

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° de série:.....

N° d'ordre :.....

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE**

SPECIALITE

RAYONNEMENT ET APPLICATIONS

THEME

**NANOAGREGATS DE NICKEL ET D'ARGENT : MECANISMES DE
FORMATION ET PROPRIETES**

Par : HIOUL Mohamed Larbi

Soutenu le 09 / 12 / 2018

Devant le jury :

Président :	Mme W. KAABAR	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Encadreur:	Mme N. KEGHOUCHE	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineurs:	Mme S. CHETTIBI	Professeur	Université de Guelma
	Mr A. KAABOUCHE	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi
	Mr A. SOUCI	Maitre de conférences A	Université de Béjaia

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une coopération entre le laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université Frères Mentouri Constantine1 et le laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'Université Paris Sud XI (UPS).

Je tiens à remercier Madame N. Keghouche, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine1 pour l'encadrement, la compétence avec laquelle elle a suivi ce travail pendant toutes ces années. Je lui exprime ici ma sincère reconnaissance.

Je remercie vivement M^{me} W. Kaabar, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à M^{me} S. Chettibi, Professeur à l'Université de Guelma, pour sa participation à ce jury.

Je remercie vivement M^r A. Kabouche, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je remercie vivement M^r A. Souici, Maître de conférences A à l'Université de Béjaia, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je remercie Monsieur Jean-Louis Marignier, Directeur de recherche au LCP de l'université Paris Sud XI, de m'avoir aidé à réaliser les travaux de radiolyse impulsionnelle du nickel. Je remercie également M^r M. Mostafavi, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'université Paris Sud XI de m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier Mme J. BELLONI, Directeur de Recherche Emérite à l'Université Paris 11 pour son aide durant mon séjour au LCP. Je tiens également à remercier M^rA. Demarque du LCP, pour m'avoir aidé à réaliser mes manipulations au Centre de Cinétique Rapide ELYSE et au FEBETRON.

Je remercie mes collègues du LMDM : E.Boudjennad, Z. Chafi, S. Benguedouar, K. Djebli, Z. Nouicer, N. Douas et N. Ouafek, pour leur gentillesse et leur soutien.

Je remercie Mr M. Zaabat, Directeur du Laboratoire LCAM ainsi que le Directeur du LCATM de l'université Oum El Bouaghi pour leur aide. Je remercie aussi mes collègues I. Zerrouk et A. Zaiter pour leur soutien et leur aide.

Enfin, mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui me sont chères, en particulier ma femme, ma mère et mon père pour leurs encouragements, et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES AGREGATS METALLIQUES	
I-Agrégats métalliques	3
I-1 Définition.....	3
I-2 Propriétés des agrégats.....	3
I-3 Voies de synthèses	3
I-3-1 Élaboration par voie physique	4
I-3-1-1 Méthode laser pulsé.....	4
I-3-1-2 Evaporation thermique	4
I-3-1-3 Ablation laser.....	5
I-3-1-4 Implantation ionique	5
I-3-1-5 Pyrolyse laser	5
I-3-2 Elaboration par voie chimique	6
I-3-2-1 Synthèse par micelles	6
I-3-2-2 Voie sol gel	6
I-3-2-3 Dépôt chimique en phase vapeur	7
I-4 Applications des agrégats.....	7
I-4-1 Application en catalyse	7
I-4-2 Application en spintronique	8
I-4-3 Application en optique non linéaire.....	9
I-4-4 Application en biologie.....	9
I-4-5 Application en médecine	9
II- Synthèse radiolytique	10
II-1 Interaction rayonnement matière	10
II-2 Principe de la radiolyse des agrégats métalliques.....	12
II-3 Réduction radiolytique d'ions métalliques	13
II-4 Agrégation des atomes.....	14
II-5 Stabilisation des clusters en solution	15
II-5-1 Stabilisation des clusters en solution en présence d'un polymère : le PVA	15
II-5-2 Stabilisation des clusters en solution en présence de ligands	16
II-6 Agrégats supportés.....	16
II-7 Agrégats bi et multimétalliques	18
III- Radiolyse du nickel	20
IV- Potentiel redox des agrégats	22
IV-1 Dépendance du potentiel redox en fonction de la nucléarité.....	23
IV-2 Agrégats en milieu condensé	25
V- Propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Plasmonique	25
V-1 Introduction	25

V-2 Types de plasmons.....	26
V-2-1 Plasmons de surface propagatifs (PSP)	26
V-2-2 Plasmons de surface localisés (LSP)	26
V-3 Résonance de plasmons localisés à couplage diffractif – SLRS. Approximation dipolaire couplée	27
V-4 Plasmons localisés sur des nanoparticules métalliques : cas d’une petite particule sphérique	29
VI- Conclusion	32
REFERENCES	33

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- Produits chimiques	39
II- Méthode de synthèse des échantillons	40
II-1 Préparation des échantillons	40
II-2 Optimisation du pH	40
III- Techniques d’analyse et caractérisation	41
III-1 Le MEB : Microscope Electronique à Balayage.....	41
III-2 La Diffraction des rayons X : DRX	42
III-2-1 Principe	42
III-2-2 Appareillage utilisé.....	43
III-3 La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier : FTIR	43
III-3-1 Principe	43
III-3-2 Appareillage utilisé.....	44
III-4 La Spectrophotométrie UV-Visible	44
III-4-1 Principe	44
III-4-2 Appareillage utilisé.....	45
III-5 La Spectroscopie Raman	45
IV- Radiolyse pulsée	46
IV-1 L’accélérateur FEBETRON.....	46
IV-1-a Description et caractéristiques.....	46
IV-1-b Cellule d’irradiation.....	47
IV-1-c Détection spectroscopique.....	49
IV-1-d Traitement des signaux obtenus sur le FEBETRON.....	51
IV-2 L’accélérateur ELYSE.....	53
IV-2-a Description d’ELYSE.....	53
IV-2-b Cellule d’irradiation.....	56
IV-2-c Salle de commande de l’accélérateur ELYSE	57
IV-2-d Camera à balayage ou Streak-Camera	58
IV-2-e Signaux obtenus à partir de la Streak-Camera	59
V- Conclusion	61
REFERENCES	62

CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES DES NANOPARTICULES Ag/SiO₂

I- Introduction	63
II- Etude de la morphologie de Ag/SiO₂ par MEB	63
II-1 Imagerie MEB de la silice seule	63
II-2 Imagerie MEB de Ag/SiO ₂ après imprégnation.....	64
II-2-1 Influence de la charge en ions Ag ⁺	64
II-2-2 Effet de température de recuit	65
III- Etude structurale par diffraction des rayons X	66
III-1 Introduction.....	66
III-2 Analyse des échantillons Ag/SiO ₂ par DRX	66
III-2-1 Spectre DRX de la silice SiO ₂	66
III-2-2 Spectre DRX des échantillons Ag/SiO ₂ après imprégnation	67
III-2-2-1 Influence de la charge en ions Ag ⁺	67
III-2-2-2 Effet de température.....	75
III-2-2-3 Effet du temps de calcination.....	79
IV- Etude de Ag/SiO₂ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	84
IV-1 Introduction.....	84
IV-2 Spectres FTIR de Ag/SiO ₂ après imprégnation.....	85
IV-3 Spectres FTIR : Effet de charge en ions Ag ⁺	87
IV-4 Spectres FTIR : Effet de température.....	89
IV-5 Spectres FTIR : Effet du temps de calcination.....	90
V- Propriétés optiques de Ag/SiO₂	91
V-1 Introduction	91
V-2 Etude de l'influence de la charge en ions Ag ⁺	91
V-3 Etude de l'influence de la température.....	92
VI- Etude de Ag/SiO₂ par spectroscopie Raman	93
VII- Réduction de Ag/SiO₂ de sous hydrogène	95
VII-1 Analyse des échantillons Ag/SiO ₂ par DRX	95
VII-2 Propriétés optiques de Ag/SiO ₂ : Spectres UV-visible	98
VIII- Conclusion	99
REFERENCES	101

CHAPITRE IV : AGREGATS DE NICKEL SYNTHETISES PAR RADIOLYSE

I- Introduction	103
II- Etude de la formation d'agrégats de nickel par radiolyse impulsionnelle	103
II-1 Radiolyse pulsée. Nickel seul	103
II-2 Radiolyse pulsée. Nickel en présence d'isopropanol	106
III- Nickel déposé sur la silice	111

III-1 Etude morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	112
III-2 Radiolyse impulsionnelle du nickel supporté sur SiO ₂	113
IV- Conclusion	114
REFERENCES	115
CONCLUSION GENERALE	117

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De nos jours, la maîtrise de la synthèse de nano-objets constitue un défi pour la plupart des laboratoires des sciences des matériaux. Cet intérêt est suscité par les propriétés originales de la matière divisée, différentes de celles de l'état massif. La connaissance de ces propriétés ouvre la voie à de nouveaux concepts en sciences fondamentales (nanosciences). Elle est à la base de plusieurs applications technologiques. Divers domaines sont concernés: industrie chimique, microélectronique et photonique.

L'élaboration de matériaux ou de structures à l'échelle nanométrique est un domaine aujourd'hui en pleine expansion. En amont, les agrégats d'atomes, nano systèmes ultimes, sont des édifices formés de quelques dizaines ou de quelques milliers d'atomes, de un à quelques nanomètres de diamètre. Dans ce domaine de tailles intermédiaires de la matière entre les molécules et la matière condensée et où la portée des interactions est supérieure ou égale à la taille des objets, les agrégats peuvent présenter des structures et des propriétés originales et uniques.

La synthèse de nano-objets induite par un rayonnement ionisant s'est révélée être une voie intéressante permettant la formation dans divers milieux de nanoagrégats mono disperses et de taille contrôlée. Dans le cas d'agrégats supportés, le support permet de contrôler le phénomène naturel de coalescence. Lorsque les agrégats sont à l'état colloïdal, un agent tensioactif ou un complexant jouent le rôle de stabilisant en évitant les rencontres des particules à très courte distance. Dans les deux cas (supporté ou en suspension), l'interface agrégat/support ou agrégat/ligand a un effet déterminant sur les propriétés des nanoparticules. Une explication est liée à l'effet dispersif. En dépit des enjeux, les problèmes d'interfaces sont loin d'être compris.

Depuis longtemps, le nickel finement dispersé suscite l'intérêt de plusieurs chercheurs en raison de son importance dans l'industrie pétrochimique notamment dans les procédés de raffinage. Ses alliages présentent un intérêt économique considérable en catalyse, vu le faible coût du nickel comparé à celui des métaux précieux et une meilleure sélectivité catalytique pour certaines réactions. Plus récemment, les nanoagrégats du nickel se sont fait une place de choix dans le domaine des nanotechnologies (enregistrement magnétique, électronique de spin). Ils sont, en outre, utilisés comme catalyseurs pour la croissance de nanotubes de carbone.

Introduction générale

Depuis l'antiquité, un grand intérêt a été accordé à l'argent finement broyé en raison des belles colorations qu'il confère au verre auquel il est mélangé. Plus récemment, ces propriétés optiques exceptionnelles ont été attribuées par les scientifiques à la résonance des plasmons de surface du métal. De même, l'argent en solution aqueuse ou l'argent colloïdal (suspensions de nanoparticules) a été utilisé comme modèle pour l'étude de la réduction d'ions métalliques et du processus d'agrégation du métal naissant et cela pour deux avantages : d'une part l'ion Ag^+ ne comporte qu'une seule charge, sa réduction ne nécessite qu'une seule étape. D'autre part, les agrégats d'argent possèdent un spectre optique bien caractéristique dans l'UV-visible avec des bandes bien résolues, ce qui permet leur caractérisation par un moyen simple. Par ailleurs, les applications en photographie constituent depuis bien longtemps une cause pour inciter les chercheurs dans ce domaine.

Dans ce travail, nous nous intéressons dans une première partie à l'étude de la formation d'agrégats de nickel synthétisés sous rayonnement ionisant et à l'étude des propriétés des agrégats d'argent déposés sur la silice, dans une seconde partie.

Cette thèse comporte en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à des rappels bibliographiques concernant les agrégats métalliques. Il traite les différentes techniques de production des nanoparticules ainsi que leurs propriétés physiques. Nous présentons ensuite le procédé radiolytique en insistant sur la radiolyse du nickel. Finalement, les propriétés optiques des métaux nobles divisés sont traitées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les produits chimiques utilisés dans la préparation des échantillons ainsi que les techniques expérimentales rapides et les méthodes de caractérisation utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous traitons les propriétés structurales et morphologiques d'agrégats d'argent déposés sur de la silice.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions la formation d'agrégats de nickel en solution. Les résultats obtenus sont traités et discutés dans ce chapitre.

Enfin nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES AGREGATS METALLIQUES

I-AGREGATS METALLIQUES

I-1- Définition

L'étude des agrégats métalliques est un domaine de la physique chimie contemporaine parmi les plus intéressants. Un agrégat est un édifice formé de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes (1 à quelques 100 nm de diamètre). C'est un état intermédiaire de la matière entre l'atome et le solide massif, possédant des propriétés spécifiques différentes de celles à l'état massif. Ils constituent une phase mésomérique très riche en propriétés nouvelles sur laquelle de plus en plus de nouvelles recherches sont menées. Le préfixe « nano » est utilisé relativement à l'échelle nanométrique, et par extension pour les dimensions nettement inférieures au micron.

I-2- Propriétés des agrégats

Les agrégats métalliques possèdent des propriétés intrinsèques dues à leur état quasi atomique. On peut citer certaines de ces propriétés prévues par la théorie mais aussi confirmées par l'expérience : contraction de la distance interatomique [1], une baisse du point de fusion [2], une augmentation de l'énergie de liaison métal-métal lorsque la taille diminue. Il y a aussi une diminution du potentiel d'ionisation avec l'augmentation de la taille [3,4], l'observation de structures atomiques qui n'existent pas à l'état cristallin (structures icosaédriques, dodécaédriques à symétrie pentagonale) [5,6], un comportement superparamagnétique du cobalt pour les petites tailles [7], une augmentation de la résonance d'absorption lorsque la taille diminue [8]. D'autre part, les potentiels rédox des agrégats métalliques (en phase liquide) sont déplacés vers les valeurs négatives donc plus réductrices par rapport à l'état macroscopique [9,10].

I-3-Voies de synthèses

Il y a de nombreuses techniques permettant de synthétiser des agrégats, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, particulièrement la taille et la forme.

Il existe deux grandes approches dans l'élaboration de nanomatériaux. Dans l'approche "bottom-up" typique, la matière est assemblée atome par atome pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Dans l'approche "top-down", à l'inverse, on part d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique [11].

Diverses techniques chimiques et physiques sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées dans une matrice. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure (de l'oxydation dans le cas des métaux), et on évite leur agglomération en particules plus grosses.

I-3-1 Élaboration par voie physique

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.

Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition).

I-3-1-1 Méthode laser pulsé

Cette méthode est principalement utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Une solution AgNO_3 et un agent réducteur sont mis dans un dispositif mélangeur, dans lequel y a un disque solide en rotation dans la solution. Ce disque est soumis aux impulsions d'un faisceau laser. Sous l'effet de ces impulsions, le nitrate d'argent et l'agent réducteur réagissent dans les zones de surfaces du disque irradiées donnant des particules d'argent qui peuvent être séparées de la solution par centrifugation. La taille des particules est contrôlée par l'énergie du laser et la vitesse de rotation du disque. Cette méthode peut donner jusqu'à 2 à 3 g/mn [12].

I-3-1-2 Evaporation thermique

Cette méthode consiste à évaporer une cible métallique à l'aide d'une résistance chauffante, sous pression de gaz inerte. Dans les années 80, Sattler *et al.* [13] furent les premiers à mettre au point cette méthode pour élaborer des agrégats d'antimoine, de bismuth et plomb de taille contrôlée.

I-3-1-3 Ablation laser

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible dans le but de vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur un substrat. La croissance des nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans une phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0,5 à 100 mbar). La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Smith et Turner furent les premiers en 1965 à utiliser cette technique pour réaliser des couches minces de différents matériaux (As_2S_3 , CdTe, PbTe,...) à l'aide d'un laser impulsif à rubis ($\lambda=694 \text{ nm}$) [14]. Depuis, un certain nombre de particules de 2 à 6 nm de fer, de nickel, ou de cobalt ont pu être obtenues de cette manière [15].

I-3-1-4 Implantation ionique

Parmi les méthodes physiques, l'implantation ionique est devenue une méthode puissante et largement utilisée pour élaborer des nanoparticules enterrées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie (10-100 keV). Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte dose d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [16].

I-3-1-5 Pyrolyse laser

La pyrolyse laser apparaît aussi comme une bonne technique candidate en production industrielle pour répondre aux besoins croissants en nanoparticules.

Cette technique est basée sur l'excitation d'un composé qui absorbe l'énergie d'une radiation laser IR (CO_2) et transmet cette énergie à l'ensemble d'un milieu réactionnel qui voit alors sa température augmenter très rapidement. Les réactifs portés à haute température se décomposent. Après dissociation de ces composés, lesquels sont dits alors précurseurs, des nanoparticules se forment puis subissent un effet de trempe (refroidissement brutal) en sortie de flamme. Cette chute brutale de température a pour effet de stopper la croissance des particules. On obtient ainsi des particules de taille nanométrique. Les différents paramètres ajustables (débits, pressions et types de précurseurs, puissance laser) permettent au final

d'obtenir des nanopoudres avec une bonne homogénéité physique et chimique, ainsi que des produits variés avec une large gamme de composition chimique, de taille et de cristallinité.

I-3-2 Elaboration par voie chimique

On décrira dans ce qui suit les méthodes de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées qui sont : le système micellaire, la méthode sol-gel et les réactions en phase vapeur CVD.

I-3-2-1 Synthèse par micelles

La synthèse par micelles inverses ou par microémulsion est mise en œuvre grâce à des agents tensioactifs, molécules constituées à la fois d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. La dissolution d'un tensioactif dans un solvant organique, en présence d'une faible quantité d'eau, conduit à la formation de micelles. Ces micelles inverses, formées d'un cœur aqueux entouré d'une monocouche de tensioactifs, sont dispersées dans la phase organique. On parle également de microémulsions de type w/o (water in oil). Elles sont utilisées comme des «microréacteurs» pour la synthèse de nanoparticules. Leur taille peut être ajustée en modulant le rapport eau / tensioactif.

Des nanoparticules monodisperses de fer ont été élaborées, en réduisant du FeCl_3 dans des micelles inverses de chlorure de dodécyltriméthylammonium. La taille de ces nanoparticules peut varier de 1,4 à 15 nm en jouant sur la taille des micelles, sur le facteur de diffusion intermicellaire, qui dépend des interactions entre les phases, et sur le processus de réduction chimique [17].

I-3-2-2 Voie sol gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation solution-gélification. Un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Le principe du procédé sol-gel consiste à gélifier une suspension stable que l'on appelle sol, par extraction d'un solvant à température modérée (<100°C). Les réactifs de départ sont généralement des alcoxydes métalliques. Hydrolysés, ils peuvent conduire selon les conditions opératoires à des entités polymériques comme des macromolécules (milieu acide ou à de fines particules de précipités de morphologie sphérique (milieu basique).

Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules [18].

I-3-2-3 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Le procédé est utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Il est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nano fils de Si [19], GeO₂[20] et de bâtonnets de ZnO [21].

I-4- Applications des agrégats

Les propriétés physiques nouvelles de la matière à l'état mésoscopique, différentes de celles de l'état massif, ont suscité un intérêt croissant pour l'étude des nanoparticules. Dans ce paragraphe, nous présenterons leurs avantages ainsi que les applications envisagées pour la catalyse, la biologie, la physique, la médecine, et l'industrie...

I-4-1 Application en catalyse

La catalyse est impliquée dans la plupart des procédés chimiques industriels, concernant notamment le raffinage, le contrôle de la pollution et la synthèse de produits chimiques. La catalyse hétérogène a toujours fait usage de nanoparticules, afin de maximiser le rapport surface/volume des particules actives. Par conséquent, l'effet de taille est un concept connu en catalyse. Les agrégats de nickel supportés sur oxydes ont été aussi synthétisés par radiolyse pour des applications en catalyse [22-25]. De plus, la combinaison de métaux au sein d'un catalyseur peut conduire à des performances élevées, par exemple en termes de sélectivité ou de résistance à l'empoisonnement.

Pour cela, des catalyseurs bi et multimétalliques sont utilisés. En effet, les métaux de transition 3d sont peu chers mais ils présentent l'inconvénient d'être très sensibles à toutes sortes d'agents oxydants (air, eau etc.), car leur réactivité est exacerbée à l'état de nanoparticules. L'ajout de métaux nobles, comme Au et Pt, offre la possibilité de protéger ces nanoparticules contre l'oxydation ou la corrosion par des acides ou des bases et offre une meilleure sélectivité catalytique pour certaines réactions.

Plus particulièrement, les nanoparticules bimétalliques Ni-Pt présentent une activité catalytique favorable dans le processus de reformage du méthane [26,27], l'hydrolyse et la thermolyse de borure d'ammonium [28], les réactions de réductions d'oxygène (ORR) [29,30], l'hydrogénation du benzène [31]. Comparé au platine pur, l'alliage de platine avec le métal de transition Ni, présente non seulement une activité catalytique plus grande, mais aussi une réduction du coût du catalyseur. L'amélioration de l'activité est reliée à la formation d'une solution solide. Cette formation mène à réduire la distance Ni-Pt qui donne une grande résistance à l'empoisonnement par CO pendant la réaction de l'oxydation du méthane [32,33].

I-4-2 Application en spintronique

La spintronique ou l'électronique de spin est un sujet en plein essor à travers le monde. Contrairement à l'électronique classique qui est basée sur le contrôle des courants de charge, l'électronique de spin utilise des courants de spin en exploitant l'influence du spin sur le transport électronique dans des nanostructures magnétiques associant matériaux magnétiques et non-magnétiques [34]. Le caractère «nano» des structures est imposé par les dimensions en jeu, ce qui explique que le développement de la spintronique a été intimement lié au progrès des nanotechnologies.

La première manifestation d'effet de spintronique a été la magnétorésistance géante ou GMR, découverte en 1988 par Albert Fert (Orsay), et Peter Grunberg (Allemagne). L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (disque dur, disquette, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de

têtes magnétorésistives de type vanes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

I-4-3 Application en optique non linéaire

Les nanoparticules métalliques sont utilisées en limitation optique pour la réalisation de filtres transitoires sélectifs en longueur d'onde dans le but d'atténuer l'énergie lumineuse transmise au dessous d'une valeur où elle ne présente plus de danger pour l'utilisateur. Les nanomatériaux semi conducteurs sont utilisés dans le traitement du signal et dans les guides d'onde [35].

I-4-4 Application en biologie

L'analyse des molécules biologiques telles que l'ADN est basée sur le procédé de séparation et de détection. La méthode de dépistage pour les molécules séparées détermine toute la sensibilité du système d'analyse. Jusqu'ici, plusieurs méthodes ont été présentées pour que la détection améliore la sensibilité [36]. Des sondes à base de nanoparticules d'or ont été employées dans l'identification des bactéries pathogènes en technologie d'ADN.

I-4-5 Application en médecine

L'utilisation des nanoparticules, dans le cadre plus spécifique de la médecine (ce que l'on appelle désormais nano médecine) connaît actuellement de grands progrès et devrait permettre d'améliorer la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies (cancers, maladies auto-immunes ou infectieuses par exemple). Le développement de ce type de technologie constitue donc un enjeu majeur de santé publique.

L'un des secteurs les plus médiatisés de la recherche nano médicale est l'utilisation de nano-billes d'or pour la détection et le traitement des tumeurs cancéreuses. Il illustre bien le chevauchement entre détection et thérapie : les nano-billes sont à la fois agents d'imagerie et agents thérapeutiques. Le concept de nano-billes remonte au début des années 1950, mais elles ont été créées des décennies plus tard, quand il est devenu possible de fabriquer des particules à l'échelle nanométrique.

Les propriétés antimicrobiennes de l'argent sont connues depuis des millénaires, mais la surface accrue des nanoparticules synthétiques d'argent (1-100 nm) accroît la réactivité

chimique et améliore les propriétés thérapeutiques. L'argent détruit les bactéries et les virus en empêchant la migration des électrons dans les microbes et en affaiblissant la réplication des cellules quand il entre en contact avec l'ADN. Les ions d'argent (des atomes ayant une charge électrique en raison d'un changement du nombre d'électrons) perturbent aussi les structures et fonctions microbiennes [37].

II-SYNTHESE RADIOLYTIQUE

II-1-Interaction rayonnement matière

La pénétration d'un rayonnement très énergétique (rayons X, rayons γ , électrons accélérés), dans un milieu liquide, mène à l'excitation et l'ionisation des molécules essentiellement celles du solvant, car le soluté est généralement en faible concentration. Les électrons éjectés des molécules perdent leur énergie cinétique en excitant et en ionisant d'autres molécules du solvant, puis se thermalisent et enfin se solvatent. Cette solvation de l'électron correspond à sa stabilisation dans un puits de potentiel issu des dipôles orientés des molécules du solvant. Initialement, les espèces formées par le passage du rayonnement tel que les électrons solvatés, les ions et les radicaux présentent une distribution spatiale non homogène et sont groupées dans des zones de fortes concentrations appelées « grappes ». Des réactions de recombinaison peuvent avoir lieu à l'intérieur de ces grappes (là où les espèces radicalaires sont en forte concentration) en donnant des produits moléculaires. A la suite de la diffusion, les grappes se recouvrent et les espèces présentes se répartissent de façon homogène dans le milieu irradié.

Les espèces primaires formées, quelques nanosecondes après le passage du rayonnement, sont dans le cas de l'eau: e^-_{aq} , H_3O^+ , H^\bullet , OH^\bullet , H_2 , H_2O_2 [38]. Cette décomposition de l'eau en produits radicalaires et moléculaires est décrite dans le tableau (I-1).

Le rendement radiolytique G est défini comme étant la quantité d'espèces formées ou disparues pour 100 eV d'énergie déposée dans le milieu. Les vitesses d'apparition des différentes espèces sont proportionnelles aux rendements radicalaires ou moléculaires G. Au bout de 10^{-8} s, il y a dissipation des grappes par diffusion et la distribution devient homogène.

Tableau (I-1) : Irradiation d'un solvant : exemple de l'eau

TEMPS (s)	EVENEMENTS	ETAPE
10 ⁻¹⁶	Excitation ou ionisation $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}^* \text{ ou } \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$	P H Y
10 ⁻¹⁴	Réaction ion-molécule $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^\bullet$	S I Q U E
	Dissociation de molécules $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	P H Y
	Thermalisation de l'électron $\text{e}^- \rightarrow \text{e}_{\text{th}}^-$	S I C O
10 ⁻¹³	Solvatation de l'électron $\text{e}_{\text{th}}^- \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^-$	
10 ⁻¹²	Réactions intragrappes (stade non homogène) $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$ $\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^-$ $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	C H I M I Q U E
10 ⁻¹⁰	Réaction d'un soluté concentré avec les espèces primaires (fin du stade non homogène)	C H
10 ⁻⁸	Réaction des espèces primaires après diffusion et réaction d'un soluté A dilué (stade homogène) $\text{A} + \text{e}_{\text{aq}}^- \text{ (ou } \text{H}^\bullet) \rightarrow \text{A}^-$ $\text{A} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{A}^+ + \text{OH}^-$	I M I Q U E

Les rendements, qu'on appelle rendements primaires, dans des solutions aqueuses à pH=7 neutre irradiées par les rayons γ du ^{60}Co , valent au bout de 10^{-8} s : [39]

$$G(\text{OH}^\bullet) = 2,7 ; G(e_{\text{aq}}^-) = G(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,7 ; G(\text{H}_2) = 0,45 ; G(\text{H}^\bullet) = 0,6 ; G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,7$$

Ces valeurs montrent que les espèces prépondérantes sont : e_{aq}^- , OH^\bullet

- Le radical OH^\bullet est fortement oxydant puisque le potentiel standard du couple $\text{OH}^\bullet / \text{H}_2\text{O}$



- L'électron hydraté donne essentiellement des réactions de réduction très rapides. Son potentiel redox est très bas $E^\circ (\text{nH}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-) = -2,8 \text{ V}$ [40] et il n'oxyde aucun composé à l'exception de lui même dans la dismutation :



II-2- Principe de la radiolyse des agrégats métalliques

Le procédé de synthèse des agrégats métalliques par radiolyse a été mis au point et développé par les équipes de J. Belloni [41] et A. Henglein [42]. Dans le procédé d'irradiation, une solution métallique est soumise à un rayonnement de grande énergie (rayons γ , X ou électrons accélérés de plusieurs MeV). Celui-ci ionise les molécules du solvant et n'aura aucun effet sur le précurseur métallique. Les autres molécules du milieu irradié sont à leur tour ionisées par les électrons éjectés par les premières molécules. Ces électrons vont perdre leur énergie cinétique puis se thermalisent et enfin se solvatent c'est-à-dire qu'ils sont piégés dans des puits de potentiel créés par les dipôles). Les espèces produites par radiolyse diffusent dans le milieu et interagissent avec les ions métalliques présents. Ces derniers seront réduits par les espèces réductrices, principalement par l'électron solvaté. L'électron solvaté étant un électron arraché par le faisceau incident et stabilisé par un écran de molécules du solvant polarisé par son champ électrique.

Dans la synthèse d'agrégats métalliques à partir d'une solution aqueuse d'un sel, les espèces primaires jouent un rôle important, il est donc nécessaire de connaître leurs propriétés, notamment leur potentiel redox .

- L'électron solvaté e_{aq}^- , ayant un potentiel redox très négatif $E^\circ (\text{nH}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-) = -2.9 \text{ V}$, est certainement l'espèce de choix pour engendrer des réactions efficaces.

- Le radical H^\bullet , avec $E^\circ (H_3O^+ / H^\bullet) = -2.3 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ [38] possède un fort caractère réducteur mais peut se comporter aussi comme un oxydant dans certains cas.
- La molécule H_2O peut être un oxydant ou un réducteur suivant les cas mais les réactions sont souvent lentes et nécessitent généralement un catalyseur.

Le potentiel redox dépend de paramètres tels que la température et le pH. La Figure (I-1) montre comment les potentiels redox apparents des couples actifs varient avec le pH de la solution.

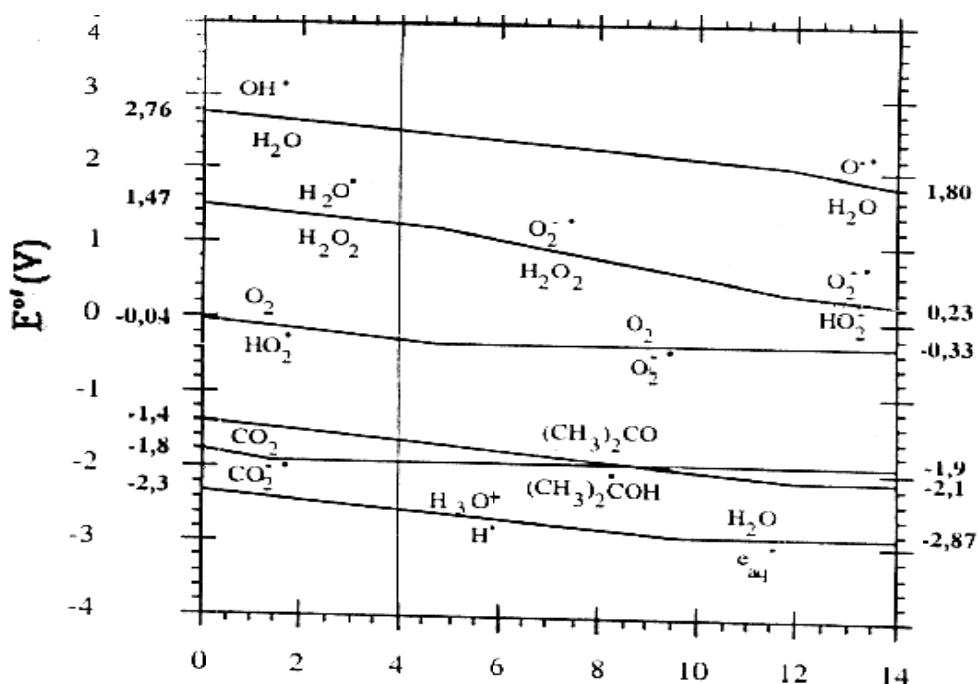
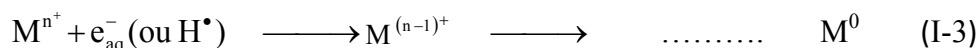


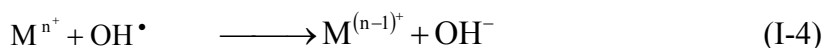
Figure I-1 Potentiel redox d'espèces instables en fonction du pH [39].

II-3-Réduction radiolytique d'ions métalliques

Dans une solution irradiée, et après la formation de ces espèces dites primaires qui ne font intervenir que le solvant, la réaction principale en présence d'ions métalliques est la réduction de ces ions par l'électron solvaté, à des vitesses proches de la limite de diffusion 10^9 à $10^{10} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [38]. La réaction peut aussi s'effectuer par les radicaux réducteurs (H^\bullet) primaires ou secondaires selon:



Lors de la préparation des atomes de métal par réduction, les espèces oxydantes et réductrices peuvent entraîner des réactions inverses. Pour réduire de façon durable les ions métalliques on doit éliminer du milieu les espèces oxydantes.



Pour cela on ajoute dans la solution des alcools primaires ou secondaires RHOH (isopropanol par exemple) qui au cours de l'irradiation interceptera les radicaux OH[•] avant qu'ils ne viennent oxyder les formes réduites, et conduit à la formation des radicaux réducteurs du type [•]ROH [39]:



Les alcools étant de bons capteurs de H[•], on a aussi :



Les radicaux se sont tous transformés en [•]ROH réducteurs.

Le rendement de réduction, dans l'eau additionnée d'alcool, est alors :

$$G_{\text{réd}} (\text{max}) = G_{e_{aq}^-} + G_{H^\bullet} + G_{OH^\bullet} \approx 6$$

Les agrégats métalliques sont aussi préparés dans l'eau avec un rendement radiolytique qui atteint sa valeur maximale.

II-4-Agrégation des atomes

La liaison métal-métal dans les agrégats métalliques est généralement plus forte que les autres interactions métal-molécule. Par conséquent, les atomes isolés M⁰ ne sont pas stables thermodynamiquement et ils sont menacés soit de dissociation soit de coalescence, ils vont commencer par s'agréger :



Ce processus d'agrégation conduit vers des tailles de plus en plus grandes. L'ajout dans la solution d'un agent tensioactif tels que le PVA (alcool polyvinylique), APA (acide polyacrylique) et autres, permet de contrôler la taille en ralentissant la coalescence et permet d'obtenir des agrégats dont la taille est de l'ordre du nanomètre. La figure (I-2) résume l'ensemble des processus de la synthèse d'agrégats métalliques par irradiation.

II-5- Stabilisation des clusters en solution

La méthode radiolytique a été employée pour la synthèse d'un grand nombre de clusters et de nanocolloïdes de métaux nobles et non nobles dans divers solvants, tels que l'eau [41], l'ammoniac liquide [43] et les alcools [44]. Le contrôle de la taille finale des clusters dépend des conditions appliquées pour arrêter la coalescence au delà d'une certaine nucléarité.

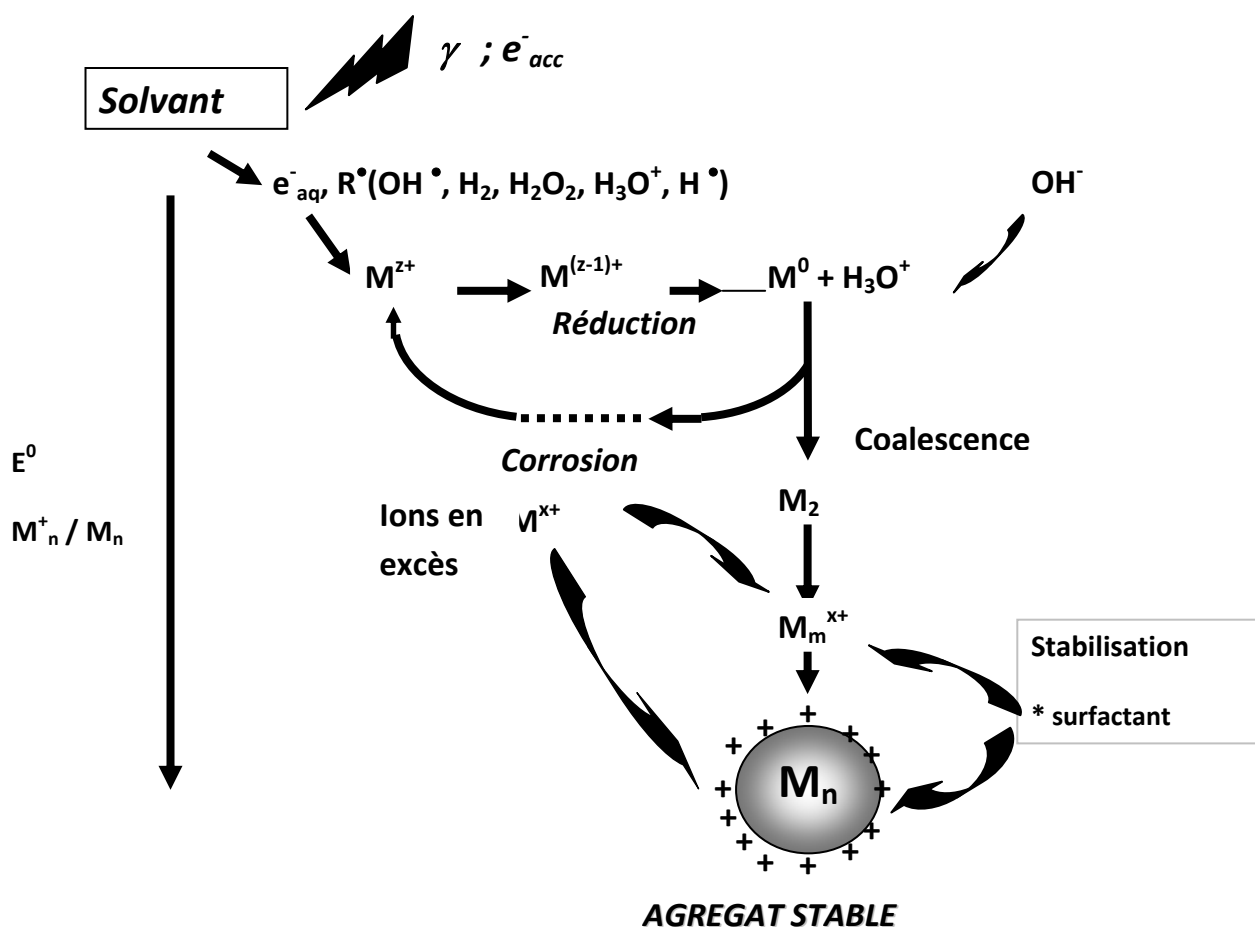


Figure I-2: Ensemble de processus lors de la synthèse d'agrégats métalliques.

II-5-1 Stabilisation des clusters en solution en présence d'un polymère : le PVA

Pour les clusters en solution, la coalescence peut être limitée par l'ajout d'un polymère qui agit en tant que stabilisateur. Les groupements fonctionnels avec une affinité élevée pour le métal assurent l'ancrage des molécules sur la surface des clusters tandis que la chaîne polymérique les protège contre la coalescence qui est ainsi empêchée par répulsion

électrostatique ou stériquement [41]. La taille finale des clusters métalliques dépend du métal et elle augmente avec le rapport initial ion/polymère. Le polymère ne doit pas réduire chimiquement les ions fixés sur les clusters.

L'alcool polyvinylique (PVA) par exemple satisfait ces conditions. Il est connu, depuis assez longtemps, pour stabiliser des colloïdes à la fois de métaux nobles [45] et de métaux non-nobles [46-48]. L'alcool polyvinylique, produit industriellement par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle, présente la formule suivante : $[-CH_2-CH-OH]_n$ où n représente le nombre de monomères ou le degré de polymérisation. Le PVA agit aussi comme intercepteur de radicaux OH^\bullet et H^\bullet [47] et n'altère pas les propriétés catalytiques des particules[49]. De plus, il permet de solubiliser les hydroxydes qui se forment et qui ont tendance à précipiter en milieu basique comme pour l'hydroxyde de cuivre [50] ainsi que pour les hydroxydes de nickel et autres métaux [47].

II-5-2 Stabilisation des clusters en solution en présence de ligands

Il existe certains ligands comme L'EDTA, CN^- qui peuvent stabiliser de petits agrégats. L'EDTA (éthylène diamine tétra-acétique) est un agent couramment utilisé pour ses propriétés complexantes dans la stabilisation des clusters d'argent. La présence de clusters oligomères de faible nucléarité ($n < 10$) en phase transitoire a été observé et stabilisés grâce au pouvoir complexant des groupements COO^- [42][51]. La présence de l'EDTA ralentit le processus d'agrégation lorsque le pH augmente. Ce ralentissement est d'autant plus important que le milieu est basique [51].

II-6- Agrégats supportés

Les métaux de transition et leurs composés, oxydes, sulfures et carbures sont particulièrement actifs comme catalyseurs et sont utilisés dans la plupart des processus catalytiques de surface. La théorie du milieu effectif de la liaison chimique de surface met en évidence la contribution dominante des électrons d dans la liaison des atomes et des molécules à la surface [52]. D'autres théories [53] mettent en évidence le fait que les métaux possèdent des électrons d , dans lesquels la liaison d est mélangée aux états électroniques s et p , fournissent des concentrations élevées en états électroniques de faible énergie et en états de lacunes électroniques. Ce cas est idéal pour la catalyse du fait du grand nombre d'états

électroniques dégénérés qui peuvent aisément donner ou accepter des électrons des espèces adsorbées. Les sites superficiels, qui possèdent la concentration la plus élevée en états électroniques dégénérés, sont les plus actifs vis-à-vis de la rupture et de la formation de liaisons chimiques. Ces états électroniques sont caractérisés par une probabilité de fluctuation de charge élevée particulièrement lorsque la densité de lacunes électroniques est grande [54].

D'après Somorjai [54], l'une des prédictions des modèles théoriques en chimie des surfaces, est l'augmentation de l'énergie de chimisorption des atomes lorsque l'on se déplace de droite à gauche dans le tableau périodique. L'une des principales fonctions des métaux de transition dans les réactions catalytiques est de séparer en atomes les molécules diatomiques et de fournir ensuite ces atomes aux autres réactifs ou intermédiaires de réactions [55]. Les molécules diatomiques H_2 , O_2 , N_2 et CO sont importantes. Leur énergie de liaison croit de H_2 à CO . La force de liaison de l'atome d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène avec les métaux de transition fournit la force motrice pour leur séparation en atomes et pour la libération de ces atomes pour les réactions avec d'autres molécules. Si les liaisons de surfaces sont trop fortes, les intermédiaires de réactions bloquent l'adsorption de nouvelles molécules de réactifs car les temps de séjour sont trop longs et la réaction s'arrête. Si les liaisons espèces adsorbées - surface sont trop faibles, le processus de rupture de liaison peut ne pas prendre place de sorte que la réaction catalytique n'aura pas lieu. Un bon catalyseur doit pouvoir former des liaisons intermédiaires. Les liaisons doivent être suffisamment fortes pour induire la dissociation de la liaison des molécules de réactifs. Cependant, elle ne doit pas être trop forte pour permettre des temps de séjour relativement courts des intermédiaires superficiels et une désorption rapide des molécules de produits de telle sorte que la réaction puisse se dérouler avec un nombre de rotations élevé.

Dans le cas d'un dépôt métallique sur support, et afin d'éviter la coalescence et le frittage des particules métalliques, on cherche à empêcher la migration des atomes ainsi que celle des particules à la surface du support. Pour atteindre ce but, le support doit présenter:

- Soit des cavités où les particules sont emprisonnées (zéolites, membranes) [56], [57].
- Soit des liaisons chimiques faibles avec une valence intermédiaire de métal assurant ainsi l'accrochage des particules.
- Soit des hétérogénéités de surface qui constituent des barrières de potentiel difficiles à franchir par les particules métalliques [58].

II-7- Agrégats bi et multimétalliques

Au fur et à mesure du développement de la technique de synthèse radiolytique d'agrégats métalliques et de la connaissance du mécanisme de nucléation, il est apparu que non seulement les agrégats monométalliques mais aussi les agrégats bi ou multimétalliques pouvaient être synthétisés par le même procédé à partir d'un mélange de deux ou plusieurs types d'ions métalliques dans la solution.

L'irradiation d'une solution mixte de deux ions métalliques peut conduire, par réduction simultanée, à la formation d'alliages intimes comme dans une solution solide dans lesquels l'alternance des atomes est totalement aléatoire : c'est par exemple le cas des alliages Pt-Ru [49] Ag-Pt [59]. Les particules bimétalliques peuvent occasionnellement présenter même des arrangements ordonnés des deux types d'atomes et on obtient ainsi une structure bien définie (Figure I.3). Les alliages Cu-Pd, Ni-Pt et Cu-Au en suspension par exemple ont déjà été synthétisés par radiolyse et correspondent aux composés bien définis Cu_3Pd , $CuPd$, $NiPt$, Cu_3Au et $CuAu$ identifiés par diffraction électronique [47]. Les alliages Ag-Pt ont été également synthétisés par réduction chimique d'une solution d'argent et d'oxalato-platinate.

Dans tous ces exemples (Ni-Pt, Ag-Pt...), il semble que les différences de potentiel redox entre les deux types de métaux, même si l'un est noble et l'autre pas, n'engendrent pas de ségrégation. Les équilibres redox, impliquant un transfert d'électron intermétallique des atomes moins nobles vers les ions du métal plus noble, et qui auraient dû ainsi privilégier dans le temps le métal le plus facilement réductible, ne sont donc pas assez rapides pour s'établir et la cinétique de construction de l'agrégat bimétallique sous forme d'alliage joue le rôle principal [60].

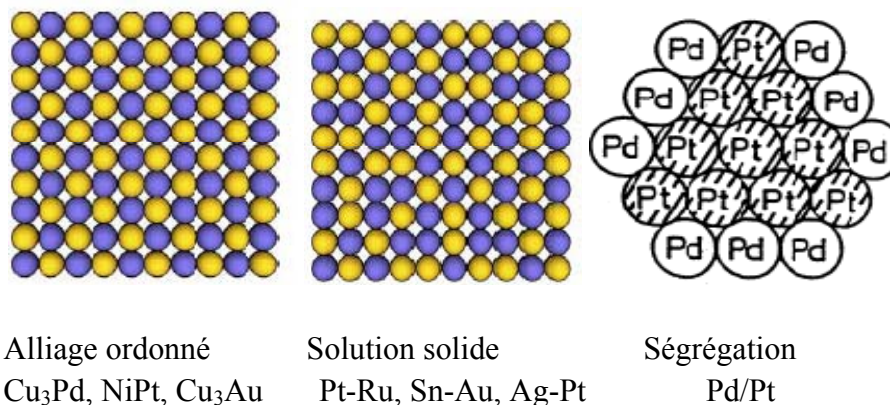


Figure I.3 : Différentes configurations d'atomes au voisinage de surface d'un agrégat

Toutefois, on connaît beaucoup de couples d'éléments dont les alliages bimétalliques n'ont pas pu être synthétisés par radiolyse jusqu'à une date assez récente et qui forment des clusters ségrégués en couches avec le métal le plus noble au cœur et l'autre en surface. Le transfert d'électron intermétallique est rapide et coexiste avec la réduction des ions. Il favorise donc d'abord la réduction du métal le plus noble. C'est le cas des systèmes Ag/Cu [61], Au/Pt [62] qui n'ont jusqu'ici pas pu être préparés par voie radiolytique ou par voie chimique classique. De fait, une ségrégation systématique se produit entre les deux métaux et la particule finale adopte une structure radiale, le cœur étant très riche en Ag ou en Au et la phase surfacique étant essentiellement composée de Cu (Figure I.3). Cette ségrégation systématique est liée à la différence entre les potentiels redox de l'argent et du cuivre et surtout à la rapidité du transfert d'électron intermétallique qui entraîne finalement une discrimination vis à vis de la réduction.

L'irradiation d'une solution contenant deux ions métalliques mène à la complexation et l'association des deux atomes (AB). Lorsque la réduction se poursuit, les réactions contenant A et B deviennent plus probables. Si la différence de potentiel redox ne joue pas un rôle important dans la cinétique de croissance et si le débit de dose est élevé, les agrégats sont bimétalliques alliés [60]. Alors que, si l'un des couples (B^+/B par exemple) présente un potentiel très inférieur à l'autre, le débit de dose est faible, il est très probable que les réactions soient remplacées par des réactions avec transfert d'électron du moins noble au plus noble. Ce qui donne comme produit final soit des agrégats monométalliques juxtaposés, soit des agrégats bimétalliques ségrégués en couches.

Quand le débit de dose est élevé en effet, les atomes sont très rapidement formés et les ions sont épuisés [63], si bien que la différence entre les potentiels de réduction des deux sortes d'ions métalliques ne joue plus de rôle important dans la cinétique de croissance et, les nanoparticules sont bimétalliques alliées. Par contre que, si l'un des couples (B^+/B par exemple) présente un potentiel très inférieur à l'autre, et si le débit de dose est faible, des réactions avec transfert d'électron intermétallique se produisent depuis les atomes du moins noble aux ions du plus noble. Le produit final consiste donc en des nanoparticules bimétalliques ségréguées en couches, avec au cœur ('core') le métal le plus noble et en couche extérieure ('shell') le moins noble.

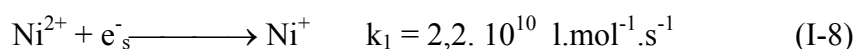
III-RADIOLYSE DU NICKEL

Le nickel est un métal blanc comme l'argent, qui possède une haute conductivité électrique et thermique. Il est résistant aux attaques de l'air ou de l'eau à température ordinaire quand il est massif. Avec une base, les sels de nickel donnent précipitation d'un hydrate vert Ni(OH)₂ lequel par réduction donne un oxyde [64].

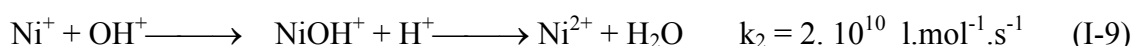
Depuis de nombreuses années, une attention particulière a été portée à l'étude des propriétés de l'état divisé du nickel, c'est-à-dire les clusters ou agrégats de nickel, puisqu'il est l'un des plus importants catalyseurs dans l'industrie chimique.

Pour la synthèse d'agrégats de nickel, il existe plusieurs méthodes, soit par réduction chimique de l'ion Ni²⁺ dans une solution aqueuse, soit par voie électrochimique, soit par voie radiolytique que l'on traitera dans ce qui suit.

Lorsqu'une solution métallique contenant des ions Ni²⁺ est traversée par un rayonnement γ (Co⁶⁰), la réaction principale qui se produit est la réduction des ions Ni²⁺ par les électrons solvatés issus des molécules excitées par ce rayonnement :



L'ion Ni⁺ formé au bout de cette réaction peut être facilement réoxydé à l'état initial Ni²⁺ par les radicaux OH[•] selon la réaction [65]:



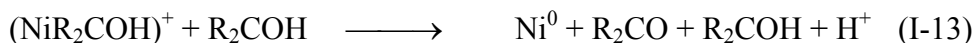
Afin d'éviter cette réoxydation et obtenir le nickel métallique, on ajoute un intercepteur de radicaux OH[•] [47]. Un exemple d'alcools que l'on peut ajouter est l'isopropanol (alcool secondaire) qui réagit avec les radicaux OH[•], H[•] selon les réactions [66]:



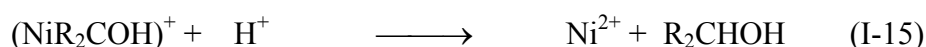
Les ions Ni⁺ sont alors protégés de la réoxydation par OH[•] et H[•]. Cependant, la quantité de nickel protégée dépend de l'intercepteur utilisé suivant un certain ordre qui est:



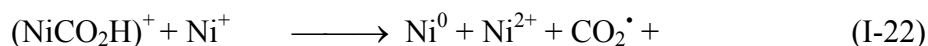
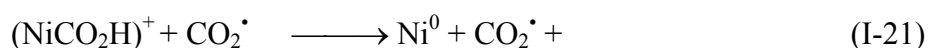
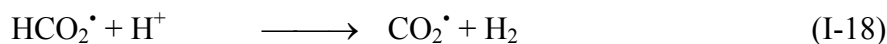
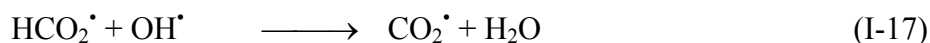
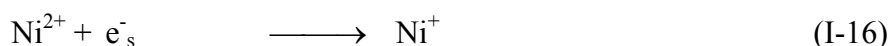
La réduction des ions Ni⁺ s'effectue par une réaction de complexation avec les radicaux R₂COH suivie d'une réduction vers Ni⁰ par deux voies possibles [67,68] :



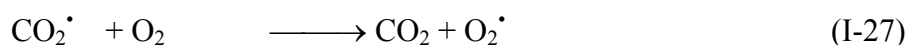
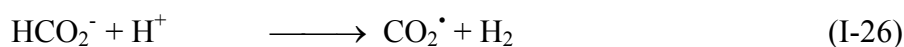
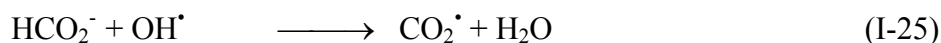
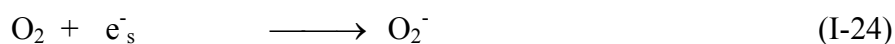
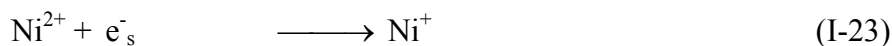
Cette dernière réaction (I-14) est en compétition avec une réaction de réoxydation encore possible à ce stade, c'est la réaction (I-15):

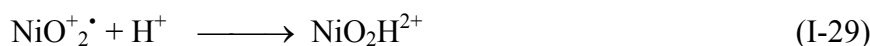


Le mécanisme général de la formation de Ni⁰ en présence de l'ion formiate comme intercepteur de radicaux se résume comme suit [47] :



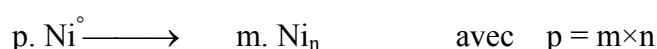
En présence d'oxygène le mécanisme de la formation de Ni⁰ devient :





Il en ressort qu'en présence d'oxygène, le mécanisme de formation de Ni⁰ est entravé par la formation du complexe NiO₂⁺.

Comme l'atome isolé n'est pas stable thermodynamiquement, il va s'agréger selon la réaction :



Notons que les réactions de dismutation (I-31) et de dimérisation (I-32) sont très lentes par rapport à la réaction de complexation de Ni⁺



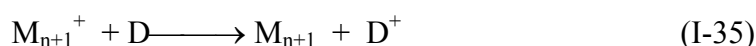
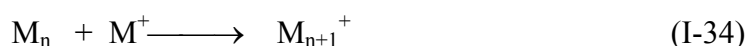
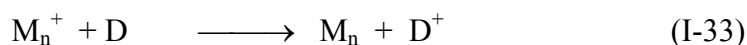
IV-POTENTIEL REDOX DES AGREGATS

Les clusters métalliques ont une propriété remarquable qui est de posséder un potentiel d'oxydo-réduction E° (M_n⁺ / M_n) qui varie ou diminue avec la nucléarité *n* depuis le potentiel du métal massif jusqu'à des valeurs très négatives. Afin de mesurer le potentiel redox d'un agrégat on l'encadre par approches successives d'après sa réactivité éventuelle avec une série de donneurs D et d'accepteurs d'électron A de potentiel connu. Si le cluster est instable, en raison de sa coalescence, les petits oligomères sont généralement de courte durée de vie et sont observables seulement au cours de leur coalescence par radiolyse pulsée couplée avec la détection résolue dans le temps ce qui nous permet même d'observer leur réactivité. De même, la détermination de leurs réactions est accessible seulement par des méthodes de cinétique étudiant l'influence possible sur leurs processus de coalescence d'une réaction compétitive avec un réactif ajouté de potentiel redox connu. Selon le réactif, les clusters M_{n+1}⁺ métalliques peuvent se comporter comme donneurs d'électrons ou accepteurs d'électrons.

IV-1- Dépendance du potentiel redox en fonction de la nucléarité

Dans le cas où les clusters sont des accepteurs d'électrons comme M_n^+ , l'électron provenant d'un donneur D réduit l'ion métallique fixé sur le cluster, et la nucléarité des clusters est incrémentée d'une unité. Expérimentalement, on observe [69,70], à quelle étape n de la cascade des réactions de coalescence (36-41), la réaction de transfert d'électron se produit d'un donneur D au cluster M_n^+ (32). En effet n est connu d'après la valeur de la constante de vitesse de coalescence et de la mesure du temps qui s'est écoulé depuis le début de la coalescence quand les atomes ont été générés par impulsion. Le donneur D (tel que les formes réduites du sulfonato-propylviologène, du méthylviologène ou de la naphazarine) est produit par la même impulsion que les atomes M^0 . La cinétique du processus est observée par l'évolution de l'absorption optique du couple D^+/D .

Le transfert exige que $E^0(M_n^+/M_n)$, qui augmente avec n , devienne plus grand que le potentiel de référence $E^0(D^+/D)$. Le potentiel redox de référence du donneur crée ainsi un seuil pour n qui est une nucléarité critique n_c . Jusqu'à $n < n_c$, la coalescence (réactions I-26, I-27, I-28) se produit comme en absence de D, et l'absorbance de D reste constante parce que les clusters M_n^+ ne pourraient pas être réduits. Cependant, quand $n \geq n_c$, l'absorbance de D commence à décliner en raison de sa réaction de transfert d'électron vers M_n^+ :



Simultanément, les clusters grossissent autocatalytiquement par la réduction successive des ions adsorbés (I-33) (I-35), et addition d'un ion supplémentaire (I-34). Une fois formé, le cluster critique se comporte en effet comme un noyau de croissance. La cascade de réactions alternatives (I-33) et (I-34) rendent son potentiel redox de plus en plus favorable au transfert, de sorte qu'une croissance autocatalytique jusqu'à la consommation totale de D ou de M^+ est atteinte.

Des études systématiques de réactions de clusters d'argent avec divers donneurs d'électrons ont permis de déterminer le potentiel redox en fonction de la nucléarité n [71] (Figure I-4). On voit que ce potentiel augmente avec n , à l'inverse du potentiel d'ionisation

correspondant en phase gazeuse, tel que mesuré par des expériences de jet moléculaire couplé avec un spectromètre de masse et un laser accordable pour photoioniser les clusters [72]. La différence entre $E^\circ(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n)$ et $\text{IP}(\text{Ag}_n)$ résulte de l'énergie de solvation du cation Ag_n^+ conformément à la loi de Born [73].

Le processus (I-26, I-28) a des analogies avec le développement photographique dans lequel des clusters d'argent produits pendant la prise de vue fonctionnent, à condition d'être surcritiques, comme des germes de croissance qui servent à réduire, par le révélateur, tous les ions du cristal où ils se trouvent. Le mécanisme du développement photographique a été de ce fait expliqué comme ci-dessus en prenant en compte que le potentiel redox des clusters augmente avec n et que seulement les cristaux contenant des clusters dont le potentiel est supérieur à celui du révélateur peuvent être révélés.

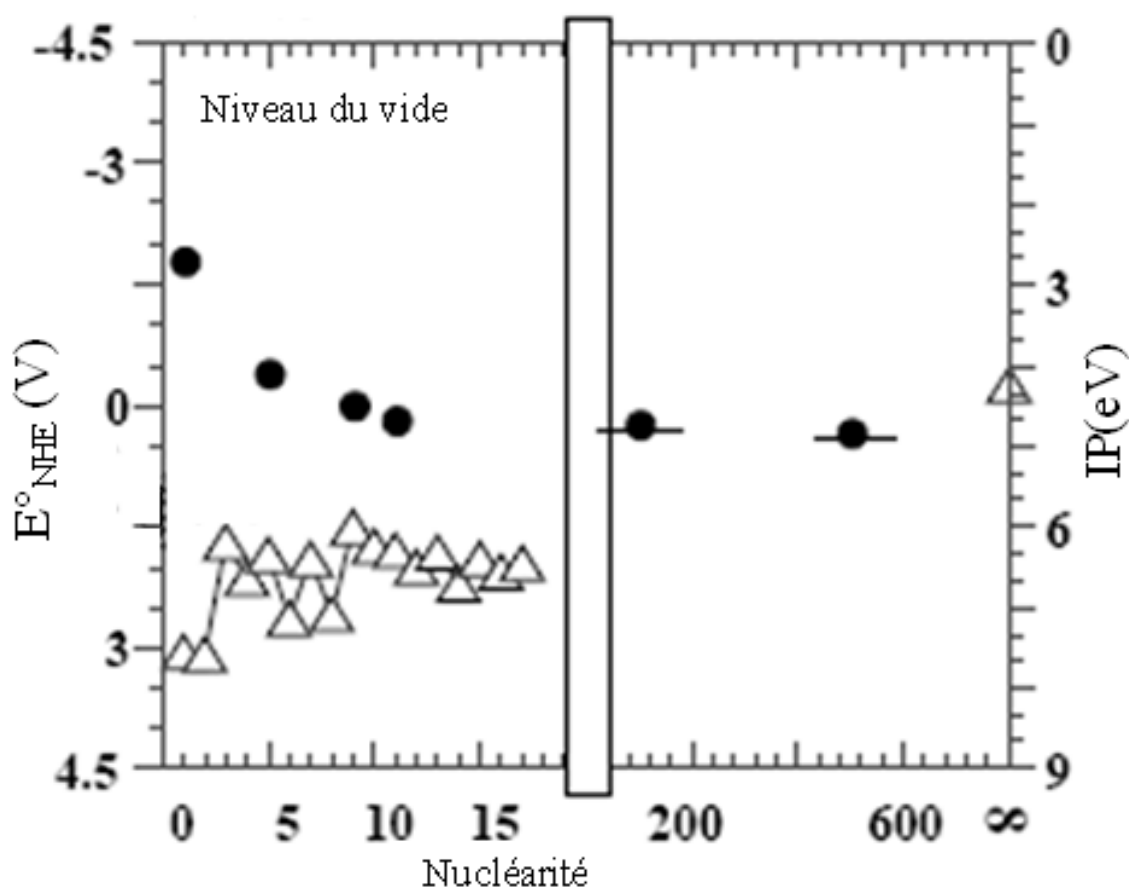


Figure I-4 : Représentation du potentiel redox des clusters d'Ag en fonction de la nucléarité $E^\circ_{\text{NHE}}(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n)$ dans l'eau. Comparaison entre E°_{NHE} (•, ordonnée de gauche) [70] et le potentiel d'ionisation IP des clusters en phase gazeuse (Δ , ordonnée de droite) [72].

IV-2-Agrégats en milieu condensé

A. Henglein est le premier à avoir essayé d'évaluer le potentiel redox de divers métaux M^+/M_{atm}° [74] et par la suite d'estimer le potentiel des dimères et tétramères qui mènent aux agrégats. Il apparaît que le potentiel redox de l'atome isolé est très négatif et que sa valeur augmente progressivement au fur et à mesure de l'augmentation de la taille de l'agrégat. Dans le tableau I-2, on a regroupé les valeurs obtenues pour l'argent et le thallium ainsi que les valeurs du potentiel redox pour les atomes de cuivre et de nickel comparées à celle du métal massif.

Tableau I-2 Potentiel redox des agrégats dans l'eau en fonction de la nucléarité

n	Argent [74]		Thallium [74]		Cuivre [75,76]		Nickel [47]	
	Couple	E°(V)	Couple	E°(V)	Couple	E°(V)	Couple	E°(V)
1	Ag ⁺ /Ag [°]	-1,8	Tl ⁺ /Tl [°]	-1,9	Cu ⁺ /Cu [°]	-2,7	Ni ⁺ /Ni [°]	-2,55
2	2Ag ⁺ /Ag ₂ ⁺	-1,2	2Tl ⁺ /Tl ₂ ⁺	-1,7				
3	Ag ₂ ⁺ /Ag ₂	-0,62	2Tl ⁺ /Tl ₂	-1,6				
4	Ag ₄ ⁺ /Ag ₄	< 0,167	Tl ₂ ⁺ /Tl ₂	-1,5				
·								
·								
·								
∞	Ag ⁺ / Ag _m	+0,8	Tl ⁺ / Tl _m	-0,336	Cu ⁺ /Cu _m	+0,521	Ni ⁺ /Ni _m	+1,40

V- PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES

METALLIQUES.PLASMONIQUE

V-1- Introduction

La plasmonique est un domaine qui a émergé à l'interface de la photonique, de l'électronique et de la nanotechnologie [77]. Des progrès spectaculaires ont été enregistrés ces dernières années, ce qui promet des avancées extraordinaires et de nouveaux développements dans les domaines de la nano-optique, de la nanophotonique et des nanomatériaux [78-83]. La plasmonique exploite le mouvement collectif des électrons de conduction dans les métaux (plasmons), permettant ainsi le couplage de la lumière avec des nano-objets et la génération

d'une gamme de nouveaux effets optiques à l'échelle nanométrique. L'excitation des plasmons s'accompagne d'une localisation étonnante et d'une amélioration du champ électrique associé à la lumière à des fréquences optiques. La localisation et l'amélioration sur le terrain sont au cœur de nombreuses nouvelles applications en nanoélectronique, imagerie optique, biomédecine, télécommunications, photovoltaïque, photocatalyse, etc.

V-2- Types de plasmons

Les modes de plasmons peuvent être divisés en deux classes: les plasmons de surface propagatifs et les plasmons de surface localisés.

V-2-1 Plasmons de surface propagatifs (PSP)

Les PSP sont des ondes électromagnétiques de surface qui peuvent être supportées à une interface métal / diélectrique. Ils comprennent une onde électromagnétique qui est liée de manière cohérente au mouvement collectif des charges mobiles à la surface du métal; cette interaction cohérente donne à la PSP une impulsion supérieure à celle d'un photon libre de même fréquence. L'excitation des PSP nécessite donc une technique d'adaptation du moment, notamment le couplage prisme [84,85] et le couplage réseau [86], dont les coupleurs de réseaux de nanotrous constituent un exemple important [87,88].

V-2-2 Plasmons de surface localisés (LSP)

Les LSP impliquent l'oscillation combinée des électrons libres dans une nanoparticule métallique et les oscillations associées du champ électromagnétique. La fréquence de résonance dépend de la taille, de la forme, de la composition et de l'environnement optique local de la particule [89,90]. Ce phénomène se manifeste dans la partie visible jusqu'au proche infrarouge du spectre pour les nanostructures de métaux nobles (Au, Ag, Cu). Les LSP sont apparus comme une alternative attrayante aux PSP dans de nombreuses applications, principalement parce qu'il n'est pas nécessaire de faire correspondre l'accélération nécessaire pour exciter les LSP en raison de leur manque de symétrie de translation; ils bénéficient également de voies de fabrication simples pour les nanoparticules métalliques (par exemple, par chimie colloïdale basée sur la réduction de sels métalliques [91]) et de réseaux de nanoparticules (par exemple, par lithographie ou par nanosphère [92]). Cependant, les plasmons de surface localisés ont généralement une plus grande largeur spectrale que les

plasmons de surface en propagation. A titre d'exemple, la largeur de résonance dépasse généralement environ 80–100 nm (FWHM) pour les LSP pour les nanostructures (Au)_n, par rapport à une largeur spectrale d'environ 50 nm pour les PSP. Cette largeur accrue limite considérablement le potentiel des LSP pour de nombreuses applications.

V-3-Résonance de plasmons localisés à couplage diffractif – SLRS. Approximation dipolaire couplée

L'approximation dipolaire couplée (CDA) [93-97] a joué un rôle déterminant dans la prédiction des résonances couplées par diffraction et l'élucidation de leurs propriétés fondamentales. Dans cette approximation, une matrice de N nanoparticules (NP) est remplacée par une matrice de dipôles électriques. Considérons un ensemble de N particules dont les polarisabilités et les positions sont notées α_i et \vec{r}_i . Un dipôle \vec{P}_i sera induit dans chaque particule, donné par $\vec{P}_i \alpha_i \vec{E}_{loc,i}$, où $\vec{E}_{loc,i}$, est le champ local à la position \vec{r}_i de la nanoparticule. Le champ local $\vec{E}_{loc,i}$ est alors la somme du champ incident $\vec{E}_{inc,i}$ et des champs retardés produits par les (N – 1) autres dipôles $\vec{E}_{dipole,i}$. Pour une longueur d'onde donnée λ , ce champ est donné par (I-36):

$$\vec{E}_{loc,i} = \vec{E}_{inc,i} + \vec{E}_{dipole,i} = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} - \sum_{j=1, j \neq i}^N A_{ij} \vec{P}_j \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (I-36)$$

Où \vec{E}_0 et $k = 2\pi/\lambda$ sont respectivement l'amplitude et le nombre d'onde de l'onde plane incidente. (Le choix d'un signe moins devant la somme est simplement une question de convention.). La matrice d'interaction dipolaire A_{ij} peut être exprimée comme suit:

$$A_{ij} \cdot \vec{P}_j = k^2 e^{ik \cdot r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij} \times (\vec{r}_{ij} \times \vec{P}_j)}{r_{ij}^3} + e^{ik \cdot r_{ij}} (1 - ik \cdot r_{ij}) \frac{[r_{ij}^2 \vec{P}_j - 3 \vec{r}_{ij} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{P}_j)]}{r_{ij}^8} \quad (I-37)$$

$$(i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, N \text{ et } i \neq j)$$

Où \vec{r}_{ij} est un vecteur du dipôle i au dipôle j. Pour obtenir les vecteurs de polarisation, il faut résoudre les équations 3N de la forme $A_{ij} \cdot \vec{P}_j = \vec{E}_j$. Pour un réseau infini de particules

identiques de polarisabilité α_s , une solution analytique de l'équation (I-37) peut être facilement trouvée en supposant que dans chaque particule la polarisation induite est la même. Ce faisant, on trouve la polarisation P , de chaque particule, $P = \frac{E_0}{1/\alpha_s - S}$ (I-38), où S est la somme des dipôles (voir ci-dessous). La section efficace d'extinction produite par une particule dans un tel réseau peut être écrite sous la forme $C_{ext} = 4\pi k \text{Im}(P/E_0)$ (I-39). Dans le cas où le vecteur d'onde est perpendiculaire au plan du réseau, la somme S dipolaire retardée peut être trouvée comme suit [98]:

$$S = \sum_{j \neq 1} \frac{(1 - ik \cdot r_{ij})(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)e^{ik \cdot r_{ij}}}{r_{ij}^3} + \frac{k^2 \sin^2 \theta_{ij} e^{ik \cdot r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (\text{I-40})$$

où l'angle θ_{ij} est compris entre r_{ij} et la direction de la polarisation (induite par le champ électrique incident).

Pour un réseau donné de nanostructures d'un choix particulier, la section efficace d'extinction des particules dans le réseau peut être déterminée à l'aide des équations données ci-dessus. Premièrement, la polarisabilité α_s d'une seule nanostructure (une particule) doit être calculée à l'aide de la théorie électromagnétique. Deuxièmement, la somme S dipolaire peut être calculée à l'aide de l'équation (I-40). Le moment dipolaire associé à chaque particule de la matrice est ensuite obtenu à partir de l'équation (I-40), tandis que l'équation (I-39) donne la section efficace d'extinction d'une seule particule de la matrice. Nous voyons que lorsque les parties réelles de $1/\alpha_s$ et de S sont égales, la partie réelle du dénominateur de l'équation (I-38) passe à zéro et la polarisation d'une particule de la matrice devient grande. C'est exactement la condition d'excitation des résonances de réseau de surface. Par conséquent, l'excitation plasmonique SLR présente une certaine analogie avec l'excitation du LSPR (ce qui se produit lorsque la partie réelle du dénominateur décrivant la polarisation d'une particule devient nulle; voir ci-dessus). La principale différence entre SLR et LSPR réside dans la présence de la somme dipolaire dans le premier cas. La somme des dipôles dépend des paramètres de la matrice (la période, la taille d'une particule, etc.) et offre un degré de liberté supplémentaire pour améliorer la qualité des SLR plasmoniques par rapport aux LSPR. En effet, la largeur des SLR plasmoniques est régie par $\text{Im}(1/\alpha_s - S)$ et peut être réduite en compensant $\text{Im}(1/\alpha_s)$ avec $\text{Im}(S)$. Les calculs montrent que la somme S dipolaire devient grande (et comparable à α_s) uniquement dans les conditions où une onde diffractée se propage à la surface de la matrice, ce qui explique le terme plasmons localisés couplés à la diffraction comme alternative aux SLR plasmoniques [99]. La section efficace d'extinction par particule,

calculée selon la procédure de somme dipolaire adaptée à partir de la référence [100], à celle d'une seule particule.

Les calculs ont été effectués pour un réseau carré (période 480 nm), les particules étaient des cylindres d'argent (diamètre = 120 nm, hauteur = 30 nm) immergés dans un milieu d'indice de réfraction 1,515. La résonance SLR est clairement observée à une longueur d'onde de 760 nm. Il montre une augmentation de la section efficace d'extinction d'environ 5 fois par particule (par rapport à la LSPR d'une particule isolée) et démontre une amélioration d'environ 7 fois de la qualité de résonance.

V-4-Plasmons localisés sur des nanoparticules métalliques : cas d'une petite particule sphérique

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, les LSP sont des excitations de plasmons non propagatrices sur des nanostructures métalliques. Pour les petites particules métalliques isolées, dont la taille se situe dans la plage de profondeur de pénétration d'un champ électromagnétique (par exemple, ~20 nm pour Ag dans la bande optique), la distinction nette entre le plasmon de surface et celui en volume disparaît. Un champ externe peut pénétrer dans le volume et décaler les électrons de conduction par rapport au réseau d'ions (voir Figure I.5).

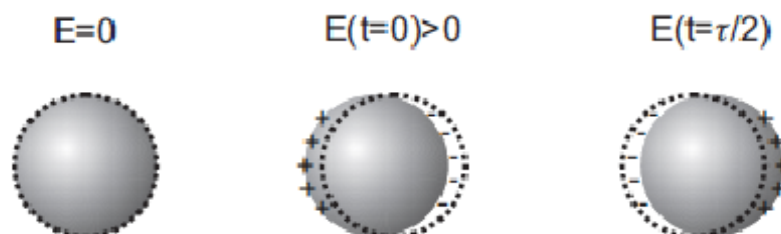


Figure I.5: Plasmons de surface localisés sur une nanoparticule métallique en l'absence (à gauche) et en la présence (centre et à droite) d'un champ électromagnétique externe.

Les électrons décalés de manière cohérente avec le champ de restauration représentent un oscillateur, dont le comportement est défini par la masse électronique effective, la densité de charge et la géométrie de la particule. La plupart des effets physiques associés aux LSP peuvent être expliqués avec ce modèle simple. Spectralement, les résonances LSP sont dans le

régime spectral visible à proche infrarouge. Si, excité à la résonance, l'amplitude du champ électromagnétique induit peut dépasser les champs excitants d'un facteur de l'ordre de 10.

Nous discutons ici plus en détail un modèle LSP dans le cas d'une petite particule sphérique. Nous supposons une sphère de rayon a dans un champ électrique statique uniforme $\vec{E}_{in} = E_0 \vec{e}_z$. Le milieu environnant est isotrope et non absorbant avec la constante diélectrique ϵ_d , la sphère métallique est décrite par la constante diélectrique complexe ϵ_s . Nous cherchons une solution de l'équation de Laplace $\Delta\phi = 0$ à partir de laquelle nous pouvons obtenir le champ électrique $\vec{E} = -\overrightarrow{grad} \phi$. En coordonnées sphériques, l'équation de Laplace est de la forme :

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \partial_r (r^2 \partial_r) + \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin \theta} \partial_\phi^2 \right] \psi(r, \theta, \phi) = 0 \quad (I-41)$$

En raison de la symétrie azimutale, la solution générale est indépendante de ϕ et a la forme :

$$\psi_s(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (I-42)$$

$$\psi_d(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (B_l r^l + C_l r^{-l-1}) P_l(\cos \theta) \quad (I-43)$$

Où ψ_s est le potentiel à l'intérieur de la sphère et $\psi_d = \psi_{dif} + \psi_0$ le potentiel à l'extérieur de la sphère, composé d'une partie entrante et d'une partie diffusée. Lors de l'application de conditions aux limites à l'interface $r = a$ pour la partie tangentielle du champ électrique ($\partial_\theta \psi_i = cte$ pour $i = s, d$) et pour la partie longitudinale du déplacement du champ ($\epsilon_i \partial_r \psi_i = cte$), les potentiels sont égaux à :

$$\psi_s(r, \theta) = - \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_s + 2\epsilon_d} E_0 r \cos \theta \quad (I-44)$$

$$\psi_d(r, \theta) = E_0 r \cos \theta - \frac{\epsilon_s - \epsilon_d}{\epsilon_s + 2\epsilon_d} E_0 \frac{a^3}{r^2} \cos \theta \quad (I-45)$$

$$\psi_d(r, \theta) = E_0 r \cos \theta - \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_d} E_0 \frac{a^3}{r^2} \cos \theta \quad (I-46)$$

$$\text{Avec } \vec{p} = 4 \pi a^3 \varepsilon_o \varepsilon_d \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_d} \vec{E}_0 \quad (\text{I-47})$$

Nous avons introduit ici le moment dipolaire \vec{p} induit dans la sphère par le champ extérieur. Le champ électrique peut alors être exprimé par :

$$\vec{E}_s = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_d} \vec{E}_0 \quad (\text{I-48})$$

$$\vec{E}_d = \vec{E}_0 + \frac{1}{4 \pi \varepsilon_o \varepsilon_d} \frac{3 \vec{n}(\vec{n}\vec{p}) - \vec{p}}{r^3} \quad (\text{I-49})$$

Où $\vec{n} = \vec{r}/r$ est le vecteur unitaire dans la direction du point d'intérêt. La polarisabilité, définie par la relation $\vec{p} = \varepsilon_o \varepsilon_d \alpha \vec{E}_0$ devient alors :

$$\alpha = 4 \pi \varepsilon_o a^3 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_d} \quad (\text{I-50})$$

Notons que cela a la même forme que l'équation de Clausius-Mosotti. La section efficace de diffusion de la sphère est alors obtenue en divisant la puissance totale rayonnée du dipôle $P = \omega^4 / (12 \pi \varepsilon_o \varepsilon_d c^3 |p|^2)$ par l'intensité de l'onde excitatrice $I = (1/2) c \varepsilon_o \varepsilon_d E_0^2$:

$$\sigma_{dif} = \frac{k^4}{6\pi \varepsilon_o^2} |\alpha(\omega)|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_d} \right|^2 \quad (\text{I-51})$$

La Figure I-6 montre des tracés de la section transversale de diffusion normalisée pour les particules d'argent et d'or. On observe un décalage vers le rouge de la résonance en augmentant la constante diélectrique de l'environnement diélectrique.

La puissance dissipée du faisceau incident par le plasmon n'est pas seulement due à la diffusion mais également à l'absorption. La somme de l'absorption et de la diffusion s'appelle l'extinction. En utilisant le théorème de Poynting, nous savons que la puissance dissipée par un dipôle ponctuel est $P_{abs} = (\omega/2) \text{Im}(\vec{\mu} \overline{E}_0^*)$. En utilisant $\vec{\mu} = \varepsilon_d \alpha \overline{E}_0^*$, la section efficace d'absorption devient :

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_o} \text{Im}(\alpha(\omega)) = 4 \pi k a^3 \text{Im}\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_d}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_d}\right) \quad (\text{I-52})$$

On voit que la diffusion varie comme a^6 , tandis que le processus d'absorption varie comme a^3 . En conséquence, la diffusion est dominante pour les grosses particules, alors que pour les plus petites particules, l'extinction est dominée par l'absorption. La transition entre les deux régimes est caractérisée par un changement de couleur. Par exemple, les petites

particules d'or absorbent le vert et le bleu et apparaissent donc en rouge. D'autre part, les grosses particules d'or se dispersent principalement dans le vert et apparaissent verdâtres. Cet effet est utilisé dans les verres de couleur, comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre

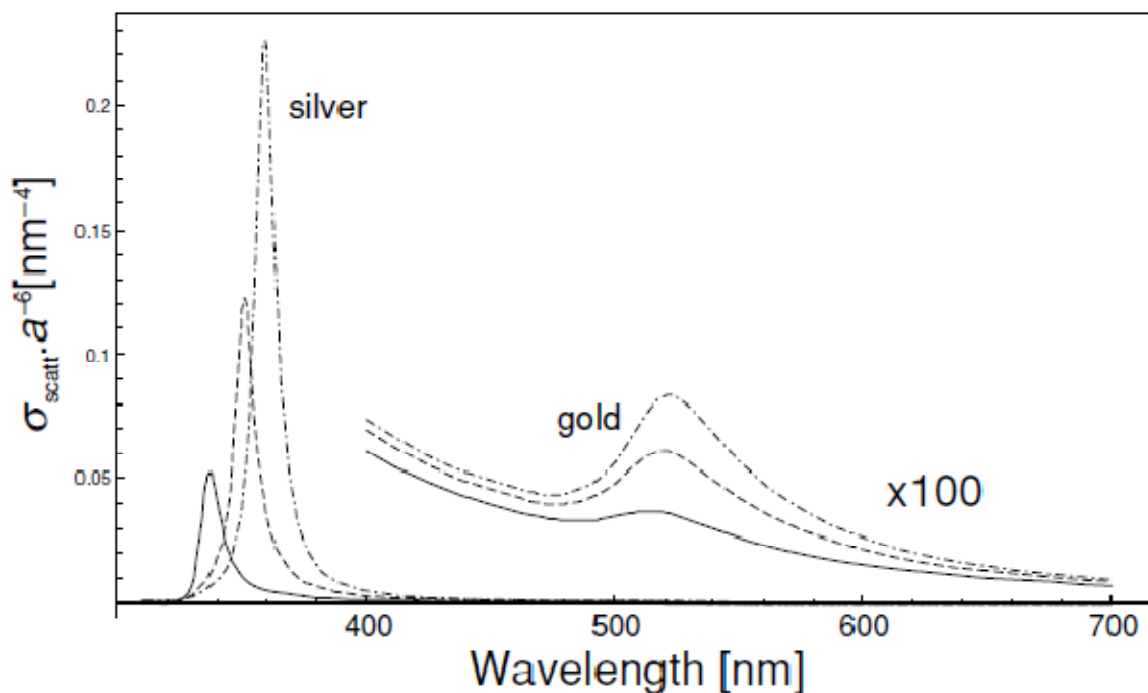


Figure I-6: Tracés de la section transversale de diffusion des particules sphériques d'Ag et Au dans différents environnements normalisés par a^6 (a : rayon de la particule). Ligne continue: vide, $n = 1$; ligne pointillée: eau, $n = 1,33$; ligne pointillée: verre, $n = 1,5$ [78].

VI-CONCLUSION

Le chapitre I présente une étude bibliographique sur les agrégats métalliques : propriétés et applications dans différents domaines, voies de synthèse. Ainsi les principes de la radiolyse, celle du nickel en particulier, ont été illustrés. Enfin, le comportement optique des nanoparticules métalliques a été présenté. Le spectre d'absorption de nanoparticules des métaux nobles Ag et Au présente une bande dans le domaine visible, attribuée aux plasmons de surface. Lorsque la taille des nanoparticules augmente, le maximum de cette bande se déplace vers le rouge. La forme des nanoparticules influe sur le spectre UV-visible (largeur, profil et nombre de bandes).

RÉFÉRENCES

- [1] P. Montano, G. Shenoy, E. Alp, W. Schulze, J. Urban, *Physical review letters* 56 (1986) 2076.
- [2] J.-P. Borel, *Surface science* 106 (1981) 1.
- [3] M.M. Kappes, M. Schär, P. Radi, E. Schumacher, *The Journal of chemical physics* 84 (1986) 1863.
- [4] A. Herrmann, E. Schumacher, L. Wöste, *The Journal of Chemical Physics* 68 (1978) 2327.
- [5] J. Farges, M. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, *Entre l'atome et le cristal: les agregats* (1982) 185.
- [6] A. Renou, M. Gillet, *Surface Science* 106 (1981) 27.
- [7] J. Korecki, K. Krop, *Surface Science* 106 (1981) 444.
- [8] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer Verlag, Berlin (1995).
- [9] M. Delcourt, J. Belloni, *Radiochem. Radioanal. Lett* 13 (1973) 329.
- [10] W. Plieth, *The Journal of Physical Chemistry* 86 (1982) 3166.
- [11] W. Parak, L. Manna, F. Simmel, D. Gerion, A. Alivisatos, G. Schmid, Wiley-VCH, Weinheim. Hines, M. and P. Guyot-Sionnest (1996) *Synthesis and characterization of strongly luminescent ZnS-capped CdSe nanocrystals*. *J. Phys. Chem* 100 (2004) 468.
- [12] M. Ferrari, *Clinical Chemistry* 50 (2004) 981.
- [13] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Physical Review Letters* 45 (1980) 821.
- [14] H.M. Smith, A. Turner, *Applied Optics* 4 (1965) 147.
- [15] V. Dupuis, J. Perez, J. Tuaille, V. Paillard, P. Mélinon, A. Perez, B. Barbara, L. Thomas, S. Fayeulle, J. Gay, *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 6676.
- [16] C. D'Orleans, *Université Louis Pasteur-Strasbourg I*, 2003.
- [17] E. Venturini, J. Wilcoxon, P. Newcomer, *MRS Online Proceedings Library Archive* 351 (1994).

- [18] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, 2013.
- [19] D. Yu, C. Lee, I. Bello, X. Sun, Y. Tang, G. Zhou, Z. Bai, Z. Zhang, S. Feng, Solid State Communications 105 (1998) 403.
- [20] Z. Bai, D. Yu, H. Zhang, Y. Ding, Y. Wang, X. Gai, Q. Hang, G. Xiong, S. Feng, Chemical Physics Letters 303 (1999) 311.
- [21] P. Gao, Y. Ding, Z. Wang, Nano Letters 3 (2003) 1315.
- [22] E. Amouyal, M. Georgopoulos, M.-O. Delcourt, New journal of chemistry 13 (1989) 501.
- [23] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latrèche, M. Bettahar, J. Belloni, J. Marignier, Radiation Physics and Chemistry 74 (2005) 185.
- [24] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E. Boudjennad, J. Belloni, M. Bettahar, N. Keghouche, Catalysis today 113 (2006) 157.
- [25] S. Chettibi, N. Keghouche, Y. Benguedouar, M. Bettahar, J. Belloni, Catalysis letters 143 (2013) 1166.
- [26] Y. Mukainakano, K. Yoshida, S. Kado, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, Chemical Engineering Science 63 (2008) 4891.
- [27] B. Pawelec, P. Castano, J. Arandes, J. Bilbao, S. Thomas, M. Pena, J. Fierro, Applied Catalysis A: General 317 (2007) 20.
- [28] F. Cheng, H. Ma, Y. Li, J. Chen, Inorganic chemistry 46 (2007) 788.
- [29] M.-k. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, Electrochimica Acta 45 (2000) 4211.
- [30] J.-F. Drillet, A. Ee, J. Friedemann, R. Kötz, B. Schnyder, V. Schmidt, Electrochimica Acta 47 (2002) 1983.
- [31] S. Lu, W.W. Lonergan, J.P. Bosco, S. Wang, Y. Zhu, Y. Xie, J.G. Chen, Journal of Catalysis 259 (2008) 260.
- [32] Y. Zhao, E. Yifeng, L. Fan, Y. Qiu, S. Yang, Electrochimica acta 52 (2007) 5873.
- [33] F. Seridi, S. Chettibi, N. Keghouche, P. Beaunier, J. Belloni, Radiation Physics and Chemistry 130 (2017) 76.
- [34] R. Corriu, P. Noziere, C. Weisbuch, London-Paris-News Yor (2004).

- [35] L. François, Paris 11, 2000.
- [36] S. Tanaka, Z. Aspanut, H. Kurita, C. Toriyabe, Y. Hatuskade, S. Katsura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300 (2006) e315.
- [37] B. Halford, *Science & Technology* 84 (2006) 34.
- [38] C. Ferradini, J. Pucheault, *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*, Masson, 1983.
- [39] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, *Journal of physical and chemical reference data* 17 (1988) 513.
- [40] E. Hart, M. Anbar, New York (1970).
- [41] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt, *New Journal of Chemistry* 22 (1998) 1239.
- [42] A. Henglein, P. Mulvaney, T. Linnert, *Faraday Discussions* 92 (1991) 31.
- [43] J. Belloni, M. Delcourt, C. Leclere, *Nouveau Journal de Chimie* 6 (1982) 507.
- [44] M. Mostafavi, G. Dey, L. Francois, J. Belloni, *The Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 10184.
- [45] A. Henglein, *Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 2209.
- [46] J. Marignier, J. Belloni, M. Delcourt, J. Chevalier, *Nature* 317 (1985) 344.
- [47] J. Marignier, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1987).
- [48] J.-L. Marignier, J. Belloni, *Journal de chimie physique* 85 (1988) 21.
- [49] N. Keghouche, thèse 3ème cycle, 1983.
- [50] H. Yokoi, S. Kawata, M. Iwaizumi, *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986) 3358.
- [51] M. Mostafavi, J. Belloni, *Recent Research Developments in Physical Chemistry* 1 (1997) 459.
- [52] G.A. Somorjai, M.-P. Delplancke, *Chimie des surfaces et catalyse*, Ediscience International (1995).
- [53] L. Falicov, G. Somorjai, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 82 (1985) 2207.

- [54] G.A. Somorjai, M.-P. Delplancke, (1995).
- [55] G.A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions: surfaces*, Cornell University Press, 1981.
- [56] P. Gallezot, *Journal de Chimie Physique* 78 (1981) 881.
- [57] O. Platzter, *Paris* 11, 1989.
- [58] N. Keghouche, *Thèse de Doctorat d'état*, Univ Paris XI, Orsay, 1993.
- [59] S. Remita, M. Mostafavi, M. Delcourt, *Radiation Physics and Chemistry* 47 (1996) 275.
- [60] M. Tréguer, *Thèse de Doctorat*, Univ Paris XI, Orsay, 1999.
- [61] T. Sosebee, M. Giersig, A. Holzwarth, P. Mulvaney, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 99 (1995) 40.
- [62] S. Remita, G. Picq, J. Khatouri, M. Mostafavi, *Radiation Physics and Chemistry* 54 (1999) 463.
- [63] C.D. Jonah, B.M. Rao, *Radiation chemistry: present status and future trends*, Elsevier, p411, 2001.
- [64] P. Brun, *Catalyse et catalyseurs en chimie organique*, Masson, 1970.
- [65] G.V. Buxton, R.M. Sellers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 71 (1975) 558.
- [66] M. Hecquet, J. Roux, G. Simonoff, J. Sutton, *International Journal for Radiation Physics and Chemistry* 1 (1969) 529.
- [67] M. Kelm, J. Lilie, A. Henglein, E. Janata, *The Journal of Physical Chemistry* 78 (1974) 882.
- [68] M. Freiberg, D. Meyerstein, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 73 (1977) 622.
- [69] M. Mostafavi, J. Marignier, J. Amblard, J. Belloni, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 34 (1989) 605.
- [70] J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, J. Belloni, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 26 (1993) 82.

- [71] J. Khatouri, J. Ridard, M. Mostafavi, J. Amblard, J. Belloni, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 34 (1995) 57.
- [72] C. Jackschath, I. Rabin, W. Schulze, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 22 (1992) 517.
- [73] Y. Gauduel, P.J. Rossky, *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects: Royaumont, France 1993*, Amer Inst of Physics, p541, 1994.
- [74] A. Henglein, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 81 (1977) 556.
- [75] R.S.D. J. H. Baxendale, *Proc. Chem. Soc.* (1963) 148.
- [76] J.H. Baxendale, R.S. Dixon, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 43 (1964) 161.
- [77] A.I. Fernández-Domínguez, F.J. García-Vidal, L. Martín-Moreno, *Nature Photonics* 11 (2017) 8.
- [78] S.A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [79] M.L. Brongersma, P.G. Kik, *Surface plasmon nanophotonics*, Springer, 2007.
- [80] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of nano-optics*, Cambridge university press, 2012.
- [81] M. Agio, A. Alù, *Optical antennas*, Cambridge University Press, 2013.
- [82] F. Capolino, *Theory and phenomena of metamaterials*, CRC press, 2009.
- [83] D.L. Mills, V.M. Agranovich, *Surface Polaritons: Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces*, North-Holland Publ., 1982.
- [84] E. Kretschmann, H. Raether, *Zeitschrift für Naturforschung A* 23 (1968) 2135.
- [85] A. Otto, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* 216 (1968) 398.
- [86] R. Ritchie, E. Arakawa, J. Cowan, R. Hamm, *Physical Review Letters* 21 (1968) 1530.
- [87] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Ghaemi, T. Thio, P. Wolff, *Nature* 391 (1998) 667.
- [88] W.L. Barnes, W.A. Murray, J. Dintinger, E. Devaux, T. Ebbesen, *Physical review letters* 92 (2004) 107401.

- [89] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. ACS Publications, 2003.
- [90] Z. Xu, Optical Properties of Metal Clusters By Uwe Kreibig (I. Physikalisches Inst. der RWTH Aachen, Germany) and Michael Vollmer (Technische Physik Brandenburg, Germany). Springer: New York. 1994. xvii+ 532 pp. ISBN 0-387-57836-6. ACS Publications, 1996.
- [91] T. Cosgrove, Colloid science: principles, methods and applications, John Wiley & Sons, 2010.
- [92] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. ACS Publications, 2001.
- [93] H. DeVoe, The Journal of chemical physics 41 (1964) 393.
- [94] H. DeVoe, The Journal of chemical physics 43 (1965) 3199.
- [95] K. Carron, W. Fluhr, M. Meier, A. Wokaun, H. Lehmann, JOSA B 3 (1986) 430.
- [96] S. Zou, N. Janel, G.C. Schatz, The Journal of chemical physics 120 (2004) 10871.
- [97] M.A. Yurkin, A.G. Hoekstra, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 106 (2007) 558.
- [98] J. Parsons, Thèse de Doctorat PHD, Univ Exeter (2009).
- [99] C.L. Haynes, A.D. McFarland, L. Zhao, R.P. Van Duyne, G.C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, The Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 7337.
- [100] A.D. Humphrey, W.L. Barnes, Physical Review B 90 (2014) 075404.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous allons présenter le protocole de synthèse des échantillons ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ce travail. Nous parlerons d'abord des techniques d'analyse et de caractérisation (DRX, MEB, FTIR, RAMAN, UV-visible). Par la suite, nous décrirons l'accélérateur d'électrons de type FEBETRON 706 couplé à un dispositif optique de détection rapide nanoseconde, permettant de suivre l'évolution des espèces créées par l'impulsion. Enfin, nous présenterons l'accélérateur ELYSE du centre de cinétique rapide de nouvelle génération (picoseconde).

I-PRODUITS CHIMIQUES

Tous les produits chimiques utilisés correspondent au degré de pureté le plus élevé disponible commercialement (Tableau II.1). Le solvant utilisé pour la préparation de nos échantillons est de l'eau bi distillée ultra-pure de résistivité $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

Tableau II.1 Réactifs chimiques utilisés dans la préparation des échantillons

Produits	Symbole	Provenance
Sulfate de nickel	$\text{Ni SO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$	Prolabo
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Prolabo
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4	Prolabo
Oxyde de Silicium (Silice)	SiO_2	Sigma Aldrich
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Prolabo

II-METHODE DE SYNTHESE DES ECHANTILLONS

II-1- Préparation des échantillons

Les échantillons Ag/SiO₂ ont été élaborés par la méthode d'imprégnation du précurseur métallique par le support afin de favoriser d'abord les échanges ioniques entre le support et le précurseur métallique. L'imprégnation par échange ionique permet d'obtenir des dépôts avec une meilleure dispersion de l'argent actif relativement à ceux obtenus lorsque l'imprégnation s'effectue par mouillage sans interaction [1].

Le support est mélangé avec la solution du sel métallique. Les solutions aqueuses sont préparées en utilisant un volume bien défini contenant le précurseur métallique (sulfate d'argent), de concentration variable selon la charge voulue. Le pH de la solution est ajusté avec de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) au pH optimal, préalablement déterminé. Le mélange ainsi obtenu est mis sous agitation magnétique pendant 24 h à température ambiante afin d'assurer une bonne homogénéité du précurseur métallique sur le support.

Il faut noter que les échantillons Ag/SiO₂ sont préparés à l'abri de la lumière vu la photosensibilité du sulfate d'argent, par ailleurs les flacons contenant les échantillons sont recouverts de papier film afin d'éviter toute évaporation.

Après l'étape d'imprégnation, les échantillons sont séchés dans une étuve à T= 50°C. Une poudre est ainsi obtenue après broyage à l'aide d'un pilon dans un mortier en agate.

Plusieurs échantillons ont été préparés : quatre d'entre eux ont des teneurs initiales en argent différentes (2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 % en poids Ag⁺/SiO₂). Par la suite, nous noterons Ag/SiO₂ (x% pds) sachant que la proportion initiale est en ions Ag⁺. Les autres échantillons ont la même teneur en ions Ag⁺ (5% pds) et ont été soumis à un traitement thermique à l'air à des températures variant de 300 à 500°C.

II-2- Optimisation du pH

Les conditions optimales permettant l'adsorption après échange ionique de l'argent sur la silice vont être décrites dans ce qui suit. L'établissement d'une interaction électrostatique entre le support et le précurseur métallique permet d'assurer une bonne stabilité des échantillons.

Le précurseur métallique utilisé est une solution de sulfate d'argent Ag₂SO₄ de concentration 10⁻²M. La teneur théorique en argent (rapport entre la masse d'argent et la

masse du support) est fixée à 5% en poids. Le pH naturel, ou pH de la solution après ajout de Ag_2SO_4 avec SiO_2 est égal à 6,3. Les sites de silicium favorable à l'interaction électrostatique sont SiOH^- . Le point isoélectrique de SiO_2 étant situé autour de 2, il est tout à fait possible de fixer les ions Ag^+ dans les conditions de pH naturel [2,3].

Pour l'optimisation du pH d'adsorption de l'argent sur la silice, nous avons choisi une gamme de pH variant entre 7,5 et 10,5 (Tableau II.2). Ces pH sont supérieurs au point isoélectrique de SiO_2 et sont donc situés dans une région où celui-ci est chargé négativement, favorable à l'établissement d'une interaction électrostatique avec le précurseur d'argent. L'ajout de quantités croissantes d'hydroxyde d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{OH}$ permet d'augmenter le pH du précurseur de la valeur 7,2 à 10,5.

Tableau II.2 Valeurs du pH en début et à la fin de l'étape d'imprégnation.

pH initial	7,2	8,2	9,3	9,1	9,8	10,1	10,3
pH final après 24 h	7,5	8,0	9,2	8,8	9,4	9,3	9,9

Le Tableau II. 2 montre une diminution plus importante pour la valeur du pH initial égale à 10,1. Cela indique que l'échange ionique sur les sites de la surface du support le plus important se produit pour cette valeur [4]. La valeur du pH = 10,1 a été utilisée ensuite pour la préparation des nanocomposites Ag/SiO_2 .

Le même protocole a été utilisé pour la préparation des échantillons Ni/SiO_2 . Le pH optimal trouvé est de : 8,2

III-TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION

III-1- Le MEB : Microscope Electronique à Balayage

Les observations ont été effectuées sur deux microscopes électroniques à balayage (MEB). Le premier de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible au LMDM de l'université Frères Mentouri Constantine1. Le deuxième de même marque TESCAN VEGA 3 plus récent disponible à l'ISTA de l'Université d'Oum El Bouaghi. Cet appareil permet de visualiser la morphologie et la taille des grains des échantillons. Les images ont été réalisées

en électrons secondaires. La tension d'observation est comprise entre 5 et 30 kV. La microscopie électronique à balayage (MEB) a le gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules de taille supérieure à 100 nm.

Le principe de la microscopie (MEB) consiste à balayer un échantillon par une sonde électronique, assurant ainsi une excitation locale du solide. L'interaction entre les faisceaux d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. La métallisation de la surface de l'échantillon s'avère nécessaire dans le but de faciliter le passage des électrons à travers l'échantillon et d'évacuer le reste vers le bord de ce dernier. Pour cela, la poudre Ag (ou Ni)/SiO₂ est déposée sur une pastille de carbone puis recouverte d'une fine couche d'or au métalliseur.

III-2- La Diffraction des rayons X : DRX

III-2-1- Principe

Max Von Laue, a découvert en 1912, que les substances cristallines agissent comme des réseaux de diffraction tridimensionnels pour des longueurs d'onde de rayons X similaires à l'espacement des plans dans un réseau cristallin. La diffraction des rayons X est aujourd'hui une technique courante pour l'étude des structures cristallines et de l'espacement atomique. Elle est basée sur une interférence constructive de rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Ces derniers sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique et collimaté et sont concentrés afin d'être dirigés vers l'échantillon.

L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg $n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$. Où n est l'ordre de réflexion, λ la longueur d'onde, θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires, caractéristiques du matériau.

Ces rayons X diffractés sont alors détectés, traités et comptés. En balayant l'échantillon à travers une gamme d'angles 2θ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau doivent être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. La conversion des pics de diffraction en espacements d permet l'identification du minéral, car

chaque minéral possède un ensemble d'espacement unique en d . Généralement, ceci est obtenu en comparant les espacements d avec les modèles de référence standard. Toutes les méthodes de diffraction sont basées sur la génération de rayons X dans un tube à rayons X. Les rayons X sont dirigés sur l'échantillon et les rayons diffractés sont collectés. Un élément clé de toute diffraction est l'angle θ entre les rayons incidents et diffractés.

III-2-2- Appareillage utilisé

Les analyses spectrales ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque PANALYTICAL EMPYRIAN du Laboratoire LMDM, UFMC 1. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$, en utilisant la radiation K_{α} dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 10° et 80° .

Nous avons travaillé avec un courant $I = 40 \text{ mA}$ et une haute tension du générateur de rayons X $V = 40 \text{ kV}$. Le balayage est effectué sur un intervalle d'angles compris entre 20 et 80° . Le pas est de 0.02626° .

III-3-La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier : FTIR

III-3-1- Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique importante en chimie-physique. C'est un moyen facile d'identifier la présence de certains groupes fonctionnels dans une molécule. En outre, on peut utiliser la collection unique de bandes d'absorption pour confirmer l'identité d'un composé pur ou pour détecter la présence d'impuretés spécifiques. L'analyse par spectroscopie infrarouge repose sur le fait que les molécules ont des fréquences spécifiques de vibrations internes. Ces fréquences apparaissent dans la région infrarouge du spectre électromagnétique variant de 200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Lorsqu'un échantillon est placé dans un faisceau de rayonnement infrarouge, l'échantillon absorbe le rayonnement à des fréquences correspondant aux fréquences vibratoires moléculaires, mais transmet toutes les autres fréquences. Les fréquences de rayonnement absorbées sont mesurées par un spectromètre infrarouge, et le tracé résultant de l'énergie absorbée par rapport à la fréquence est appelée spectre infrarouge. L'identification d'une substance est donc possible car tous les matériaux ont des vibrations différentes et produisent des spectres infrarouges différents. De plus, à partir des fréquences d'absorption, il

est possible de déterminer si différents groupes chimiques sont présents ou absents dans une structure chimique. Outre la nature caractéristique de l'absorption, l'ampleur de l'absorption due à une espèce donnée est liée à la concentration de cette espèce.

III-3-2- Appareillage utilisé

Le matériel utilisé est un spectromètre d'absorption FTIR (Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy), de marque JASCO modèle FT/IR 460 plus avec accessoires transmission et sphère d'intégration disponible au laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux de l'université d'Oum El Bouaghi.

Les spectres enregistrés $A = f(\sigma)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes.

La technique utilisée est la technique de pastillage. Elle consiste à faire l'étude sur de la poudre mélangé avec du KBr, dans la proportion de 5% (KBr étant transparent dans la zone d'étude). Le mélange est mis sous une pression de 10 tonnes.cm⁻². Une pastille à faces parallèles est ainsi obtenue. Cette dernière est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux, dont le nombre d'onde varie entre 400 et 4000 cm⁻¹.

III-4- La Spectrophotométrie UV-Visible

III-4-1- Principe

L'absorption de la lumière visible ou de la lumière ultraviolette par un composé chimique produira un spectre distinct. Lorsque les rayonnements ultraviolets sont absorbés, il en résulte une excitation des électrons de l'état fondamental vers un état énergétique plus élevé. La théorie qui tourne autour de ce concept stipule que l'énergie du rayonnement ultraviolet absorbé est en réalité égale à la différence d'énergie entre l'état d'énergie supérieur et l'état fondamental. Le principe de la spectrophotométrie UV-visible suit la loi de Beer-Lambert. Cette loi s'exprime à travers l'équation (II-1) :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad (\text{II-1})$$

Où : - $A(\lambda)$ est l'absorbance d'un faisceau lumineux monochromateur d'intensité I_0

- I_t l'intensité transmise définie par : $I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \lambda \cdot l \cdot c}$ (II-2)

$$\text{avec } \varepsilon_{\lambda} = \alpha / \ln(10)$$

α est le coefficient d'absorption en $\text{m}^3 \text{mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$

ℓ longueur du trajet optique suivi par le faisceau en cm

c concentration en mole l^{-1} des espèces absorbantes

III-4-2- Appareillage utilisé

Un spectrophotomètre UV-visible de marque JASCO modèle V-750 a été utilisé. Il est à double faisceau et sa gamme spectrale s'étend de 190 nm à 900 nm (ultra violet). Il est également possible de travailler sur des échantillons sous forme de poudre grâce au porte échantillon PSH-001, qui collecte la diffusion de lumière par réflectance de l'échantillon. Le spectrophotomètre est constitué des éléments suivants :

- Une source de rayonnement composée de deux lampes, l'une à décharge (deutérium) et l'autre est une lampe halogène. La gamme de mesure est atteinte par une simple commutation de source.
- Un monochromateur dont le rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel se fait la mesure qui est constitué par des lentilles convergentes et un réseau de diffraction
- Une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- Un photomultiplicateur.

Pour l'enregistrement des spectres, il se fait via le logiciel *Spectra Manager II*.

III-5- La Spectroscopie Raman

Le phénomène de diffusion inélastique de la lumière est à la base de la spectroscopie Raman. Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation électromagnétique, de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée. Si la fréquence est la même que la radiation incidente, on est dans le cas de la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique. Si la fréquence est différente, on est dans le cas de la diffusion Raman ou diffusion inélastique.

Les échantillons sous forme de poudre ont été analysés par Spectroscopie Raman, au sein du Laboratoire de Céramiques de l'Université Constantine 1, en utilisant une source laser de longueur d'onde 532 nm d'un micro-Raman SENTERRA BRUKER. Dans notre étude les spectres Raman ont été obtenus à température ambiante. La puissance du laser a été maintenue faible pour éviter tout effet de chauffage de l'échantillon.

IV-RADIOLYSE PULSEE

La technique utilisée lors de notre expérience est la radiolyse pulsée au moyen d'un accélérateur d'électrons associée à une détection par spectrophotométrie d'absorption optique résolue en temps. Grâce à cette technique, il est possible de suivre en temps les espèces chimiques créées par l'impulsion provenant d'un accélérateur d'électrons contrairement à la radiolyse continue où seules les espèces stables peuvent être analysées.

La résolution temporelle des mesures effectuées dépend de la durée d'impulsion des électrons. En général, la technique de radiolyse pulsée est une méthode très efficace pour suivre l'évolution en temps d'espèces chimiques à courte durée de vie tels que des ions, des radicaux. La technique de radiolyse pulsée permet d'étudier les propriétés des espèces transitoires, comme par exemple le spectre d'absorption, d'émission, les constantes de vitesse des réactions chimiques,...

Cette technique est utilisée non seulement en chimie sous rayonnement mais plus généralement dans l'étude de nombreux procédés chimiques ou biochimiques dès lors que les espèces en jeu peuvent être produites par ionisation.

Le principe de la méthode consiste à générer les espèces transitoires dans un temps négligeable vis-à-vis des constantes de temps des réactions ultérieures qui les détruisent pour en créer d'autres, transitoires ou stables. Pour cela on recourt à une irradiation pulsée au moyen de faisceau d'électrons que l'on sait produire sous forme d'impulsion très courte. Ces espèces créées sont donc par la suite détectées au moyen de diverses techniques résolues en temps.

IV-1 L'accélérateur FEBETRON

IV-1-a Description et caractéristiques

Nous avons utilisé un dispositif disponible au laboratoire LCP (Orsay) qui est un accélérateur d'électrons de type FEBETRON 706 fabriqué par Field Emission Corporation. L'impulsion est délivrée grâce à 30 condensateurs qui peuvent être chargés lentement en parallèle à 30 kV chacun. Ils sont ensuite déchargés rapidement en série en une vingtaine de

nanosecondes. Afin d'augmenter la reproductibilité d'une impulsion à l'autre et diminuer les perturbations, un gaz sous haute pression est utilisé comme diélectrique plutôt que l'huile. Cette décharge en cascade des condensateurs l'un dans l'autre provoque l'arrachement et l'accélération des électrons qui traversent une anode constituant la fenêtre de sortie du faisceau. Cette dernière est formée par un mince feuillard de tungstène. Pour faire varier l'intensité des impulsions d'électrons, on interpose sur le trajet du faisceau, à la sortie de l'accélérateur et juste avant la cellule contenant l'échantillon, un disque (diaphragme) percé d'un trou doublé d'un feuillard en inox qui permet la diffusion des électrons. On dispose de plusieurs diaphragmes de différents diamètres permettant aussi d'obtenir différentes doses d'irradiation. Celles-ci varient en fonction de l'épaisseur du feuillard, de la nature du matériau et de du diamètre du trou (Figure II-1) [5].

Les caractéristiques de l'accélérateur [6] FEBETRON 706 sont :

- Durée d'impulsion à mi-hauteur : 3 ns
- Energie maximale d'un électron : 500 keV
- Intensité du courant crête : 7000 A
- Nombre d'électrons par impulsion : 10^{14} électrons
- Dose par impulsion : de 20 Gy à 2000 Gy

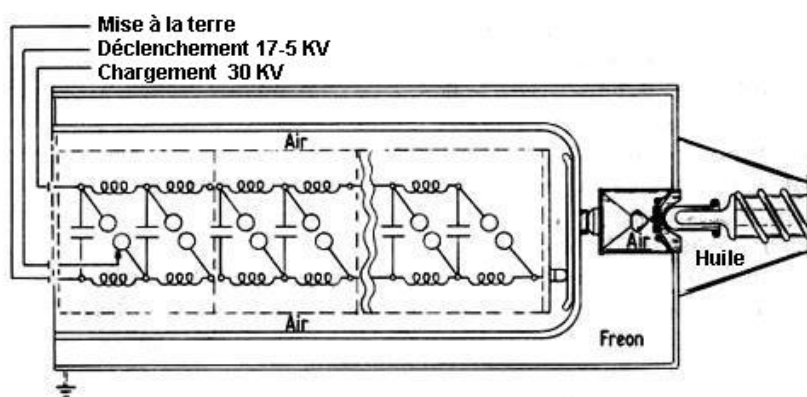


Figure II-1 Schéma de principe de l'accélérateur FEBETRON 706

IV-1-b Cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation est conçue en quartz suprasil [7] Figure II-2 afin de pouvoir faire des mesures dans l'UV et de diminuer au maximum les émissions de fluorescence. Elle est fixée à la sortie de l'accélérateur sur un support démontable. L'épaisseur de la fenêtre d'entrée des électrons n'est que de 200 μm afin d'empêcher le faisceau d'être fortement absorbé car le pouvoir de pénétration des électrons de 600 keV est relativement faible. L'analyse

spectrophotométrique se fait perpendiculairement au faisceau d'électrons à travers deux faces optiques Figure II-3 qui servent aussi à maintenir la cellule sur un support métallique, qui à son tour va se fixer sur la sortie de l'accélérateur d'électrons. Ce support est muni de trois vis micrométriques afin de bien positionner la cellule devant le faisceau d'analyse.

La cellule est reliée aussi à un dispositif permettant de renouveler la solution irradiée (Figure II-4) après chaque impulsion. Afin d'empêcher la capture par l'oxygène des électrons solvatés formés, elle est reliée à un système de dégazage qui assure une circulation d'azote. Avant de l'introduire dans la cellule d'irradiation, la solution est dégazée pendant 10 minutes.

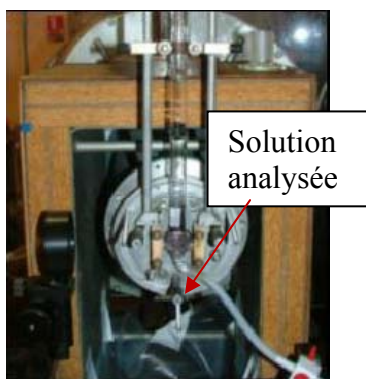
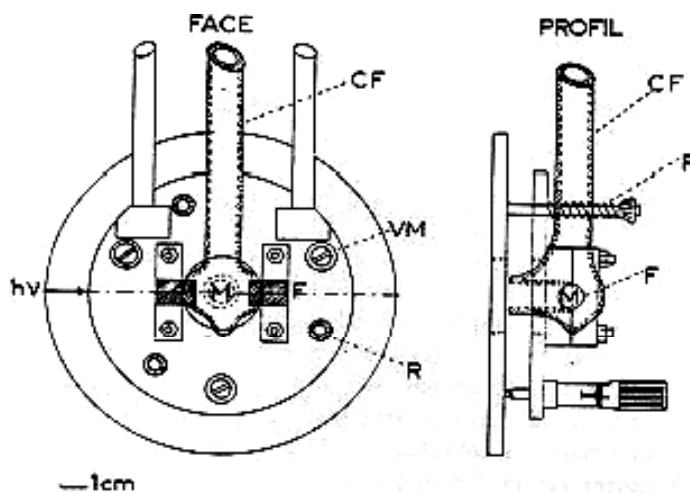


Figure II-2. Cellule d'irradiation

hv : Lumière d'analyse

VM : Vis micrométrique

F : Fenêtré optique

R : vis de fixation de la platine

CF : Cellule FEBETRON

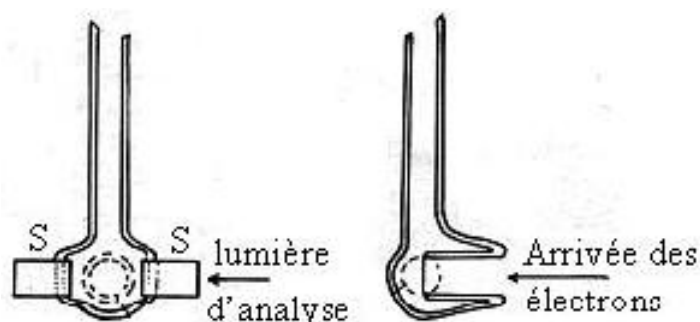


Figure II-3 Schéma de la cellule seule avec ses deux prolongements (S) pour le passage du faisceau d'analyse.

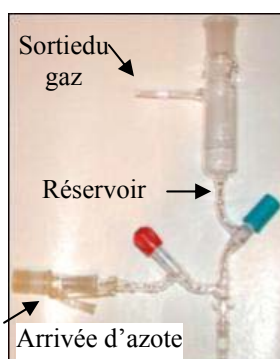


Figure II-4 Dispositif permettant le dégazage de la solution et monté sur la cellule

IV-1-c Détection spectroscopique

Un système synchronisé de spectrophotométrie résolue en temps est associé au FEBETRON pour suivre l'évolution des espèces transitoires générées lors de la radiolyse pulsée d'une solution, grâce à la mesure en temps réel de la variation d'absorption de la lumière au cours du temps.

La lumière d'analyse est fournie par une lampe au xénon de 75 W refroidie en permanence par une circulation d'eau froide. Il s'agit d'une lampe continue (synchronisée avec le déclenchement de l'impulsion) qui délivre un flash intense de lumière blanche avec un niveau constant de lumière. Cette lampe est placée au premier foyer d'un miroir elliptique qui focalise la lumière au second foyer à l'entrée d'une fibre optique qui assure l'acheminement du faisceau d'analyse jusqu'à une autre lentille dont la fonction est de focaliser la lumière au centre de la cellule sur l'axe central du faisceau d'électrons. Après la cellule, le faisceau lumineux est repris par des lentilles pour être ensuite focalisé sur la fente d'entrée d'un

monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde (λ) à laquelle on souhaite faire la mesure. Avant l'entrée dans le monochromateur, il est possible d'interposer d'une part des filtres de densité optique neutre (filtres gris) afin d'ajuster l'intensité de la lumière et d'autre part des filtres colorés pour éliminer les longueurs d'onde harmoniques de celle que l'on désire sélectionner ($\lambda/2$). En effet, ces longueurs d'onde sont diffractées (à l'ordre 2) par le monochromateur suivant le même parcours que la longueur d'onde λ et se trouvent ainsi mélangées avec elle.

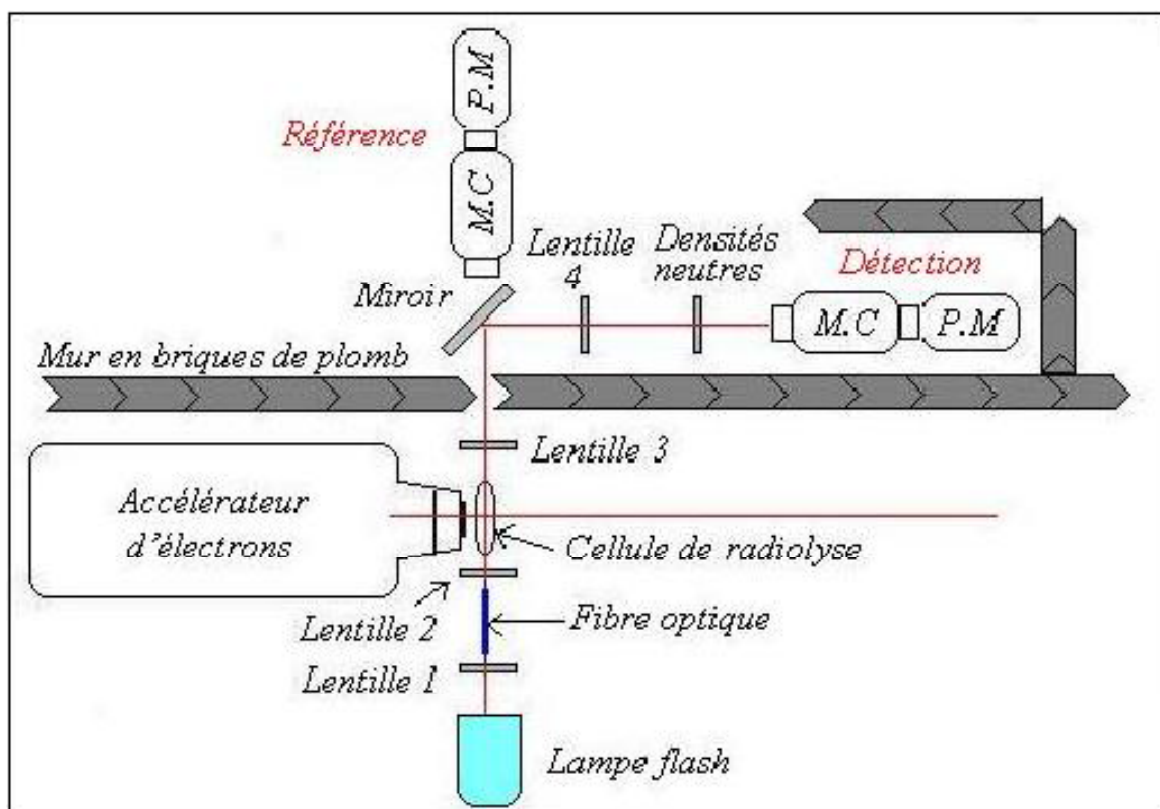


Figure II-5 Schéma du montage optique utilisé lors de la détection des espèces transitoires générées par l'impulsion d'électrons du FEBETRON.

MC : Monochromateur ; PM : Photomultiplicateur

A la sortie du monochromateur, la lumière de longueur d'onde désirée, est envoyée sur la photocathode d'un photomultiplicateur qui transforme l'intensité lumineuse en un courant électrique qui lui est proportionnel. Enfin l'acquisition, la visualisation et le traitement du signal se font par un oscilloscope et un ordinateur (Figure II-5). Le dispositif optique nous permet de varier la longueur d'onde de 270 à 1000 nm, le temps de la nanoseconde à la minute et une résolution de 1 nanoseconde.

Il ya lieu de noter que la lampe est utilisée de deux façons différentes suivant les temps dans lesquels on cherche à mesurer les évolutions des absorptions transitoires. Dans les temps longs, supérieurs à la milliseconde, la lampe est utilisée de manière normale en introduisant une résistance de charge dans le circuit. Dans les temps courts, entre la nanoseconde et la milliseconde, la lampe est utilisée de façon surtendue en lui appliquant une décharge provenant d'un condensateur pendant 1 ms. Durant ce temps, le flux de photons peut être détecté sans utiliser une résistance de charge.

Pour suivre l'évolution des espèces transitoires après leur création, il faut synchroniser temporellement l'impulsion des électrons fournis par le FEBETRON et la lumière d'analyse (lampe surtendue). Pour cela, on se place dans un intervalle de temps où le signal de la lampe est quasiment constant (forme un plateau). Après avoir sélectionné ce domaine de temps par un trigger, on synchronise entre la surtension de la lampe, le lancement de l'impulsion et le déclenchement de l'acquisition par l'oscilloscope, en tenant compte du retard dû au transport du signal dans les câbles électriques (estimé à 5 ns par mètre). Après ce retard, on récupère le déclin qui sera converti par le logiciel SYSAPOS en densité optique.

IV-1-d Traitement des signaux obtenus sur le FEBETRON

Le signal est visualisé sur un oscilloscope à mémoire numérique, ayant une bande passante maximale de 500 MHz, qui peut mémoriser jusqu'à 4 signaux simultanés. Ce dernier montre l'évolution de la tension du courant délivré par le photomultiplicateur en fonction du temps. L'oscilloscope est piloté par un micro-ordinateur et l'exploitation des signaux se fait via un logiciel (SYSAPOS) développé spécialement à cet effet. Ce logiciel permet de transformer des signaux bruts, enregistrés sur l'oscilloscope, afin d'obtenir l'évolution avec le temps de la densité optique (DO). Comme cette grandeur est directement proportionnelle à la concentration des espèces étudiées, on peut ainsi observer immédiatement l'absorption de l'espèce considérée en fonction du temps. En effet, cette absorbance est donnée par la loi de Beer-lambert :

Pour obtenir la densité optique en fonction du temps on applique la loi d'absorption de la lumière dans un milieu. Ainsi la densité optique au temps t est définie de la manière suivante :

$$DO_t = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (\text{II-3})$$

Où I_0 est l'intensité enregistrée avant l'impulsion d'électrons et I_t est l'intensité enregistrée à un temps t donné après l'irradiation pulsée.

D'autre part, la DO_t est proportionnelle à la concentration de l'espèce étudiée, qui intervient dans les lois cinétiques de réaction, on peut ainsi observer immédiatement l'absorption de l'espèce considérée en fonction du temps. En effet, la DO_t est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$DO_t = \varepsilon l c_t \quad (\text{II-4})$$

Où : DO_t : La densité optique ou absorbance de l'espèce étudiée à la longueur d'onde λ et au temps t .

ε : Le coefficient d'extinction optique du composé à la longueur d'onde λ .

l : Le parcours optique.

c_t : La concentration du composé absorbant au temps t .

A partir de l'évolution de la densité optique en fonction du temps, on peut effectuer des tests cinétiques pour le premier ordre ou deuxième ordre et déterminer ainsi les constantes de vitesse de réaction.

Pour les réactions de premier ou pseudo premier ordre :

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = \ln \frac{DO_t}{DO_0} = -k \times t \quad (\text{II-5})$$

Pour les réactions de deuxième ordre :

$$\frac{c_0}{c_t} - 1 = \frac{DO_t}{DO_0} - 1 = k \times t \times DO_0 \quad (\text{II-6})$$

On peut aussi obtenir le spectre d'absorption transitoire des espèces irradiées à un temps donné en portant la densité optique à ce temps en fonction de la longueur d'onde.

IV-2 L'accélérateur ELYSE

IV-2-a Description d'ELYSE

L'accélérateur ELYSE (Figure II-6) installé au Laboratoire de Chimie Physique LCP d'Orsay en 2004, délivre un faisceau d'électrons d'une énergie de 4 à 9 MeV [8] photodéclenché par un laser femtoseconde.

Ce dispositif, le seul existant en Europe, peut délivrer des paquets d'électrons avec une résolution temporelle de l'ordre de quelques picosecondes. L'une des spécificités des accélérateurs photodéclenchés du type d'ELYSE, tient dans le fait que le laser qui sert à produire les électrons est parfaitement synchronisé avec les pulses d'électrons. Cela donne par conséquent la possibilité d'effectuer à l'échelle picoseconde, des expériences «pompe-sonde» où la pompe est le faisceau d'électrons et la sonde synchronisée est le faisceau laser dont on peut prélever une faible partie comme source de lumière d'analyse pour mesurer l'absorption de l'échantillon irradié.

Cet accélérateur donne une impulsion de quelques picosecondes [9] avec une fréquence de répétition supérieure ou égale à 10 Hz. La durée de l'impulsion à mi-hauteur est de 5 picosecondes. Les électrons sont produits par effet photoélectrique au moyen d'un laser titane-saphir d'une longueur d'onde de 790 nm triplée en 264 nm et d'une largeur à mi-hauteur de 2 ps avec une énergie de 70 micro joules qui frappe perpendiculairement une cathode en cuivre (Figure II-6). Cette dernière est recouverte d'une fine couche de tellure de césium Cs₂Te. Ce matériau semi-conducteur a été choisi pour son rendement quantique très élevé ($\eta = 0.25\%$ électron pour un photon à 263 nm) [10]. Le tellure de césium est un matériau qui s'oxyde très facilement, pour cela la photocathode est préparée par coévaporation de Cs et Te à l'intérieur même d'une chambre de préparation sous vide connectée directement avec l'accélérateur, à l'arrière de celui-ci (Figure II-7).

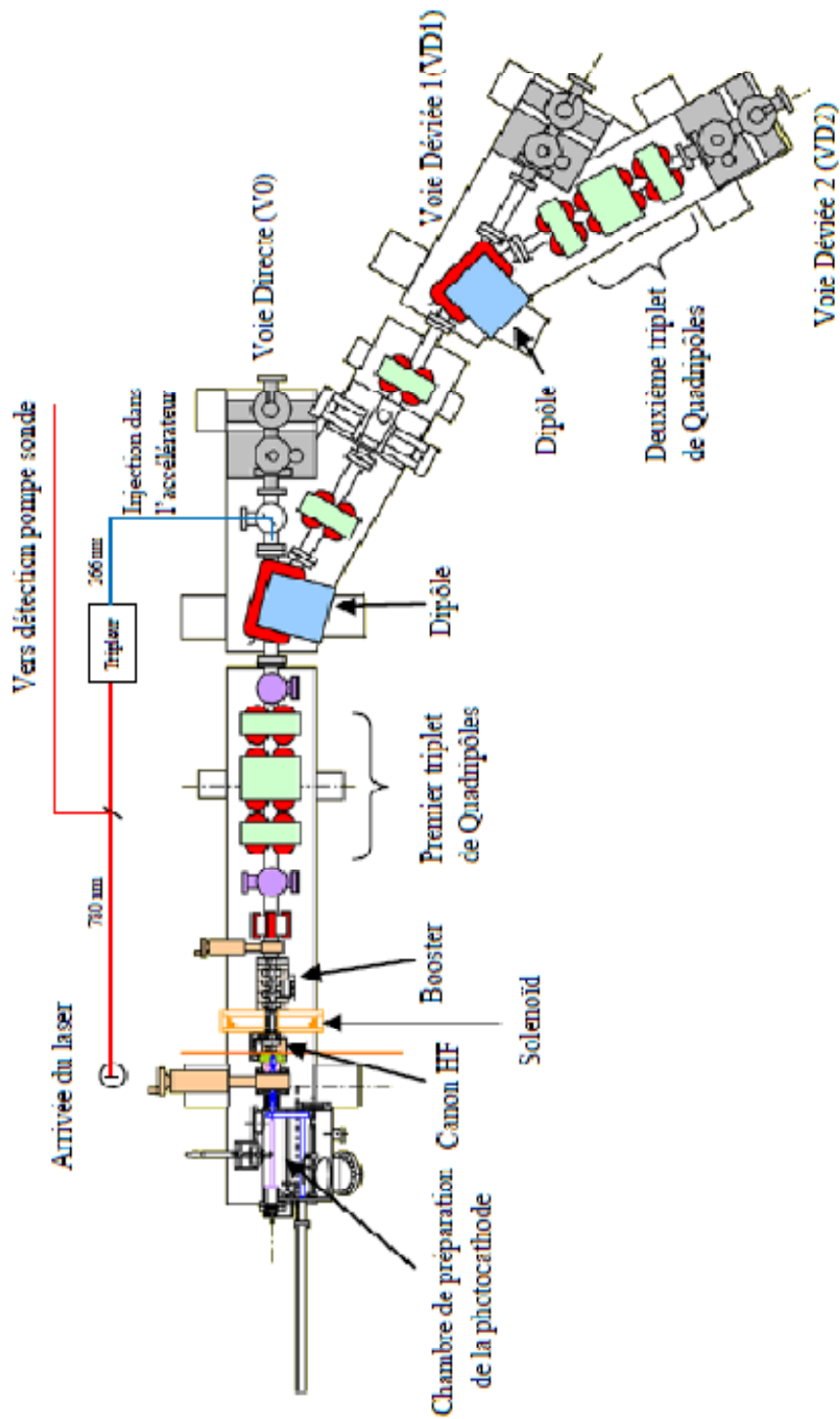


Figure II-6 Schéma général de l'accélérateur ELYSE



Figure II-7 Image du dépôt en tellure de césium sur la photocathode

Diamètre de la surface du dépôt = 2 cm.

Les électrons photo-éjectés de la cathode sont émis à l'intérieur d'une cavité HF [11] dans laquelle ils sont soumis à un champ haute fréquence de 3 GHz, fournis par un Klystron TH2130 (puissance crête 15 MW). L'émission des électrons est synchronisée avec une alternance positive du champ HF. Il s'ensuit que les électrons sont alors extraits et accélérés par ce champ. A la sortie de cette cavité accélératrice, le canon, l'énergie du faisceau d'électrons atteint 4 MeV.

Le faisceau est alors repris par un solénoïde (Figure II-8) destiné à le focaliser à l'intérieur d'une seconde cavité (booster) HF accélératrice dans laquelle on peut faire varier la puissance du champ HF, ce qui permet de faire varier l'énergie des électrons à la sortie de cette seconde cavité accélératrice de 4 à 9 MeV [8]. Le faisceau est ainsi transporté vers trois zones expérimentales au moyen d'une succession de triplet de quadripôles et de dipôles. Les deux dipôles installés sur la première et la seconde déviation permettent d'envoyer le faisceau d'électron à la deuxième (VD1) ou à la troisième (VD2) zone expérimentales. Les expériences de radiolyse pulsée picoseconde ont été effectuées sur la troisième zone expérimentale (VD2).

Pour des raisons de radioprotection l'accélérateur se trouve dans une salle entourée de béton. Toutes les manipulations se font à distance dans une salle de commande située à côté de la salle d'accélérateur. Une caméra vidéo orientée vers la cellule d'irradiation filme en permanence l'échantillon. On peut ainsi surveiller sur moniteur vidéo la position du faisceau d'électrons détectable grâce à la lumière Cerenkov émise par les électrons qui traversent l'échantillon.



Figure II-8 Photo du solénoïde qui permet la focalisation du faisceau d'électrons vers la section accélératrice HF.

IV-2-b Cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation utilisée lors des expériences de radiolyse pulsée est en quartz suprasil montée sur un portoir devant la sortie des électrons, le chemin optique est de 1 cm. Cette cellule est reliée par deux tuyaux à un flacon où la solution à étudier est stockée et dégazée en permanence. Le bouchon du flacon est muni de deux trous, afin de laisser passer les tuyaux du solvant dans la cellule d'analyse (Figure II-9). La circulation du solvant permet d'éviter de travailler sur une solution déjà irradiée. Un flacon contenant le solvant étudié est placé sur un agitateur magnétique dans la salle de l'accélérateur. Une pompe péristaltique assure la circulation de la solution avec un débit maximum de 1000 ml par minute (Figure II-10).

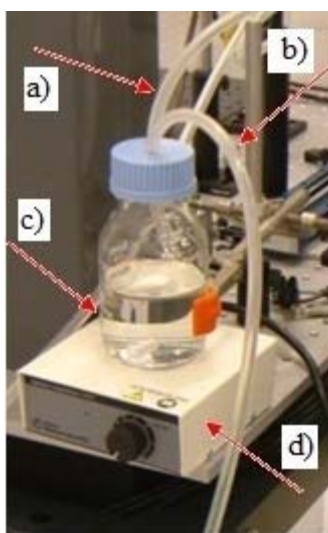


Figure II-9 Photo du montage pour la circulation de la solution

- a) Tuyau d'entrée
- b) Tuyau de sortie
- c) Solution à irradier
- d) Agitateur magnétique

La pompe péristaltique peut être contrôlée soit manuellement en intervenant directement sur les touches de commande qui se trouvent sur la face avant de la pompe ou pendant les manipulations lorsque la salle de l'accélérateur est fermée via une interface informatique (programme de commande). On peut ainsi contrôler plusieurs paramètres comme le débit, le sens de circulation et la durée de pompage.

IV-2-c Salle de commande de l'accélérateur ELYSE :

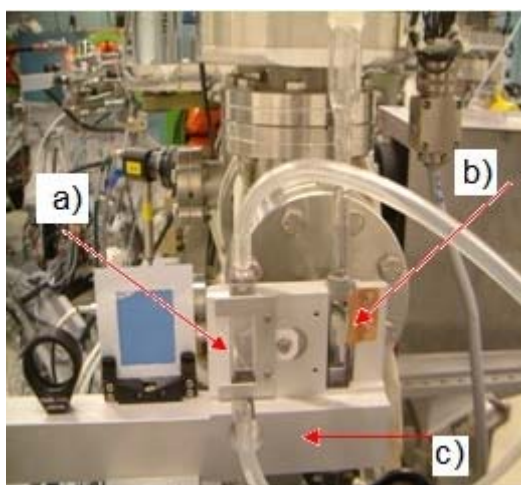


Figure II-10 Dispositif de déplacement de la cellule

a) Cellule d'irradiation, b) Cellule de référence, c) Support mobile

La salle de l'accélérateur doit être fermée par mesure de sécurité, après avoir placé les cellules. Toutefois on peut l'ouvrir pendant les expériences. La lumière d'analyse, pouvant être émise par une lampe flash, passe à travers des miroirs puis traverse un trou dans le mur blindé qui sépare les deux salles pour arriver sur le système de détection : spectrophotomètre et streak-camera (Figure II-11), commandés par ordinateur. L'acquisition et le traitement respectifs des images de la Streak-camera se fait grâce aux logiciels HPDTA conçus par la firme HAMAMATSU et IgorPro.

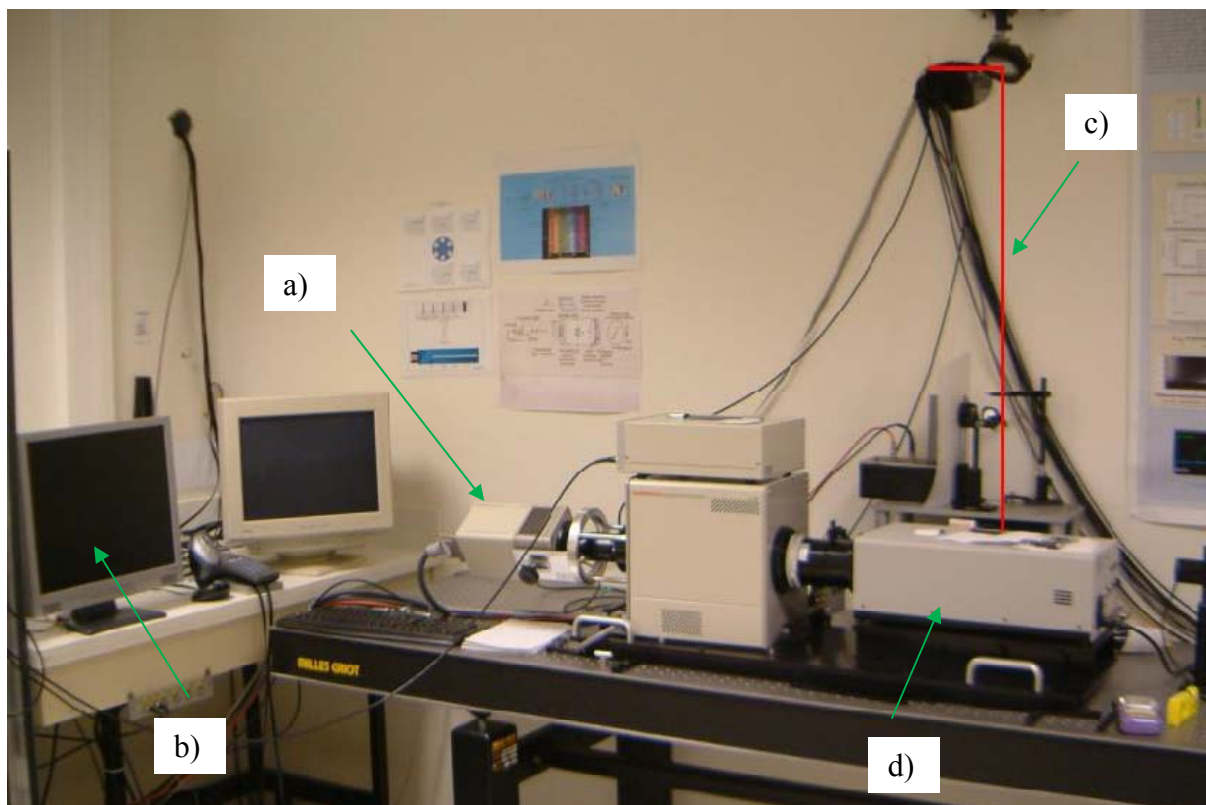


Figure II-11 Salle de commande : acquisition et traitement des images

- a) Streak-camera
- b) Ecran d'acquisition
- c) Passage de la lumière
- d) Spectromètre

IV-2-d Camera à balayage ou Streak-Camera

Les caméras à balayage de fente possèdent une très haute résolution temporelle, qui peut atteindre la femtoseconde, c'est pour cela qu'ont les utilise pour mesurer des phénomènes optiques ultra-rapides. Ce sont les seuls détecteurs optiques qui permettent d'enregistrer la forme temporelle et spectrale des signaux simultanément.

Certains types de caméras à balayage offrent aussi une sensibilité élevée pour détecter des signaux de faible intensité. Cet avantage est au détriment de la résolution temporelle qui alors ne dépasse pas la picoseconde. Les caméras à balayage de fente ont en effet trouvé une grande utilisation dans le diagnostic des lasers impulsions. Elles sont actuellement très utilisées comme outil de suivi des variations temporelles de la fluorescence émise par un échantillon [12].

La Streak-Camera est constituée principalement d'un tube à photocathode à l'entrée duquel une fente reçoit un signal optique (Figure II-12). Les photons du signal mesuré sont

convertis en une quantité d'électrons ou photoélectrons proportionnelle à l'intensité de la lumière. Ces photoélectrons sont ensuite accélérés par un champ électrique. Durant leur parcours ils sont aussi soumis à un champ électrique vertical déflecteur issu de la haute tension appliquée sur des électrodes de balayage. Pendant ce balayage à très grande vitesse les photoélectrons sont donc défléchis dans la direction verticale. Ils sont envoyés sur un intensificateur d'image constitué d'une galette micro-canaux (MCP Micro Channel Plate) qui sert à multiplier le nombre d'électrons incidents jusqu'à un facteur de 10^4 ce qui amplifie l'intensité [13] du courant de photoélectrons tout en gardant la géométrie du faisceau.

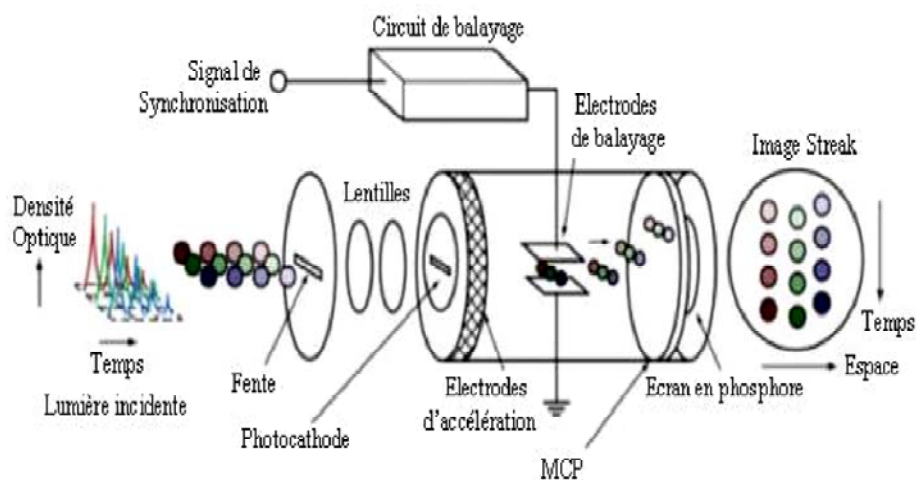


Figure II-12 Schéma de principe d'une caméra à balayage

Le faisceau ainsi amplifié est focalisé sur un écran de phosphore, provoquant à l'endroit où les photoélectrons ont été dirigés, l'apparition d'une tache lumineuse d'intensité proportionnelle à celle du faisceau de photoélectrons.

IV-2-e Signaux obtenus à partir de la Streak-Camera

Verticalement, sur l'écran de phosphore, l'événement optique qui arrive en premier est placé en première position c'est-à-dire en bas de l'écran. Du fait du balayage vertical, les suivants qui se produisent plus tard, viennent s'inscrire au-dessus les uns des autres dans un ordre croissant en temps. En d'autres termes, la direction verticale sur l'écran de phosphore constitue l'axe de temps. De plus, la luminosité de l'image (Figure II-13) sur l'écran de phosphore est proportionnelle à l'intensité des impulsions optiques. La position dans la direction horizontale sur l'écran correspond à la position horizontale de la lumière incidente.

Cette image sur l'écran en phosphore est lue par une camera CCD qui donne des images 2D de 1344 par 1024 pixels.

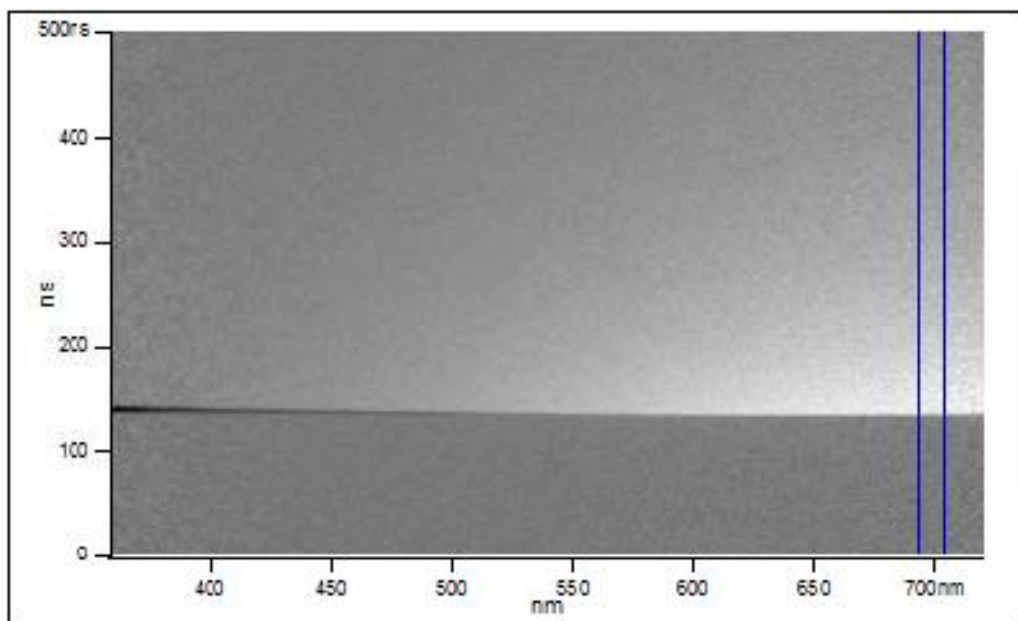


Figure II-13 Image obtenue sur la streak-camera lors de la radiolyse de l'eau.

Pour mesurer un spectre d'absorption on commence par enregistrer le spectre d'émission de la lampe d'analyse seul (S), puis celui de la lampe lorsque l'on envoie des pulses d'électrons sur l'échantillon (A). On obtient ainsi deux images S et A qui sont en fait chacune la moyenne de 200 images acquises sur 200 pulses. On obtient ensuite une troisième image (DO) suivant la formule de la loi de Beer-Lambert en faisant $DO = \log(S/A)$.

Une image de type DO est montrée dans la figure ci-dessous (Figure II-13) : l'axe horizontal (1344 points) représente les longueurs d'onde et l'axe vertical (1024 points) celui des temps. Chaque pixel de l'image possède la valeur de la densité optique au temps et à la longueur d'onde qui lui correspond. Deux types de signaux, représentant la variation respective de la densité optique en fonction du temps et de la de la longueur d'onde, peuvent être obtenus. Le premier signal représente l'évolution temporelle de l'absorbance pour une longueur d'onde, le second représente le spectre pour un temps donné.

En prenant par exemple un profil (zone bleue sur la Figure 23) de l'image streak on peut ainsi obtenir les spectres de formation de Ni^+ ou le déclin de l'électron.

V- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons répertorié les produits chimiques utilisés. Les étapes de synthèse des matériaux composites Ag/SiO₂ et Ni/SiO₂ ont été abordés, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation permettant d'étudier les propriétés structurales et optiques (MEB, DRX, spectrophotométrie UV-visible, FTIR, et Raman) de nos échantillons. Enfin, les techniques rapides utilisées (FEBETRON, accélérateur ELYSE) ont été décrites.

REFERENCES

- [1] J. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freimd, J. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, *Catalyse de Contact-Conception, Preparation et Mise en Oeuvre des Catalyseurs Industriels (in French)*, Paris, France, Editions Technip, 1978.
- [2] J. Brunelle, *Pure and Applied Chemistry* 50 (1978) 1211.
- [3] E.H. Boudjennad, thèse Magister, Université de Constantine, 2004.
- [4] D.E. BELFENACHE, Thèse de Magister, Université de Constantine 1, 2012.
- [5] G.E. Adams, E. Fielden, B. Michael, *Fast processes in radiation chemistry and biology*, Gray (LH) Conference 1973: University of Sussex). John Wiley & Sons, inc., 1975.
- [6] J. Delaire, thèse de 3ème cycle, Univ Paris sud XI, (1973).
- [7] E. Saito, J. Belloni, *Review of Scientific Instruments* 47 (1976) 629.
- [8] J. Belloni, H. Monard, F. Gobert, J.-P. Larbre, A. Demarque, V. De Waele, I. Lampre, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, J. Bourdon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 543 (2005) 653.
- [9] J.-L. Marignier, V. De Waele, H. Monard, F. Gobert, J.-P. Larbre, A. Demarque, M. Mostafavi, J. Belloni, *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 1024.
- [10] E. Chevally, J. Durand, S. Hutchins, G. Suberlucq, M. Wurgel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 340 (1994) 146.
- [11] C.D. Jonah, B.M. Rao, *Accelerators for ultrafast phenomena, Radiation chemistry: present status and future trends*, Elsevier, 2001.
- [12] M. Mostafavi, T. Gustavsson, *Réactions ultrarapides en solution: approches expérimentales et théoriques*”, CNRS édition, 2006.
- [13] Hamamatsu, *Guide to streak cameras*, 2008.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES DES
NANOPARTICULES Ag/SiO₂

I- INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de nanoagrégats d'argent déposés sur silice Ag/SiO₂, préparés par imprégnation avec échange ionique suivi d'un traitement thermique à l'air (T = 300°C et 500°C) puis d'une réduction sous H₂. Diverses proportions d'argent ont été étudiées [Ag⁺] (2,5 ; 5 ; 7,5 et 10% en pds).

Les caractéristiques morphologiques et structurales des échantillons sont étudiées par différentes techniques expérimentales (MEB, DRX, FTIR, UV-visible) aux divers stades de leur élaboration : après imprégnation, calcination et réduction sous H₂. Rappelons que le protocole de préparation des échantillons et les techniques expérimentales utilisées sont donnés au deuxième chapitre.

II- ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DE Ag/SiO₂ PAR MEB

II-1- Imagerie MEB de la silice seule

La micrographie MEB de la silice seule est montrée sur la Figure III-1. Les grains de silice, de taille de l'ordre de 15 µm, sont de structure poreuse. Ils sont constitués de petites particules rassemblées en amas.

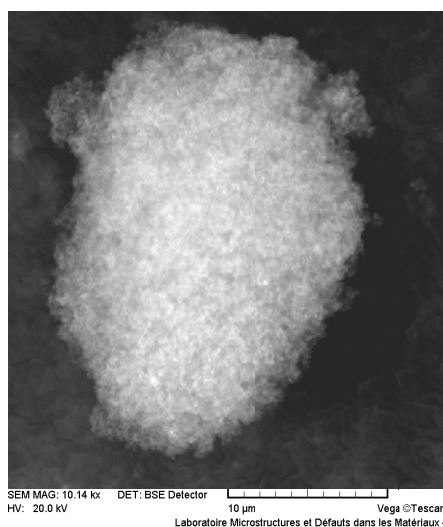


Figure III-1: Image MEB de la silice SiO₂ seule.

II-2- Imagerie MEB de Ag/SiO₂ après imprégnation

II-2-1 Influence de la charge en ions Ag⁺

La Figure III-2 présente les images MEB des échantillons Ag/SiO₂ ([Ag⁺] = 2,5 ; 5 ; 7,5 ; et 10%) après imprégnation. Il faut noter que pour les observations, les échantillons humides sont séchés à l'étuve portée à 60°C pendant 24 heures.

Nous remarquerons que la morphologie des échantillons Ag/SiO₂ est différente de celle de la silice seule. Par rapport à la silice seule, la porosité ici est plus faible du fait de la charge en ions Ag⁺ (Figure III-2: (a), (b), (c) et (d)).

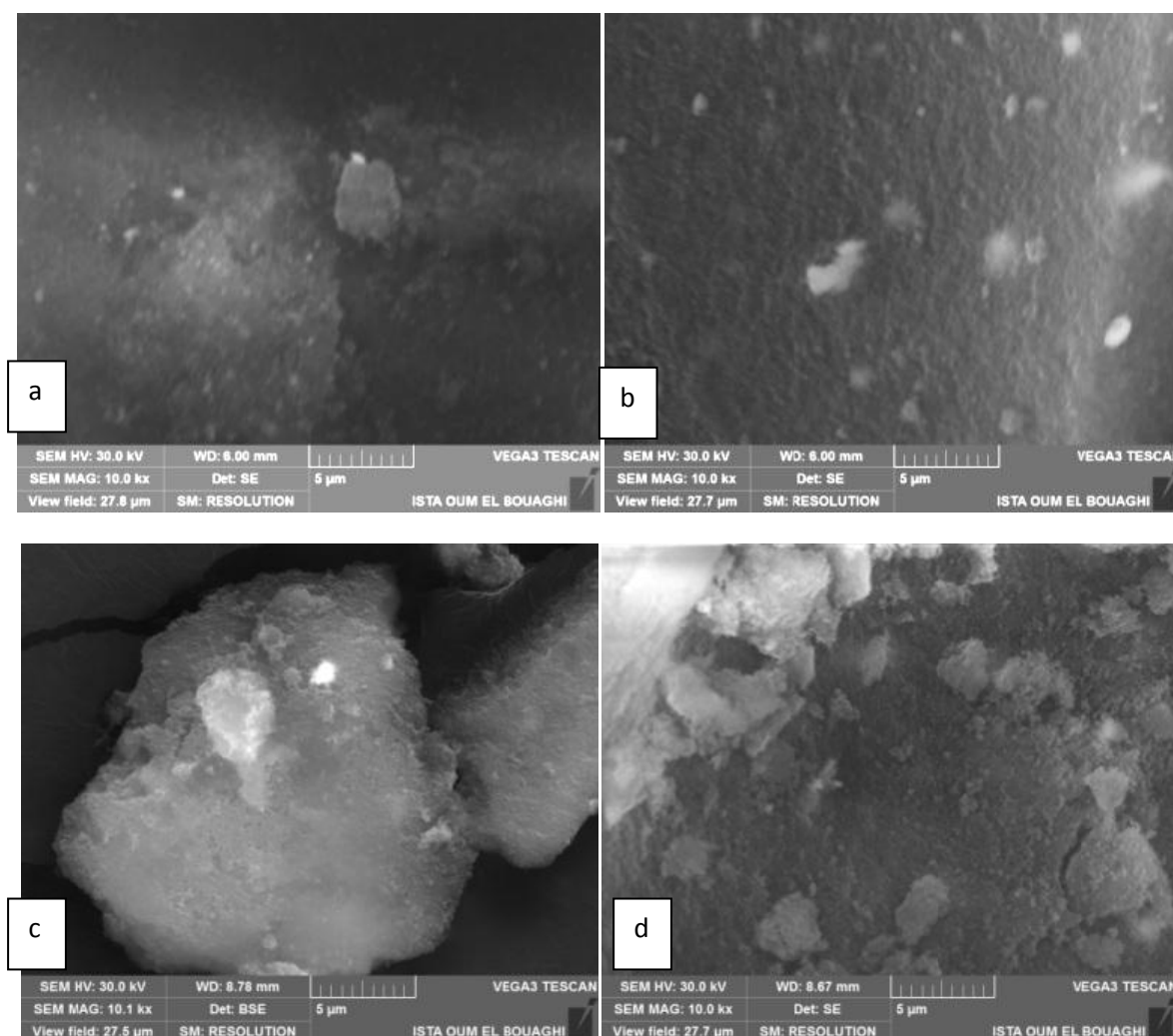


Figure III-2: Images MEB de Ag/SiO₂ après imprégnation pour diverses teneurs en ions Ag⁺: (a) 2,5 %, (b) 5 %, (c) 7,5 % et (d) 10 %.

Par ailleurs, il est observé des taches blanches brillantes sur les grains de silice de taille ($\Phi < 500 \text{ nm}$). La densité de ces taches augmente avec la charge en ions Ag⁺ (Figure III.2), indiquant qu'elles correspondent à des phases qui contiennent l'argent. Ces particules sont parfois rassemblées en amas plus gros dans les échantillons à forte concentration en ions Ag⁺ comme à la Figure III-2-c par exemple.

Ces images montrent que la répartition de l'argent sur la silice est d'autant plus homogène que la charge est faible. La charge intermédiaire Ag/SiO₂ = 5 % a été choisie pour l'étude de l'influence des divers facteurs (température et temps de recuit).

II-2-2 Effet de température de recuit

Après fixation des ions Ag⁺ sur la silice, le matériau composite sous forme de poudre est soumis à un traitement thermique à l'air pendant deux heures.

La micrographie MEB de l'échantillon Ag/SiO₂ calciné à T = 300 °C (Figure III-3-a) montre qu'il y a un changement de morphologie qui se manifeste à cette température. La surface devient de plus en plus homogène et présente des taches de contraste clair. Par ailleurs, lorsque la température de calcination atteint 500°C, on constate que l'argent représenté par des zones blanches devient de plus en plus visible sous forme de particules bien définies (Figure III-3-b), dont la taille est inférieure à 200 nm. Il y a lieu de noter que vu la limite de résolution du MEB, la taille exacte de ces nanoparticules ne peut pas être estimée. Ces changements dans la morphologie sont logiques, sachant que la température favorise la mobilité, la diffusion des atomes et la coalescence des particules. Nous constatons, en outre, que les hautes températures favorisent la dispersion des amas de silice, qui ne sont plus visible à 500°C.

Nos observations au MEB sont en accord avec les travaux de Wang *et al.* qui ont montré que la morphologie des nanoparticules métalliques subit une évolution aux hautes températures [1]. Les auteurs mentionnent une diffusion possible des atomes d'argent, de particules thermodynamiquement moins stables à des particules de configuration thermodynamique plus favorable. Cette diffusion est réalisée préférentiellement entre particules contiguës, mais peut également se faire via le substrat, voire même par sublimation des atomes d'une particule et condensation sur une autre particule.

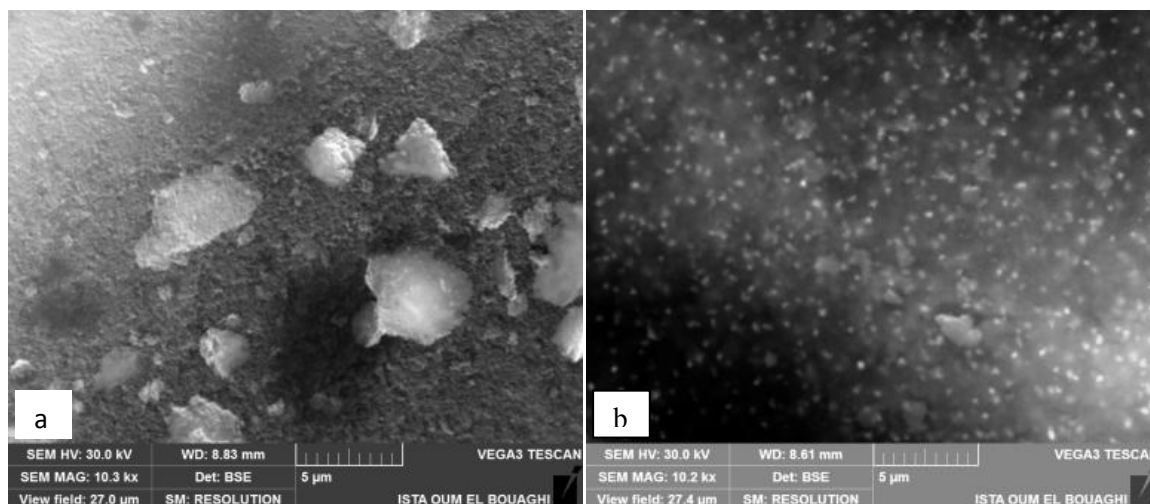


Figure III.3: Images MEB des échantillons d'Ag/SiO₂ (5 % pds) calcinés à l'air: (a) 300°C ; (b) 500°C.

III- ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

III-1- Introduction

Les échantillons Ag/SiO₂ sous forme de poudre ont été analysés par diffraction des rayons X. L'objectif étant à la fois de déterminer la nature des phases formées et d'étudier l'influence de la concentration des ions Ag⁺ et l'effet de la température du traitement thermique.

III-2- Analyse des échantillons Ag/SiO₂ par DRX

III-2-1 Spectre DRX de la silice SiO₂

Tout d'abord, le spectre DRX de SiO₂ seule est représenté sur la figure III-4. Il présente une large bande autour de $2\theta = 22^\circ$ sans pic apparent, démontrant le caractère amorphe de la silice.

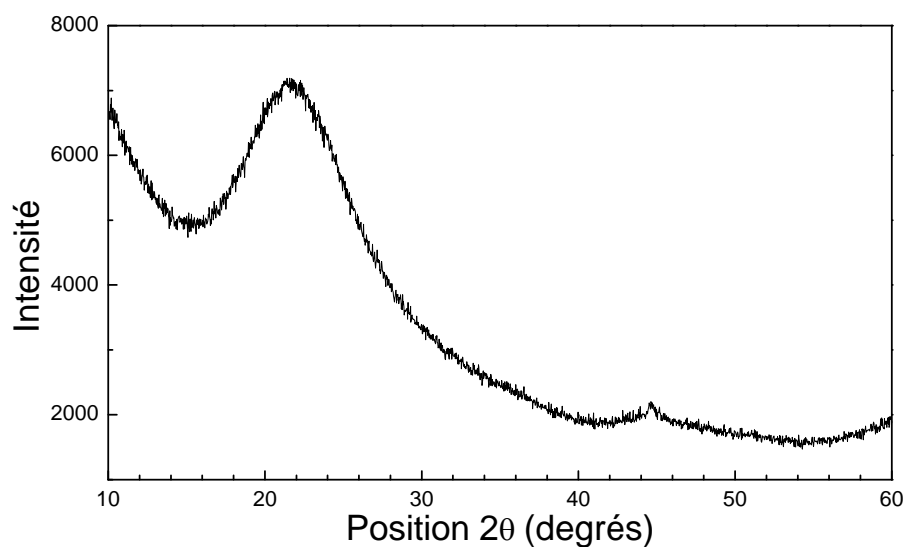


Figure III-4: Spectre de diffraction de la silice seule.

III-2-2 Spectres DRX des échantillons Ag/SiO₂ après imprégnation

Les différents spectres de diffraction de rayons X des poudres de Ag/SiO₂, sont représentés sur les figures III-5 jusqu'à III-10. Ces spectres sont obtenus après imprégnation et séchage à 50°C pour des teneurs croissantes en ions Ag⁺ (2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 %), et après calcination à des températures de 300 et 500° C respectivement.

III-2-2-1 Influence de la charge en ions Ag⁺

Le spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon Ag/SiO₂ (2,5 %) est enregistré sur un intervalle 2θ allant de 10° à 85° (Figure III-5). Il présente des pics situés à des positions comparables à celles indiquées sur la fiche N°70-0573 de la base de données ICDD, qui correspond à la phase Ag₆(Si₂O₇) de structure monoclinique.

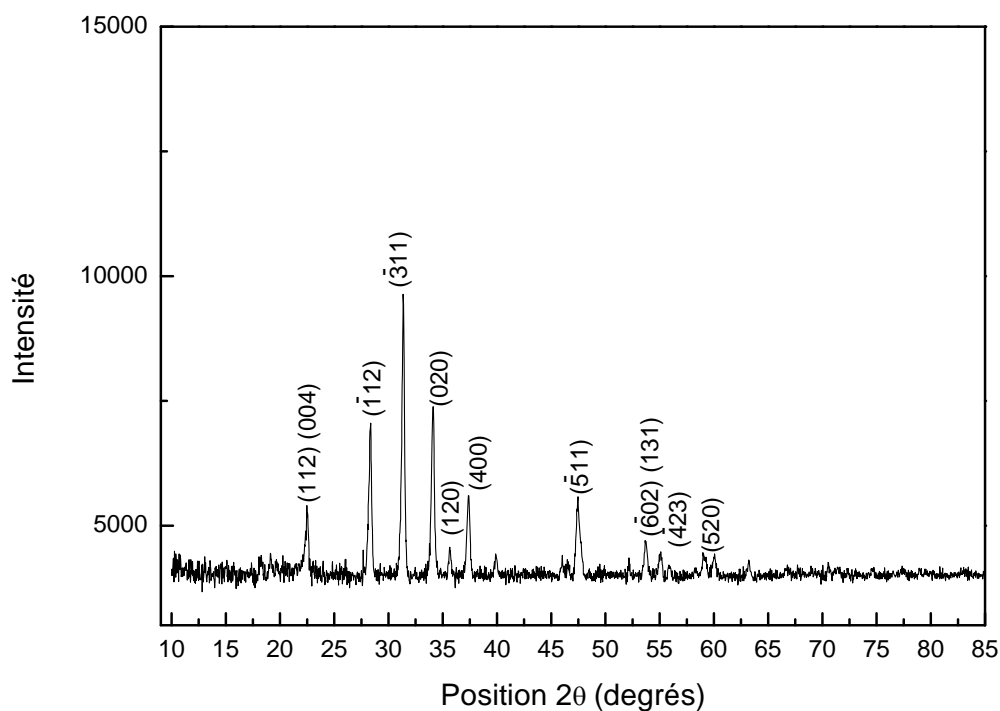


Figure III-5: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (2,5 % pds) après imprégnation.

Pour le calcul des tailles des particules, nous avons estimé à partir des pics la taille des particules D (nm), par la relation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X:

$$D \text{ (nm)} = \frac{0.94\lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta}$$

où $\beta(2\theta)$ = FWHM est la largeur à mi hauteur du pic, exprimée en radians, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés à savoir λ (K α Cu) = 1,5406 Å et θ l'angle de diffraction. Nous présentons dans le tableau III-1, les différentes tailles des particules calculées D_{calc} et celles données par le logiciel High score D_{logi} , ainsi que les distances interréticulaires d .

Tableau III-1: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (2,5 % pds) et taille des particules après imprégnation.

Echantillon	2θ (°) expé- ri- men- tal	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{calc} (nm)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille(Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (2,5 %)	22,42*	3,9616	3,9902	(112) (004)	22	21	<i>Ag₆(Si₂O₇)</i> Monoclinique(P) a = 10,270 b = 5,256 c = 8,048 β = 110 ,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110 ,5°	70-0573 *85-0281
	28,30	3,1511	3,1947	($\bar{1}$ 12)	49	51		
	31,35	2,8515	2,8614	($\bar{3}$ 11)	54	52		
	34,09	2,6278	2,6295	(020)	30	30		
	35,70	2,5130	2,5363	(120)	10	10		
	37,34	2,4060	2,4035	(400)	27	26		
	47,40	1,9162	1,9037	($\bar{5}$ 11)	35	36		
	53,69	1,7059	1,7052	($\bar{6}$ 02) ($\bar{1}$ 31)	53	56		
	55,04	1,6672	1,6665	($\bar{4}$ 23)	24	23		
	59,47	1,5531	1,5521	(520)	4	4		
	63,37	1,4666	1,4657	(422) ($\bar{1}$ 33)	5	5		
70,75	1,3305	1,3301	($\bar{5}$ 31)	5	6			

Pour les tableaux suivants, on ne mettra que la taille des particules calculées par le logiciel HighScore D_{logi} (nm).

La structure cristalline de la phase *Ag₆(Si₂O₇)* est représentée sur la Figure III-6 [2].

Pour la charge 5 % (Figure III-7), le spectre DRX de l'échantillon Ag/SiO₂ présente des pics qui correspondent à la phase *Ag₆(Si₂O₇)* de structure monoclinique. Le tableau III-2 illustre les caractéristiques du spectre DRX relatif à la phase *Ag₆(Si₂O₇)* identifiée dans l'échantillon Ag/SiO₂ (5 %) avec ses valeurs des paramètres de maille.

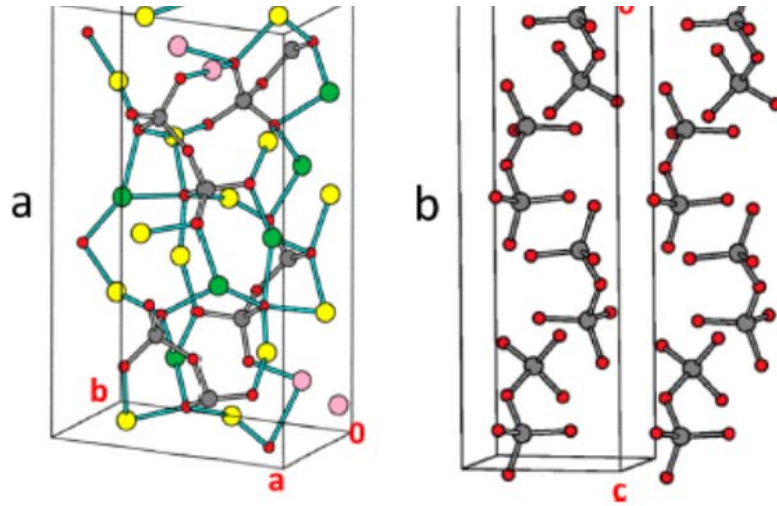


Figure III-6: Structure cristalline de Ag₆Si₂O₇.

- (a) Atomes d'une maille élémentaire : rouge = O, gris = Si, vert = liaison Ag-O, gris = liaison Si-O, rose = atome Ag de AgO₂, cercle jaune = Ag de AgO₃ et cercle vert = Ag de AgO₄.
 (b) Arrangements des unités Si₂O₇.

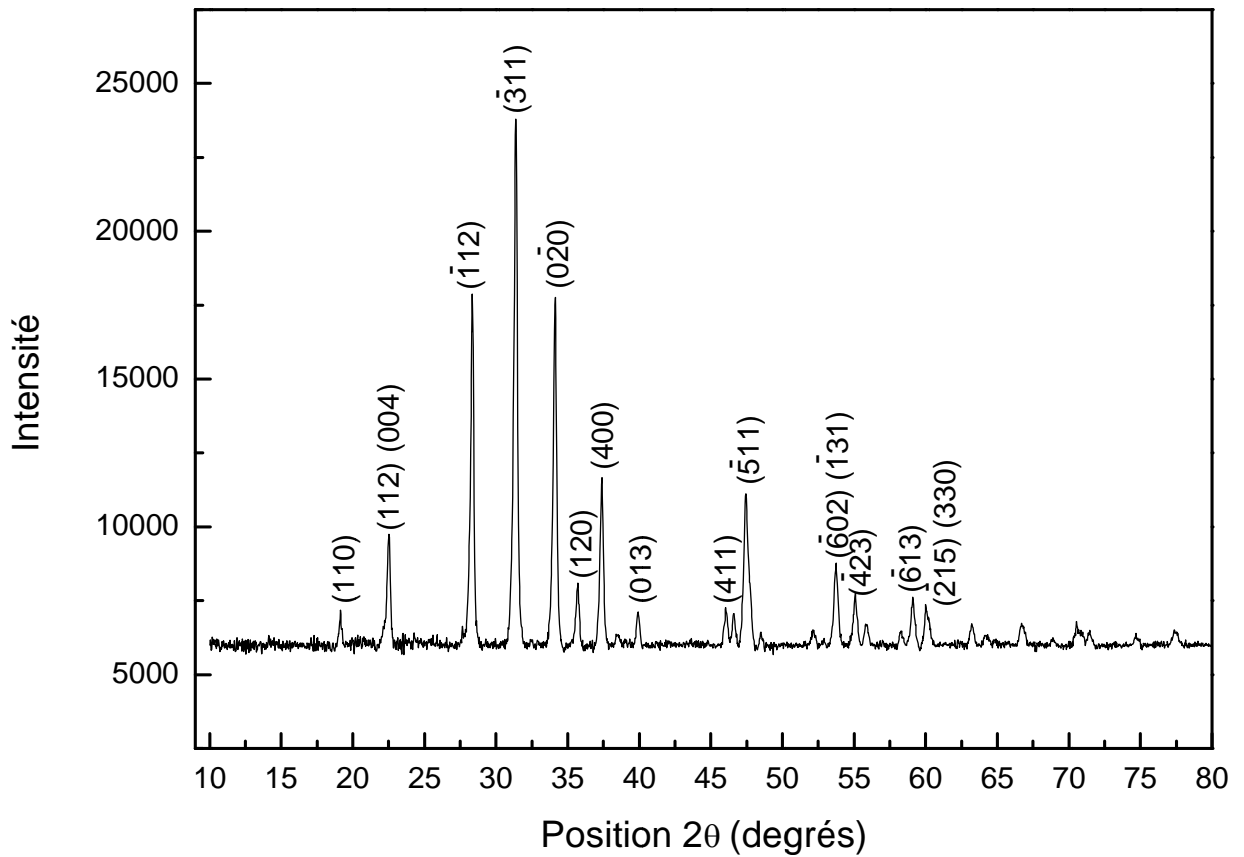


Figure III-7: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) après imprégnation.

Tableau III-2: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) et taille des particules après imprégnation.

Echantillon	2θ (°) expé- ri- mental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phaseformée et structure Paramètres de maille(Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %)	22,52	3,9474	3,9902	(112) (004)	55	<i>Ag₆(Si₂O₇)</i> Monoclinique(P) a = 10,270 b = 5,255 c = 8,050 β = 110 ,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110 ,5°	70-0573 * 85-0281
	28,35	3,1480	3,1947	($\bar{1}$ 12)	66		
	31,38	2,8510	2,8614	($\bar{3}$ 11)	56		
	34,12	2,6275	2,6295	(020)	56		
	35,70	2,5153	2,5363	(120)	48		
	37,38	2,4056	2,4035	(400)	56		
	39,91	2,2590	2,2681	(013)	49		
	46,60	1,9489	1,9408	(411)	50		
	47,44	1,9165	1,9037	($\bar{5}$ 11)	44		
	53,73	1,7061	1,7052	($\bar{6}$ 02) ($\bar{1}$ 31)	52		
	55,09	1,6672	1,6665	($\bar{4}$ 23)	52		
	59,10	1,5631	1,5521	($\bar{6}$ 13)	42		
	60,04	1,5410	1,5387	($\bar{2}$ 15) (330)	42		
	66,73	1,4018	1,4097	($\bar{5}$ 15)	18		
	70,62	1,3338	1,3301	($\bar{5}$ 31)	27		
77,42	1,2328	1,2321	(241)	28			

L'analyse du diffractogramme X (Figure III-8) de l'échantillon Ag/SiO₂ (7,5%) montre la présence de *Ag₆(Si₂O₇)* dans l'échantillon, avec ses valeurs des paramètres de maille calculées (Tableau III-3).

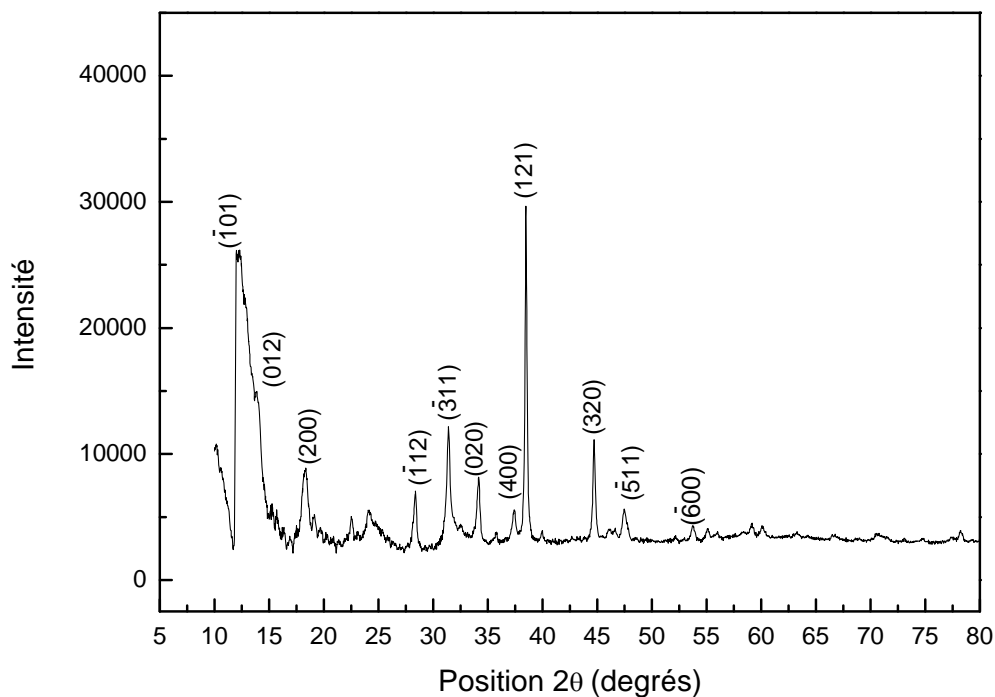


Figure III-8: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (7,5 % pds) après imprégnation.

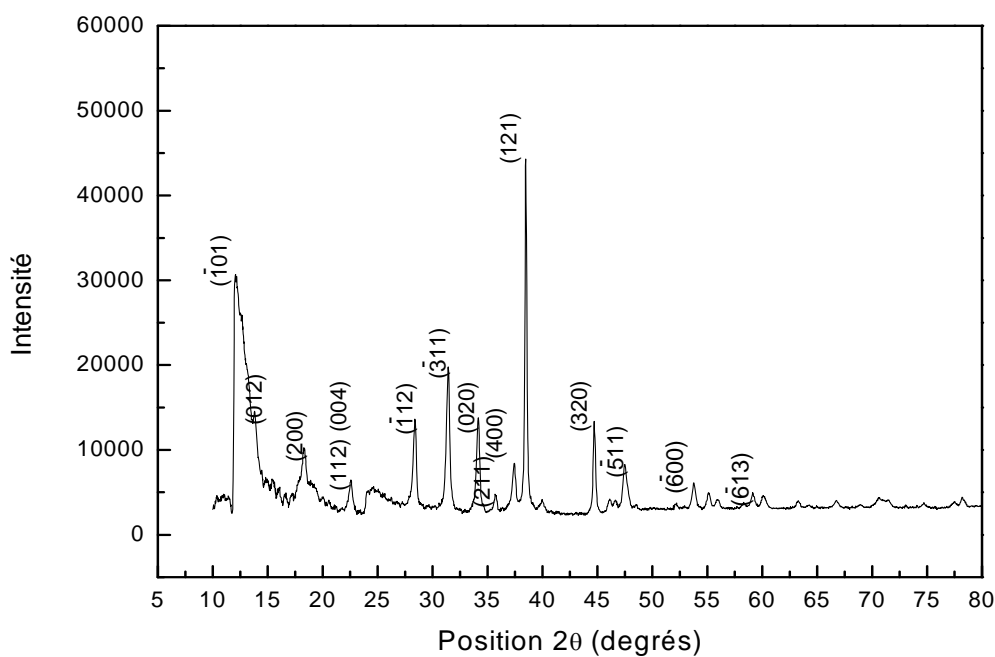


Figure III-9: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (10 % pds) après imprégnation.

Tableau III-3: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (7,5 % pds) et taille des particules après imprégnation.

Echantillon	2θ (°) expé- ri- men- tal	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille(Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (7,5 %)	12,02	7,3661	7,3050	($\bar{1}$ 01)	65	<i>Ag₆(Si₂O₇)</i> Monoclinique(P) a = 10,253 b = 5,249 c = 8,042 β = 110,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110,5°	70-0573
	14,02	6,2603	6,1680	(012)	15		
	18,23	4,8653	4,8070	(200)	20		
	28,37	3,1460	3,1947	($\bar{1}$ 12)	55		
	31,40	2,8491	2,8614	($\bar{3}$ 11)	48		
	34,16	2,6246	2,6295	(020)	67		
	37,40	2,4041	2,4035	(400)	49		
	38,47	2,3399	2,3396	(121)	68		
	44,70	2,0272	2,0327	(320)	50		
	47,47	1,9153	1,9037	($\bar{5}$ 11)	40		
	53,74	1,7057	1,7052	($\bar{6}$ 00)	33		
60,10	1,5394	1,5387	($\bar{2}$ 15) (330)	26			

Le spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon Ag/SiO₂ (10 %) est enregistré sur un intervalle 2θ allant de 10° à 80° (Figure III-9). Il présente des pics qui correspondent aux positions à celles indiquées sur la fiche N°70-0573 de la base de données ICDD, ce qui équivaut à la phase *Ag₆(Si₂O₇)* de structure monoclinique.

En résumé, l'argent s'insère dans le réseau et forme des silicates d'argent.

Tableau III-4: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (10 % pds) et taille des particules après imprégnation.

Echantillon	2θ (°) expé- ri- mental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille (Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (10 %)	11,97	7,3890	7,3050	($\bar{1}$ 01)	54	$Ag_6(Si_2O_7)$ Monoclinique(P) a = 10,249 b = 5,249 c = 8,044 β = 110,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110,5°	70-0573 *85-0281
	13,96	6,3455	6,1680	(012)	11		
	18,29	4,8504	4,8070	(200)	30		
	22,54*	3,9474	3,9902	(112) (004)	37		
	28,40	3,1426	3,1947	($\bar{1}$ 12)	37		
	31,42	2,8471	2,8614	($\bar{3}$ 11)	38		
	34,16	2,6246	2,6295	(020)	38		
	35,73	2,5128	2,5181	(211)	48		
	37,43	2,4025	2,4035	(400)	49		
	38,47	2,3399	2,3396	(121)	57		
	39,92	2,2586	2,2634	(134)	24		
	44,70	2,0272	2,0327	(320)	69		
	47,49	1,9146	1,9037	($\bar{5}$ 11)	50		
	53,78	1,7046	1,7052	($\bar{6}$ 00)	33		
	55,13	1,6660	1,6665	($\bar{4}$ 23)	34		
	59,14	1,5622	1,5521	($\bar{6}$ 13)	34		
	60,09	1,5397	1,5387	($\bar{2}$ 15) (330)	26		
	66,70	1,4023	1,4097	($\bar{5}$ 15)	18		
70,64	1,3334	1,3301	($\bar{5}$ 31)	27			
78,24	1,2219	1,2225	(016)	29			

III-2-2-2 Effet de température

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la température sur la structure d'un échantillon Ag/SiO₂ (5 % en poids) et ce pour deux températures 300 et 500°C.

Nous présentons sur les Figures III-10 et III-11 les diagrammes de diffraction X des poudres Ag/SiO₂ (5 % pds). Les spectres montrent qu'un traitement thermique, effectué à une température de 300°C, mène à la formation de silicate d'argent : Ag₆Si₂O₇. De même à 500°C, il y a aussi formation de ce silicate.

La Figure III-10 illustre le diffractogramme X de la poudre Ag/SiO₂ calcinée à 300°C, la phase formée Ag₆Si₂O₇ a une structure monoclinique, dont les différentes caractéristiques sont présentées dans le tableau III-5.

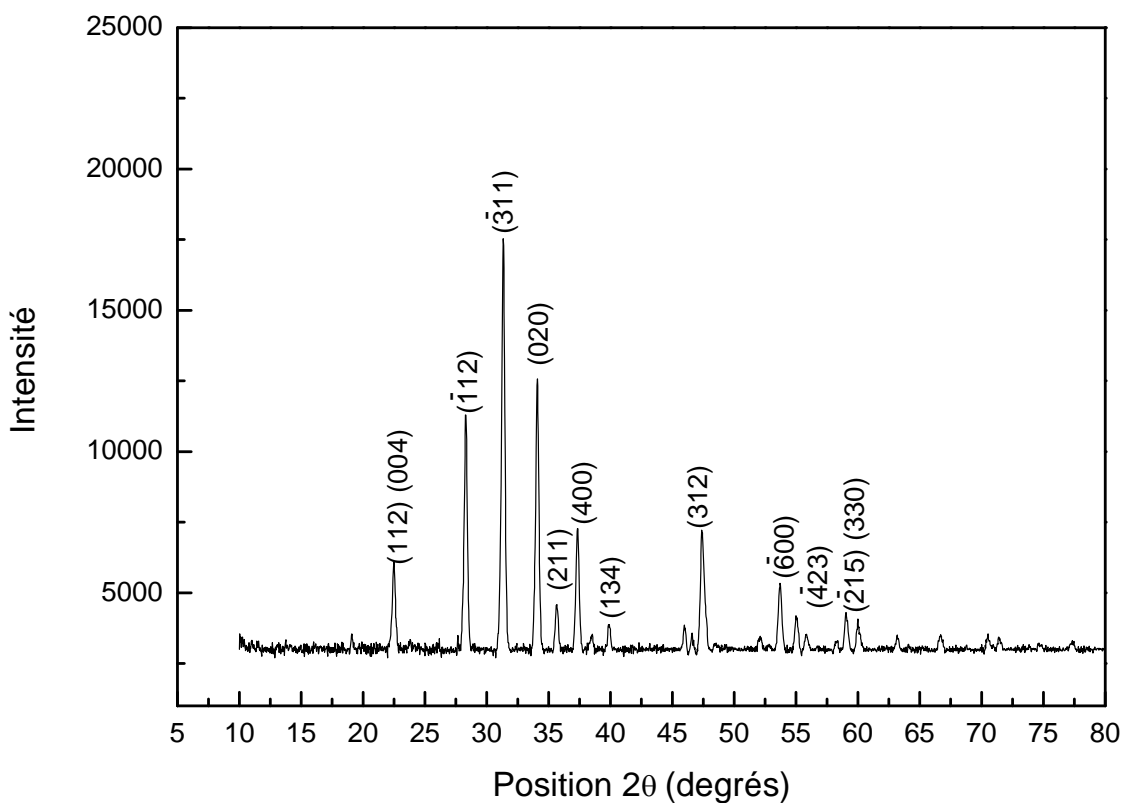


Figure III-10: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) calciné à 300°C.

Tableau III-5: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 %) calciné à 300°C et taille des particules.

Echantillon	2θ (°) expé- ri- men- tal	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille(Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %) 300°C	19,50	4,5512	4,6138	(110)	6	<i>Ag₆(Si₂O₇)</i> Monoclinique(P) a = 10,288 b = 5,261 c = 8,055 β = 110,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110,5°	70-0573 *85-0281
	22,49*	3,9542	3,9902	(112) (004)	47		
	28,30	3,1426	3,1947	($\bar{1}$ 12)	42		
	31,34	2,8547	2,8614	($\bar{3}$ 11)	42		
	34,08	2,6308	2,6295	(020)	42		
	35,65	2,5182	2,5181	(211)	38		
	37,34	2,4082	2,4035	(400)	43		
	39,89	2,2602	2,2634	(134)	49		
	46,01	1,9726	1,9543	(312)	50		
	47,40	1,9180	1,9037	($\bar{5}$ 11)	50		
	53,71	1,7067	1,7052	($\bar{6}$ 00)	40		
	55,04	1,6686	1,6665	($\bar{4}$ 23)	34		
	59,05	1,5642	1,5521	($\bar{6}$ 13)	42		
	60,00	1,5419	1,5387	($\bar{2}$ 15) (330)	29		
	66,70	1,4024	1,4097	($\bar{5}$ 15)	27		
70,56	1,3347	1,3301	($\bar{5}$ 31)	22			
77,35	1,2369	1,2321	(241)	23			

La Figure III-11 nous donne le spectre DRX de la poudre Ag/SiO₂ calcinée à 500° C, la phase formée *Ag₆Si₂O₇* a une structure monoclinique, dont les différentes caractéristiques sont présentées dans le tableau III-6.

Les pics intenses aux angles observés à 300°C diminuent pour la température de calcination 500°C. La température favorise une meilleure cristallisation du composite des structures plus symétriques qui sont obtenues aux hautes températures.

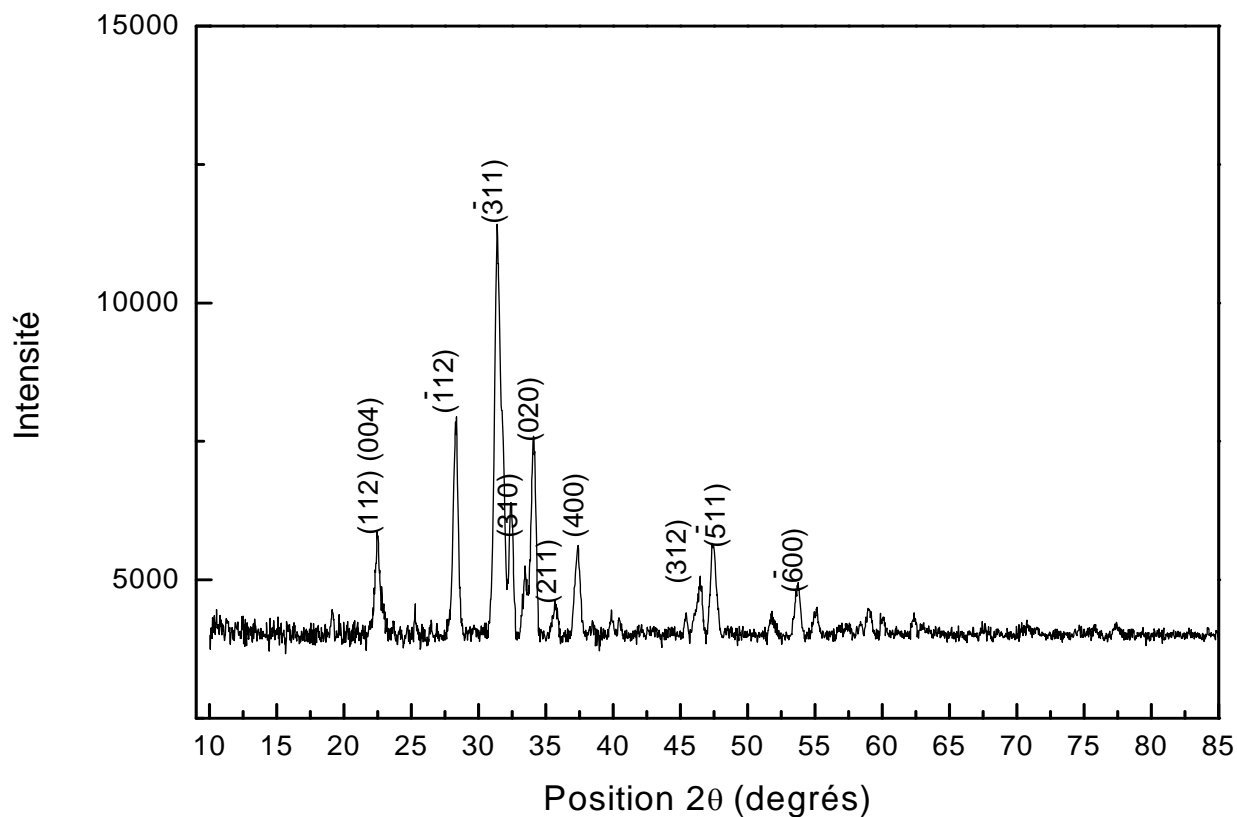


Figure III-11: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) calciné à 500°C.

Tableau III-6: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 %) calciné à 500°C et taille des particules.

Echantillon	2θ (°) expérimental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille(Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %) 500°C	22,47*	3,9566	3,9902	(112) (004)	37	Ag ₆ (Si ₂ O ₇) Monoclinique(P) a = 10,288 b = 5,263 c = 8,057 β = 110,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110,5°	71-1365 *85-0281
	28,31	3,1426	3,1947	($\bar{1}$ 12)	37		
	31,38	2,8499	2,8614	($\bar{3}$ 11)	26		
	32,40	2,7632	2,7366	(310)	38		
	34,07	2,6318	2,6295	(020)	29		
	35,64	2,5190	2,5181	(211)	23		
	37,35	2,4076	2,4035	(400)	21		
	39,95	2,2568	2,2634	(134)	19		
	46,47	1,9541	1,9543	(312)	39		
	47,41	1,9175	1,9037	($\bar{5}$ 11)	28		
	51,82	1,7642	1,7678	($\bar{5}$ 13)	25		
	53,72	1,7067	1,7052	($\bar{6}$ 00)	25		
	55,06	1,6678	1,6665	($\bar{4}$ 23)	25		
	58,82	1,5699	1,5702	(231)	17		
	60,01	1,5417	1,5387	($\bar{2}$ 15) (330)	26		
70,74	1,3318	1,3301	($\bar{5}$ 31)	19			

III-2-2-3 Effet du temps de calcination

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence du temps de calcination sur la structure d'un échantillon Ag/SiO₂ (5 % en poids) calciné à 300°C pendant des durées différentes (t = 1, 2 et 3h). Nous présentons sur les figures III-12 à III-14 les diagrammes de diffraction X des poudres Ag/SiO₂ (5 % pds) et sur les tableaux III-7 à III-9 les phases obtenues.

Nous constatons que les spectres enregistrés pour les trois temps de calcination correspondent à la phase Ag₆(Si₂O₇) de structure monoclinique.

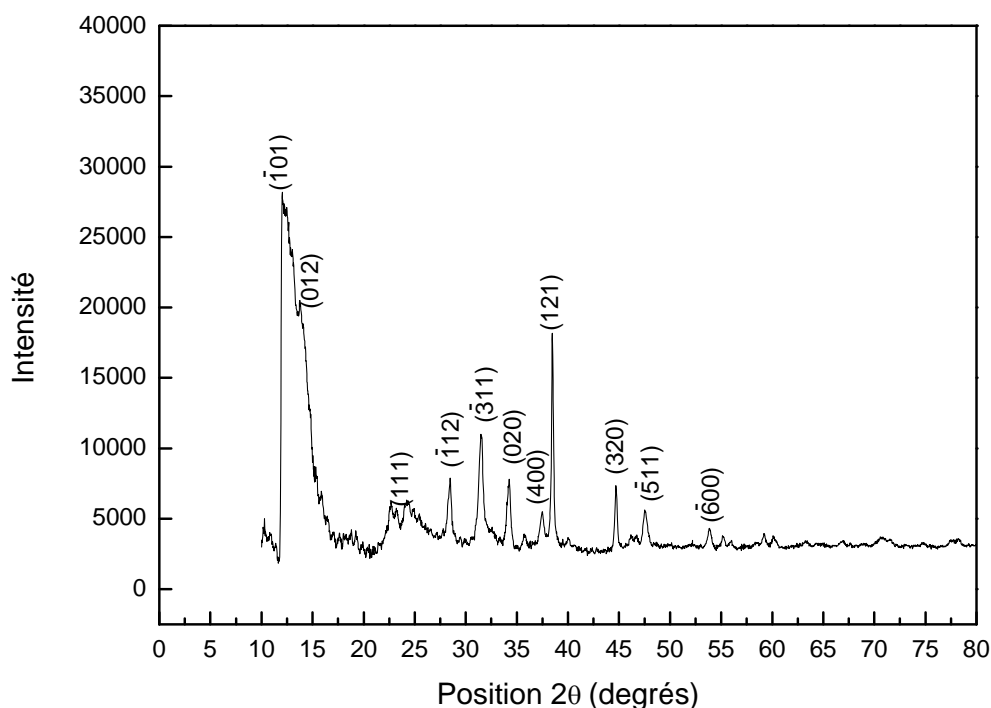


Figure III-12: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) calciné à 300°C après t=1h.

Tableau III-7: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 %) calciné à 300°C après t =1h et taille des particules.

Echantillon	2θ (°) expérimental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phaseformée et structure Paramètres de maille(Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %) 300°C t =1h	12,02	7,3610	7,3050	($\bar{1}01$)	65	Ag ₆ (Si ₂ O ₇) Monoclinique(P) a = 10,237 b = 5,239 c = 8,041 β = 110,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110,5°	71-1365 *85-0281
	14,09*	6,2865	6,1680	(012)	13		
	24,21	3,6760	3,6707	(111)	18		
	28,45	3,1374	3,1947	($\bar{1}12$)	26		
	31,50	2,8398	2,8614	($\bar{3}11$)	31		
	34,23	2,6194	2,6295	(020)	31		
	37,46	2,4005	2,4035	(400)	31		
	38,47	2,3399	2,3396	(121)	68		
	44,70	2,0272	2,0327	(320)	69		
	47,54	1,9124	1,9037	($\bar{5}11$)	33		
	53,86	1,7067	1,7052	($\bar{6}00$)	33		
	59,19	1,5610	1,5591	($\bar{3}31$)	25		
60,15	1,5383	1,5387	($\bar{2}15$) (330)	26			
70,90	1,3292	1,3301	($\bar{5}31$)	19			

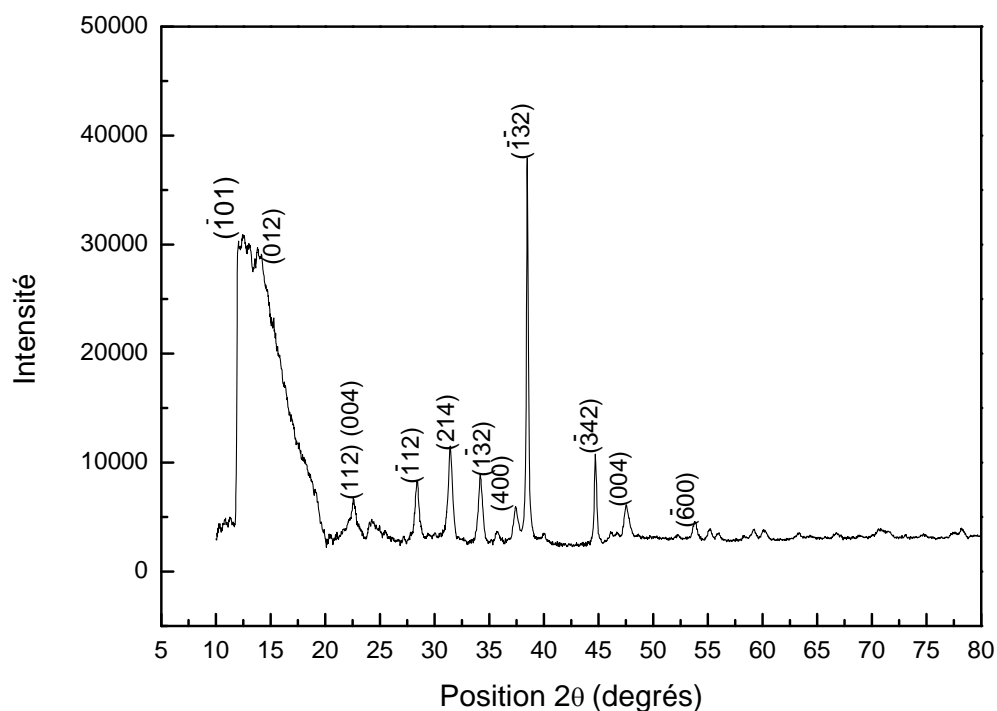


Figure III-13: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) calciné à 300°C après t = 2h.

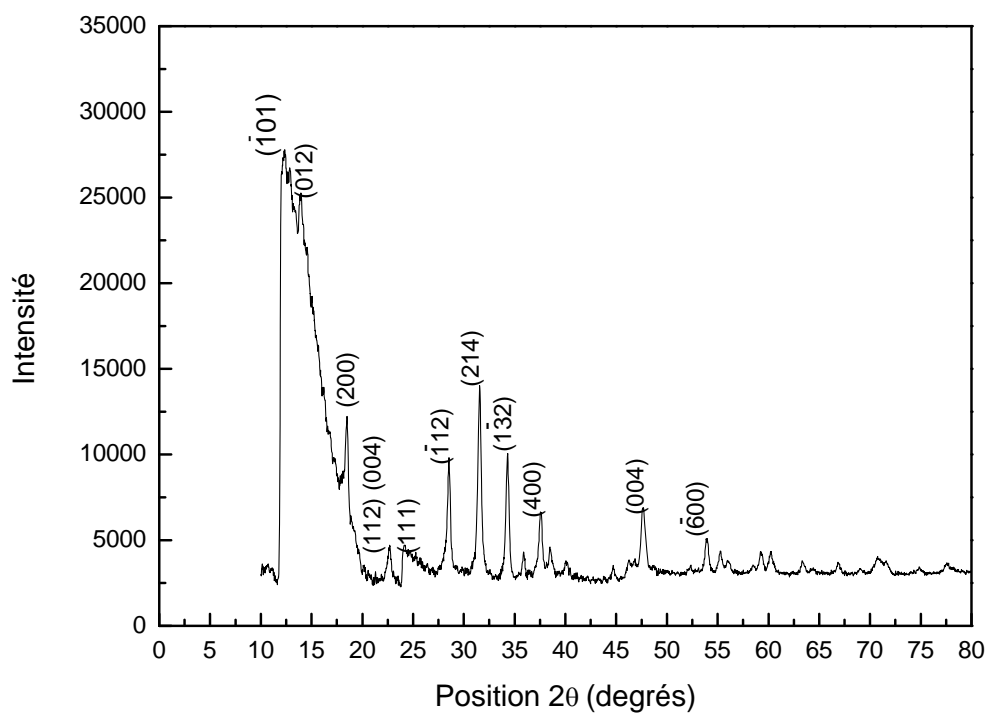


Figure III-14: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) calciné à 300°C après t = 3h.

Tableau III-8: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 %) calciné à 300°C après t =2h et taille des particules.

Echantillon	2θ (°) expérimental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille(Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %) 300°C t =2h	12,04	7,3513	7,3050	($\bar{1}01$)	65	<i>Ag₆(Si₂O₇)</i> Monoclinique(P) a = 10,237 b = 5,239 c = 8,041 β = 110,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110,5°	71-1365 *85-0281
	14,08*	6,2912	6,1680	(012)	15		
	28,40	3,1427	3,1947	($\bar{1}12$)	42		
	31,43	2,8463	2,8527	(214)	34		
	34,18	2,6231	2,6358	(1 $\bar{3}2$)	42		
	37,42	2,4031	2,4035	(400)	38		
	38,48	2,3398	2,3413	($\bar{1}\bar{3}2$)	57		
	44,70	2,0272	2,0225	($\bar{3}42$)	49		
	47,52	1,9133	1,9182	(004)	328		
	53,82	1,7034	1,7052	($\bar{6}00$)	29		
	59,18	1,5611	1,5591	($\bar{3}31$)	25		
	60,14	1,5385	1,5387	($\bar{2}15$) (330)	25		
70,82	1,3306	1,3301	($\bar{5}31$)	24			

Bien que le processus d'introduction de l'argent dans la silice ne soit pas bien compris, deux mécanismes peuvent être invoqués [3]:

1. Substitution des atomes Si dans la structure SiO₂ par des atomes Ag.
2. Insertion de l'argent dans la matrice SiO₂.

Le premier mécanisme semble être plus favorable. Comme la silice est amorphe, la transformation du réseau ne peut pas être observée directement par DRX. Seule la dernière étape, qui consiste en la formation de la phase Ag₆Si₂O₇ est observée. La transformation du réseau de SiO₂ en une autre phase, bien cristallisée conforte l'hypothèse de la substitution des ions argent aux ions de silicium dans le réseau de SiO₂. Notons que seules les couches superficielles de la silice sont concernées.

Tableau III-9: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 %) calciné à 300°C après t = 3h et taille des particules.

Echantillon	2θ (°) expérimental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille (Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %) 300°C t=3h	11,97	7,3914	7,3050	($\bar{1}01$)	65	<i>Ag₆(Si₂O₇)</i> Monoclinique(P) a = 10,249 b = 5,249 c = 8,044 β = 110,4° Fichier ICDD a = 10,260 b = 5,259 c = 8,052 β = 110,5°	70-0573
	14,14*	6,2622	6,1680	(012)	36		
	18,48	4,7999	4,8070	(200)	33		
	22,43*	3,9633	3,9902	(112) (004)	15		
	24,12	3,6894	3,6707	(111)	30		
	28,52	3,1297	3,1947	($\bar{1}12$)	37		
	31,56	2,8352	2,8527	(214)	38		
	34,29	2,6148	2,6358	($1\bar{3}2$)	48		
	37,58	2,3935	2,4035	(400)	38		
	47,64	1,9089	1,9182	(004)	33		
	53,92	1,7003	1,7052	($\bar{6}00$)	33		
	55,25	1,6626	1,6586	(131)	25		
	59,27	1,5589	1,5591	($\bar{3}31$)	34		
	60,22	1,5367	1,5387	($\bar{2}15$) (330)	26		
	63,38	1,4675	1,4596	($\bar{2}33$) (331)	26		
	66,89	1,3988	1,3845	($\bar{7}11$)	27		
70,85	1,3300	1,3301	($\bar{5}31$)	24			

IV-ETUDE DE Ag/SiO₂ PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

IV-1- Introduction

Grâce aux renseignements fournis sur le type de liaisons dans les nanocomposites Ag/SiO₂, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permet de comprendre la nature de l'interaction entre Ag et SiO₂.

La liaison Ag-O pourrait aussi être observée dans les domaines des faibles nombres d'ondes. La fonction Ag-Si ne devrait pas être visible dans les domaines de l'infrarouge moyen vu la masse assez grande de ses constituants [5].

Par ailleurs, comme la technique FTIR est très sensible, les vibrations relatives aux impuretés présentes en surface peuvent être observées. Malgré le lavage des échantillons, les liaisons contenues dans les sulfatocomposés (-SO₄) et les nitrocomposés (-NO₂, NH₃) peuvent être détectées [6]. Le sulfate est le contre ion de l'argent dans Ag₂SO₄ utilisé et l'azote provient de NH₄OH qui a permis de basifier le pH lors de la préparation des échantillons.

La différenciation des spectres FTIR de nos échantillons se fait en utilisant principalement les bandes relatives aux groupements O-H, Si-O et Ag-O selon leur position [7].

Il est connu que les élongations du groupe O-H donnent une bande située dans l'intervalle 3800 à 3400 cm⁻¹. La position et la largeur de cette bande dépend de l'emplacement des OH (interne ou en surface).

Les bandes correspondant à l'élongation du groupe Si-O et à la déformation du groupe OH sont situées à des nombres d'onde plus faibles, de 1300 à 400 cm⁻¹. La position et la forme des bandes dépendant du type d'arrangement de ces groupes par rapport aux sites octaédriques (SiO₄⁻) de la silice.

Les types de groupements possibles sont : les liaisons Si-O-Si, Ag-O, les liaisons contenues dans les sulfatocomposés Ag-SO₄, les fonctions Si-O, Si-OH, les nitritocomposés NO₂ et les fonctions hydroxyles H-O-H [7].

IV-2-Spectre FTIR de Ag/SiO₂ après imprégnation

Le spectre FTIR de Ag/SiO₂ (2,5 % pds) après imprégnation, (Figure III-15) présente une large bande située entre 3050-3750 cm⁻¹ et plusieurs pics dans l'intervalle 450 à 1650 cm⁻¹. De même, le spectre FTIR de Ag/SiO₂ (5 % pds) après imprégnation, (Figure III-16) présente une bande large située entre 3050-3750 cm⁻¹ et plusieurs pics dans l'intervalle 450 à 1650 cm

Ces vibrations sont attribuées aux liaisons Si-O-Si, Si-OH, Ag-O et H-O-H, en se référant aux données bibliographiques. Dans cet échantillon, nous observons des elongations asymétriques du groupe Ag-SO₄ à 634 cm⁻¹ induits par la présence de SO₄²⁻ (contre ion de Ag⁺). Le tableau III.10 regroupe ces vibrations et leurs attributions.

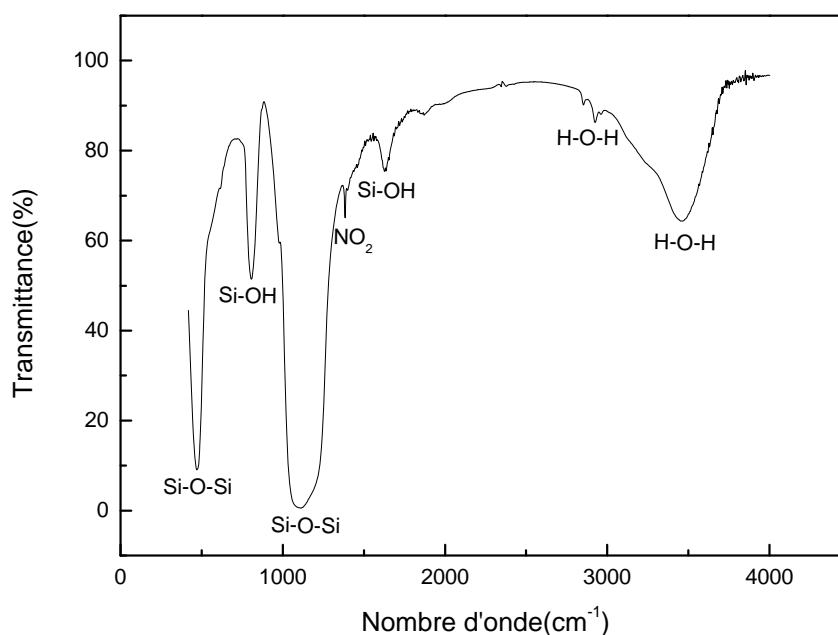


Figure III-15: Spectre FTIR de Ag/SiO₂ (2,5 % pds) après imprégnation

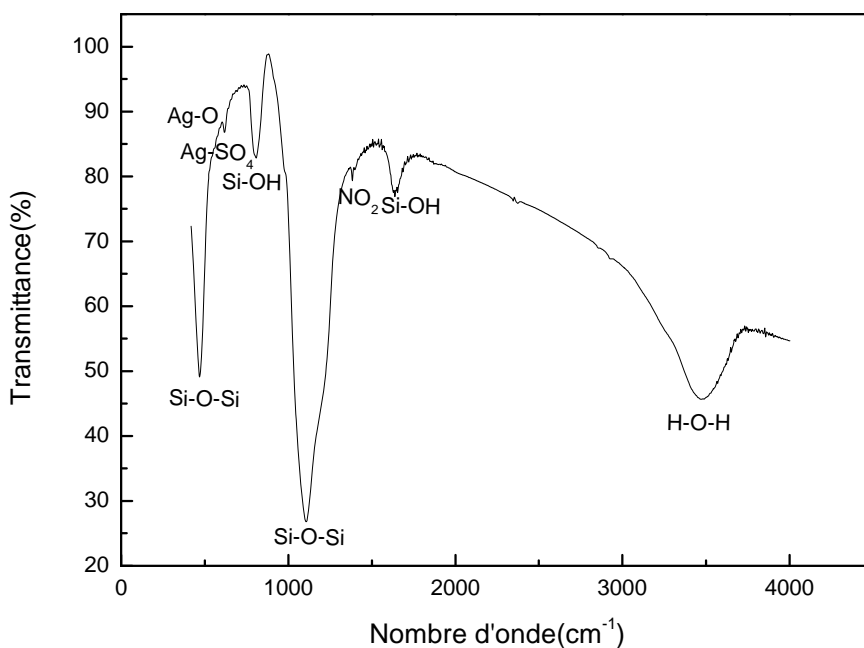


Figure III-16: Spectre FTIR de Ag/SiO₂ (5 % pds) après imprégnation

Tableau III-10 : Identification des fréquences de vibration de Ag/SiO₂ (5%).

ν (cm ⁻¹)	Type de vibration
468	Elongation asymétrique des groupements Si-O-Si
615	Elongation asymétrique des liaisons Ag-O
641	Elongation asymétrique des liaisons Ag-SO ₄
808	Elongation symétrique des groupements Si-OH
990-1300	Elongation asymétrique des groupements Si-O-Si
1384	Déformation NO ₂
1637	Elongation asymétrique des groupements Si-O-H
2800-3000	Elongation des groupements O-H
3230-3700	Elongation des groupements O-H

IV-3-Spectres FTIR : Effet de charge en ions Ag⁺

Nous présentons sur la figure III-16 les spectres FTIR des échantillons à diverses charges initiales en ions (2,5 ; 5 ; 7,5 et 10%). On note le déplacement et la disparition de quelques pics dus à l'effet de la charge. Dans le tableau III-11, nous répertorions les nombres d'onde correspondants et leur attribution.

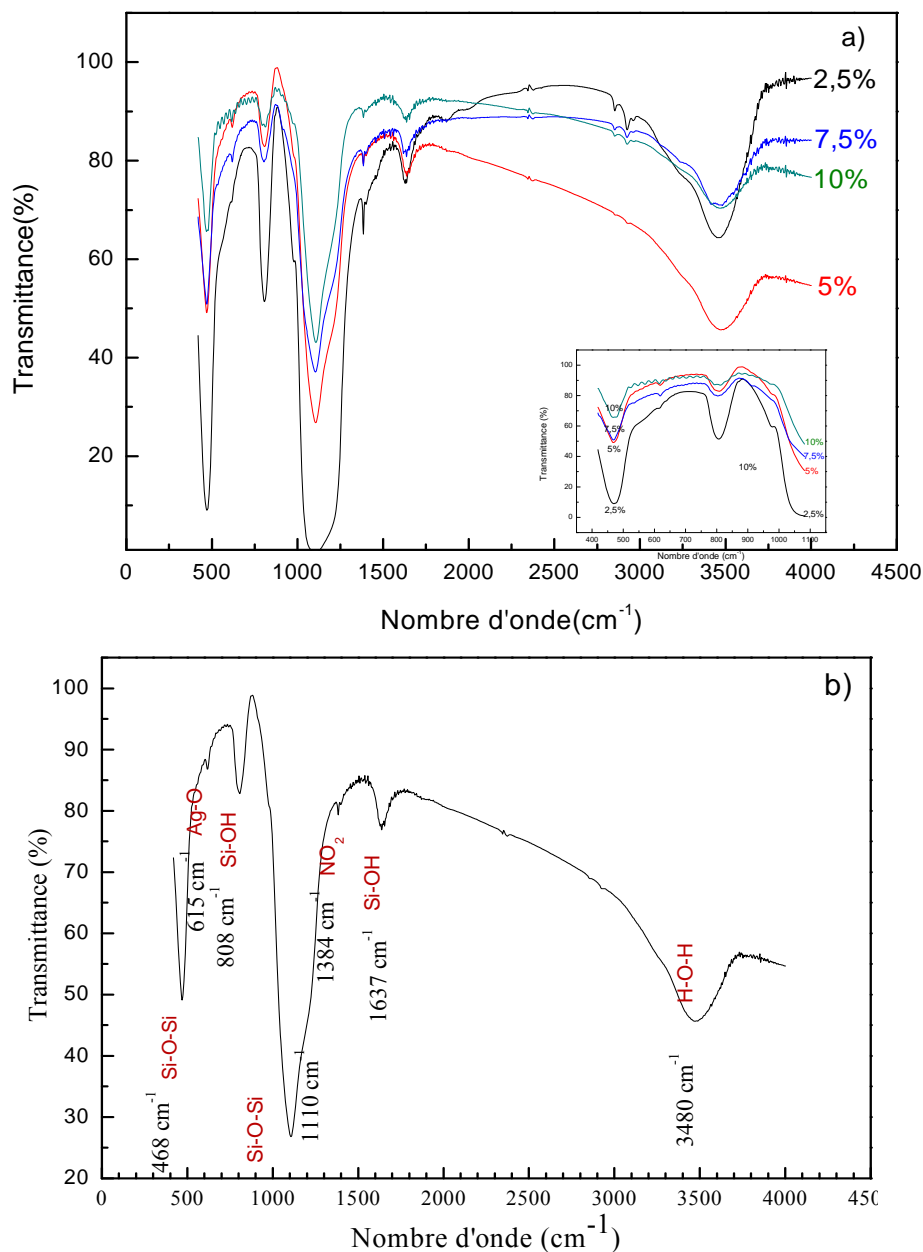


Figure III-17: Spectres FTIR de Ag/SiO₂ après imprégnation

- a) pour différentes charges
b) pour 5% en charge

Nous constatons une diminution de l'intensité du pic Si-O-Si situé à 873 cm⁻¹ lorsque la teneur de l'argent augmente. Cette décroissance de la densité est concomitante avec l'augmentation de la teneur en argent dans Ag/SiO₂. Les ions Ag⁺ occuperait donc des sites tétraédriques en remplacement du silicium.

Les pics les plus importants apparaissent dans l'intervalle des énergies de 410 cm⁻¹ à 1730 cm⁻¹. Ces pics représentent des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique et des déformations. Pour ce spectre, le pic situé à 615 cm⁻¹ est attribué à une élongation asymétrique de la liaison Ag-O. La présence de cette liaison prouve l'accrochage des ions Ag⁺ sur la silice.

Nous constatons, en outre, la présence de deux bandes d'absorption situées aux nombres d'ondes : 468 et 1100 cm⁻¹. Ces bandes sont assignées aux vibrations respectives d'élongation asymétrique des groupements Si-O-Si [8][9].

Les petits pics, observés dans le spectre FTIR de Ag/SiO₂ (2,5 %) se trouvant entre 1800 et 2900 cm⁻¹ disparaissent pour les teneurs en ions Ag⁺ supérieures.

Tableau III-11 : Fréquences de vibration de Ag/SiO₂ pour différentes charges.

Charge (%)		2,5	5	7,5	10
Vibration ν (cm ⁻¹)		Liaisons formées			
Bande	410-510	Si-O-Si	Si-O-Si	Si-O-Si	Si-O-Si
Bande	990-1300				
Pic important	808	Si-O-H	Si-O-H	Si-O-H	Si-O-H
Petit pic	873	Si-O-Si	disparition	disparition	disparition
Pic	1380	NO ₂	diminution	diminution	diminution
Pic	1637	Si-O-H	diminution	diminution	diminution
Petit pic	1800	H-O-H	disparition	disparition	disparition
Large bande	3230-3700	OH	OH	OH	OH

IV-4-Spectres FTIR : Effet de température

Les résultats des spectres de l'analyse FTIR des échantillons Ag/SiO₂, calcinés à deux températures (300 et 500°C) sont présentés sur la Figure III-18 (a, b). Ces spectres présentent des pics dont l'intensité varie selon la température du traitement thermique.

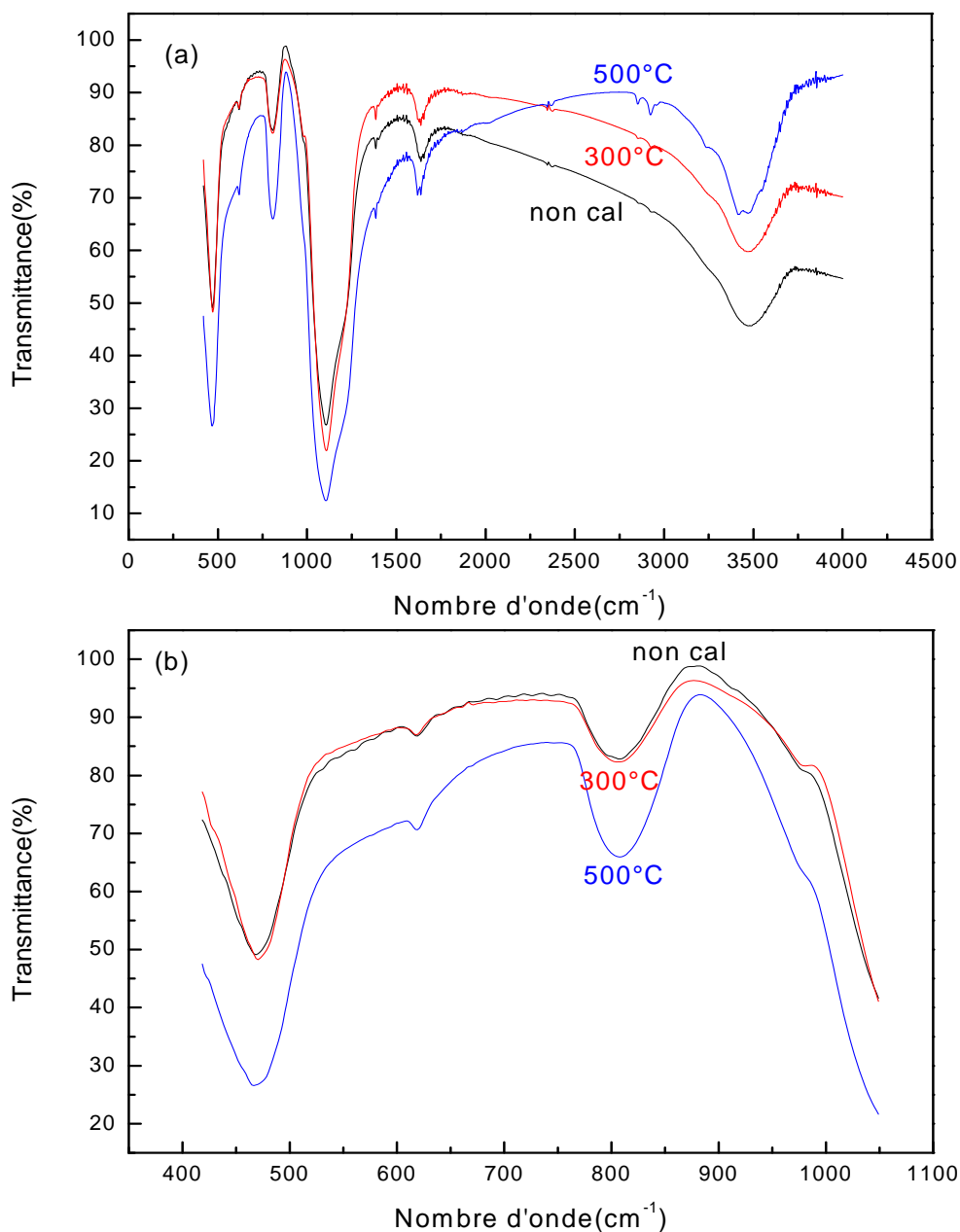


Figure III-18: Spectre FTIR des échantillons Ag/SiO₂ Charge 5% pour les différentes températures.

Les pics situés à 468 et 1096 cm⁻¹ correspondent à la liaison Si-O-Si. Ils sont fins, moins intenses et mieux résolus pour la température 300°C. Ces pics augmentent à partir de T = 500°C.

Les pics les plus importants apparaissent à 468, 618, 641, 810, 1104, 1384 et 1641cm⁻¹. Ils correspondent aux liaisons:Si-O-Si, Ag-O, Ag-SO₄, Si-OH, NO₂. Ces pics sont liés à la vibration d'étirement asymétrique de déformation.

Le pic situé autour de 618cm⁻¹, observé pour toutes les températures de calcination, est attribué à l'élongation asymétrique des groupements Ag-O.

On notera qu'à la température de 500°C il y'a apparition de deux pics respectivement à 2924 cm⁻¹ et 2851 cm⁻¹. Ils sont attribués aux élongations asymétriques et symétriques (-CH₂-Si-) respectivement [7][9].

IV-5-Spectres FTIR : Effet du temps de calcination

La figure III.19 représente les spectres par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de Ag/SiO₂ calcinés à 300°C à différents temps.

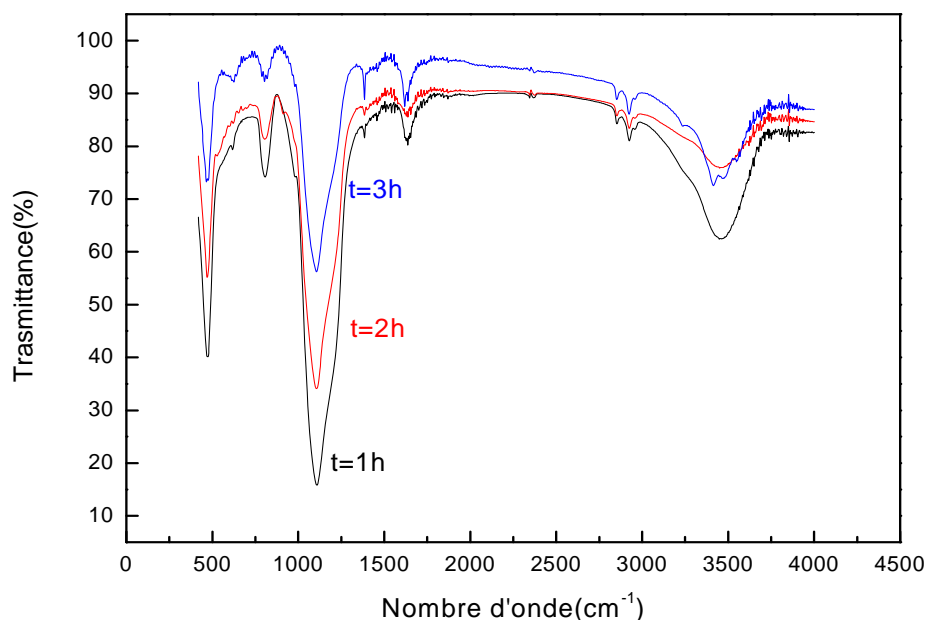


Figure III-19: Spectres FTIR des échantillons Ag/SiO₂ (5% en charge) calcinés à 300°C à différents temps.

Nous notons qu'il n'y a pas d'effet notable, mise à part la diminution ou l'augmentation de l'intensité des pics, lorsque le temps de calcination augmente.

V-PROPRIETES OPTIQUES DE Ag/SiO₂

V-1- Introduction

La taille et la forme des agrégats d'argent influent sur l'allure du spectre de ces derniers. Lorsque la nucléarité est très réduite ($n \leq 10$), les clusters oligomères d'argent (Ag_n ou Ag_n^{x+}) ont un spectre discret dans le domaine UV-Visible. En présence d'un ligand, ils présentent en plus une bande large située dans le rouge [10][11].

Pour des agrégats d'argent de taille plus grande ($D \approx 1-100$ nm), les nanoparticules Ag_n ont un caractère métallique avec une prépondérance des effets de polarisation en raison d'un rapport surface/volume important. De l'effet de forme résulte l'apparition de nouvelles composantes spectrales. Dans ce cas le spectre d'absorption présente une bande plasmon de surface située dans le domaine UV-Visible. Le maximum de cette bande se déplace vers le rouge lorsque la taille des nanoparticules augmente. La bande des plasmons de surface dépend de l'homogénéité et de la forme des nanoparticules .

Dans ce paragraphe, la spectrométrie d'absorption UV-Visible a été utilisée pour étudier l'état structural des nanocomposites Ag/SiO₂ et la résonance plasmon des nanoagrégats d'argent. L'absorption optique des composés Ag/SiO₂ sous forme de poudre a été réalisée sur une gamme de longueur d'onde de 200-900 nm.

V-2-Etude de l'influence de la charge en ions Ag⁺

Les spectres obtenus ont été enregistrés pour différentes concentration afin d'observer les modifications de l'absorption de la lumière par les agrégats supportés sur silice, ce qui est signe de modifications de leur structure, ainsi que la contribution des agrégats d'argent (résonance plasmon de surface). Les résultats sont présentés sur la Figure III-20.

Dans le domaine ultra violet et pour $\lambda < 300$ nm, nous notons la présence de trois pics à 205nm, 240nm et 290nm. Les deux premiers sont présents pour toutes les charges tandis que le troisième disparaît pour les fortes charges à 7,5% et 10%.

Les pics à 205 nm et 240 nm qui disparaissent après réduction (voir §VII-2) sont attribués à l'oxyde d'argent Ag₂O [12]. L'absorption à 290 nm est attribuée aux clusters d'argent oligomères (Ag_n) $n \leq 10$ [13].

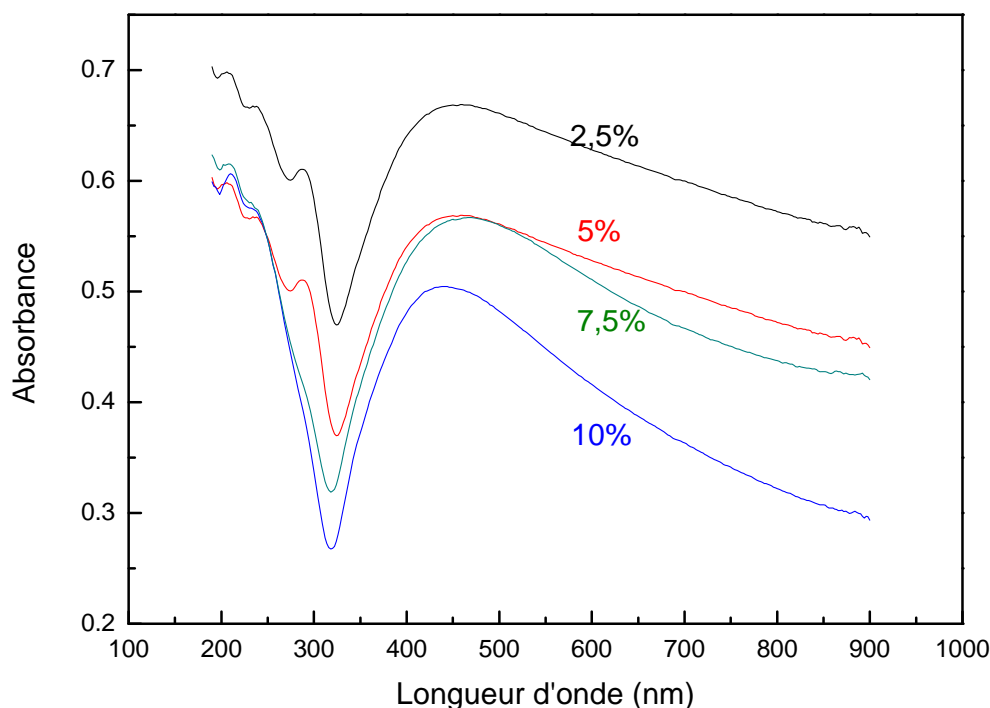


Figure III-20: Spectres d'absorption UV-visible de Ag/SiO₂ pour différentes charges (2,5%, 5%, 7,5% et 10%).

Dans le visible pour $\lambda > 400$ nm, nous observons une large bande autour de 445 nm correspondant à l'oxyde Ag₂O dans le réseau de la silice [12].

V-3-Etude de l'influence de la température

Sur la Figure III-21, nous présentons le spectre d'absorption UV-visible de Ag/SiO₂ de charge 5% calciné à deux températures $T = 300^\circ$ et $T = 500^\circ\text{C}$. Les pics à 205 nm et 240 nm subsistent toujours alors que celui à 290 nm disparaît à $T = 300^\circ\text{C}$. Quand la température augmente de 300° à 500°C le pic à 290 nm réapparaît et nous remarquons un déplacement vers le rouge de la bande visible dont le maximum se déplace de 446 nm vers 464 nm. Ceci peut être interprété par la diffusion de l'argent, agrégation, formation et grossissement de nanoparticules Ag₂O [12] et probablement formation de nanoparticules d'argent (Ag_n) [14] de taille de plus en plus grande. En effet, l'augmentation de la température de calcination favorise les phénomènes de diffusion et de coalescence de l'argent, ce qui est en accord avec les résultats de l'étude structurale où on forme la phase Ag aux hautes températures [15].

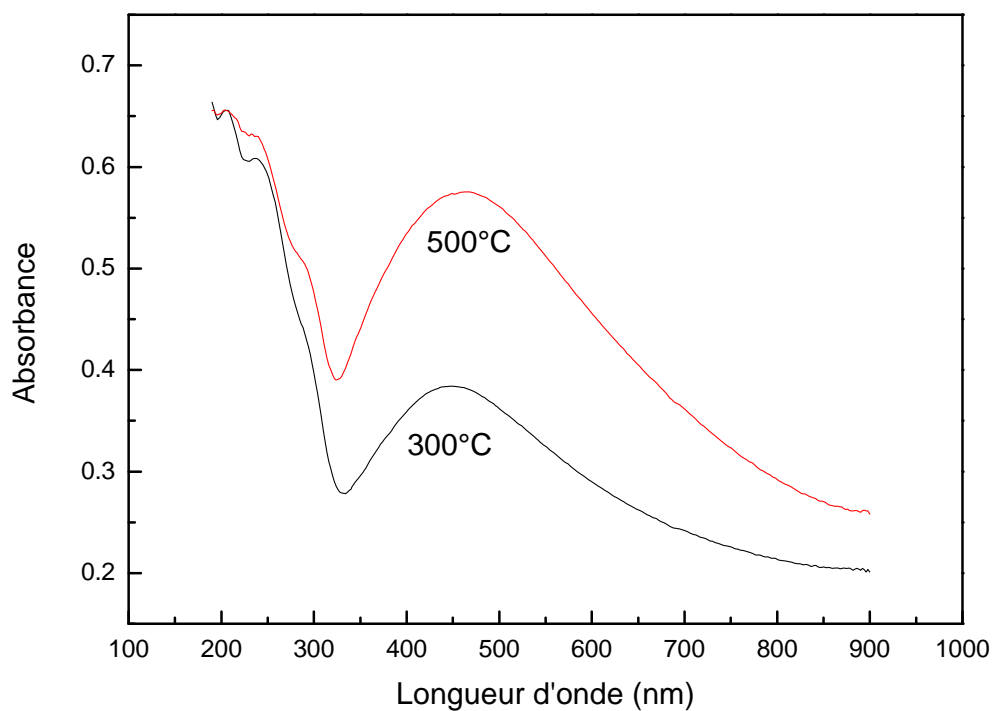


Figure III-21: Spectres d'absorption UV-visible de Ag/SiO₂ (5%) pour T = 300°C et T=500°C.

VI- ETUDE DE Ag/SiO₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN : Spectre Raman de Ag/SiO₂ après imprégnation

Le spectre Raman enregistré de Ag/SiO₂ (7,5 % pds) après imprégnation, présente plusieurs pics (Figure III-22) attribués au composé formé Ag₆Si₂O₇ [16]. L'autre série de pics a été attribuée au support SiO₂ [17].

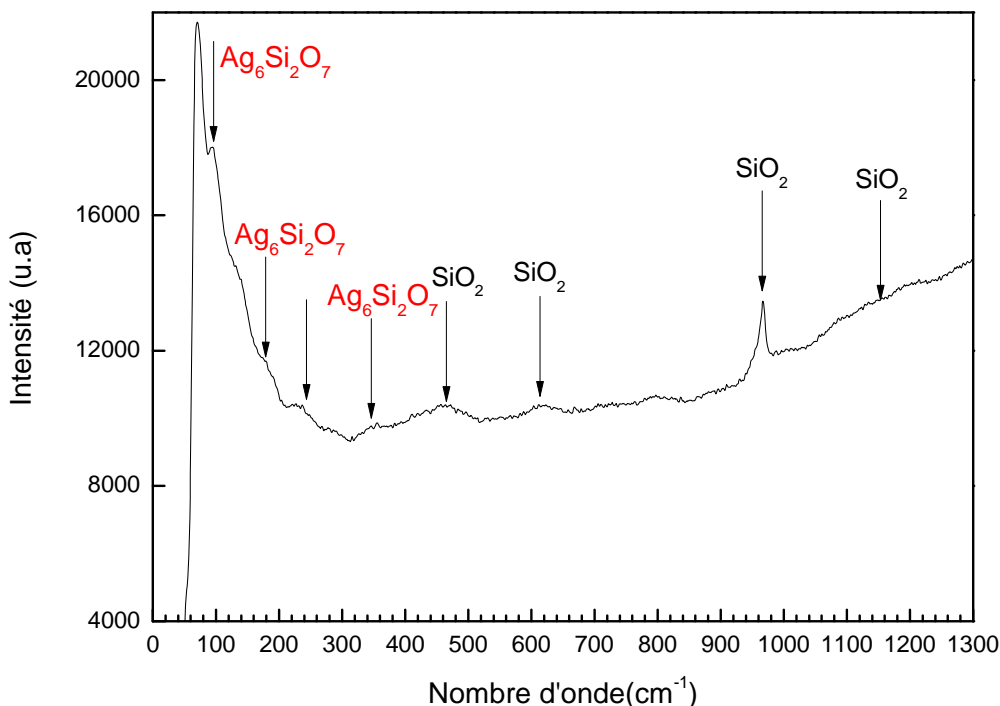


Figure III-22: Spectres Raman de Ag/SiO₂ (7,5%) imprégné

La raie de plus basse fréquence à 96 cm^{-1} associée à $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, correspond sans doute à des oscillations impliquant les ions les plus lourds de la molécule, c'est-à-dire le cation argent selon Germanov *et al.* [16]. La présence des autres raies à 176, 243 et 346 cm^{-1} peut être associée à une dissociation de mode lors de l'interaction des vibrations de deux composantes d'une molécule de silice-oxygène tétraédriquesimilaires [16]. La structure de la molécule $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ est représentée sur la Figure III-23.

Les bandes situées à 606 cm^{-1} et 968 cm^{-1} sont assignés au mode d'élongation de surface de Si-OH [18,19]. Quant à la faible bande à 1160 cm^{-1} , elle est attribuée au mode d'élongation optique transversal et optique longitudinal [19]. La bande à 460 cm^{-1} est attribuée à l'élongation symétrique Si-O-Si [19,20].

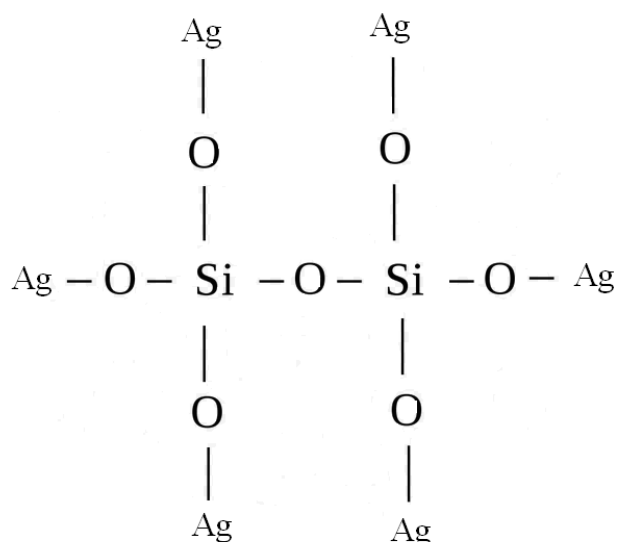


Figure III-23: Structure de la molécule de silicate d'argent Ag₆Si₂O₇

VII- REDUCTION DE Ag/SiO₂ SOUS HYDROGENE

VII-1- Analyse des échantillons Ag/SiO₂ par DRX

Les échantillons Ag/SiO₂ sous forme de poudre ont été analysés par diffraction des rayons X. Après avoir imprégné le précurseur métallique sur le support SiO₂, chacun des échantillons, de charge 5% en Ag/SiO₂ et calcinés à 300°C et 500°C, est réduit sous un flux d'hydrogène H₂ pendant 45 minutes à deux températures de réduction différente : 300°C et 500°C. Les spectres obtenus par DRX de cette analyse structurale sont rapportés sur les figures ci-après.

La figure III-24 ci-dessous illustre le diffractogramme X de la poudre Ag/SiO₂ réduit sous hydrogène à 300°C pendant 45mn. Nous obtenons Ag de structure cubique et un pic qui correspond à la phase Ag₆(Si₂O₇) de structure monoclinique. Les différentes caractéristiques sont présentées dans le tableau III-12 ci-dessous.

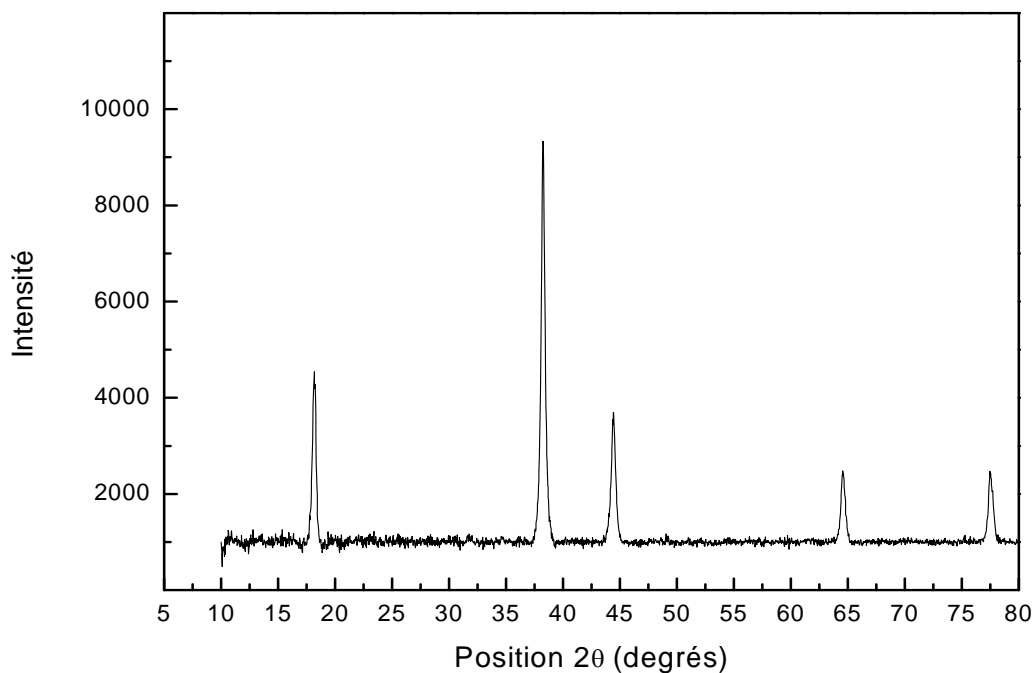


Figure III-24: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) réduit sous hydrogène pendant 45 mn à 300°C

Tableau III-12: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 %) réduit sous hydrogène pendant 45 mn à 300°C.

Echantillon	2θ (°) expérimental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille (Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %) 300°C	18,30*	4,8483	4,8070	(200)	33	*Ag ₆ (Si ₂ O ₇) Monoclinique(P) a = 10,249 b = 5,249 c = 8,044 β = 110,4° Ag CFC (P) a = 4,085	87-0717 *70-0573
	38,28	2,3513	2,3588	(111)	35		
	44, 47	2,0373	2,0428	(200)	35		
	64,61	1,4425	1,4445	(220)	30		
	77,53	1,2312	1,2318	(311)	46		

La figure III-25 ci-dessous illustre le diffractogramme X de la poudre Ag/SiO₂ calcinée à 500°C et réduit sous hydrogène à 500°C pendant 45mn, nous obtenons Ag de structure cubique, dont les différentes caractéristiques sont présentées dans le tableau III-13 ci-dessous.

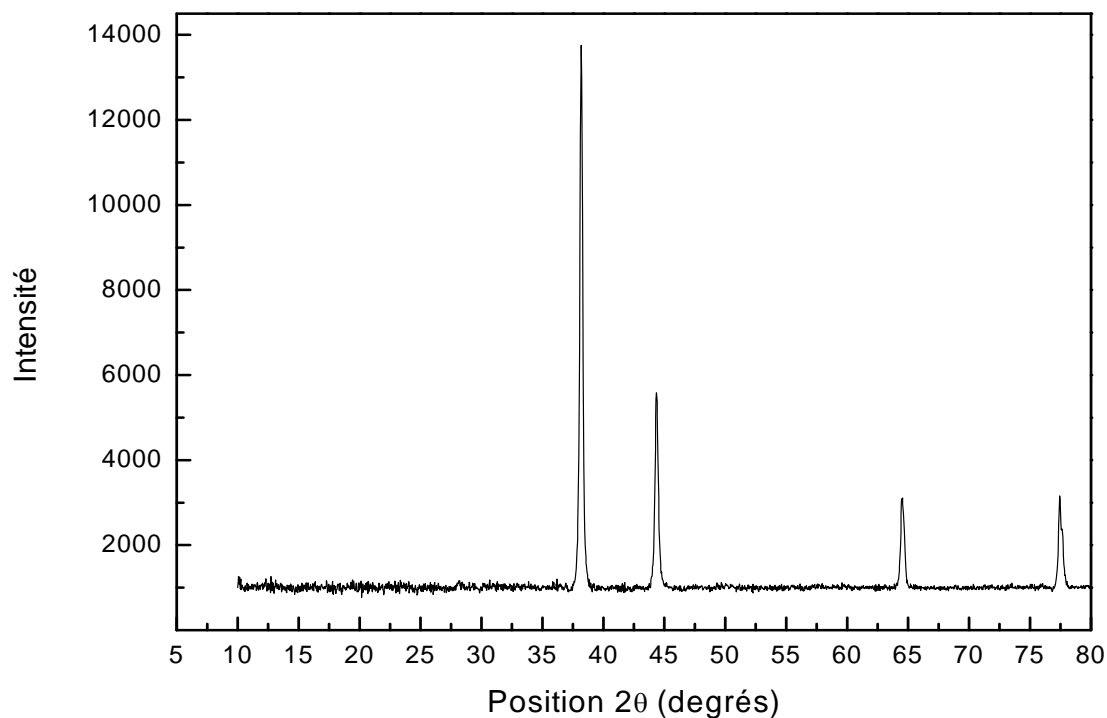


Figure III-25: Spectre de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 % pds) calciné à 500°C et placé sous hydrogène pendant 45 mn à 500°C

Tableau III-13: Identification des pics de diffraction X de Ag/SiO₂ (5 %) réduit sous hydrogène pendant 45 mn à 500°C.

Echantillon	2θ (°) expérimental	d _{calculé} (Å)	d _{ICDD} (Å)	Plans (hkl)	D _{logi} (nm)	Phase formée et structure Paramètres de maille (Å)	N° du fichier ICDD
Ag/SiO ₂ (5 %) 500°C	38,18	2,3572	2,3588	(111)	49	Fichier ICDD a = 4,085	87-0717
	44,36	2,0420	2,0428	(200)	44		
	64,50	1,4448	1,4445	(220)	77		
	77,45	1,2324	1,2318	(311)	84		

VII-2 Propriétés optiques de Ag/SiO₂ : Spectres UV-visible

Les spectres obtenus après réduction ont été enregistrés pour deux températures de réduction différentes afin d'observer les modifications de l'absorption de la lumière par les agrégats supportés sur silice sous un flux d'hydrogène. Les résultats sont présentés sur la Figure III-26.

Les pics dans l'UV attribués à Ag₂O s'atténuent. Quand la température augmente de 300° à 500°C, il ya un déplacement vers le bleu de la bande dans le visible, dont le maximum se déplace de 397 nm à 386 nm. En plus, il y a apparition de pics fins superposés à la bande large aux longueurs d'onde 340, 374 et 420 nm. L'interprétation ici nous amène à dire que c'est la superposition de deux bandes autour de 440 nm (attribué à Ag₂O), et 370 nm dues aux résonnances de plasmon de surface de clusters d'argent [1,14].

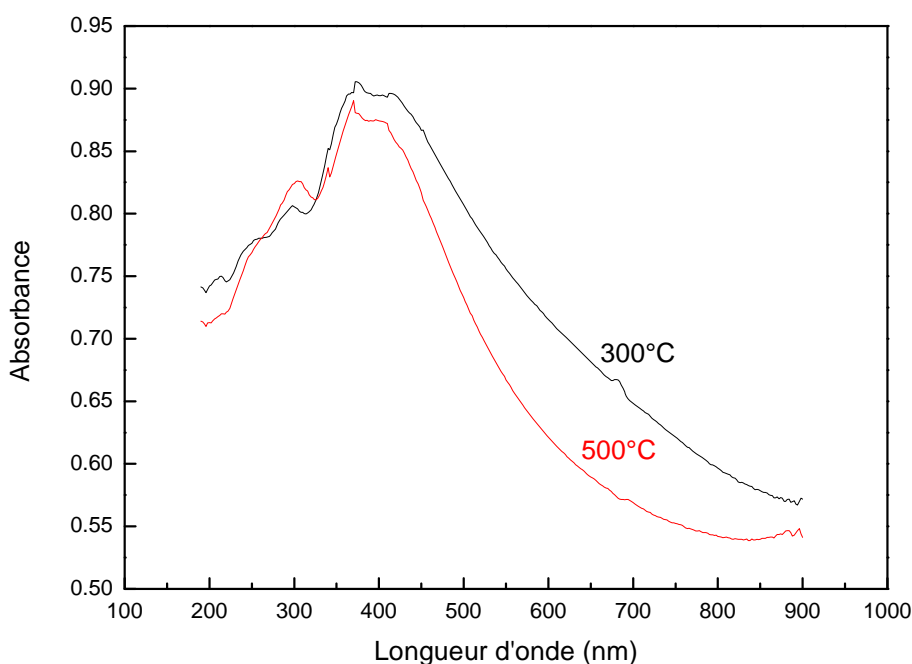


Figure III-26: Spectre Uv-visible de Ag/SiO₂ (5 % pds) calciné à 300°C et 500°C réduit sous hydrogène pendant 45 mn à 500°C

Enfin, sur le tableau III-14 tous les résultats concernant les spectres UV-visibles de tous les nano-composites Ag/SiO₂ étudiés sont présentés.

Tableau III-14: Tableau récapitulatif des propriétés optiques des nano composites Ag/SiO₂

Echantillon	Charge (%)	T calcination	T Réduction	Phase formée	Absorption	
					Pics (nm)	Bande (max)
Après imprégnation	2,5	/	/	Ag ₆ Si ₂ O ₇	205, 240, 290	450nm
	5	/	/	Ag ₆ Si ₂ O ₇	205, 240, 290	446nm
	7,5	/	/	Ag ₆ Si ₂ O ₇	/	450
	10	/	/	Ag ₆ Si ₂ O ₇	/	440
Après calcination	5	300°C	/	Ag ₆ Si ₂ O ₇	205, 240	446
		500°C	/	Ag ₆ Si ₂ O ₇	205, 240, 290	464
Après réduction	5	300°C	300°C	Ag ₆ Si ₂ O ₇ Ag	212, 246, 298	395(+pics fins 340, 374, 420nm)
		500°C	500°C	/	300	395(+pics fins 340, 374, 420nm)

VIII- CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés morphologiques, structurales et optiques de nanocomposites Ag/SiO₂ de diverses charges en ions Ag⁺ (2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 % pds), imprégnés, calcinés à des températures de 300°et 500°C, puis réduits sous H₂.

Après imprégnation et après calcination, la diffraction des rayons X a relevé la présence de la phase silicate d'argent Ag₆Si₂O₇. Après réduction sous H₂, la formation de nanoparticules d'argent a été mise en évidence par DRX.

L'étude par spectroscopie FTIR des échantillons Ag/SiO₂ a permis de mettre en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, Si-OH, Ag-O et Ag-SO₄ aux nombres d'onde

respectifs 468, 810, 615 et 641 cm⁻¹. L'intensité de ces vibrations varie selon la charge en ions Ag⁺ et la température du traitement thermique.

Les propriétés optiques des nanocomposites Ag/SiO₂ ont été étudiées par spectrophotométrie UV visible. Les pics dans le domaine UV à 205 nm et 240 nm sont attribués à l'oxyde d'argent Ag₂O après imprégnation, tandis que celui à 290 nm est attribué aux clusters d'argent Ag_n. La large bande autour de 445 nm correspondant à l'oxyde Ag₂O dans le réseau de la silice. Après réduction sous hydrogène, cette bande se déplace vers le bleu et il ya apparition de pics qui correspondent aux résonances de plasmons de surface.

RÉFÉRENCES

- [1] L. Wang, Y. Sun, J. Wang, J. Wang, A. Yu, H. Zhang, D. Song, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84 (2011) 484.
- [2] Z. Lou, B. Huang, Z. Wang, X. Ma, R. Zhang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, M.-H. Whangbo, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 3873.
- [3] N. Baheiraei, F. Moztarzadeh, M. Hedayati, *Ceramics International* 38 (2012) 2921.
- [4] J.H. Baxendale, R.S. Dixon, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 43 (1964) 161.
- [5] Z. Chen, J. Guo, P. Ong, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 2151.
- [6] W. Djeghboub, thèse magister, université Constantine, (2010).
- [7] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy*. Ed Wiley Ants., (2005).
- [8] A. Fouzia, M. Monsif, N. Idrissi Kandri, A. Zerouale, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 5 (2014).
- [9] O. Trabelsi, thèse de doctorat, Université de Reims, (2011).
- [10] W. Zhang, X. Qiao, J. Chen, H. Wang, *Journal of colloid and interface science* 302 (2006) 370.
- [11] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt, *New Journal of Chemistry* 22 (1998) 1239.
- [12] A. Varkey, A. Fort, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 29 (1993) 253.
- [13] S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Félix, S. Gilb, W. Harbich, *The Journal of chemical physics* 134 (2011) 184504.
- [14] A. Eremenko, N. Smirnov, I. Mukhal, H. Yashan, *Theoretical and Experimental Chemistry* 46 (2010) 65.
- [15] C. I-Cherng, L.Y.C. Maggie, Y. Jyisy, S. Tien-Yu, *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (2011) 339.
- [16] N. Germanov, S. Goliandin, S. Mochalov, S. Pulnev, M. Kompan, V. Nevedomski, V. Ulin, N. Ulin, arXiv preprint arXiv:1701.06523 (2017).
- [17] E.L. Lee, I.E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 6487.

- [18] X. Gao, S.R. Bare, J. Fierro, M.A. Banares, I.E. Wachs, The Journal of Physical Chemistry B 102 (1998) 5653.
- [19] F.L. Galeener, J. Mikkelsen Jr, Physical Review B 23 (1981) 5527.
- [20] F.L. Galeener, A. Geissberger, Physical Review B 27 (1983) 6199.

CHAPITRE IV

AGREGATS DE NICKEL

SYNTHETISES PAR RADIOLYSE

I- INTRODUCTION

La synthèse de métaux non nobles, en particulier le nickel, présente une difficulté majeure à savoir leur fragilité vis-à-vis de la corrosion par le milieu. Pour synthétiser des agrégats de métaux non nobles, il faudra donc favoriser la réduction, minimiser la corrosion et forcer l'agrégation tout en la contrôlant [1].

Pour éviter ou minimiser la corrosion, il faut travailler d'une part dans un milieu le plus basique possible, pour atténuer l'effet des ions H_3O^+ , d'autre part stopper les réactions d'oxydation par les radicaux OH^\bullet . On ajoute en général pour cela un alcool (connu pour capter ces radicaux). Pour favoriser la réduction des ions, il est souvent fait appel à la complexation pour protéger les valences intermédiaires. Enfin, pour contrôler l'agrégation, il faut utiliser des polymères ou des ligands par exemple.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude de la formation d'agrégats de nickel en solution. Tout d'abord les agrégats de nickel seul et de nickel en présence de 2-propanol en solutions ont été étudiés par radiolyse impulsométrique. Ensuite, le nickel adsorbé sur la silice a été étudié. Enfin, le cycle thermodynamique de réduction du nickel est étudié.

II- ETUDE DE LA FORMATION D'AGREGATS DE NICKEL PAR RADIOLYSE IMPULSIONNELLE

II-1-Radiolyse pulsée. Nickel seul

Des solutions de $NiSO_4$ ont été soumises à l'irradiation pulsée de l'accélérateur d'électrons Febetron. La concentration de $NiSO_4$ étant de $2 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$. Sur la Figure IV-1, nous avons porté les signaux transitoires à différentes longueurs d'onde résolus en temps.

Dans les conditions de notre expérience, la Figure IV-1 montre la formation très rapide de Ni^+ en moins de 500 ns, suivie d'une décroissance résultant de la réaction de Ni^+ avec les radicaux $^\bullet OH$. Le spectre d'absorption transitoire reconstitué à partir d'une série de signaux à différentes longueurs d'onde résolus en temps est présenté sur la Figure IV-2. Le maximum de la bande d'absorption à 310 nm est dû à l'ion monovalent Ni^+ formé par réaction d'électrons hydratés avec les ions Ni^{2+} , en bon accord avec les études précédentes[2][3][4][5][6].

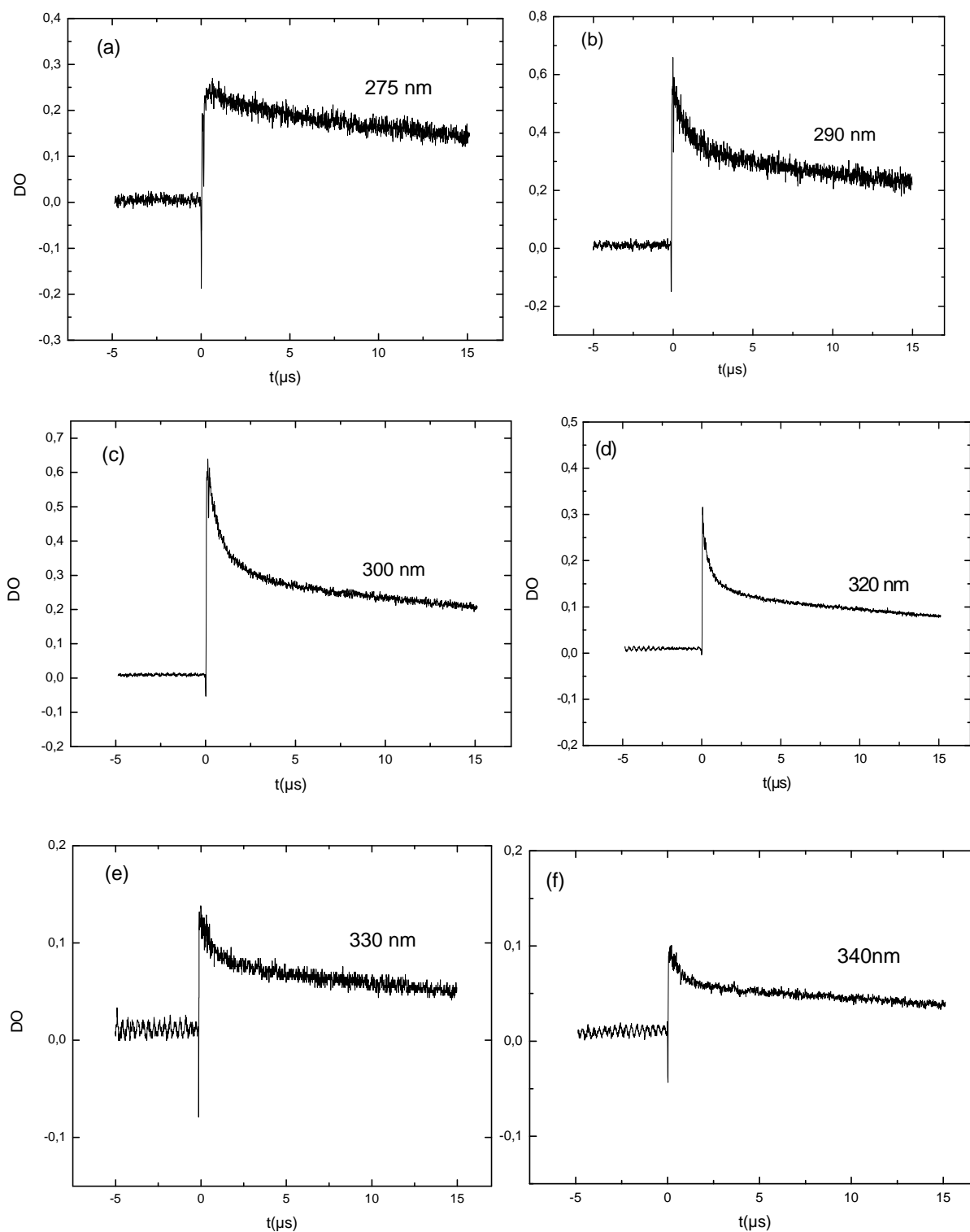


Figure IV-1 Signaux d'absorption transitoire de solutions de NiSO₄ irradiées par le Febetron. [NiSO₄] = 2 x 10⁻² mol.L⁻¹. Dose 300 Gy par pulse (3 ns). Parcours optique : 1 cm

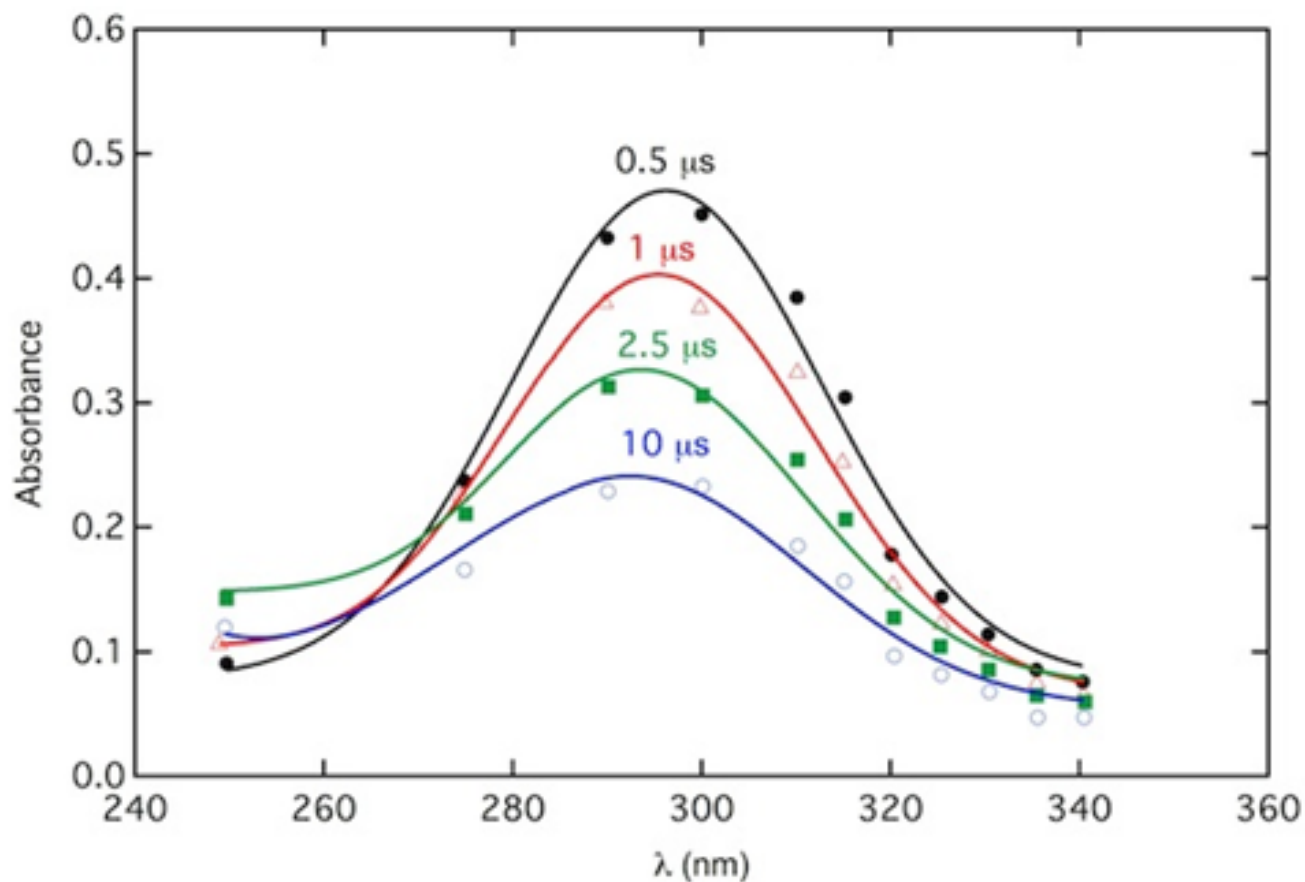


Figure IV-2 Spectres d'absorption optique de solutions de nickel irradiées au Febetron en fonction du temps $[\text{NiSO}_4] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
Dose 300 Gy par pulse (3 ns). Parcours optique : 1 cm

Le mécanisme de la radiolyse du nickel seul dans l'eau peut être résumé comme suit :



avec une constante de vitesse $k_2 = 2.2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [5][3][7].

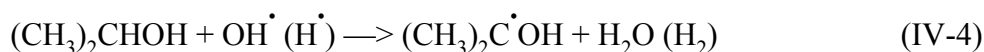
Une partie des ions de nickel monovalents sont réoxydés par les radicaux $\cdot\text{OH}$ selon :



Pour une dose de 300 Gy et un rendement en radicaux $\cdot\text{OH}$ $G_{\text{OH}} = 2,8 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 8,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, la demi-vie de la réaction (IV-3) est de 60 ns, comme observé aux premiers instants dans la Figure IV-1-c.

II-2-Radiolyse pulsée. Nickel en présence d'isopropanol

Afin d'observer la réduction de Ni^{2+} sans que le radical $\cdot\text{OH}$ réoxyde l'ion Ni^{2+} , la radiolyse pulsée des solutions de sulfate de nickel a été étudiée en présence de 2-propanol à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ qui est connu comme un capteur efficace des radicaux $\cdot\text{OH}$ (comme aussi des atomes H^{\cdot}).



avec une constante de vitesse $k_4 = 1,9 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8].

a) Temps très courts ($t \leq 50 \text{ ns}$). Accélérateur ELYSE.

Les signaux de l'absorbance enregistrés à l'aide de l'accélérateur d'électrons ELYSE pour moins de 50 ns à différentes longueurs d'onde ainsi que les spectres d'absorption transitoire à des temps différents à l'aide de la streak caméra sont portés sur les Figure IV-3, Figure IV-4 et Figure IV-5. Sur la Figure IV-5, on observe la formation de Ni^{2+} à 300 nm en même temps que la décroissance de l'électron hydraté à 400 nm. A $t > 30 \text{ ns}$, la faible absorbance à 396 nm est due à Ni^{2+} . La présence d'un point isobestique (Figure IV-4 et Figure IV-5) à 335 nm montre que tous les électrons hydratés sont captés par Ni^{2+} . Par conséquent, le maximum du coefficient d'absorption molaire de Ni^{2+} à 310 nm est $\epsilon = (5100 \pm 200) \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (un peu plus élevé que la valeur de la littérature [6] qui est de $4800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

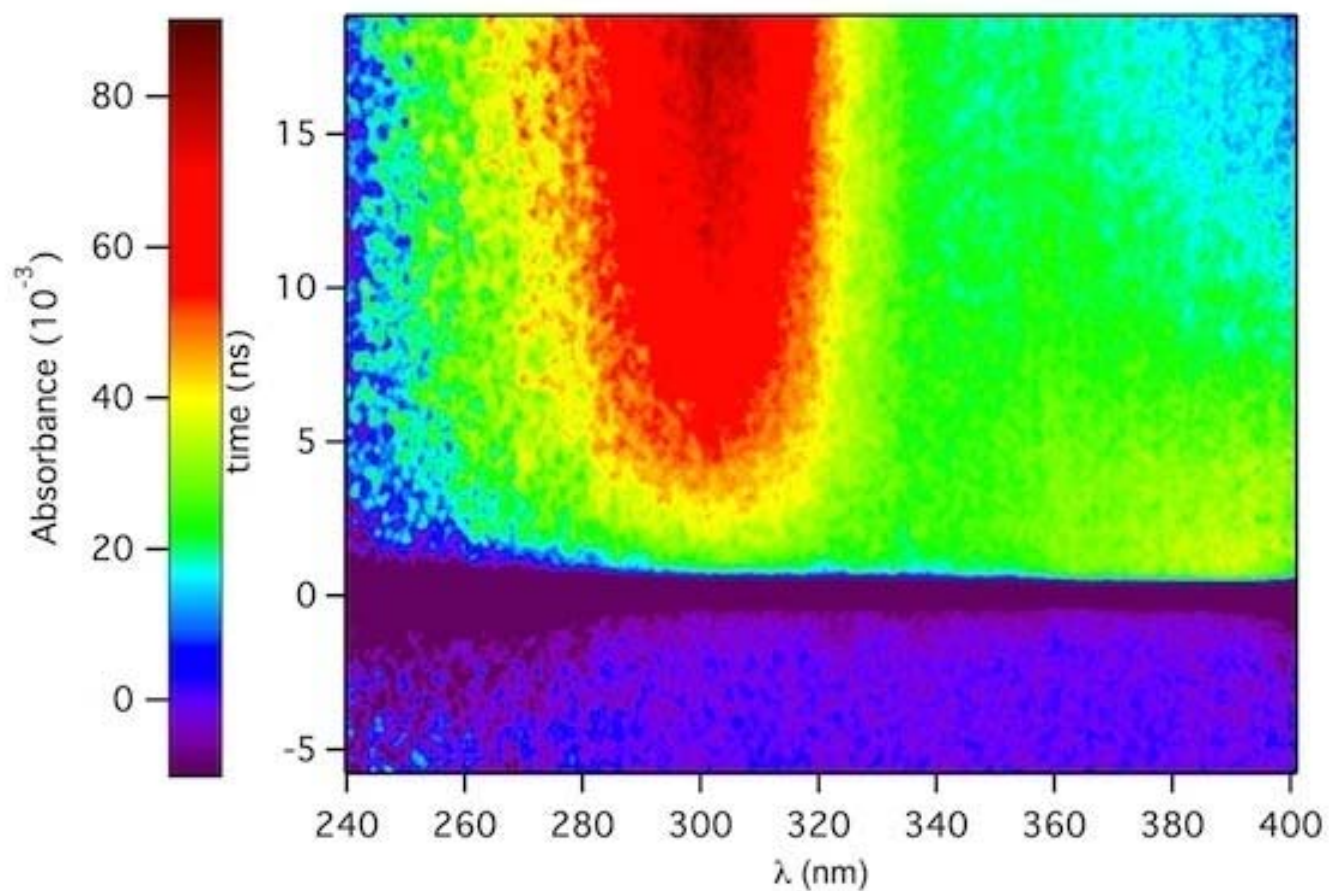


Figure IV-3 Image de l'absorbance de solutions de $[\text{NiSO}_4] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{2-propanol}] = 0,52 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$. Durée du pulse délivrée par Elyse 15 ps.
Dose 55 Gy par pulse. Parcours optique 1 cm. Les couleurs indiquent
la variation de l'absorbance du bleu au rouge

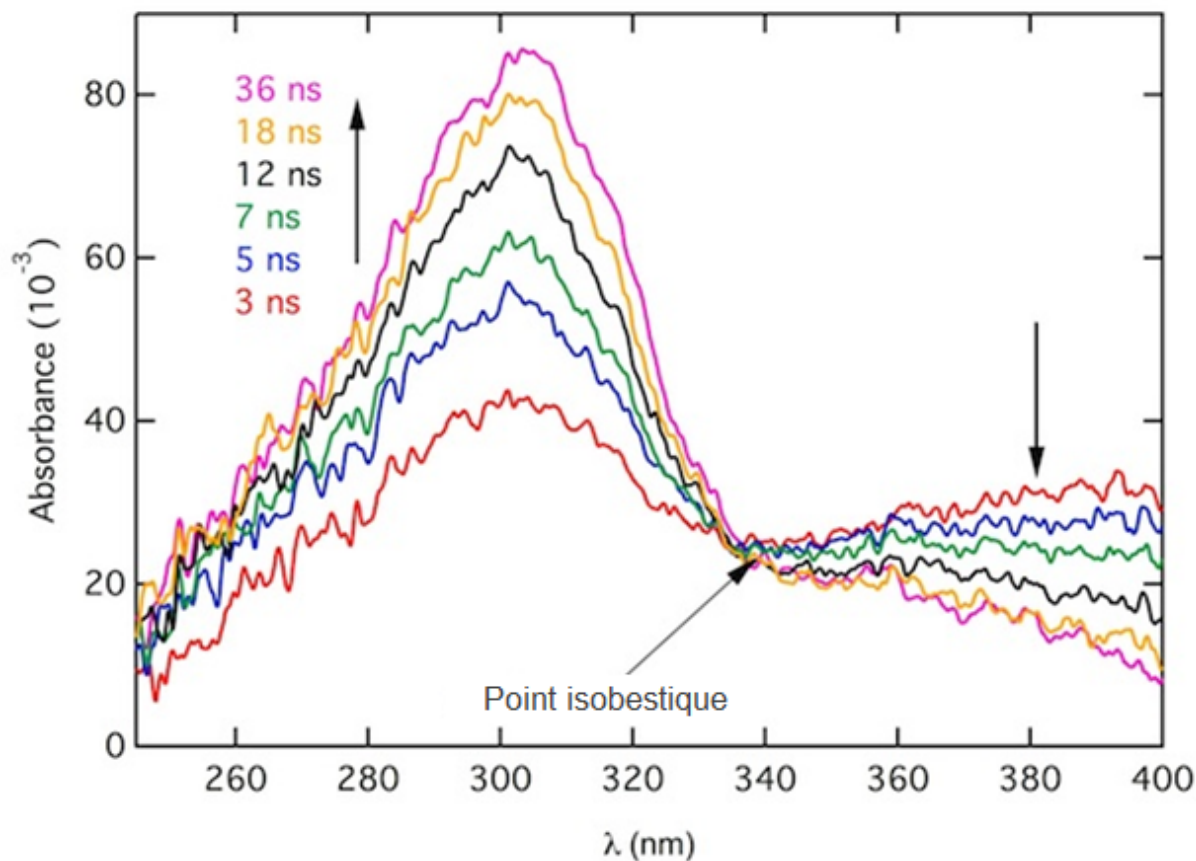


Figure IV-4 Spectres d'absorption transitoire issus de l'image de la streak camera de la Figure IV-3 de la streak camera de la Figure IV-3

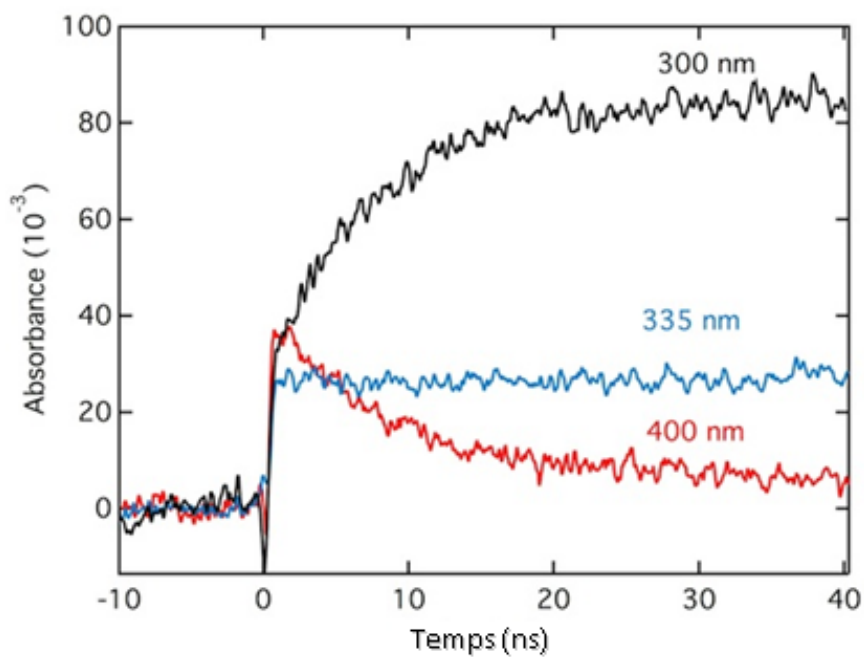


Figure IV-5 Evolution temporelle de l'absorbance à différentes longueurs d'onde à partir de l'image de la streak camera.

b) Temps longs ($t \geq 20$ ms). Accélérateur FEBETRON

A des temps longs (Figure IV-6), le spectre transitoire change encore. L'absorbance à 260 nm et 360 nm augmente sensiblement, alors qu'à 300 nm elle diminue partiellement.

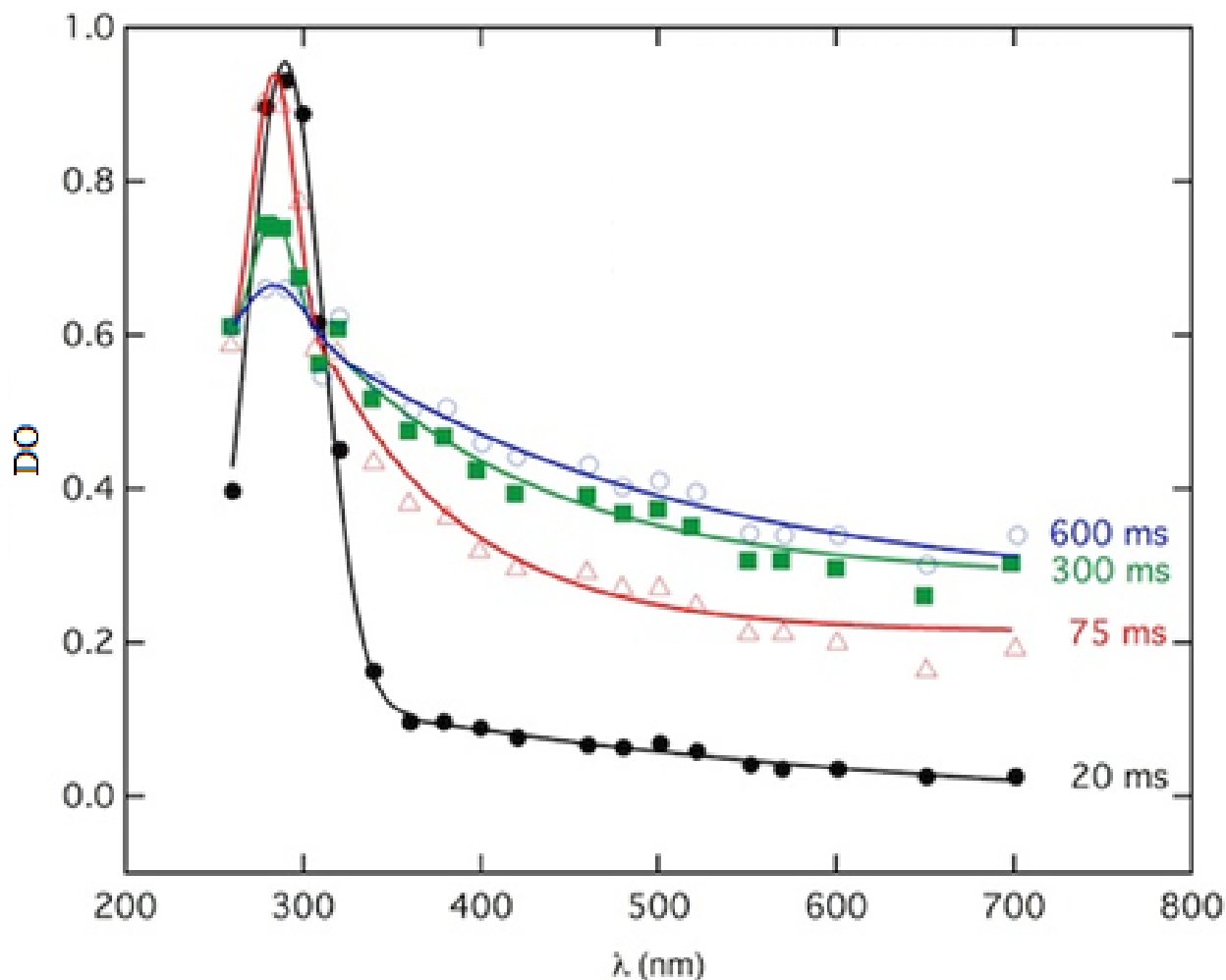


Figure IV-6. Evolution temporelle du spectre d'absorption transitoire à des temps longs d'une solution de nickel en présence d'isopropanol.

$[\text{NiSO}_4] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{2-propanol}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$. Dose 1 kGy par pulse. Durée du pulse Febetron : 3ns. Parcours optique 1 cm.

L'évolution temporelle du spectre d'absorption de la solution montre que la bande UV est décalée de 310 nm (Figure IV-4) à 290 nm (Figure IV-6), en raison de la forme complexée $[\text{Ni}^+, (\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}]$ avec le radical alcool (équations (IV-4, IV-5)). Un travail antérieur [5] a en effet montré que, après les réactions (IV-1), (IV-2) et (IV-4), Ni^+ est lentement complexé par le radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$ selon la réaction (IV-5) :

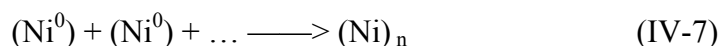
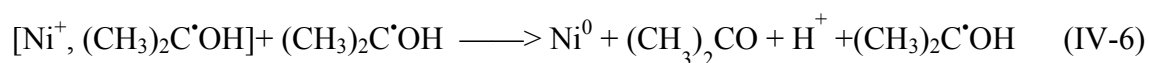


Compte tenu de la concentration de Ni^+ ($8,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), la demi-vie du processus est de $4 \mu\text{s}$ et la réaction (IV-5) est presque terminée à $10 \mu\text{s}$.

A des temps plus longs, le pic d'absorption de la valence instable $[\text{Ni}^+, (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}]$ disparaît ensuite à 290 nm , alors qu'un très large spectre s'étendant de 250 à 700 nm s'accroît sans maximum dans le visible (Figure IV-6). Ce spectre ne varie plus après 600 ms et reste stable. Il indique la formation d'espèces stables dans la solution qui présentent une couleur brune et diffusent la lumière. Il est typique des nanoparticules brunes de nickel [9]. Ces expériences de radiolyse impulsionnelle fournissent, à notre connaissance, la première observation de la dynamique de formation d'une solution colloïdale de nickel de nanoparticules générées uniquement par une seule impulsion d'électrons. Cela a certainement été rendu possible en raison du taux très élevé de la dose déposée dans la solution (environ 1 kGy par impulsion du Febetron), beaucoup plus élevé que l'accélérateur linéaire utilisé dans les travaux antérieurs [5].

Il est ainsi possible de suivre les différentes étapes de la réduction à partir des premières réductions de Ni^{2+} en Ni^+ à l'échelle des nanosecondes (Figure IV-4 et Figure IV-5) et en $[\text{Ni}^+, (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}]$ à l'échelle des microsecondes jusqu'à la formation complète des agrégats bruns de nickel (Figure IV-6 et équation (IV-7)).

Selon une autre étude utilisant des impulsions répétitives, la réduction de $[\text{Ni}^+, (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}]$ en Ni^0 était supposé se produire par l'intermédiaire de la réaction avec un deuxième radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ [3][5].



Toutefois, la réaction (64) est peu probable après une seule impulsion, car Ni^+ et le radical sont produits avec presque le même rendement, et, en raison de la complexation (IV-5), il ne reste aucun radical en excès. Cependant, en radiolyse γ ou radiolyse pulsée répétitive, le complexe $[\text{Ni}^+, (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}]$, ayant une longue durée de vie, peut être réduit en clusters métalliques par des espèces réductrices nouvellement formés (e^-_{aq} et $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$). Après une

seule impulsion avec un débit de dose élevé comme dans nos expériences, la dismutation bimoléculaire du complexe monovalent en Ni^{2+} et Ni^0 est favorisée. Puis, les atomes Ni^0 associées aux ions Ni^{2+} en excès coalescent en nanoparticules. En l'absence de tout agent surfactant stabilisant, la croissance continue jusqu'à formation de grosses particules qui précipitent (IV-7).

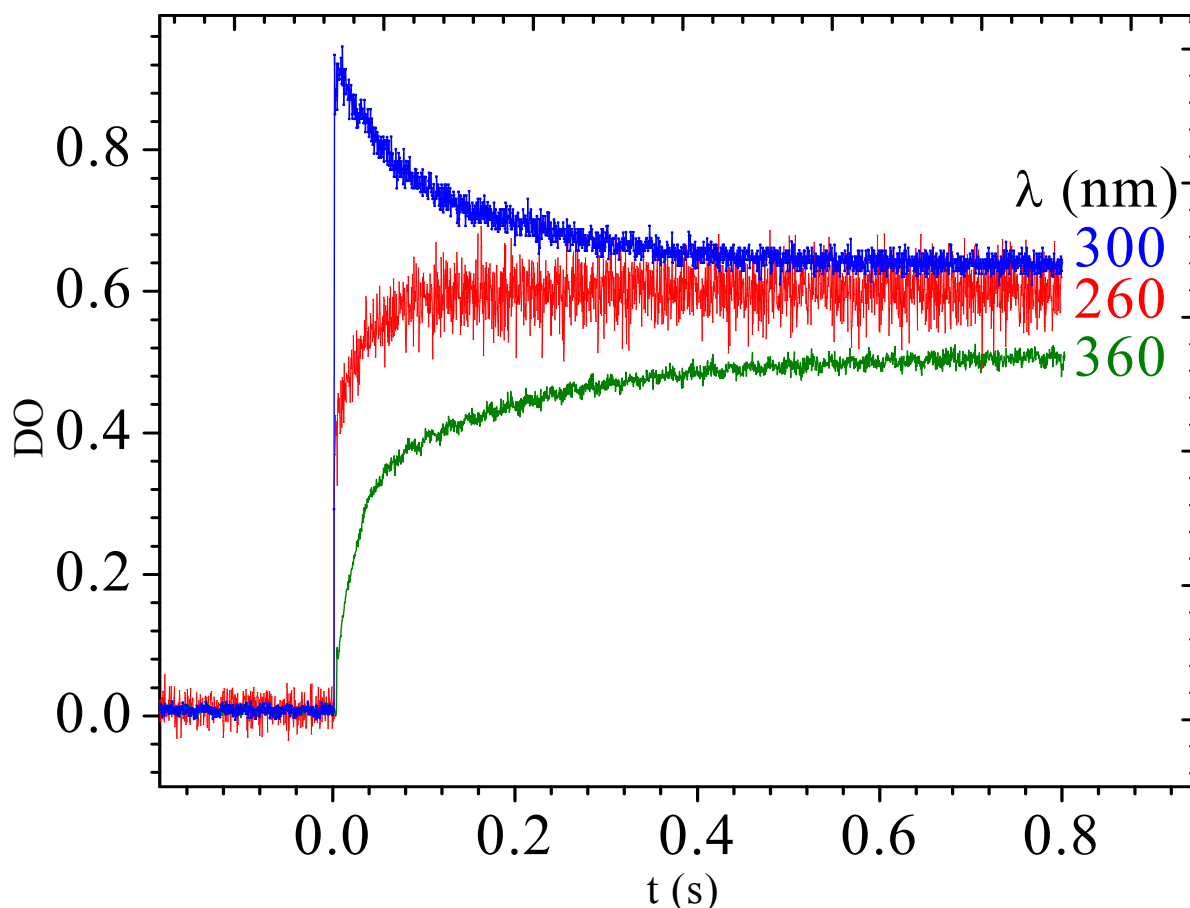


Figure IV-7 Signaux d'absorption transitoires à 260, 300 et 360 nm enregistrés en 0,8s.

III- NICKEL DEPOSE SUR LA SILICE

Le nickel divisé déposé sur oxyde est un matériau de première importance dans l'industrie pétrochimique. Il est utilisé comme catalyseur dans plusieurs réactions chimiques (reformage du méthane, hydrogénation du benzène ...) [10]. Le procédé radiolytique s'est avéré être une méthode intéressante pour la synthèse de catalyseurs de nickel efficaces [11,12]. Vu cet intérêt, nous nous proposons d'étudier par radiolyse impulsionnelle les

premiers stades de formation du nickel adsorbé sur silice. Le protocole de préparation des échantillons est présenté au chapitre II, paragraphe II.

III-1- Etude morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une image MEB du support oxyde SiO_2 seul est montrée sur la Figure IV-8-a. Les grains de silice de taille inférieure à $0,5 \mu\text{m}$ sont rassemblés en amas de différentes dimensions (10 à $50 \mu\text{m}$) présentant une structure poreuse.

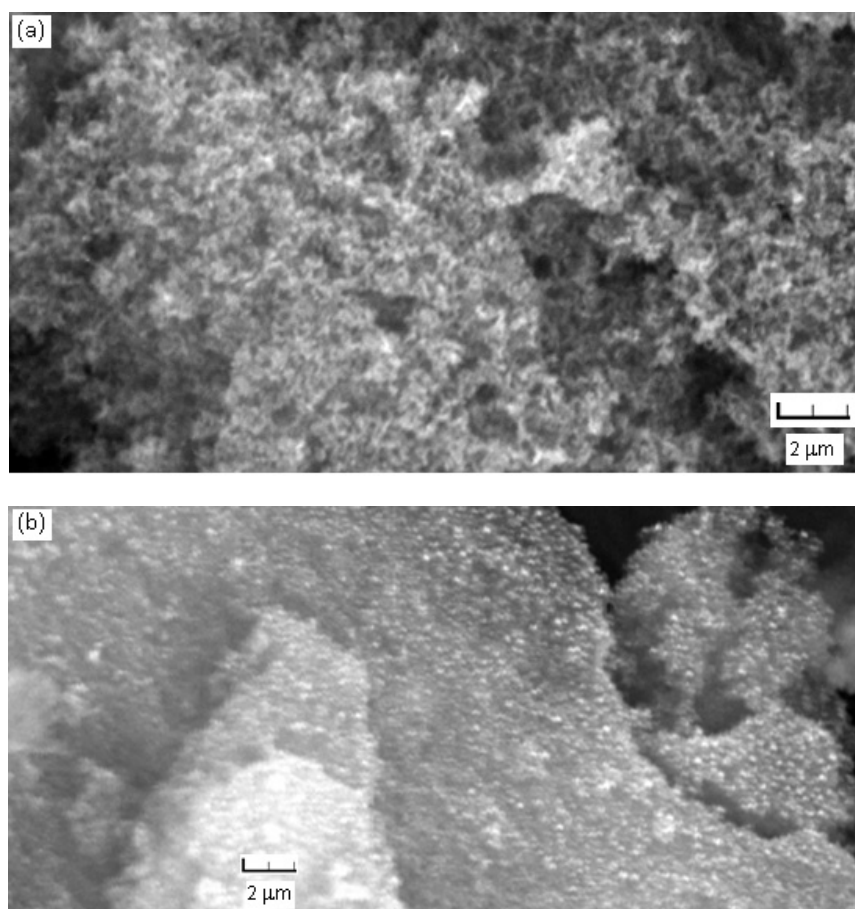


Figure IV-8 Image par MEB. a) Support oxyde SiO_2 . ; b) Echantillon Ni/SiO_2 imprégné (5% ; $1,5 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ en nickel).

Sur la Figure IV-8-b est présentée une image MEB d'un échantillon Ni/SiO_2 après imprégnation du support par le précurseur métallique (§. II.II). Cette observation montre une morphologie différente de celle du support seul. En effet, les pores de silice sont remplis par des petits grains brillants distribués d'une façon homogène.

III-2- Radiolyse impulsionnelle du nickel supporté sur SiO₂

Des solutions de Ni/SiO₂ imprégnées ont été soumises à l'irradiation pulsée de l'accélérateur d'électrons FEBETRON. La concentration étant de $4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en nickel. Sur la Figure IV-9, sont portés les signaux transitoires à différentes longueurs d'onde résolus en temps. Contrairement aux agrégats de nickel seul, aucune formation d'espèces n'a pu être observée par radiolyse impulsionnelle en présence de silice (Figure IV-9). Nous avons alors recherché un moyen pour rendre celle – ci transparente afin de s'affranchir de la diffusion due aux particules de silice. A cet effet, nous avons rajouté dans le solvant du glucose ou du sucrose[13]. Cette étude n'a pas pu être menée à terme en raison d'une panne prolongée de l'accélérateur FEBETRON.

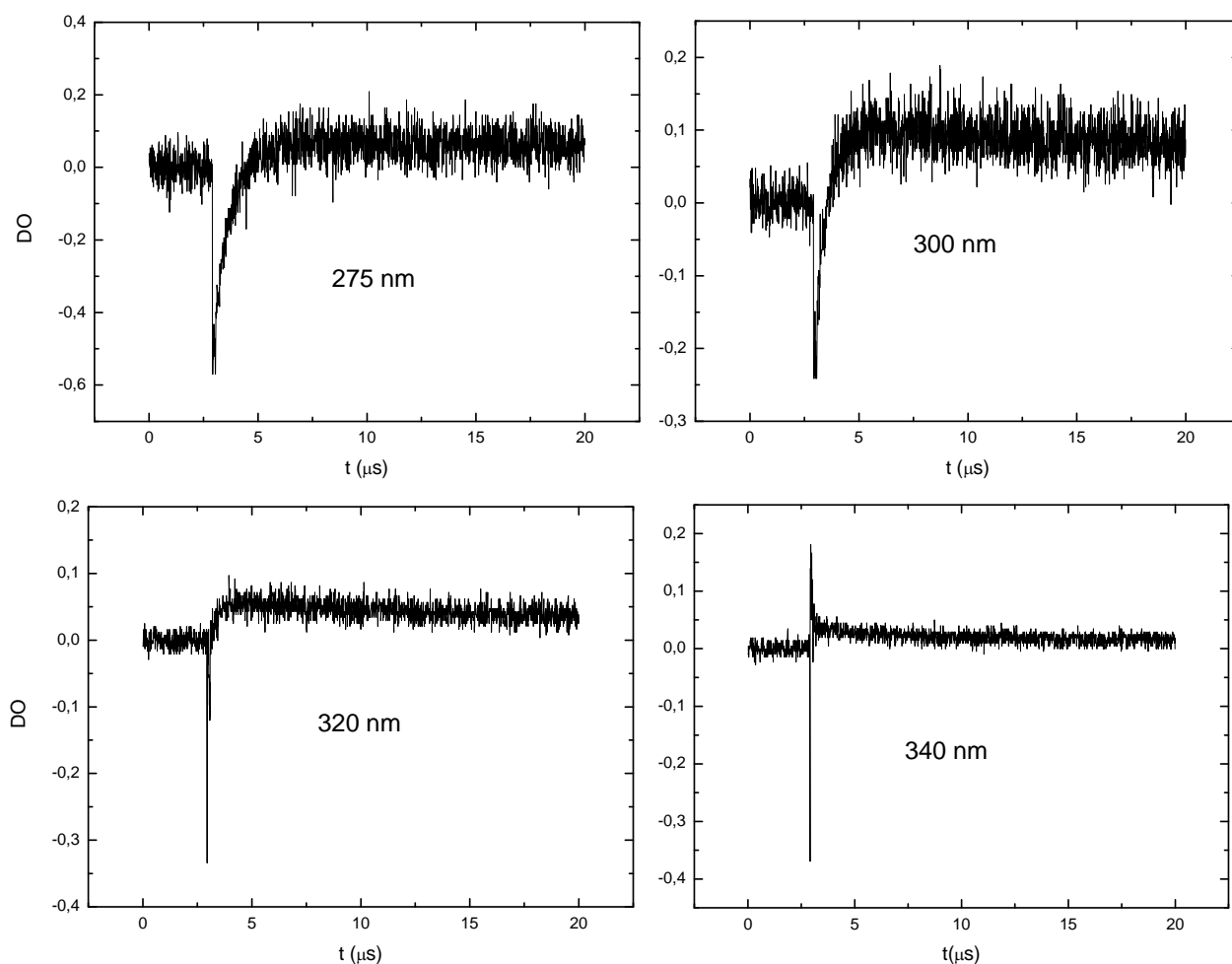


Figure IV-9 Signaux d'absorption transitoire de solutions de Ni/SiO₂ irradiées par le Febetron. 5% ; $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en nickel Dose 300 Gy par pulse (3 ns). Parcours optique : 1 cm.

V- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les premiers stades de formation des agrégats de nickel en suspension. Pour cela, les techniques rapides résolues en temps nanoseconde et picoseconde ont été utilisées. Pour les solutions de nickel seul, la formation des ions Ni^+ a été observée. En présence d'isopropanol, pour des temps très courts (inférieurs à 50 ns) il y a formation d'ions Ni^+ . Pour des temps longs, la génération sous rayonnement ionisant d'agrégats de nickel en solution a été observée pour la première fois en direct au cours de ce travail.

Dans une deuxième étape, afin d'étudier le mécanisme de formation d'agrégats de nickel supporté, la radiolyse impulsionnelle a été utilisée. Cependant, contrairement au nickel seul, la présence de silice n'a pas permis de mettre en évidence la formation des espèces transitoires de nickel dans le cas de Ni/SiO_2 .

Enfin, dans une dernière étape, une étude thermodynamique a été effectuée où le cycle de réduction du nickel a été établi.

REFERENCES

- [1] J. Marignier, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1987).
- [2] J.H. Baxendale, E.M. Fielden, J.P. Keene, Proceedings of the Chemical Society (1963) 242.
- [3] J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J.P. Keene, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 286 (1965) 320.
- [4] G.V. Buxton, R.M. Sellers, D.R. McCracken, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 72 (1976) 1464.
- [5] M. Kelm, J. Lilie, A. Henglein, E. Janata, The Journal of Physical Chemistry 78 (1974) 882.
- [6] G.V. Buxton, R.M. Sellers, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 71 (1975) 558.
- [7] D. Meyerstein, W.A. Mulac, Transactions of the Faraday Society 65 (1969) 1818.
- [8] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Journal of physical and chemical reference data 17 (1988) 513.
- [9] J.-L. Marignier, J. Belloni, Journal de chimie physique 85 (1988) 21.
- [10] S. Chettibi, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Constantine (2006).
- [11] F. Seridi, S. Chettibi, N. Keghouche, P. Beaunier, J. Belloni, Radiation Physics and Chemistry 130 (2017) 76.
- [12] S. Chettibi, N. Keghouche, Y. Benguedouar, M. Bettahar, J. Belloni, Catalysis letters 143 (2013) 1166.
- [13] J.B. Lambert, G. Lu, S.R. Singer, V.M. Kolb, Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 9611.
- [14] M. Lin, Thèse de Doctorat en sciences, Orsay (1996).
- [15] D.R. Lide, PhD., CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Boca Raton Ann Arbor Boston, 1991.

- [16] R.M. Noyes, *Journal of the American Chemical Society* 84 (1962) 513.
- [17] G. Buxton, F. Dainton, D. McCracken, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 69 (1973) 243.
- [18] M. Breitenkamp, A. Henglein, J. Lilie, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 80 (1976) 973.
- [19] J.H. Baxendale, R.S. Dixon, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 43 (1964) 161.
- [20] A. Henglein, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 81 (1977) 556.
- [21] S. Mosseri, A. Henglein, E. Janata, *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 6791.
- [22] H.A. Schwarz, *Free radicals generated by radiolysis of aqueous solutions*. ACS Publications, 1981.
- [23] M. Mostafavi, J. Marignier, J. Amblard, J. Belloni, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 34 (1989) 605.
- [24] P. Ulanski, J. Rosiak, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 186 (1994) 315.
- [25] E. Gachard, H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjo, J. Belloni, *New Journal of Chemistry* 22 (1998) 1257.
- [26] J. Lilie, G. Beck, A. Henglein, *Pulse radiolysis and polarography: half-wave potentials for oxidation and reduction of short-lived organic radicals on the hg electrode*. Hahn-Meitner-Institut fuer Kernforschung, Berlin, 1971.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude des agrégats et des clusters métalliques est une branche de la physique et de la chimie moderne parmi les plus stimulantes. Ils présentent un état intermédiaire de la matière, entre l'atome isolé et le solide massif. Ils possèdent alors des propriétés intrinsèques dues à leur état quasi atomique : une variation de toutes les propriétés physiques et chimiques est observée en raison de l'effet quantique de taille. C'est une phase mésomérique très riche en propriétés nouvelles sur laquelle de plus en plus de recherches sont menées au fur et à mesure du développement des techniques expérimentales de production et de caractérisation et de la capacité des calculs théoriques. En Particulier, l'étude des agrégats métalliques de nickel supportés suscite l'intérêt de plusieurs chercheurs en raison de leur importance industrielle en catalyse particulièrement dans la réaction de reformage des hydrocarbures. Les propriétés de ces agrégats en général et leur activité en particulier sont étroitement liées à l'état de dispersion de la phase active sur un support métallique. Ce dernier confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique et éventuellement une certaine activité catalytique dans le cas des catalyseurs bifonctionnels.

Dans une première partie de ce travail, les propriétés morphologiques et structurales des agrégats d'argent supportés sur la silice ont été étudiées. La cinétique d'adsorption du précurseur métallique par le support a été suivie par mesure du pH en fonction du temps de contact support/solution. Ces résultats montrent que la fixation du précurseur métallique sur le support s'effectue en effet par échange ionique pendant le temps d'imprégnation. L'observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) confirme que la morphologie des échantillons Ag/SiO₂ après imprégnation est différente de celle de la silice seule. La diffraction des rayons X a permis d'identifier la phase Ag₆Si₂O₇ pour les proportions 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 % en ions Ag⁺/SiO₂. La spectroscopie Raman a permis de confirmer la présence de cette phase. Après traitement thermique et pour une charge de 5%, la diffraction des rayons X a révélé la présence de la même phase silicate d'argent. Après réduction sous hydrogène, la phase Ag de taille nanométrique a été identifiée par DRX.

Les propriétés optiques des nanocomposites Ag/SiO₂ ont été étudiées par spectrophotométrie UV visible. Le spectre d'absorption présente en plus d'une large bande dans le visible, trois pics dans le domaine UV. Cette bande a été attribuée soit à l'oxyde Ag₂O après imprégnation et/ou calcination et à la résonance de plasmons de surface du métal après réduction sous flux d'hydrogène. L'augmentation de la charge initiale en ions Ag⁺ induit un léger shift de cette bande.

Conclusion générale

L'étude par spectroscopie FTIR des échantillons Ag/SiO₂ a permis de mettre en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, Si-OH, Ag-O et Ag-SO₄ aux nombres d'onde respectifs 468, 810, 615 et 641 cm⁻¹. L'intensité de ces vibrations varie selon la charge en ions Ag⁺ et la température du traitement thermique.

Dans une deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de formation des agrégats de nickel en solution. Pour cela, les techniques rapides résolues en temps de radiolyse pulsée ont été utilisées. En mettant à profit les dispositifs expérimentaux nanoseconde et picoseconde, l'évolution des premières espèces transitoires du nickel a été étudiée. A des temps courts ($t = 0,5 ; 1 ; 2,5$ et $10 \mu\text{s}$), le spectre UV visible des solutions présente un maximum d'absorption à 310 nm, attribué à l'ion Ni⁺. A des temps plus longs (20-600 ms), ce pic se déplace à 290 nm, puis disparaît au profit d'une large bande qui s'étale de 250 à 700 nm. Cette absorption indique la formation d'une espèce stable, de couleur brune, caractéristique des nanoparticules de nickel. Notons que la formation d'agrégats de nickel en solution a été observée pour la première fois en direct au cours de ce travail.

Par ailleurs, nous avons étudié les agrégats de nickel déposés sur silice. Dans une première étape, la cinétique de fixation du précurseur de nickel sur la silice a été suivie par spectroscopie UV-visible et corrélée à la variation du pH du liquide surnageant. L'étude de cette cinétique nous a permis d'établir le même mécanisme de greffage du précurseur métallique sur les supports oxyde étudiés. La fixation se fait essentiellement par échange ionique complexe de nickel/groupement de surface du support.

Dans une deuxième étape, afin d'étudier le mécanisme de formation d'agrégats de nickel supporté, la radiolyse impulsionnelle a été utilisée. Cependant, contrairement au nickel seul, la présence de silice n'a pas permis de mettre en évidence la formation des espèces transitoires de nickel dans le cas de Ni/SiO₂.

Ce travail présente une méthode simple de synthèse de nanocomposites Ag/SiO₂, possédant des propriétés optiques intéressantes. Les résultats obtenus apportent une contribution à la connaissance des mécanismes se produisant au terme de l'interaction rayonnement ionisant/matière lors des premiers stades de formation d'agrégats de nickel colloïdal. Ils sont d'un intérêt certain dans plusieurs domaines d'application des rayonnements: nanomatériaux, catalyse, photonique, environnement, biotechnologies.

Liste des figures

Figure I-1.....	13
Figure I-2.....	15
Figure I-3	18
Figure I-4.....	24
Figure I-5.....	29
Figure I-6.....	32
Figure II-1.....	47
Figure II-2.....	48
Figure II-3.....	49
Figure II-4.....	49
Figure II-5.....	50
Figure II-6.....	54
Figure II-7.....	55
Figure II-8.....	56
Figure II-9.....	56
Figure II-10.....	57
Figure II-11.....	58
Figure II-12.....	59
Figure II-13.....	60
Figure III-1.....	63
Figure III-2.....	64
Figure III-3.....	66
Figure III-4.....	67
Figure III-5.....	68
Figure III-6.....	70
Figure III-7.....	70
Figure III-8.....	72
Figure III-9.....	72
Figure III-10.....	75
Figure III-11.....	77
Figure III-12.....	79
Figure III-13.....	81
Figure III-14.....	81
Figure III-15.....	85
Figure III-16.....	86

Figure III-17.....	87
Figure III-18.....	89
Figure III-19.....	90
Figure III-20.....	92
Figure III-21.....	93
Figure III-22.....	94
Figure III-23.....	95
Figure III-24.....	96
Figure III-25.....	97
Figure III-26.....	98
Figure IV-1.....	104
Figure IV-2.....	105
Figure IV-3.....	107
Figure IV-4.....	108
Figure IV-5.....	108
Figure IV-6.....	109
Figure IV-7.....	111
Figure IV-8.....	112
Figure IV-9.....	113

Liste des Tableaux

Tableau I-1	11
Tableau I-2	25
Tableau III-1.....	69
Tableau III-2.....	71
Tableau I-1	11
Tableau I-2	25
Tableau III-1.....	69
Tableau III-2.....	71
Tableau III-3.....	73
Tableau III-4.....	74
Tableau III-5.....	76
Tableau III-6.....	78
Tableau III-7.....	80
Tableau III-8.....	82
Tableau III-9.....	83
Tableau III-10.....	86
Tableau III-11.....	88
Tableau III-12.....	96
Tableau III-13.....	97
Tableau III-14.....	99

نانوجزيئات النيكل والفضة: آليات التكوين والخواص

ملخص

النانوجزيئات المعدنية في حالة سائل أو المثبة تستقطب اهتماما متزايدا للباحثين بسبب تطبيقاتها المتعددة في التحفيز، البيئة، البصريات الغير خطية، البيولوجيا والطب. الراديوليز من الأساليب الأكثر فعالية لإرجاع الشوارد مما يتيح إمكانية تحضير نانوجزيئات الذرات. إنها وسيلة قوية للتحكم في حجم الجسيمات، موقعها على السطح أو الحجم.

في الجزء الأول من هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص المرفولوجية و البنيوية لمركب السليس مطعم بالفضة. جهاز حيود الأشعة السينية سمح بالتعرف على الطور للعينات $Ag_6Si_2O_7$ من تراكيز مختلفة لأيونات Ag^+ وكذلك العينات التي تعرضت لمعالجة حرارية. وكشفت دراسة FTIR للتحليل الطيفي لعينات Ag/SiO_2 اهتزازات سندات Si-O-Si و Si-OH و Ag-O و Ag-SO₄ في أرقام الموجات 468 و 810 و 615 و 641 سم⁻¹. وأظهرت دراسة الخواص البصرية لمركبات نانوية من طراز Ag/SiO_2 بواسطة الطيف الضوئي فوق البنفسجي المرئي وجود نطاق عريض في النطاق المرئي، و ثلاث قمم في نطاق الأشعة فوق البنفسجية بعد عملية الارجاع بالهدرجين تمكنا من تحديد الطور Ag المعدني باستعمال DRX.

فيالجزء الثاني لهذا العمل قمنا بدراسة بواسطة الراديوليز بالدفعات لمجموعات النيكل المعلقة. لوحظ تشكل أيونات النيكل ثمذرات النيكل. لقد تم الحصول على ركام النيكل في المحلول لأول مرة خلال هذا العمل.

الكلمات الدلالية: النانوجزيئات، النيكل، الفضة، الراديوليز النبضية

NICKEL AND SILVER NANOAGGREGATES: MECHANISMS OF FORMATION AND PROPERTIES

Abstract

Metallic aggregates in colloidal phases or supported aggregates attract increasing attention of researchers because of the wide range of possible applications (catalysis, environment, non-linear optics, biology and medicine). Radiolysis ranks among the most effective methods for the reduction of ions, giving the possibility of synthesis of aggregates of atoms. It is a powerful method to control the size of the particles, their location on the surface or volume.

In the first part of this work, the morphological and structural properties of silver aggregates supported on silica were studied. X-ray diffraction identified the $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ phase for different Ag^+ ion charges as well as heat-treated samples. The FTIR spectroscopy study of Ag/SiO_2 samples revealed the vibrations of Si-O-Si, Si-OH, Ag-O and Ag-SO₄ bonds at the respective wave numbers 468, 810, 615 and 641 cm^{-1} . The study of the optical properties of Ag/SiO_2 nanoaggregates by UV- visible spectrophotometry showed the presence, in addition to a broadband in the visible range, three peaks in the UV domain. After reduction under hydrogen, the metal Ag phase of nanometric size was identified by XRD.

In the second part, we studied, by time-resolved pulse radiolysis, nickel clusters in suspension. The formation of Ni^+ ions and then those of nickel atoms was observed. The ionizing radiation generation of nickel aggregates in solution was observed for the first time live during this work.

Keywords : clusters, aggregates, nickel, silver, pulse radiolysis.

Résumé

Les agrégats métalliques en phase colloïdale ou supportés attirent une attention croissante des chercheurs en raison de la large gamme d'applications possibles (catalyse, environnement, optique non linéaire, biologie et médecine). La radiolyse se compte parmi les méthodes les plus efficaces pour la réduction des ions, donnant la possibilité de synthèse d'agrégats d'atomes. C'est un procédé puissant permettant de contrôler la taille des particules, leur localisation en surface ou en volume.

Dans une première partie de ce travail, les propriétés morphologiques et structurales des agrégats d'argent supportés sur la silice ont été étudiées. La diffraction des rayons X a permis d'identifier la phase $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ pour différentes charges en ions Ag^+ ainsi que pour les échantillons ayant subi un traitement thermique. Après réduction sous hydrogène, la phase Ag métallique de taille nanométrique a été identifiée par DRX. L'étude par spectroscopie FTIR des échantillons Ag/SiO₂ a permis de mettre en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, Si-OH, Ag-O et Ag-SO₄ aux nombres d'onde respectifs 468, 810, 615 et 641 cm⁻¹. L'étude des propriétés optiques des nanocomposites Ag/SiO₂ par spectrophotométrie UV visible a montré la présence en plus d'une large bande dans le domaine visible, de trois pics dans le domaine UV.

Dans une seconde partie, nous avons étudié, par radiolyse impulsionnelle résolue en temps, les clusters de nickel en suspension. La formation des ions Ni⁺ puis celles des atomes de nickel a été observée. La génération sous rayonnement ionisant d'agrégats de nickel en solution a été observée pour la première fois en direct au cours de ce travail.

Mots clés : clusters, agrégats, nickel, argent, radiolyse pulsée.