce qui révèle une contraction des systèmes. Ce

phénomène peut être expliqué par le fait que lorsqu'une solution colloïdale est diluée, les NPs sont plus éloignées les unes des autres que dans une solution concentrée. Leur probabilité de rencontre est faible ainsi que les forces attractives de vdW s'opérant entre ces dernières. Afin d'augmenter ces forces, il faut donc ajouter une proportion de mauvais solvant plus importante que dans une solution plus concentrée pour que ces forces soient assez importantes pour engendrer une précipitation des NPs. En parallèle, les pourcentages d'interdigitation dans les systèmes formés sont plus importants à des concentrations faibles, car la proportion relative en mauvais solvant par rapport à la quantité de NPs dans la solution colloïdale est plus importante. Pour limiter les interactions avec le mauvais solvant, les interactions entre ligands vont donc augmenter, regroupant repliements, réorganisations et interdigitations, ce qui entraîne un rapprochement des NPs et donc des paramètres de maille plus faibles.

Pour conclure, nous avons observé que la proportion de solvant par rapport à la proportion de NPs présentes en solution permet de faire précipiter sélectivement ces dernières dans des réseaux cristallins. Lorsque la proportion de NPs et celle en mauvais solvant sont faibles, les NPs restent stables en solution. Nous nous sommes par la suite intéressés à des systèmes binaires dans l'objectif d'effectuer des précipitations sélectives des NPs et ainsi contrôler le mélange colloïdal et les structures qui en résultent.

2.2 Systèmes binaires

Dans cette partie seront traités les résultats obtenus sur la précipitation sélective de NPs dans des systèmes binaires, dont le contrôle s'effectue en jouant sur les proportions de mauvais solvant ajoutées. Des NPs de deux tailles différentes sont initialement présentes en solution colloïdale. Nous avons vu dans la partie précédente que la proportion de mauvais solvant à ajouter pour faire précipiter les NPs dans des réseaux organisés dépend de la taille et de la concentration en NPs. Dans un système binaire, la proportion à ajouter pour faire précipiter chaque famille de NP en fonction de sa taille et de sa stœchiométrie dans le réseau ne sera donc pas la même. Deux expériences ont été menées sur chaque système étudié. Dans la première expérience, une première proportion de solvant nécessaire à faire précipiter les plus grosses particules est ajoutée puis le mélange est caractérisé par SAXS dans un capillaire. Ensuite, une seconde proportion de mauvais solvant est ajoutée à ce mélange. Cette proportion équivaut à la proportion manquante nécessaire à faire précipiter les plus petites particules du système. Le mélange est alors de nouveau analysé par SAXS. La seconde expérience consiste à ajouter directement la proportion de solvant nécessaire pour faire précipiter les grosses et les petites particules. La Figure 136 est une représentation schématique de ces deux expériences en prenant pour exemple les proportions de mauvais solvant nécessaires pour faire précipiter les NPs d'or de 6,5 nm et 4,3 nm. Dans un premier temps, nous avons étudié un système binaire de NPs d'or de 6,5 et 4,3 nm de diamètres

présentant différentes stœchiométries. Puis, ces expériences ont été renouvelées sur un système de NPs de 6,5 nm et 2,1 nm.

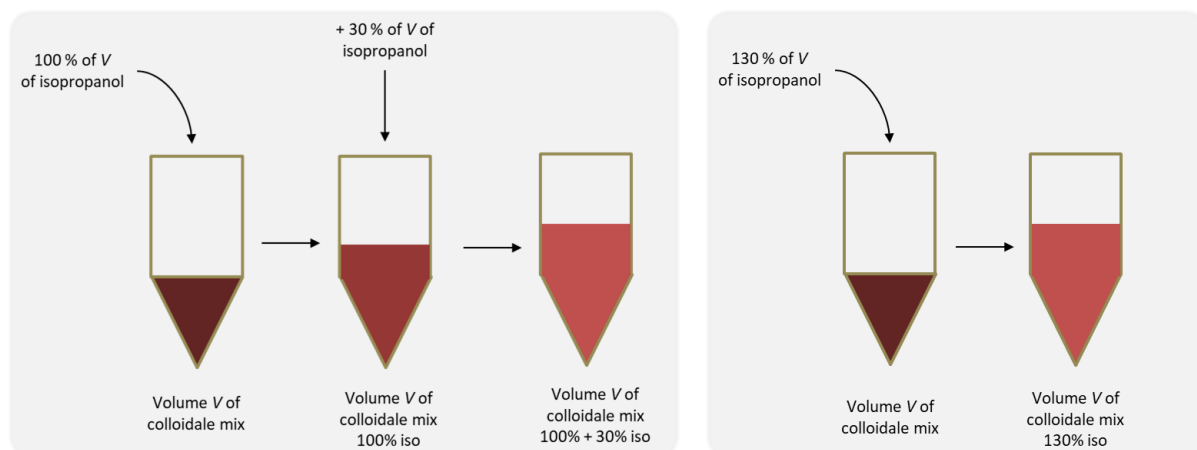


Figure 136 : Schéma explicatif de la méthode de préparation des assemblages binaires effectués en présence de mauvais solvant, en prenant pour exemple les proportions de mauvais solvant nécessaires pour faire précipiter les NPs d'or de 6,5 nm et 4,3 nm.

2.2.1 Nanoparticules d'or de 6,5 et 4,3 nm

Dans cette première étude, des précipitations fractionnées ont été effectuées sur les particules d'or de 6,5 nm et 4,3 nm pour un système de stœchiométrie AB_2 dans un premier temps. A représente les NPs les plus grosses et B les plus petites. Puis, le système AB_2 sera comparé à des systèmes AB et AB_3 dans l'objectif d'étudier l'impact de la stœchiométrie sur la cristallisation sélective des NPs. La proportion de mauvais solvant nécessaire pour induire une précipitation et une auto-organisation en un réseau de type FCC des NPs de 6,5 nm de diamètre est de 100 %. Pour le cas des NPs de 4,3 nm, cette proportion est de 130 %. Ainsi, dans la première expérience, 100 % d'isopropanol sera d'abord ajouté à la solution colloïdale puis 30 %. Dans la seconde expérience, 130 % seront ajoutés en une seule fois. Pour l'ensemble de ces résultats, les caractérisations ont été effectuées en SAXS et MET et présentés en a) et b) de chaque Figure.

Nous nous intéressons ici au système de stœchiométrie AB_2 . Sur la Figure 137 sont représentés les diagrammes SAXS de ce mélange en présence de 100 % d'isopropanol (rouge). Les diagrammes des structures FCC des réseaux à un seul composant contenant les NPs d'or de 6,5 nm d'une part (vert) et celles de 4,3 nm (bleu) d'autre part sont reportés pour comparaison. Sur cette figure, on observe que les particules de 6,5 nm se sont organisées dans un réseau FCC. Cependant, contrairement à la structure obtenue lorsque ces dernières sont seules en solution, les pics sont beaucoup plus larges, ce qui met en évidence que le réseau a cristallisé à moins grande échelle. Le paramètre de maille de ce réseau est de $a = 13,4$ nm. La valeur de ce dernier est donc plus faible que celui du réseau formé à partir de la solution à un seul composant dont la valeur est de 13,7 nm ainsi que la distance entre les NPs qui est égale à 2,8 nm avec une valeur d'interdigitation de 61 %, donc assez élevée. Les particules de 4,3 nm n'ont pas précipité de manière cristalline. Les images MET en b) confirment les observations effectuées en SAXS. On observe ici des réseaux ordonnés des plus grosses particules organisées selon un réseau FCC, avec des tailles de cristallites entre 100 et 300 nm

environ. Enfin, on remarque également que les plus petites particules de 4,3 nm ne sont pas organisées. On peut donc conclure que seules les NPs d'or 6,5 nm précipitent dans ce cas, mais la présence de particules plus petites semble limiter l'extension du réseau.

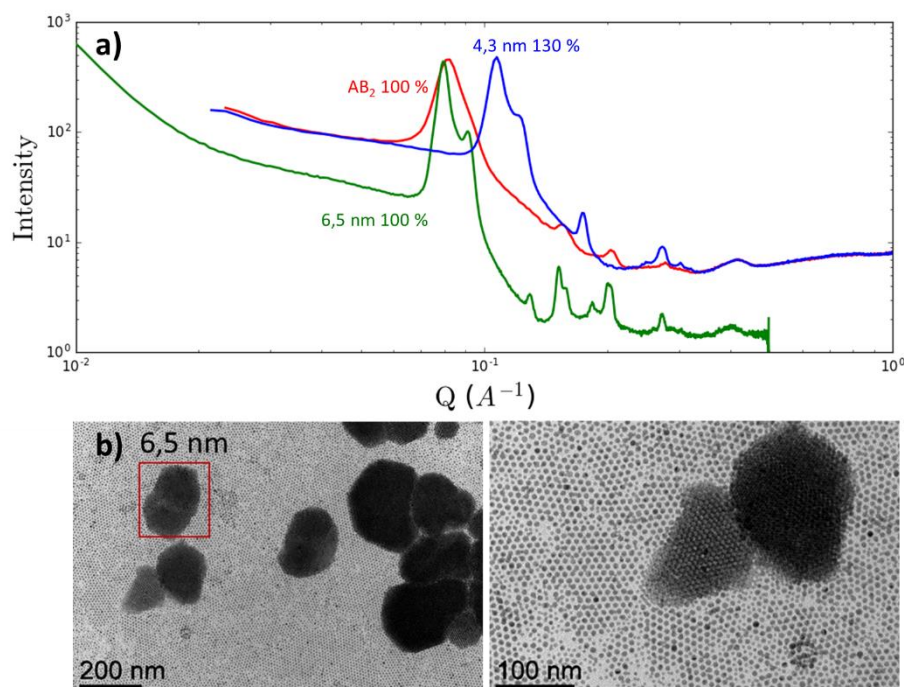


Figure 137 : a) Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 4,3 nm de stœchiométrie AB_2 préparée en présence de 100 % d'isopropanol (rouge) et les références des solutions d'or des NPs de 6,5 nm (vert) et de 4,3 nm (bleu) préparées avec 100 % et 130 % d'isopropanol respectivement. b) Images de microscopie à deux grossissements de la solution colloïdale binaire correspondante.

Lorsque 30 % d'isopropanol supplémentaires sont ajoutés à cette solution, on observe sur la Figure 138 l'apparition des pics caractéristiques d'un réseau FCC de NPs de 4,3 nm. Ces pics fins mettent en évidence la présence d'une structure étendue avec un paramètre de maille $a = 10,0$ nm. Ce paramètre présente une valeur plus faible que lorsque le réseau est à un seul composant pour lequel $a = 10,2$ nm. La valeur de e est donc égale à 2,8 nm et l'interdigitation est de 61 %. On remarque que ces valeurs sont égales à celles obtenues pour les NPs de 6,5 nm dans le système binaire précédent avec 100 % d'isopropanol, ce qui révèle une fois encore que le comportement des ligands et donc des distances dans le réseau est dépendant de la proportion de mauvais solvant et plus précisément, de la quantité minimale de celui-ci requise pour engendrer une précipitation. En ce qui concerne les NPs de 6,5 nm, le signal d'une structure FCC est toujours visible, mais l'intensité des pics présente un décalage vers les plus grands q , ce qui met en évidence que la structure est plus contractée en présence d'une quantité plus importante de mauvais solvant, avec des paramètres $a = 13,1$ nm, $e = 2,6$ nm et une interdigitation de 72 %. Sur les images MET, on observe bien la présence d'un réseau structuré de NPs de 4,3 nm. De plus, ce réseau est relativement grand, ce dernier s'étendant sur quelques centaines de nanomètres comme le montre l'image de plus fort grossissement. Ceci est donc en accord avec les observations effectuées en SAXS. Par ailleurs, les zones cristallisées de particules de 6,5 nm sont très limitées sur les images TEM, ce qui est cohérent avec les pics très larges correspondant au réseau FCC de ces NPs sur les diagrammes SAXS.

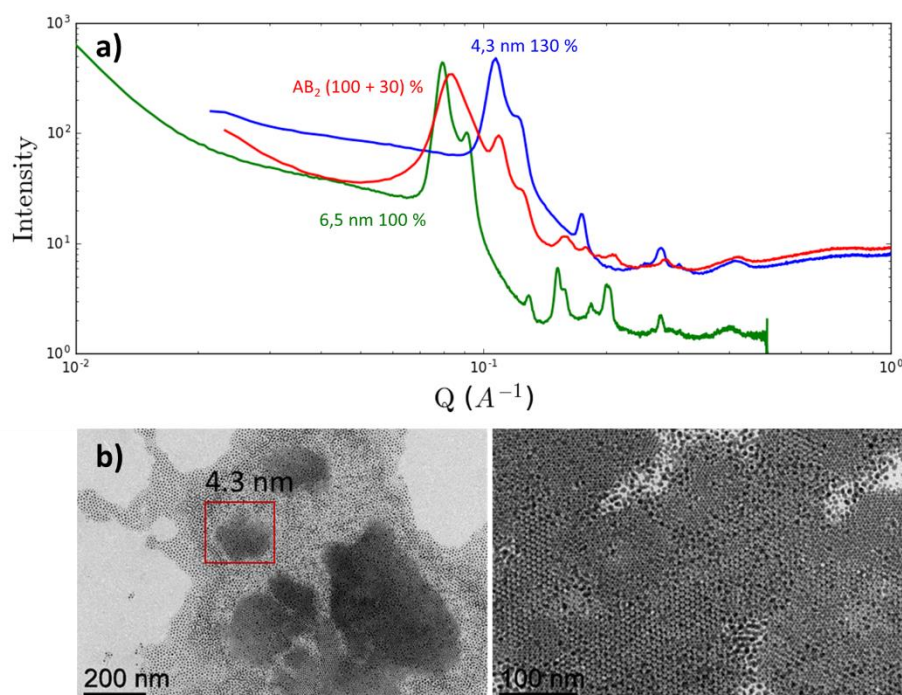


Figure 138 : a) Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 4,3 nm de stœchiométrie AB_2 préparée en présence de (100 + 30) % d'isopropanol (rouge) et les références des solutions d'or des NPs de 6,5 nm (vert) et de 4,3 nm (bleu) préparées avec 100 % et 130 % d'isopropanol respectivement. b) Images de microscopie à deux grossissements de la solution colloïdale binaire correspondante.

Enfin, pour le mélange de la solution colloïdale avec directement 130 % de mauvais solvant, on observe sur la Figure 139 la présence d'un premier pic large correspondant à la structure FCC des NPs de 6,5 nm. La structure est amorphe, car on observe ici la présence des harmoniques de ce pic large qui correspondent aux seconds voisins présents dans une telle structure. La distance de corrélation de cette dernière est de 9,3 nm, ce qui est en accord avec l'ordre de grandeur de ces NPs. La distance entre la surface des NPs voisines est donc de 2,6 nm et le pourcentage d'interdigitation de 70 %. Lorsque l'on s'intéresse aux NPs de 4,3 nm, on observe que ces dernières ont précipité. Le réseau formé est amorphe dans ce cas également. Ceci est mis en évidence par la présence d'un premier pic très large et de ses harmoniques correspondant à la distance moyenne entre les premières NPs voisines ainsi que les suivantes. La distance de corrélation de ce réseau est d'une valeur approximative de 7,4 nm ce qui est en accord, ici encore, avec l'ordre de grandeur des NPs. La distance e est donc de 3,1 nm et l'interdigitation de 45 %. Ces observations sont confirmées par les images MET sur lesquelles on observe que les particules, quelle que soit leur taille, sont agrégées, mais ne forme pas de réseaux cristallins en trois dimensions. Dans le cas des NPs de 6,5 nm, l'image de droite met en évidence que celles-ci se sont auto-assemblées ponctuellement en réseaux hexagonaux sur une seule couche.

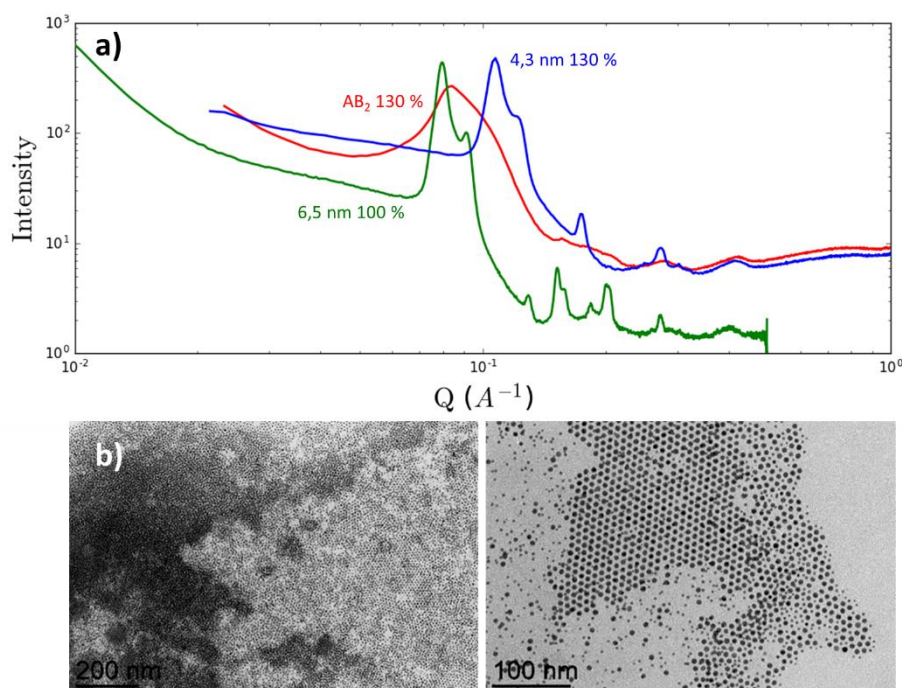


Figure 139 : a) Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 4,3 nm de stœchiométrie AB₂ préparée en présence de 130 % d'isopropanol (rouge) et les références des solutions d'or des NPs de 6,5 nm (vert) et de 4,3 nm (bleu) préparées avec 100 % et 130 % d'isopropanol respectivement. b) Images de microscopie à deux grossissements de la solution colloïdale binaire correspondante.

Les valeurs d'interdigitation dans le cas des NPs de 6,5 nm sont intéressantes, car elles sont égales à celles observées pour ces NPs en présence de (100 + 30) % d'isopropanol. Le fait que le réseau correspondait à un FCC dans ce cas peut être expliqué par le fait que cette structure avait été formée en amont en présence de 100 % d'isopropanol et donc, que l'ajout de mauvais solvant engendrait une croissance de cette structure. En parallèle, l'interdigitation augmente alors qu'il s'agit des mêmes réseaux. Ceci met donc en évidence que du mauvais solvant se retrouve au sein de ces derniers. Cependant, une structure ordonnée à plus grande échelle engendrerait des pics plus fins. Or, ce n'est pas le cas ici. La seconde hypothèse que l'on peut émettre est donc que la croissance des supercristaux n'a pas lieu, mais que l'augmentation de la proportion de mauvais solvant engendre une contraction du réseau généré. Cette contraction est toujours en accord avec le fait que ce mauvais solvant se retrouve probablement au sein de la structure et génère une augmentation des interactions intermoléculaires. En présence de 130 % d'isopropanol, les « nucléi » FCC n'ont pas été générés antérieurement donc la croissance de cette structure n'a pas lieu. La présence de structures amorphes dans les deux cas peut être expliquée par le fait que la proportion de mauvais solvant ici engendre une précipitation des deux NPs en même temps. Or, ces dernières n'ayant pas les mêmes diamètres, le système est trop polydisperse ce qui bloque sa cristallisation et génère des mélanges d'agrégats amorphes.

Pour conclure, nous avons observé que pour un système de NPs de 6,5 et 4,3 nm présentes en solution dans des stœchiométries AB₂, il est possible de faire cristalliser chacune des NPs de manière sélective en fonction de la quantité de mauvais solvant ajouté. Plus

précisément, un ajout fractionné de ce mauvais solvant induit une cristallisation consécutive des plus grosses NPs puis des plus petites. En revanche, lorsqu'une quantité plus importante est ajoutée en une fois à la solution colloïdale binaire, les particules, quelle que soit leur taille, précipitent, mais se s'auto-assemble pas de manière cristalline. L'ajout fractionné semble donc être un élément clé à la cristallisation des objets. Ainsi, afin de comprendre l'impact de la stœchiométrie dans le système, cette expérience a été reproduite sur des systèmes AB et AB₃ en présence de 100 % d'isopropanol puis en y ajoutant 30 %.

Sur la Figure 140 sont représentés les diagrammes SAXS du mélange de stœchiométrie AB en présence de 100 % d'isopropanol (rouge) et (100 + 30) % (violet). Sur cette figure, on observe que les particules d'or se sont organisées dans un réseau FCC dans les deux cas. Les paramètres de maille de ceux-ci sont de 13,2 nm 100 % et de 12,8 nm pour (100 + 30) %. Les particules sont donc plus proches ce qui est confirmé par $e = 2,6$ nm et $e = 2,4$ nm. L'interdigitation est donc de 68 et 82 %. Comme pour les solutions de stœchiométrie AB₂, ces réseaux sont plus contractés que dans le système à un seul composant et cette contraction est d'autant plus importante que la proportion d'isopropanol augmente. Ceci est en accord avec l'hypothèse précédente selon laquelle le mauvais solvant est présent dans le réseau et engendre une augmentation est interactions entre les ligands pour limiter celles avec le mauvais solvant et donc, engendre un rapprochement des NPs. La cristallisation des NPs de 4,3 nm n'apparaît ici encore que lorsque les 30 % restants sont introduits. Le paramètre de maille de ce réseau est ici de 9,9 nm donc les NPs sont distantes de 2,7 nm avec une interdigitation de leur ligand de 65 %. Ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues pour ces particules dans le réseau AB₂ à (100 + 30) %. On peut donc conclure pour ce système que les résultats obtenus sont similaires que pour ceux de la stœchiométrie AB₂.

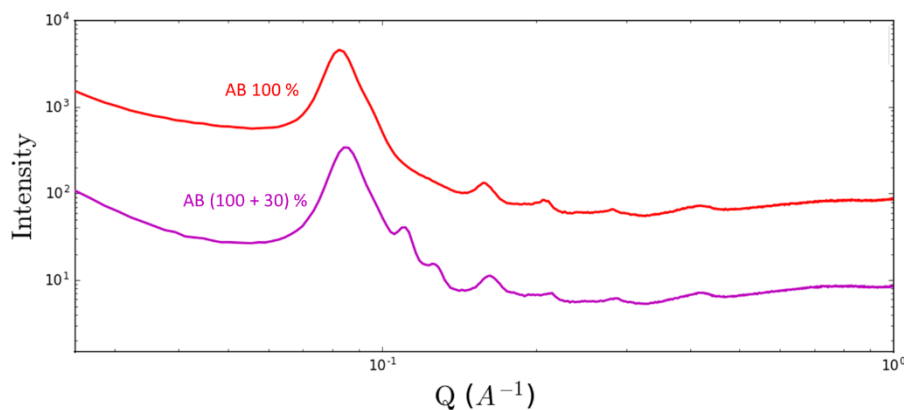


Figure 140 : Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 4,3 nm de stœchiométrie AB préparée en présence de 100 % (rouge) et (100 + 30) % (violet) d'isopropanol.

Enfin, la dernière étude dans ces conditions a été réalisée sur un réseau de stœchiométrie AB_3 . Les résultats SAXS et TEM en présence de 100 % et (100 + 30) % de mauvais solvant sont représentés sur la Figure 141. On observe que dans cette expérience où les NPs de 4,3 nm sont plus concentrées un réseau FCC apparaît dès 100%, pour une proportion de mauvais solvant plus faible que dans les expériences précédentes, ce qui est en accord avec l'étude portant sur la concentration en NPs par rapport à la proportion de mauvais solvant. Ici également, les NPs de 6,5 nm se sont auto-assemblées dans un réseau FCC. Chacun des réseaux présente des paramètres de maille plus faible que lorsque les particules sont seules : pour les 6,5 nm, $a = 13,3$ nm, avec un $e = 2,7$ nm et interdigitation de 65 %, et pour les 4,3 nm, $a = 10,3$ nm et $e = 3,0$ nm et une interdigitation de 51 %. Ces observations sont confirmées par les images MET de la Figure 141b, où on observe la présence de petits cristallites de NPs de 4,3 nm (image de gauche) et de NPs de 6,5 nm organisés sur quelques couches (image de droite). Lorsque 30 % d'isopropanol sont ajoutés, la même tendance est observée, mais les pics caractéristiques de la structure contenant les NPs de 4,3 nm sont plus prononcés ce qui révèle qu'une proportion plus importante de NPs a cristallisé. Ici encore, ces pics sont décalés vers des q plus grands, correspondant donc à des paramètres de mailles plus petits avec des valeurs de $a_{6,5} = 13,0$ nm et $a_{4,3} = 9,9$ nm. Les e correspondants sont de 2,5 nm et 2,7 nm avec des pourcentages d'interdigitation de 75 % et 65 %. Les réseaux sont donc également plus contractés grâce à une présence plus importante d'isopropanol. L'image TEM confirme la présence de réseaux FCC de NPs de 4,3 nm et 6,5 nm séparés comme le montre la Figure 141c où ces deux réseaux sont observables. L'ajout des 30 % d'isopropanol a donc engendré une croissance des réseaux formés préalablement.

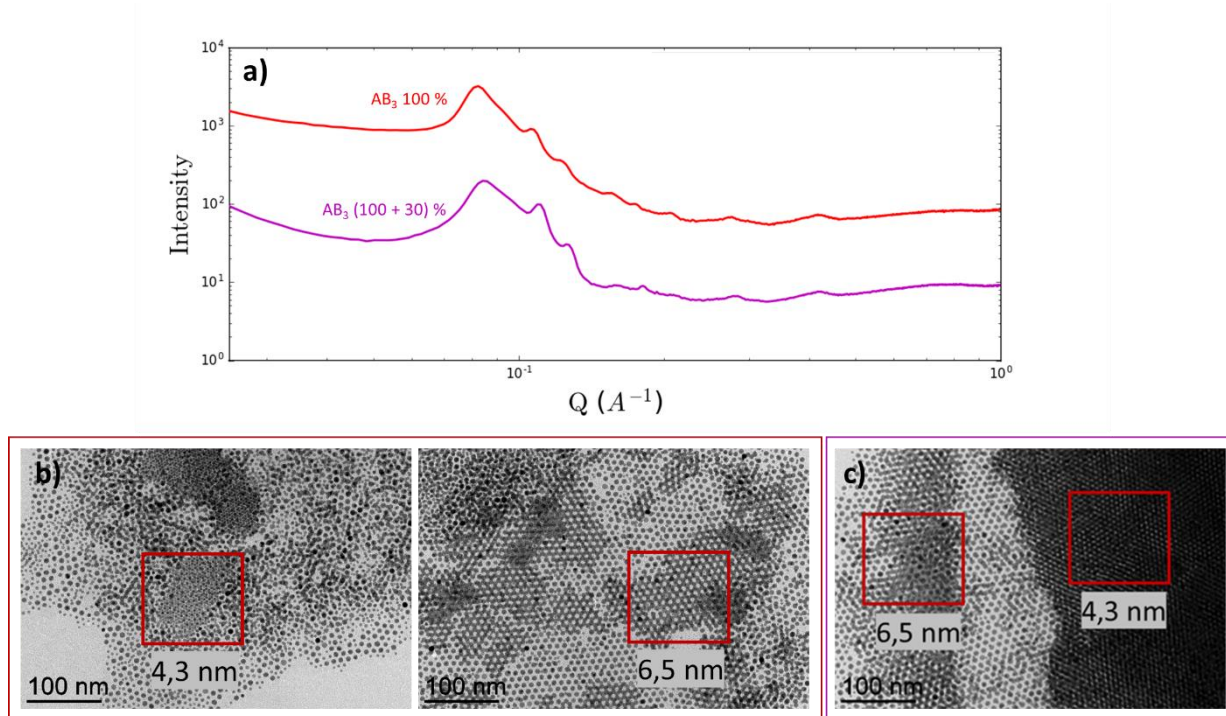


Figure 141 : a) Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 4,3 nm de stœchiométrie AB_3 préparée en présence de 100 % (rouge) et (100 + 30) % (violet) d'isopropanol. Images de microscopie des réseaux à b) 100 % et c) (100 + 30) %.

Pour conclure, nous avons vu qu'une précipitation sélective de NPs dans un système binaire en solution dépend à la fois de la proportion de mauvais solvant ajouté au système et des quantités relatives de chaque NPs. Plus précisément, pour que les particules cristallisent successivement, un ajout fractionné de mauvais solvant est nécessaire à la précipitation des NPs en fonction de leur taille. Si la proportion totale nécessaire à faire cristalliser les deux réseaux de NPs est ajoutée en une fois, le réseau obtenu est amorphe. Lors d'un ajout consécutif, les NPs les plus grosses cristallisent dès le premier ajout de solvant correspondant à la proportion optimale nécessaire à leur précipitation. Dans le cas des plus petites particules, la formation du réseau dépend de la proportion de ces dernières. Pour des petites proportions, comme dans le cas des systèmes AB et AB₂, la deuxième addition de mauvais solvant est nécessaire à leur cristallisation en solution. En revanche, pour une proportion plus importante comme c'est le cas pour le réseau AB₃, celles-ci précipitent dès le premier ajout de mauvais solvant. Ces observations sont en accord avec l'étude sur la concentration pour les systèmes à un seul composant. Cependant, il est intéressant de noter que, quel que soit le système, les paramètres de maille des réseaux formés présentent des valeurs plus faibles que pour les solutions colloïdales à un seul composant et donc, l'interdigitation des ligands dans le réseau est plus importante. L'hypothèse émise ici serait que le mauvais solvant est présent dans le réseau et que l'augmentation de la proportion de ce dernier augmente les interactions entre les ligands ce qui engendre une diminution de la distance entre les NPs. Par ailleurs, on a remarqué que les pics caractéristiques étaient plus larges, ce qui signifie une limitation de l'extension des réseaux. Ceci est confirmé par le fait qu'un ajout en une fois d'une grande proportion de mauvais solvant engendre des réseaux amorphes, là où des réseaux cristallins sont observés pour les deux NPs pour cette même proportion. Les réseaux obtenus sont avec les systèmes binaires sont plus petits, jusqu'à mener à des agrégats amorphes, et la limitation de leur extension est due à la présence de NPs de tailles variées.

2.2.2 Nanoparticules d'or de 6,5 et 2,1 nm

Pour ce deuxième système, nous nous sommes intéressés à un mélange binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 2,1 nm de diamètre. L'étude menée ici se base sur le même principe que la précédente, c'est-à-dire, ajouter successivement les quantités nécessaires pour faire précipiter les particules individuellement et dans une seconde expérience, ajouter directement une proportion de mauvais solvant permettant de faire précipiter toutes les NPs au même instant. Ainsi, dans la première expérience, 100 % d'isopropanol puis 100 % de plus sont ajoutés successivement accompagnés d'une caractérisation des solutions entre ces deux ajouts puis, dans une seconde expérience, 200 % de mauvais solvant sont ajoutés à une nouvelle solution colloïdale. Ici, les particules de 2,1 nm ont été ajoutées en excès par rapport à la proportion de celles de 6,5 nm, dans un rapport AB_{13} .

La Figure 142 représente les diagrammes SAXS de références des supercristaux des NPs de 6,5 nm en présence de 100 % d'isopropanol et celui des NPs de 2,1 nm en présence de 200 % d'isopropanol qui sont les références des assemblages à un seul composant pour cette solution colloïdale binaire. En rouge, le diagramme correspondant à celui obtenu pour le mélange binaire en présence de 100 % de mauvais solvant est présenté. On observe ici l'addition d'un facteur de forme prononcé qui met en évidence qu'une grande partie des NPs n'a pas précipité et de deux pics correspondant au facteur de structure des NPs de 6,5 nm. Ce dernier est composé de pics correspondant aux indexations d'une structure FCC de grosses particules. Le paramètre de maille de cette structure est de $a = 13,5$ nm, proche de celui des particules seules, ce qui met en évidence qu'il s'agit ici d'un réseau à un seul composant. La distance entre la surface des NPs voisines dans ce réseau est de 2,8 nm et l'interdigitation des ligands de 58 %.

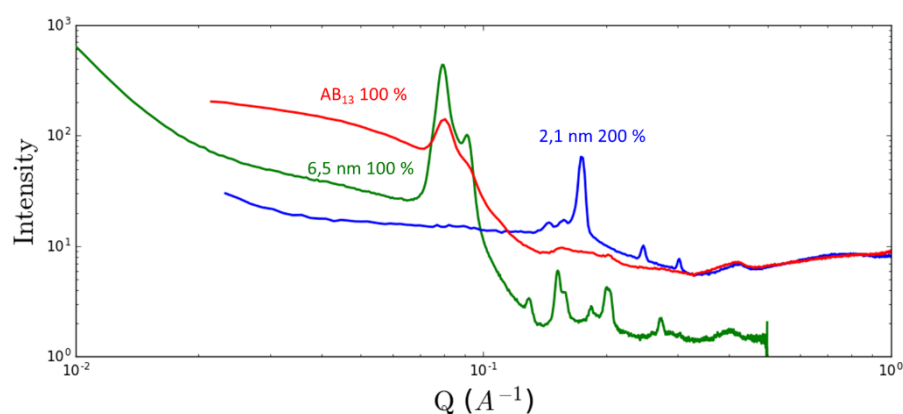


Figure 142 : Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 2,1 nm de stœchiométrie AB_{13} préparée en présence de 100 % d'isopropanol (rouge) et les références des solutions colloïdales des NPs d'or de 6,5 nm (vert) et de 2,1 nm (bleu), préparées avec 100 % et 200 % d'isopropanol respectivement.

100 % d'isopropanol ont ensuite été ajoutés à cette solution puis cette dernière a été analysée par SAXS. Les résultats de cette expérience sont reportés sur la Figure 143. On observe ici que l'ensemble des particules semble avoir précipité, car il n'y a plus la présence d'un facteur de forme prononcé. Le réseau obtenu ici présente les pics caractéristiques d'une structure FCC. Cependant, le paramètre de maille est fortement réduit par rapport à celui des

particules d'or de 6,5 nm seules. La valeur de ce dernier est de $a = 12,9$ nm. $e = 2,4$ nm et l'interdigitation est de 79 %. Cette augmentation de l'interaction entre les ligands qui induit un rapprochement des NPs dans le réseau est en accord avec une proportion plus importante de mauvais solvant. La diminution de cette distance met également en évidence que les particules n'ont pas formé de réseau binaire NaCl qui est favorisé par le ratio de taille entre ces particules. Il est intéressant de noter que les NPs de 2,1 nm n'ont cependant pas formé de réseau BCC comme c'est le cas dans leur réseau à un seul composant. La présence des grosses particules est donc un frein à leur auto-assemblage au sein d'un réseau organisé.

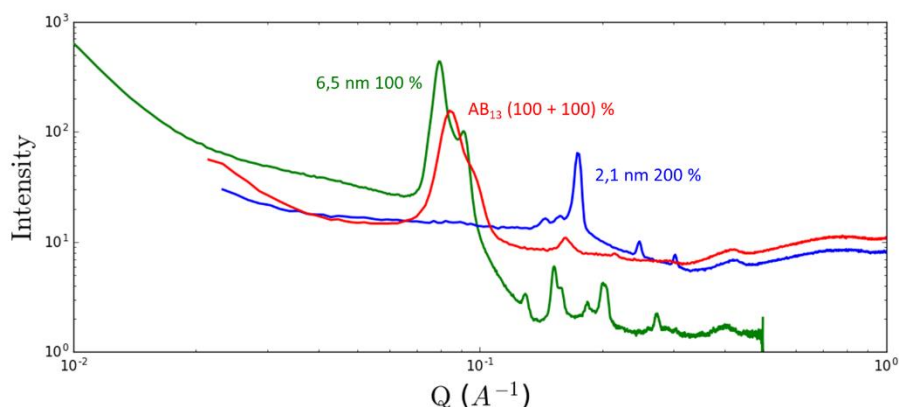


Figure 143 : Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 2,1 nm de stœchiométrie AB_{13} préparée en présence de (100 +100) % d'isopropanol (rouge) et les références des solutions colloïdales des NPs d'or de 6,5 nm (vert) et de 2,1 nm (bleu), préparées avec 100 % et 200 % d'isopropanol respectivement.

Enfin, lorsque l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pour les particules en présence de 200 % d'isopropanol, un phénomène intéressant est observé. En effet, sur la Figure 144, qui représente le diagramme SAXS obtenu à partir du mélange binaire, en rouge, on observe que les agrégats formés en solution ne présentent pas de structure cristalline. Le facteur de structure est ici caractéristique d'une structure amorphe, car le premier pic correspond à une distance de corrélation entre les plus proches voisins d'une NPs et les harmoniques observées aux valeurs de q plus importantes sont les signaux aux ordres supérieurs. Cette distance de corrélation de $d = 9,0$ nm permet de conclure sur le fait que ces agrégats sont composés des NPs de 6,5 nm. La distance entre les NPs est de 2,2 nm. Cette diminution est ici encore expliquée par une augmentation des phénomènes d'interdigitation en fonction de la quantité de mauvais solvant ajoutée. En effet, le pourcentage est ici de 85 % donc très élevé. Ici également, les NPs de 2,1 nm ne s'organisent pas.

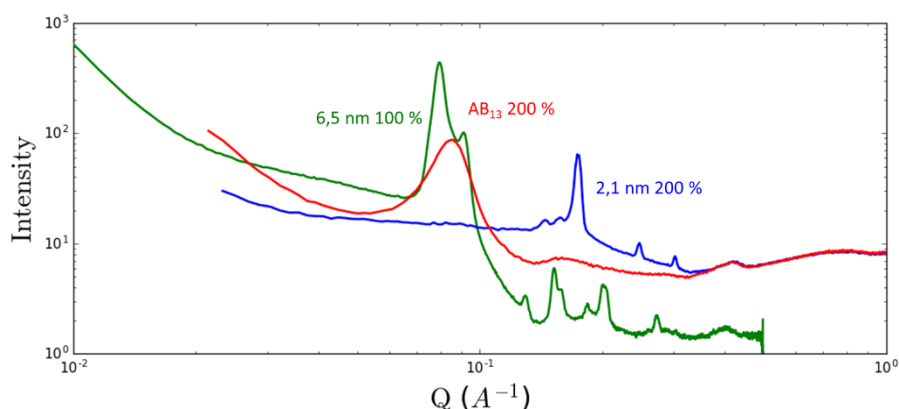


Figure 144 : Signal SAXS d'une solution colloïdale binaire de NPs d'or de 6,5 nm et 2,1 nm de stœchiométrie AB_{13} préparée en présence de 200 % d'isopropanol (rouge) et les références des solutions colloïdales des NPs d'or de 6,5 nm (vert) et de 2,1 nm (bleu), préparées avec 100 % et 200 % d'isopropanol respectivement.

Lors de cette étude, différentes proportions de mauvais solvant ont été ajoutées à une solution colloïdale binaire de NPs de 6,5 nm et 2,1 nm de diamètre. Il a été observé que, comme dans le cas des solutions colloïdales précédentes, un ajout en une fois de la quantité nécessaire à faire précipiter l'ensemble des NPs ne favorise pas la formation de réseaux cristallins, car la structure obtenue est amorphe. Lorsque l'on ajoute de manière fractionnée cette proportion de solvant, seules les NPs de 6,5 nm cristallisent dans tous les cas. Lors d'un premier ajout, cette cristallisation mène à de petits réseaux, car les pics sont très larges. Or, pour cette proportion de mauvais solvant, les NPs de 6,5 nm forment des réseaux étendus lorsque la solution colloïdale est à un seul composant. Ceci est en accord avec l'hypothèse précédente portant sur le fait que la présence de NPs de différents diamètres dans la solution est un frein à un assemblage à longue distance. Lorsque la proportion restante est ajoutée, seules les NPs de 6,5 nm sont ici encore cristallisées et les pics plus intenses révèlent qu'une proportion plus importante a cristallisé. Le paramètre de maille est ici aussi plus faible que dans les solutions colloïdales à un seul composant. Mais, quelle que soit la proportion de mauvais solvant, les plus petites NPs de 2.1 nm ne cristallisent pas et aucun réseau binaire de NPs n'est observé. Il est donc plus difficile de réaliser des cristallisations fractionnées en solution lorsque l'écart de taille entre les particules est important. Il est intéressant de noter que ces particules présentent les mêmes diamètres que l'étude sur le système binaire d'or et de ruthénium formant des réseaux NaCl qui ont été présentés dans le Chapitre III. Cependant, nous avons également remarqué que la nature du cœur métallique peut également jouer un rôle important dans l'organisation des NPs. De plus, le système présenté ici ne présente pas les mêmes conditions d'assemblage et les interactions entre les particules ne sont pas gouvernées par les mêmes effets, cette étude étant menée en solution et la déstabilisation des NPs se faisant par ajout de mauvais solvant et non par évaporation de la solution colloïdale. Nous avons observé que la présence de mauvais solvant engendre une augmentation des interactions entre les ligands et que ces interactions sont d'autant plus importantes que la proportion de solvant est grande. Ceci n'est pas en faveur de l'auto-organisation d'un réseau binaire, car la distance entre les NPs se voit diminuée ce qui ne permet pas l'insertion de NPs plus petites entre elles.

3 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les effets liés aux solvants. Plus précisément, des effets de son évaporation et de son interaction avec les ligands de surface ont été mis en évidence. Dans les premières études, deux systèmes binaires ont été étudiés : un système de type NaCl composé de NPs d'or et de Ru de 6,7 nm et 2,1 nm et un système de type NaZn₁₃ composé de NPs d'or de 4,3 nm et 2,1 nm. Il a été mis en évidence que la structuration de ces systèmes dépendait à la fois de la vitesse d'évaporation du solvant et de sa nature. Dans les deux cas, une vitesse d'évaporation plus lente favorisait la formation des structures à longue distance. Dans le cas de la structure de type NaZn₁₃ la nature du solvant jouait également un rôle sur le système final obtenu, car en présence d'un solvant de chaîne carbonée plus long, des ségrégations de phase ont été observées. Puis, nous nous sommes intéressés au mécanisme de formation d'un système à un seul composant de NPs d'or de 6,7 nm pendant l'évaporation de la solution colloïdale en capillaire. Il a été mis en évidence dans cette étude que la vitesse d'évaporation ainsi que les effets capillaires à l'interface air-liquide engendrés par une évaporation rapide engendraient des structures en 2D et 3D. Le réarrangement des objets en 2D vers des structures en 3D a été obtenu en réintroduisant des vapeurs de solvant au sein des réseaux permettant ainsi leur réorganisation.

La seconde partie de cette étude a porté sur la formation sélective de supercristaux à un seul composant et binaire par ajout fractionné de mauvais solvant dans la solution colloïdale. Nous avons observé que la cristallisation des NPs à longue distance en solution dépendait à la fois des proportions relatives de mauvais solvant et de NPs en solution ainsi que de leur taille. De plus, la présence de mauvais solvant induit des interactions intermoléculaires fortes apparaissant dans le but de limiter l'interaction de ces molécules avec le mauvais solvant qui sont d'autant plus importantes que la proportion de mauvais solvant par rapport à la concentration en NPs est importante. Ceci a mis en évidence la présence probable de mauvais solvant au sein du réseau formé. Puis, nous avons étudié des systèmes binaires et avons mis en évidence qu'il est possible de faire précipiter sélectivement chacune des NPs en ajoutant successivement les proportions nécessaires de mauvais solvant. Ces précipitations étaient également dépendantes de la stœchiométrie des NPs en solution

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur la compréhension des facteurs influençant la formation et la structuration d'auto-assemblages de NPs. Nous avons travaillé sur des systèmes à un seul composant et des systèmes binaires. Les systèmes choisis étaient composés de NPs d'or et/ou de ruthénium de différentes tailles et stabilisées par des ligands amines ou des alkanethiols dans différents solvants.

Afin de comprendre de manière détaillée les facteurs permettant d'obtenir un autoassemblage, mais également de contrôler la manière dont les superstructures se forment, un premier travail bibliographique a été réalisé. Ce dernier regroupe premièrement les principes généraux nécessaires à la réalisation de tels systèmes. Parmi ceux-ci, on retrouve la méthode d'assemblage qui met en jeu une déstabilisation de la solution colloïdale par évaporation ou ajout de mauvais solvant, mais également, la nature du substrat et la manière dont le solvant est évaporé. Puis, une étude détaillée sur l'influence de la taille des NPs, au travers d'une étude mathématique a été menée. Deux modèles ont été employés : un premier modèle mettant en jeu des disques durs et un second de sphères dures. Chacun de ces modèles décrit la manière la plus compacte dont ces objets s'organisent, pour des systèmes présentant une seule taille d'objet, mais aussi deux tailles. Nous avons vu que le modèle le plus adapté était celui de sphères dures, mais qu'il n'était parfois pas suffisant pour anticiper la manière dont des NPs s'auto-assemblent entre elles dans des systèmes réels. Cependant, ce modèle donne des informations géométriques importantes. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'impact de la couche de ligand et au fait que ce dernier change fortement le modèle à utiliser pour prédire la formation de superstructures, mais également la nature du réseau final obtenu. Nous avons vu que la longueur du ligand par rapport au rayon de la NPs est un facteur déterminant. En effet, pour des ligands très courts, les particules se comportent comme des sphères dures et le modèle décrit dans la partie mathématique est proche de la manière dont les objets s'organisent. En revanche, lorsque le ligand est plus long, voire très long, ce modèle ne s'applique plus du tout et de nombreux effets liés aux interactions entre les ligands, comme par exemple des réorganisations de ces derniers en surface, gouvernent alors l'autoassemblage. Dans ce cas, la longueur du ligand et de sa concentration à la surface des NPs sont des paramètres déterminants. Enfin, les interactions entre ces ligands et le milieu de la solution colloïdale, c'est-à-dire le solvant, influencent également la stabilité et donc l'assemblage des NPs. C'est pourquoi nous nous sommes également intéressés aux effets des solvants, bons et mauvais, sur l'assemblage des NPs.

Dans le second chapitre ont été détaillées les techniques expérimentales mises au point au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, les réactions permettant d'obtenir des NPs métalliques et de contrôler leur taille ont été détaillées. Les réactions qui ont été employées sont basées sur la réduction de sels métalliques. Ces deux réactions ont été sélectionnées car elles permettaient à la fois d'obtenir des NPs monodisperses tout en contrôlant la taille finale des objets. La première est une réaction de réduction par un solvant

polyol. Elle a permis d'obtenir des NPs de Ru entre 2,1 et 4,6 nm en faisant varier la rampe de température utilisée pour chauffer le milieu réactionnel. La seconde réaction est une réduction plus classique en présence de réducteur boré. Elle a permis de synthétiser des NPs d'or entre 2,1 nm et 6,6 nm, grâce à un contrôle de taille régi par le temps de contact entre le ligand et le précurseur métallique. Dans la suite de ce chapitre ont été présentées les différentes méthodes d'assemblage qui ont été explorées ainsi que quelques résultats préliminaires nous permettant de conclure sur la méthode la plus appropriée pour nos systèmes. Deux méthodes ont été retenues. La première est une méthode de dépôt sur des substrats en contrôlant la vitesse d'évaporation du système, en le laissant soit s'évaporer à l'air, soit dans une atmosphère saturée en solvant. La seconde technique est une technique d'assemblage en capillaire et a été majoritairement utilisée pour des assemblages en solution.

Le chapitre III avait pour objectif de comprendre l'impact du ligand sur l'autoassemblage des NPs et sur la structuration des réseaux formés. Nous nous sommes intéressés à plusieurs systèmes au cours de cette étude : des systèmes à un seul composant de ruthénium et d'or et des systèmes binaires composés de mélanges de ces différentes particules. Une première étude a été effectuée sur les assemblages à un seul composant de NPs de Ru. Ici, nous avons étudié l'impact de la longueur du ligand par rapport au diamètre de la NPs. Cette étude comprenait des analyses effectuées en solution et après évaporation. Les caractérisations ont été effectuées en couplant du SAXS, de la MET et de la RMN DOSY. Dans l'étude en solution, nous avons travaillé sur des systèmes de NPs de 2,1 et 4,6 nm en présence de dodécane-thiol et d'heptane-thiol et nous avons observé qu'en présence du ligand long, les NPs sont stables en solution, alors que la présence d'un ligand court déstabilise les NPs et engendre des agrégations qui sont d'autant plus importantes que la longueur du ligand est faible comparée au rayon des NPs. Cette étude en solution a été complétée par une étude RMN DOSY sur ces NPs en présence de différentes proportions de dodécane-thiol, utilisé pendant l'extraction des NPs. Les NPs étaient stabilisées par 0,5 et 2,0 eq de ce ligand. Nous avons observé que la proportion de ligand, la taille des NPs et leur concentration avait un impact sur la stabilité des NPs en solution. En effet, lorsque les NPs sont concentrées en solution, ces dernières s'agrègent. Pour les plus grosses, cette tendance est observée quelle que soit la proportion de ligand. Pour les plus petites, l'agrégation est proportionnelle à la quantité de ligand : plus ce dernier est dans des proportions importantes, plus les NPs sont agrégées. Diminuer la concentration en NPs augmente la stabilité de celles-ci, quelles que soient leurs tailles et la proportion de ligand. Puis, nous avons réalisé des assemblages de ces NPs en présence de ces ligands. La tendance suivante a été obtenue : quelle que soit la longueur du ligand, des assemblages de NPs dans des agrégats amorphes se forment. La distance entre les NPs dans ces amorphes dépend de la longueur du ligand. Plus celui-ci est court, plus les NPs sont proches les unes des autres. Enfin, sur les systèmes à un seul composant, une étude sur l'impact de la taille du ligand sur des NPs d'or de différentes tailles a été réalisée. Des réseaux cristallins ont été obtenus, quel que soit le ligand. La distance entre les NPs dépendait ici encore de la longueur du ligand. De plus, le type de réseau obtenu variait en fonction de la taille de la NPs et de la longueur du ligand. Lorsque le rapport entre ces deux valeurs était faible, le réseau obtenu est un réseau cristallin de type FCC. Lorsqu'il était fort,

un réseau BCC était favorisé. De plus, en comparant ces réseaux à ceux obtenus avec des NPs de Ru de même taille, on a remarqué que la nature de la NPs a un impact sur la nature du réseau. Ainsi, l'or présentant une masse atomique plus importante favorise des réseaux cristallins, car les interactions de vdW entre ces dernières étaient plus importantes. Enfin, ces résultats ont fait émerger une tendance concernant le phénomène d'interdigitation du ligand. Effectivement, le pourcentage d'interdigitation varie grandement en fonction des systèmes étudiés. Il a été mis en évidence que cette tendance est dépendant du rapport L/R, où L est la longueur du ligand et R le rayon de la NPs. En effet, plus le rapport L/R est grand, plus les phénomènes d'interdigitation sont importants, car la répartition des ligands à la surface des NPs est moins dense et permet à ces derniers de se replier et de s'interdigiter plus fortement que lorsque le ligand est court, où la répartition est plus dense. Puis, les études suivantes ont porté sur l'assemblage de NPs au sein de systèmes binaires. Ici, nous nous sommes intéressés à l'impact de la longueur du ligand sur la formation des réseaux. Premièrement, un système binaire de NPs d'or de 6,5 nm de diamètre et de ruthénium de 2,1 nm de diamètre a été étudié en présence de deux ligands, le dodécane-thiol et le nonane-thiol. Ce système forme une superstructure de type NaCl dans lequel la distance entre les NPs varie en fonction de la longueur du ligand : plus ce dernier était court, plus les particules étaient proches. Ceci se manifestait par une réduction du paramètre de maille. Puis, nous nous sommes intéressés à un réseau binaire de NPs d'or de différentes tailles, 4,3 nm et 2,1 nm de diamètre. Lorsque la stœchiométrie du réseau respectait un rapport de 13 petites particules pour 1 grosse, le réseau obtenu était un réseau largement étudié dans le domaine de l'assemblage des NPs : la structure de type NaZn_{13} . Ici encore, nous nous sommes intéressés à l'impact de la longueur du ligand sur cette structure. Nous avons observé qu'une réduction de la longueur du ligand sur les petites particules uniquement entraîne une réduction du paramètre de maille de la structure. En revanche, une réduction minimale de la longueur du ligand sur les grosses particules, cette fois, engendre un comportement complètement différent. Ceci provoque des ségrégations de phase entre deux structures composées chacune d'une seule des deux composants. Nous en avons conclu que ce phénomène est dû à une différence de stabilité des NPs qui, de par la longueur du ligand en surface, se trouvent suivre un modèle de sphère dure dans lequel le cœur inorganique de la NPs domine et l'autre dans un domaine de sphère molle dans lequel les interactions entre ligand dominant et engendrent des ségrégations de phase. Enfin, nous avons étudié l'impact d'un excès de ligand sur l'autoassemblage de systèmes à un seul composant. Nous avons observé de nouveau la tendance selon laquelle pour L/R faible, la structure obtenue est de type FCC et pour un L/R important, la structure est de type BCC. En revanche, dans le cas de NPs de valeurs intermédiaires et pour des plus grosses NPs en présence d'un excès de molécules, des phases intermédiaires hexagonales sont observées. Pour ces diamètres de NPs, des molécules peuvent plus facilement s'insérer entre les NPs. Cette insertion provoque alors des phénomènes intermoléculaires engendrant des phases cristallines moins compactes.

Enfin, dans le chapitre IV ont été abordés les effets liés au solvant. Plus précisément, des effets de son évaporation et de son interaction avec les ligands de surface ont été mis en évidence. Dans les premières études, deux systèmes binaires ont été étudiés : un système de

type NaCl composé de NPs d'or et de Ru de 6,7 nm et 2,1 nm et un système de type NaZn₁₃ composé de NPs d'or de 4,3 nm et 2,1 nm. Il a été mis en évidence que la structuration de ces systèmes dépendait à la fois de la vitesse d'évaporation du solvant et de sa nature. Dans les deux cas, une vitesse d'évaporation plus lente favorisait la formation des structures à longue distance. Dans le cas de la structure de type NaZn₁₃, la nature du solvant jouait également un rôle sur le système final obtenu, car en présence d'un solvant de chaîne carbonée plus long, des ségrégations de phase ont été observées. Puis, nous nous sommes intéressés au mécanisme de formation d'un système à un seul composant de NPs d'or de 6,7 nm pendant l'évaporation de la solution colloïdale en capillaire. Il a été mis en évidence dans cette étude que la vitesse d'évaporation ainsi que les effets capillaires à l'interface air-liquide engendrés par une évaporation rapide engendraient des structures en 2D et 3D. Le réarrangement des objets en 2D vers des structures en 3D a été obtenu en réintroduisant des vapeurs de solvant au sein des réseaux permettant ainsi leur réorganisation. La seconde partie de cette étude a porté sur la formation sélective de supercristaux à un seul composant et binaires par ajout fractionné de mauvais solvant dans la solution colloïdale. Nous avons observé que la cristallisation des NPs à longue distance en solution dépendait à la fois des proportions relatives de mauvais solvant et de NPs en solution, ainsi que de leur taille. De plus, la présence de mauvais solvant induit des interactions intermoléculaires fortes, qui sont d'autant plus importantes que la proportion de mauvais solvant par rapport à la concentration en NPs est importante. Ceci a mis en évidence la présence probable de mauvais solvant au sein du réseau formé. Puis, nous avons étudié des systèmes binaires et avons mis en évidence qu'il est possible de faire précipiter sélectivement chacune des NPs en ajoutant successivement les proportions nécessaires de mauvais solvant. Ces précipitations étaient également dépendantes de la stœchiométrie des NPs en solution.

Nous avons donc étudié dans ce travail de thèse l'autoassemblage de NPs métalliques au sein de différents systèmes à un seul composant et binaire. Ces travaux ont mis en évidence le rôle très important des ligands qui stabilisent les NPs et plus précisément que les interactions intermoléculaires entre ces derniers ainsi qu'avec l'environnement dans lequel l'autoassemblage s'effectue gouvernent celui-ci. Les résultats que nous avons obtenus confirment premièrement les tendances observées dans la littérature. En effet, sur des systèmes à un seul composant, les résultats des études de la communauté portant sur l'effet de la longueur du ligand ont été confirmés : lorsque ce dernier est très court comparé au rayon de la NPs, ces dernières se comportent comme des sphères dures, car les ligands de surface ont peu de possibilités d'arrangement entre eux et les réseaux obtenus sont alors compacts. En revanche, lorsque celui-ci est long, ces possibilités d'arrangement augmentent et les NPs se comportent comme des sphères dites molles et ce sont les interactions intermoléculaires qui gouvernent et engendrent des systèmes moins compacts. De ces résultats a émergé une tendance intéressante qui confirme cette hypothèse. En effet, nous nous sommes intéressés à un pourcentage théorique d'interdigitation des ligands au sein de ces structures à partir des distances entre la surface des NPs obtenues. Ceci a révélé que le pourcentage d'interdigitation est d'autant plus important que le ligand est long ce qui met en évidence l'augmentation des interactions entre les ligands lorsque la longueur de chaîne augmente. Nous avons également

observé que cette longueur de chaîne a un impact sur la distance entre les NPs dans des réseaux binaires. Cette distance est ainsi proportionnelle à la longueur du ligand. Mais nous avons également mis en évidence que cela joue sur la stabilité des NPs dans le système et que de toutes petites variations de taille de ligand peuvent engendrer soit des systèmes binaires bien mélangés, soit des ségrégations de phase. Ce point est particulièrement intéressant, car l'impact de la longueur de chaîne du ligand sur des systèmes binaires est très peu étudié dans la littérature. Mieux comprendre leur rôle dans la formation de tels systèmes permettrait de mieux contrôler la formation de ces derniers et ainsi, de moduler les interactions entre les particules afin d'en contrôler les propriétés. Nous avons également mis en évidence que l'interaction entre les ligands et les molécules de solvant d'une solution colloïdale est un facteur déterminant lors de la structuration de superstructures. Des résultats préliminaires ont montré que la longueur des molécules de solvant par rapport à la longueur du ligand dans des systèmes binaires engendre des inhomogénéités de structures et sont en accord avec les résultats obtenus sur des systèmes à un seul composant dans la littérature. Par ailleurs, la nature de ces molécules de solvant influence également grandement l'assemblage. En effet, la présence de molécules hydrophiles au sein d'une solution colloïdale de NPs hydrophobes permet l'obtention de superstructures en solution. Ce phénomène est ici encore dû à une augmentation des interactions entre les ligands qui apparaissent pour limiter leur interaction avec les molécules de mauvais solvant. De plus, les interactions sont d'autant plus importantes que la proportion de mauvais solvant est importante. Ces phénomènes nous ont permis de contrôler de manière précise la formation de superstructures en solution en jouant sur les proportions de chaque élément dans le système et ainsi, induisant des cristallisations sélectives de NPs au sein de solutions colloïdales binaires. L'influence de la vitesse d'évaporation du solvant lors de l'assemblage a également été étudiée et nous avons observé qu'une évaporation lente est requise pour que les NPs s'auto-assemblent de manière ordonnée à longue distance.

Enfin, des résultats originaux ont été obtenus dans chacune des études principales portant sur les effets de ligand et les effets de solvant. Dans la première étude, nous avons mis en évidence qu'il était possible d'engendrer des transitions de phase d'un système FCC vers une structure moins compacte en faisant varier l'excès de ligand dans le système lors de son assemblage. En plus de cette transition de phase, les structures obtenues sont originales, car elles correspondent à des structures hexagonales qui ne sont pas classiquement observées dans la littérature : hexagonal P avec $a = c$ et une structure appartenant à un groupe d'espace P31c. Dans la seconde étude qui portait sur la vitesse d'évaporation de systèmes à un seul composant en capillaire, nous avons observé des motifs de diffraction qui n'apparaissent pas dans la littérature sur les auto-assemblages de NPs. En effet, ces motifs apparaissent sous forme de lignes non continues autour des anneaux de diffraction de la structure classiquement obtenue. Ces lignes ont été interprétées comme étant le signal de diffraction d'assemblages 2D. Leur formation a été expliquée par des effets de capillarité importants dans le solvant lors de l'évaporation rapide de ce dernier sous flux de gaz. Cette hypothèse est confirmée par la disparition de ces motifs de diffraction lorsque des évaporations plus lentes sont renouvelées sur le système. Ces deux études qui ont permis l'obtention de systèmes particuliers sont

encore en cours d'approfondissement, notamment avec le développement de simulations en collaboration avec des théoriciens.

Références

1. Han, H., Lee, J. Y. & Lu, X. Thermoresponsive nanoparticles + plasmonic nanoparticles = photoresponsive heterodimers: facile synthesis and sunlight-induced reversible clustering. *Chem. Commun.* **49**, 6122 (2013).
2. Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Kotov, N. A., O'Brien, S. & Murray, C. B. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature* **439**, 55–59 (2006).
3. Talapin, D. V. *et al.* Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices. *Nature* **461**, 964–967 (2009).
4. Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Murray, C. B. & O'Brien, S. Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3620–3637 (2006).
5. Dong, A., Chen, J., Vora, P. M., Kikkawa, J. M. & Murray, C. B. Binary nanocrystal superlattice membranes self-assembled at the liquid–air interface. *Nature* **466**, 474–477 (2010).
6. Ye, X., Chen, J., Diroll, B. T. & Murray, C. B. Tunable Plasmonic Coupling in Self-Assembled Binary Nanocrystal Superlattices Studied by Correlated Optical Microspectrophotometry and Electron Microscopy. *Nano Lett.* **13**, 1291–1297 (2013).
7. Shevchenko, E. V. *et al.* Self-Assembled Binary Superlattices of CdSe and Au Nanocrystals and Their Fluorescence Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3274–3275 (2008).
8. Yang, Y. *et al.* Scalable Assembly of Crystalline Binary Nanocrystal Superparticles and Their Enhanced Magnetic and Electrochemical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 15038–15047 (2018).
9. Boles, M. A., Engel, M. & Talapin, D. V. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials. *Chem. Rev.* **116**, 11220–11289 (2016).
10. Reichhelm, A., Haubold, D. & Eychmüller, A. Ligand Versatility in Supercrystal Formation. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700361 (2017).
11. Chen, J. *et al.* Collective Dipolar Interactions in Self-Assembled Magnetic Binary Nanocrystal Superlattice Membranes. *Nano Lett.* **10**, 5103–5108 (2010).
12. Shevchenko, E. V. & Talapin, D. V. Self-assembly of semiconductor nanocrystals into ordered superstructures. in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots* (ed. Rogach, A. L.) 119–169 (Springer Vienna, 2008). doi:10.1007/978-3-211-75237-1_5.
13. Abécassis, B., Testard, F. & Spalla, O. Gold Nanoparticle Superlattice Crystallization Probed *In Situ*. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 115504 (2008).
14. Cordero, B. *et al.* Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* 2832 (2008) doi:10.1039/b801115j.
15. Hopkins, A. B., Stillinger, F. H. & Torquato, S. Densest binary sphere packings. *Phys. Rev. E* **85**, 021130 (2012).
16. Chen, Z. & O'Brien, S. Structure Direction of II–VI Semiconductor Quantum Dot Binary Nanoparticle Superlattices by Tuning Radius Ratio. *ACS Nano* **2**, 1219–1229 (2008).
17. Bodnarchuk, M. I., Shevchenko, E. V. & Talapin, D. V. Structural Defects in Periodic and Quasicrystalline Binary Nanocrystal Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20837–20849 (2011).
18. Heuer-Jungemann, A. *et al.* The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **119**, 4819–4880 (2019).

19. Johnson, C. J., Dujardin, E., Davis, S. A., Murphy, C. J. & Mann, S. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *J. Mater. Chem.* **12**, 1765–1770 (2002).
20. Kanelidis, I. & Kraus, T. The role of ligands in coinage-metal nanoparticles for electronics. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 2625–2639 (2017).
21. Lu, C., Chen, Z. & O'Brien, S. Optimized Conditions for the Self-Organization of CdSe-Au and CdSe-CdSe Binary Nanoparticle Superlattices. *Chem. Mater.* **20**, 3594–3600 (2008).
22. Boles, M. A. & Talapin, D. V. Binary Assembly of PbS and Au Nanocrystals: Patchy PbS Surface Ligand Coverage Stabilizes the CuAu Superlattice. *ACS Nano* **13**, 5375–5384 (2019).
23. Yun, H. & Paik, T. Colloidal Self-Assembly of Inorganic Nanocrystals into Superlattice Thin-Films and Multiscale Nanostructures. *Nanomaterials* **9**, 1243 (2019).
24. Wu, Y. *et al.* Directional Carrier Transfer in Strongly Coupled Binary Nanocrystal Superlattice Films Formed by Assembly and *in Situ* Ligand Exchange at a Liquid–Air Interface. *J. Phys. Chem. C* **121**, 4146–4157 (2017).
25. Paik, T. *et al.* Hierarchical Materials Design by Pattern Transfer Printing of Self-Assembled Binary Nanocrystal Superlattices. *Nano Lett.* **17**, 1387–1394 (2017).
26. Yang, Y. *et al.* Scalable Assembly of Crystalline Binary Nanocrystal Superparticles and Their Enhanced Magnetic and Electrochemical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 15038–15047 (2018).
27. Kister, T., Mravlak, M., Schilling, T. & Kraus, T. Pressure-controlled formation of crystalline, Janus, and core–shell supraparticles. *Nanoscale* **8**, 13377–13384 (2016).
28. Schmitt, J. *et al.* Formation of Superlattices of Gold Nanoparticles Using Ostwald Ripening in Emulsions: Transition from fcc to bcc Structure. *J. Phys. Chem. B* **120**, 5759–5766 (2016).
29. Anyfantakis, M. *et al.* Adsorption and Crystallization of Particles at the Air–Water Interface Induced by Minute Amounts of Surfactant. *Langmuir* **34**, 15526–15536 (2018).
30. Vialetto, J., Anyfantakis, M., Rudiuk, S., Morel, M. & Baigl, D. Photoswitchable Dissipative Two-Dimensional Colloidal Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 9145–9149 (2019).
31. Grzelczak, M., Liz-Marzán, L. M. & Klajn, R. Stimuli-responsive self-assembly of nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 1342–1361 (2019).
32. Nie, Z., Petukhova, A. & Kumacheva, E. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 15–25 (2010).
33. Yu, Y., Yu, D. & Orme, C. A. Reversible, Tunable, Electric-Field Driven Assembly of Silver Nanocrystal Superlattices. *Nano Lett.* **17**, 3862–3869 (2017).
34. Pileni, M. P., Lalatonne, Y., Ingert, D., Lisiecki, I. & Courty, A. Self assemblies of nanocrystals: preparation, collective properties and uses. *Faraday Discuss.* **125**, 251 (2004).
35. Park, J.-I., Jun, Y., Choi, J. & Cheon, J. Highly crystalline anisotropic superstructures via magnetic field induced nanoparticle assembly. *Chem. Commun.* 5001 (2007) doi:10.1039/b712513e.
36. Moritz, P. *et al.* Magnetophoresis-Assisted Capillary Assembly: A Versatile Approach for Fabricating Tailored 3D Magnetic Supercrystals. *ACS Nano* **15**, 5096–5108 (2021).
37. Chang, H.-C. & Wang, L.-C. A Simple Proof of Thue's Theorem on Circle Packing. *ArXiv10094322 Math* (2010).
38. Likos, C. N. & Henley, C. L. Complex alloy phases for binary hard-disc mixtures. *Philos. Mag. B* **68**, 85–113 (1993).

39. Kennedy, T. Compact packings of the plane with two sizes of discs. *arXiv:math/0407145* (2004).
40. Fernique, T. Density of Binary Disc Packings: Lower and Upper Bounds. *ArXiv210714079 Cs Math* (2021).
41. Fayen, E., Jagannathan, A., Foffi, G. & Smalenburg, F. Infinite-pressure phase diagram of binary mixtures of (non)additive hard disks. *J. Chem. Phys.* **152**, 204901 (2020).
42. Fernique, T. Compact Packings of Space with Two Sizes of Spheres. *Discrete Comput. Geom.* **65**, 1287–1295 (2021).
43. Hales, T. A proof of the Kepler conjecture. *Ann. Math.* **162**, 1065–1185 (2005).
44. O’Toole, P. I. & Hudson, T. S. New High-Density Packings of Similarly Sized Binary Spheres. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19037–19040 (2011).
45. Korgel, B. A. & Fitzmaurice, D. Small-angle x-ray-scattering study of silver-nanocrystal disorder-order phase transitions. *Phys. Rev. B* **59**, 14191–14201 (1999).
46. Hajiw, S., Pansu, B. & Sadoc, J.-F. Evidence for a C14 Frank–Kasper Phase in One-Size Gold Nanoparticle Superlattices. *ACS Nano* **9**, 8116–8121 (2015).
47. Pansu, B., Goldmann, C., Constantin, D., Impéror-Clerc, M. & Sadoc, J.-F. Softness-driven complexity in supercrystals of gold nanoparticles. *Soft Matter* **17**, 6461–6469 (2021).
48. Reichhelm, A., Haubold, D. & Eychmüller, A. Ligand Versatility in Supercrystal Formation. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700361 (2017).
49. Whetten, R. L. *et al.* Crystal Structures of Molecular Gold Nanocrystal Arrays. *Acc. Chem. Res.* **32**, 397–406 (1999).
50. Landman, U. & Luedtke, W. D. Small is different: energetic, structural, thermal, and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies. *Faraday Discuss.* **125**, 1 (2004).
51. Missoni, L. L. & Tagliacruzchi, M. The Phase Behavior of Nanoparticle Superlattices in the Presence of a Solvent. *ACS Nano* **14**, 5649–5658 (2020).
52. Winslow, S. W., Swan, J. W. & Tisdale, W. A. The Importance of Unbound Ligand in Nanocrystal Superlattice Formation. *J. Am. Chem. Soc.* jacs.0c01809 (2020) doi:10.1021/jacs.0c01809.
53. Choi, J. J. *et al.* Controlling Nanocrystal Superlattice Symmetry and Shape-Anisotropic Interactions through Variable Ligand Surface Coverage. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3131–3138 (2011).
54. Geyer, T., Born, P. & Kraus, T. Switching Between Crystallization and Amorphous Agglomeration of Alkyl Thiol-Coated Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 128302 (2012).
55. Monego, D. *et al.* When Like Destabilizes Like: Inverted Solvent Effects in Apolar Nanoparticle Dispersions. *ACS Nano* **14**, 5278–5287 (2020).
56. Wang, Z., Bian, K., Nagaoka, Y., Fan, H. & Cao, Y. C. Regulating Multiple Variables To Understand the Nucleation and Growth and Transformation of PbS Nanocrystal Superlattices. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14476–14482 (2017).
57. Si, K. J., Chen, Y., Shi, Q. & Cheng, W. Nanoparticle Superlattices: The Roles of Soft Ligands. *Adv. Sci.* **5**, 1700179 (2018).
58. Hamaker, H. C. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* **4**, 1058–1072 (1937).
59. Shevchenko, E. V. & Talapin, D. V. Self-assembly of semiconductor nanocrystals into ordered superstructures. in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots* 119–169.

60. Deegan, R. D. *et al.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829 (1997).
61. Anyfantakis, M. & Baigl, D. Manipulating the Coffee-Ring Effect: Interactions at Work. *ChemPhysChem* **16**, 2726–2734 (2015).
62. Devineau, S. *et al.* Protein Adsorption and Reorganization on Nanoparticles Probed by the Coffee-Ring Effect: Application to Single Point Mutation Detection. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11623–11632 (2016).
63. Routh, A. F. Drying of thin colloidal films. *Rep. Prog. Phys.* **76**, 046603 (2013).
64. Josten, E. *et al.* Superlattice growth and rearrangement during evaporation-induced nanoparticle self-assembly. *Sci. Rep.* **7**, 2802 (2017).
65. Lee, B., Littrell, K., Sha, Y. & Shevchenko, E. V. Revealing the Effects of the Non-solvent on the Ligand Shell of Nanoparticles and Their Crystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 16651–16662 (2019).
66. Born, P. & Kraus, T. Ligand-dominated temperature dependence of agglomeration kinetics and morphology in alkyl-thiol-coated gold nanoparticles. *Phys. Rev. E* **87**, 062313 (2013).
67. Monego, D. *et al.* Colloidal Stability of Apolar Nanoparticles: Role of Ligand Length. *Langmuir* **34**, 12982–12989 (2018).
68. Doblas, D., Kister, T., Cano-Bonilla, M., González-García, L. & Kraus, T. Colloidal Solubility and Agglomeration of Apolar Nanoparticles in Different Solvents. *Nano Lett.* **19**, 5246–5252 (2019).
69. Goubet, N., Richardi, J., Albouy, P. A. & Pileni, M. P. How to Predict the Growth Mechanism of Supracrystals from Gold Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 417–422 (2011).
70. Gerstner, D. & Kraus, T. Rapid nanoparticle self-assembly at elevated temperatures. *Nanoscale* **10**, 8009–8013 (2018).
71. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).
72. Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* **12**, 908–931 (2019).
73. Colson, P., Henrist, C. & Cloots, R. Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials. *J. Nanomater.* **2013**, 1–19 (2013).
74. Gaffet, E. Elaboration par mécanosynthèse de matériaux à nanostructures (alliages métalliques, semi-conducteurs, céramiques). *Rev. Métallurgie* **90**, 1100–1100 (1993).
75. Lin, H.-F., Liao, S.-C. & Hung, S.-W. The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **174**, 82–87 (2005).
76. Reetz, M. T. & Helbig, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401–7402 (1994).
77. Okamura, H. & Bowen, H. K. Preparation of Alkoxides for the Synthesis of Ceramicst. **11**.
78. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *J Chem Soc Chem Commun* **0**, 801–802 (1994).
79. Pileni, M. P. Reverse micelles as microreactors. *J. Phys. Chem.* **97**, 6961–6973 (1993).
80. Hyeon, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem. Commun.* 927–934 (2003) doi:10.1039/b207789b.
81. Lara, P. *et al.* Ruthenium Nanoparticles Stabilized by N-Heterocyclic Carbenes: Ligand Location and Influence on Reactivity. *Angew. Chem.* **123**, 12286–12290 (2011).
82. Kimling, J. *et al.* Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B* **110**, 15700–15707 (2006).

83. Viau, G. *et al.* Ruthenium Nanoparticles: Size, Shape, and Self-Assemblies. *Chem. Mater.* **15**, 486–494 (2003).
84. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
85. Manai, G. Auto-assemblage des nanoparticules métalliques orienté par des polymères peptidiques. 246.
86. Toshima, N. & Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.* **22**, 1179–1201 (1998).
87. Chakroune, N. Synthèse par réduction en milieu polyol de particules métalliques de cobalt et de ruthénium : contrôle morphologique et caractérisations physico-chimiques. 244.
88. Axet, M. R. & Philippot, K. Catalysis with Colloidal Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Rev.* **120**, 1085–1145 (2020).
89. Chakroune, N. Synthèse par réduction en milieu polyol de particules métalliques de cobalt et de ruthénium : contrôle morphologique et caractérisations physico-chimiques. 244.
90. Langille, M. R., Personick, M. L. & Mirkin, C. A. Plasmon-Mediated Syntheses of Metallic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13910–13940 (2013).
91. Eustis, S. & El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev* **35**, 209–217 (2006).
92. Yu, Chang, S.-S., Lee, C.-L. & Wang, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661–6664 (1997).
93. Shevchenko, E. V. *et al.* Self-Assembled Binary Superlattices of CdSe and Au Nanocrystals and Their Fluorescence Properties. 2.
94. Martínez-Prieto, L. M. *et al.* Zwitterionic amidinates as effective ligands for platinum nanoparticle hydrogenation catalysts. *Chem. Sci.* **8**, 2931–2941 (2017).
95. Ye, X., Chen, J., Diroll, B. T. & Murray, C. B. Tunable Plasmonic Coupling in Self-Assembled Binary Nanocrystal Superlattices Studied by Correlated Optical Microspectrophotometry and Electron Microscopy. *Nano Lett.* **13**, 1291–1297 (2013).
96. Redl, F. X., Cho, K.-S., Murray, C. B. & O'Brien, S. Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Nature* **423**, 968–971 (2003).
97. Fan, Z. & Grunwald, M. Energy vs. entropy in superlattices of ligand-covered nanoparticles. 11.

