



**HAL**  
open science

## Elaboration et propriétés de matériaux hybrides polymères-systèmes auto-assemblés

Athmane Boulaoued

► **To cite this version:**

Athmane Boulaoued. Elaboration et propriétés de matériaux hybrides polymères-systèmes auto-assemblés. Autre. Université de Strasbourg, 2015. Français. NNT : 2015STRAE018 . tel-01281329

**HAL Id: tel-01281329**

**<https://theses.hal.science/tel-01281329>**

Submitted on 20 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

*École Doctorale de Physique et Chimie-Physique (ED182)*

Institut Charles Sadron UPR 022/CNRS

Institut des Nanosciences et Cryogénie-SPrAM/CEA Grenoble

**THÈSE** présentée par :

**Athmane BOULAOUED**

Soutenue le : **29 septembre 2015**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique des matériaux

**Élaboration et propriétés de matériaux  
hybrides polymères/systèmes auto-assemblés**

**THÈSE dirigée par :**

**M. GUENET Jean-Michel**  
**M. CHANDEZON Frédéric**

Dr, Université de Strasbourg  
Dr, Université Joseph Fourier, Grenoble

**RAPPORTEURS :**

**M. GROHENS Yves**  
**M. DJURADO David**

Prof, Université de Bretagne-Sud, Lorient  
Dr, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. CHARITAT Thierry**  
**M. BANTIGNIES Jean-Louis**

Prof, Université de Strasbourg  
Prof, Université Montpellier II



À SIDI Mohammed et SIDI Abdossalam

À MES PARENTS



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg et à l'Institut des Nanosciences et Cryogénie (INAC, laboratoire LEMOH/SPrAM) au CEA de Grenoble. Beaucoup de personnes ont contribué et m'ont soutenu dans ce travail pour le mener à terme. Je me dois de les remercier ici.

J'aimerais remercier en premier lieu mes directeurs de thèse: M. Jean Michel GUENET, directeur de l'ICS, et M. Frédéric CHANDEZON, directeur du SPrAM. Je les remercie sincèrement pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires, pour les conditions très favorables qu'ils m'ont offertes et pour leur grande confiance. Ce travail a été mené à bien grâce à leurs qualités humaines et à leur expertise scientifique.

Mes remerciements vont également aux membres de jury: M. David DJURADO, M. Yves GROHENS et M. Thierry CHARITAT qui ont accepté de lire ce manuscrit et d'évaluer ce travail.

Je remercie vivement M. Jean-Louis BANTIGINIES pour son assistance en spectroscopie EXAFS et IR, pour les discussions très enrichissantes et également tant que membre invité du jury de cette thèse.

Je remercie M. Martin BRINKMANN en tant que responsable de l'équipe SYCOMMOR et en tant que scientifique qui m'a initié aux polymères conjugués. Merci pour les discussions et les critiques très constructives.

Je remercie les personnes avec qui j'ai partagé des moments très agréables et amusants dans la recherche des fibrilles: Johann LACAVA spécialement pour sa fouille inlassable en TEM, Gijo RAJ pour les expériences en C-AFM (Dear Gijo, do you like the machine?) et Jérôme FAURE-VINCENT pour sa sympathie et pour sa coopération depuis le début de cette thèse dans la recherche des plans expérimentaux les plus efficaces.

J'aimerais remercier les collègues chimistes qui m'ont fourni suffisamment de matériaux pour les échantillons élaborés dans cette thèse: M. Philippe MESINI, M. Abdelaziz AL-OUAHABI et M. Pierre LUTZ.

Je voudrais remercier les personnels des différents laboratoires qui m'ont beaucoup aidé et assisté. À l'ICS: Marc et Christian en TEM, Christophe en AFM, Cathie en DSC, Fabienne en UV-Vis, Patrick à l'atelier mécanique. Au L2C: Rozenn et Christophe. À l'IPCMS: Dris et Guillaume.

Je remercie énormément Abdelaziz AL-OUAHABI et Laure BINIEK pour les diverses discussions, leurs conseils et soutiens tout au long de cette thèse, spécialement pendant la rédaction.

Je remercie également les stagiaires qui ont contribué significativement dans la réalisation de ces travaux de thèse: Youcef MESSAI, Tristan DEWALF et Jérémy CHAUMAZ.

Merci à mes collègues du bureau et du labo pour les bons moments passés ensemble : Ahmed, Nicola, Josèphe, Jean-Baptiste, Larisa, Alexandru, Monika, Meriem, Morgane, Amer, Alexandre...

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet ANR-MATISSE. Je remercie l'Agence National de Recherche pour le financement ainsi que tous les collaborateurs impliqués dans ce projet.

Enfin je remercie mes amis proches et toutes les personnes qui ont contribué indirectement au bon déroulement de ce travail de thèse : Salem, Amine, ...

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART.....</b>	<b>6</b>
<b>CHAPITRE II: MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>13</b>
II.1 COMPOSÉS UTILISÉS .....	13
II.1.1. Solvants.....	13
II.1.2. Polystyrène .....	14
II.1.3. Le complexe de bicuivre .....	14
II.1.4. La molécule BHPB-10.....	16
II.1.5. Polymères conjugués .....	16
II.2 PROTOCOLE GÉNÉRAL DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.....	17
II.3 TECHNIQUES .....	19
II.3.1. Calorimétrie .....	19
II.3.2. Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS).....	20
II.3.3. Spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS).....	27
II.3.4. Étude du magnétisme du système CuS8/iPS .....	33
II.3.5. Spectroscopies .....	37
II.3.6. Microscopie électronique en transmission (TEM).....	38
II.3.7. Microscopie à sonde locale/à force atomique conductrice C-AFM .....	38
<b>CHAPITRE III: ENCAPSULATION DES FILAMENTS MOLÉCULAIRES DU COMPLEXE DE BI-CUIVRE DANS LE POLYSTYRÈNE.....</b>	<b>50</b>
III.1. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES CuS8/iPS.....	50
III.2. NANOSTRUCTURE DU COMPLEXE DE BICUIVRE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS ..	52
.....	
III.2.1. Structure du complexe de bicuivre dans la matrice gel d'iPS: .....	52
III.2.2. Nanostructure du polymère .....	56
III.3. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES .....	58
III.4. ÉTUDE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE LOCALE PAR EXAFS.....	65
III.4.1. Analyse et ajustement des données EXAFS.....	65
III.4.2. Discussion des résultats EXAFS.....	69
III.5. ÉTUDE DE LA STRUCTURE ET DE L'ASSEMBLAGE DU COMPLEXE DE BICUIVRE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....	70
III.5.1. Approche IR-TF pour les complexes de bicuivre .....	70
III.5.2. Résultats .....	72
III.6. CONCLUSION PARTIELLE DU SYSTÈME CUS8/IPS.....	81



<b>CHAPITRE IV: SYSTÈME HYBRIDE DE POLYTHIOPHÈNES ET BHPB-10.....</b>	<b>85</b>
IV.1. CHOIX DES COMPOSÉS .....	85
IV.1.1. Système P3HT/trans-décaline: .....	87
IV.1.2. Système P3BT/trans-décaline.....	89
IV.1.3. Système BHPB-10/trans-décaline.....	91
IV.2. SYSTÈMES HYBRIDES P3BT+BHPB-10 .....	91
IV.2.1. Protocole d'emmaillotage des fibrilles du P3BT par les molécules de BHPB-10 .....	92
IV.2.2. Formation de l'hybride P3BT/BHPB-10 .....	93
IV.2.3. Structure et morphologie de l'hybride P3BT/BHPB-10.....	94
IV.2.4. Propriétés par C-AFM de l'hybride P3BT/BHPB-10 .....	97
IV.3. CONCLUSION PARTIELLE DE L'ÉTUDE DES SYSTÈMES P3AT/BHPB-10 .....	109
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>112</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>115</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



## Introduction générale

Les voies qui mènent vers l'élaboration des nanostructures et nano-objets sont en perpétuelle diversification. L'approche dite ascendante «bottom-up» permettant de structurer la matière à l'échelle nanométrique (moléculaire), consiste à assembler des atomes ou des molécules pour obtenir des objets. Cette approche très prometteuse est bien décrite par la *chimie supramoléculaire*, champ récemment développé<sup>1</sup> qui étudie les interactions non-covalentes entre molécules, assurant leur reconnaissance et par conséquent leur assemblage. Quand des liaisons covalentes assurent la concaténation de plusieurs molécules «monomère», on parle de *polymère*. Les deux cas de polymère cristallisable ou de molécules auto-assemblées exhibent des propriétés fascinantes et complémentaires. Pendant que les polymères covalents sont généralement faciles à traiter et permettent de préparer des matériaux dociles, les molécules auto-assemblées apportent la possibilité de générer une abondance de structures en sphères, rubans (plats ou torsadés), nanotubes...etc. La combinaison des propriétés de ces deux classes de matériaux ouvre un champ de recherche vierge et qui n'a été considéré que marginalement. Il existe seulement quelques exemples qui illustrent les intérêts d'une telle association entre polymère covalent et molécules auto-assemblées. Par exemple, il est bien établi que les propriétés mécaniques et/ou optiques des polymères semi-cristallins, peuvent être modifiées significativement par ajout de petites molécules<sup>2-6</sup>. Quand ils sont dispersés dans le poly ( $\epsilon$ -caprolactone) sous un flux, les nanotubes de carbone peuvent induire la nucléation des lamelles cristallines orientées et par conséquent augmentent le module d'élasticité du composite<sup>7</sup>. Un autre exemple en relation avec notre sujet, concerne les molécules de dibenzylidene sorbitol (DBS) qui sont capables d'améliorer la nucléation du polypropylène par formation de gel thermoréversible<sup>8</sup>. De même le benzenetrisamide, selon des détails subtils de sa structure chimique, induit la nucléation du polypropylène en différentes structures et améliore les propriétés optiques de ce dernier<sup>3</sup>.

Notre objectif dans cette thèse est de combiner des polymères covalents et des systèmes auto-assemblés de petites molécules pour l'élaboration de matériaux fibrillaires *nano-hybrides*. Ceci sera réalisé au moyen de procédés uniquement physiques, du type gélification thermoréversible, cristallisation, nucléation hétérogène, ...etc. Les structures résultantes ont des *architectures nanofibrillaires* complexes. L'originalité de notre démarche tient dans l'utilisation de systèmes hybrides polymères covalents et systèmes auto-assemblés, mais aussi dans la stratégie de type "bottom up" adoptée qui fait appel uniquement à des processus physiques pour le contrôle de la croissance des structures. Cette stratégie permettra d'atteindre des niveaux d'organisation complexes et offre une approche d'«autofabrication» de nanocables hybrides qui diffère notablement des approches plus conventionnelles faisant appel au génie chimique.

Dans cette thèse nous avons élaboré et étudié deux types de nanocables hybrides : le premier est obtenu par «encapsulation» d'un système de molécules d'éthylhexanoate de cuivre (CuS8) *auto-assemblées en filaments* au sein de fibrilles d'un *gel de polymère covalent*, le polystyrène isotactique (iPS). Le second nano-hybride est réalisé par «*emmaillotage*» de fibrilles de *polymères  $\pi$ -conjugués*, à savoir les polythiophènes (P3AT), par des nanotubules d'un système auto-assemblé de molécules diamide (BHPB-10). Outre l'élaboration des nanocables, nous avons investi et déterminé la morphologie, la structure moléculaire et les propriétés fonctionnelles. La fonctionnalité des nanocables provient de leur cœur possédant des propriétés antiferromagnétiques ou semi-conductrices.

Les molécules du complexe de bicuivre CuS8 présentent des propriétés magnétiques intéressantes (antiferromagnétisme), mais leurs filaments ne sont pas stables car l'interaction intermoléculaire est de l'ordre de kT. Le système composite de 2-ethylhexanoate de bicuivre/iPS, a été étudié auparavant par Guenet et al<sup>9-11</sup>, et des propriétés magnétiques du complexe de cuivre qui se modifient avec la présence des fibrilles iPS ont été observées. Nous avons cherché alors, à pousser plus loin le sujet en introduisant un énantiomère qui forme des fibrilles plus longues et par conséquent des gels plus stables. Pour une compréhension complète sous différents angles du système hybride CuS8/iPS, une panoplie de techniques de caractérisation a été engagée. La thermodynamique du système a été étudiée par DSC. La technique de diffusion de neutrons SANS permet de révéler les détails de la structure fibrillaire. Des techniques spectroscopiques (EXAFS, IR) pour révéler la structure moléculaire. Les microscopies optiques, et électronique TEM pour l'imagerie directe de nos systèmes. Nous avons montré au travers de ces moyens de caractérisation que l'encapsulation des filaments CuS8 par l'iPS permet non seulement de les stabiliser mais également d'obtenir un nouveau comportement magnétique à savoir, un système de chaînes de spins antiferromagnétiques avec des interactions inter et intramoléculaires, au lieu d'un système à deux spins en interaction uniquement intramoléculaires dans le cas du bicuivre à l'état massif.

Le deuxième système réalisé a consisté à « emmailloter » des fibrilles de poly(alkylthiophène) (P3AT) au moyen des molécules d'un composé organique formant des nanotubes (BHPB-10, figure I.4). Comme les P3AT sont des polymères semi-conducteurs, nous avons étudié les systèmes P3BT/BHPB-10 au moyen de technique de mesures de conductivité électrique, le C-AFM en l'occurrence, en plus des caractérisations morphologiques et structurales (TEM, AFM, UV-Vis). Nous montrons qu'il est effectivement possible de réaliser des nano-câbles semi-conducteurs à gaine isolante.

Ce manuscrit est présenté comme suit :

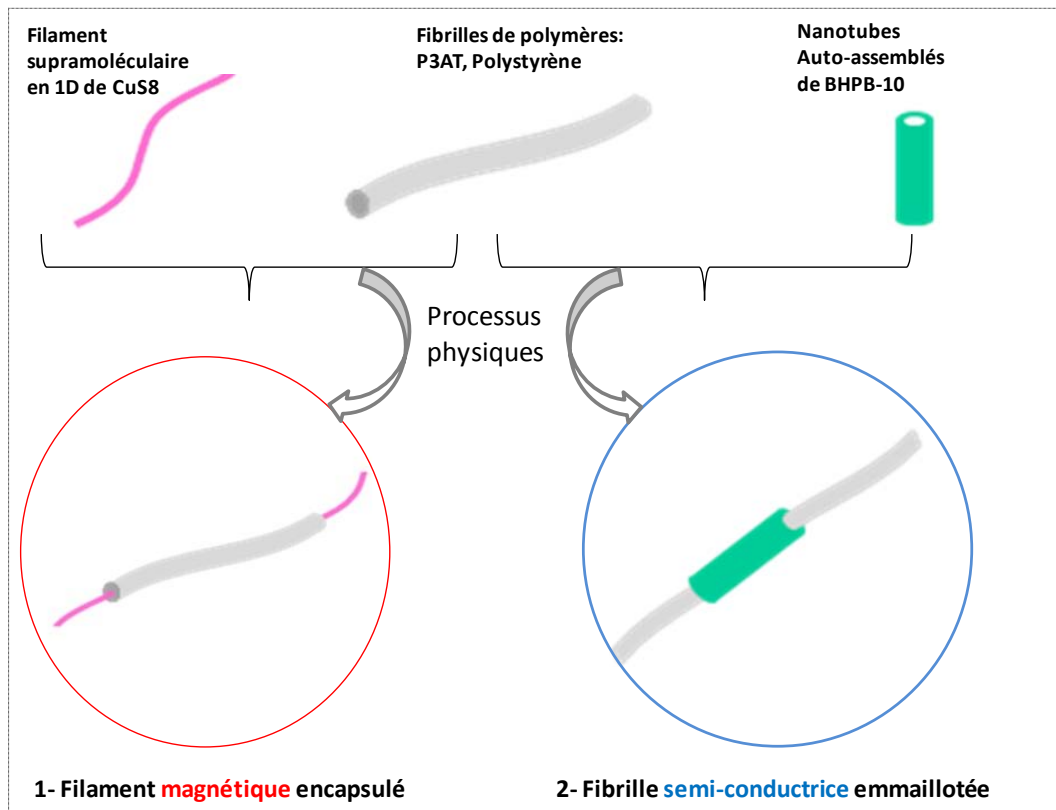
Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les gels thermoréversibles de polymères et de molécules auto-assemblées à base des matériaux que nous avons élaborés dans cette thèse.

Dans le deuxième chapitre nous présentons l'approche et les moyens expérimentaux, des différentes préparations et caractérisations des échantillons. Nous rappelons les bases théoriques des techniques non-usuelles, à savoir l'EXAFS, le SANS et le C-AFM. Pour les techniques standards (TEM, AFM, UV-vis, IR) nous nous limiterons à détailler la préparation des échantillons. Les protocoles de préparation des échantillons et les procédures de traitement sont aussi présentés.

Les chapitres III et IV sont consacrés aux résultats des différentes études sur les deux systèmes iPS/CuS8 et P3AT/BHPB-10, respectivement.

Finalement la conclusion générale ainsi que les perspectives issues de ce travail seront données.

L'objectif général de cette thèse consiste à élaborer des nano-câbles fonctionnels, par des processus physiques à partir de polymères covalents et de systèmes supramoléculaires auto-assemblés.





**Chapitre I**  
**ÉTAT DE L'ART**





## I. Chapitre I

### État de l'art

Ce chapitre est une introduction bibliographique situant le contexte général qui motive notre travail sur les matériaux hybrides fibrillaires. Nous présentons premièrement un rappel théorique sur les processus physiques régissant les phénomènes de nucléation, de cristallisation et de gélification. Ensuite nous présentons l'essentiel des connaissances et travaux antérieurs sur les composants binaires sur lesquels sont basés nos systèmes hybrides. Nous arrivons enfin, aux systèmes hybrides étudiés jusqu'à maintenant et leurs rapports aux nôtres. Des travaux de référence sur des systèmes fibrillaires hybrides sont enfin présentés, tout en se focalisant sur les systèmes encapsulés.

La gélification physique est un phénomène qui se produit dans des solutions diluées de gélateur qui peut être un polymère ou des petites molécules. En refroidissant ces solutions, on obtient un matériau dénommé "gel de polymère thermoréversible" pour les polymères et "organogel" pour les petites molécules<sup>12</sup>.

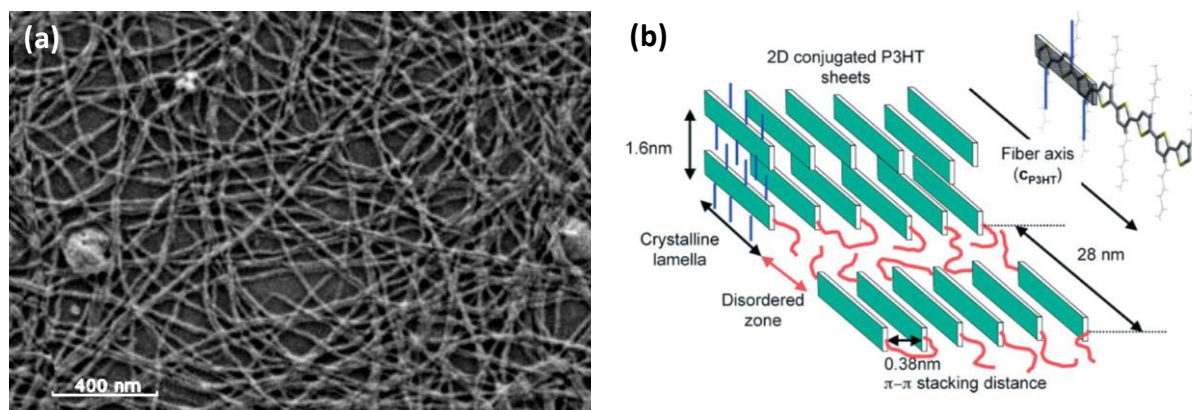
**Les gels thermoréversibles de polymères**, ont été largement étudiés<sup>13-15</sup>. Ils sont formés par une grande variété de polymères. Leur morphologie est principalement fibrillaire grâce à la grande longueur de persistance des chaînes du polymère. C'est cette propriété qui fait d'eux une pierre angulaire pour notre sujet d'étude.

Nous allons nous focaliser sur les polymères thermoréversibles utilisés dans ce travail de thèse pour élaborer les systèmes hybrides : d'une part sur, sur le polystyrène isotactique, utilisé dans la première partie de cette thèse concernant le système CuS8+iPS, d'autre part sur les poly(alkylthiophène)s, que nous avons tenté d'emballoter avec les molécules de diamides (BHPB-10).

Le **polystyrène isotactique (iPS)**, polymère de haute stéréorégularité, est un système modèle bien établi pour l'investigation des phénomènes de gélification thermoréversible. Ses gels possèdent de bonnes propriétés mécaniques pour le traitement et la mise en forme. En outre, ils présentent des morphologies fibrillaires dans des solvants organiques appropriés à savoir la trans-décaline<sup>9</sup>. La maille de son réseau fibrillaire est dans une gamme de 0.1-1 $\mu$ m, tandis que ses fibrilles ont des rayons de section de 2-20 nm. Les chaînes de l'iPS dans les fibrilles prennent une conformation en hélice  $3_1$  et une longueur de persistance d'environ 4 nm<sup>(16)</sup>. La gélification tend à empêcher le repliement des chaînes et de les regrouper en fibrilles plutôt que de les laisser cristalliser en sphérolites par exemple.

Les **poly(3-alkylthiophènes) (P3AT)**, ont émergé comme matériaux clés dans l'électronique plastique. Ils sont largement utilisés pour la préparation des dispositifs comme les transistors à effet de champs (OFETs)<sup>17</sup> et les cellules solaires<sup>17-20</sup>. Ils possèdent de bonnes propriétés d'auto-assemblage, ce qui conduit à des mobilités relativement élevées des porteurs de charges. Plusieurs groupes ont montré la possibilité de formation de gels de P3AT dans des solvants relativement mauvais comme le p-xylène, l'anisole ou le cyclohexane<sup>19,21-23</sup>. Des études structurales ont démontré que les chaînes de P3AT en solution cristallisent sous forme de lamelles qui elles, forment des longues fibrilles de section typique de 3-5 nm x 10-20 nm (Figure .I.1-a). Il convient de signaler que ces dimensions sont bien compatibles avec celles des nanotubes que nous allons utiliser pour emballoter les fibrilles des P3AT. La croissance des fibrilles de P3AT est dirigée suivant l'axe des interactions  $\pi$ - $\pi$  et les chaînes

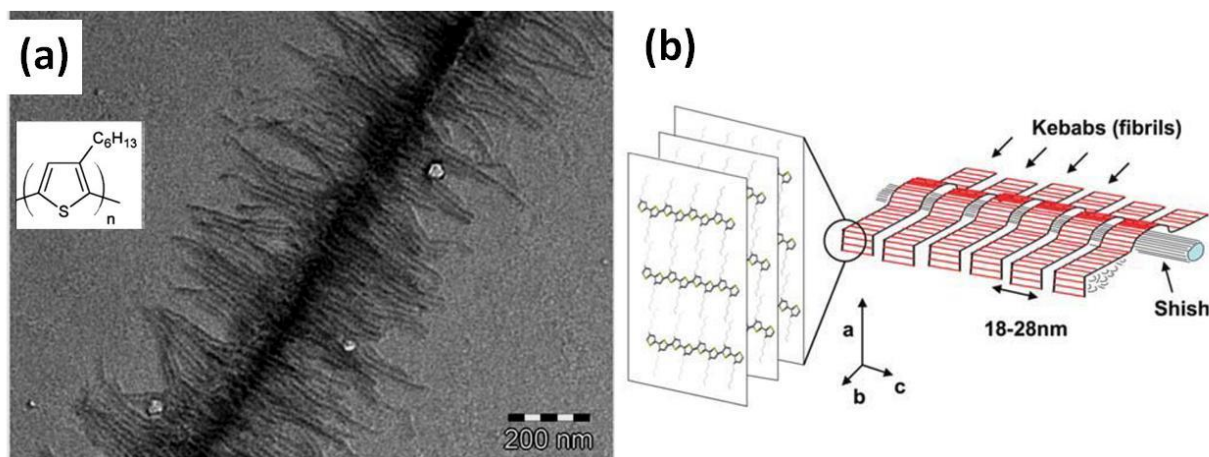
aliphatiques sont perpendiculaires à l'axe des fibrilles (Figure .I.1-b). Le transport de charges s'effectue plus facilement le long des chaînes de polymères (axe des fibrilles) <sup>24</sup>.



**Fig. I. 1 :** (a) Image MEB de 0.05% wt. P3HT dans le cyclohexane<sup>20</sup> (b) Modèle montrant la cristallisation hiérarchique du P3HT avec les dimensions caractéristiques ainsi que l'orientation des chaînes par rapport à l'axe des fibrilles<sup>25</sup>.

Le processus d'agrégation des chaînes de P3AT est facilement décelable par **spectroscopie d'absorption UV-Vis**. Par exemple la cristallisation des chaînes de P3HT en fibrilles conduit à un spectre d'absorption UV-Vis comportant des bandes vibroniques bien précises en longueurs d'ondes<sup>26</sup> (vers 445, 562 et 609 nm). L'origine de ce spectre d'absorbance est due à deux contributions : une électronique concernant la mobilité de charges (électrons/trous) entre niveaux HOMO/LUMO, et une autre vibronique de l'étirement symétrique d'un vinyle<sup>27</sup>. Nous allons nous servir de cette technique pour suivre la cristallisation du P3BT et P3HT dans la *trans*-décane ainsi que leurs hybrides en présence des molécules BHPB-10.

En présence de molécules auto-assemblées en fibres à côté des chaînes P3AT, le phénomène de nucléation hétérogène a permis d'obtenir des morphologies de type shish-kebab<sup>28,29</sup> (Figure.I.2). Nous allons voir au cours de nos études sur les hybrides de P3HT ou P3BT avec le BHPB-10, que les conditions plutôt non-favorables à l'emmaillotage des fibrilles P3AT par les nanotubes de BHPB-10, produisent ce type de structure.



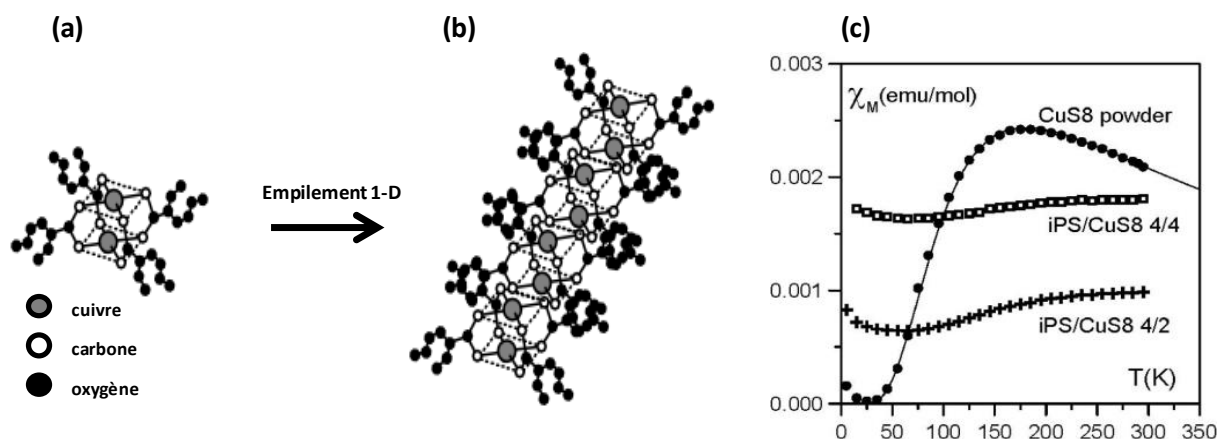
**Fig.I.3:** (a) Image TEM des fibrilles de P3HT en shish-kebab, cristallisées par épitaxie directionnelle dans un mélange de TCB et de pyridine, (b) représentation du modèle des fibrilles shish-kebab<sup>28</sup>.

Deux **systèmes auto-assemblés de molécules à faibles masses moléculaires**, sont utilisés pour élaborer les matériaux hybrides de cette thèse (CuS8 et BHPB-10). Nous évoquons ici brièvement les connaissances antérieures sur ces systèmes, ainsi que sur leurs hybrides élaborés avec les gels de polymères thermoréversibles que l'on vient de détailler plus haut.

**a) Filaments de polymère supramoléculaire encapsulés dans les fibrilles de polymère covalent :**

Les systèmes supramoléculaires de carboxylates métalliques sont actuellement l'objet de diverses et intensives études, vu les propriétés catalytiques, optiques, magnétiques, ou autres, qu'ils présentent<sup>30</sup>. D'autant que leurs nanocomposites manifestent de nouvelles propriétés fonctionnelles pour des applications potentielles, ces matériaux attirent aussi des intérêts d'un point de vue fondamental. Ces complexes sont généralement faciles à préparer à partir de composés peu coûteux. La diversité des propriétés physiques et structurales des complexes de cuivre (II) est en grande partie reliée à la configuration d<sup>9</sup> du Cu(II). La famille des carboxylates de cuivre est largement étudiée depuis la découverte du comportement magnétique anormal des acétates de cuivre dans les années 1950 par Bleaney, Bowers et al<sup>31</sup> et la détermination de leurs structures par Niekerk and Schoening<sup>32</sup>. On trouve dans la littérature des structures mononucléaires, binucléaires ou polynucléaires<sup>33</sup>. Ainsi de nombreuses propriétés montrées par cette famille de molécules proviennent essentiellement de la sphère de coordination autour du métal relèvement facile à ajuster, par la chimie de coordination, en modification des ligands carboxylates coordonnant le métal<sup>34-36</sup>.

Dans **la première partie de cette thèse (chapitre III)**, nous avons utilisé une voie originale et plus facile que la synthèse de nouvelles molécules afin de moduler les propriétés physiques d'un système auto-assemblé. L'idée adoptée est de modifier l'empilement des molécules du système auto-assemblé dans une matrice de polymère. Ainsi Guenet et al<sup>10,37</sup> ont préparé un matériau composite avec des molécules auto-assemblées en filaments d'un complexe de carboxylates de bicuivre (CuS8, figure. I.3) encapsulés, par nucléation hétérogène, dans les fibrilles de l'iPS. Les propriétés rhéologiques des solutions du CuS8 sont très similaires de celles des polymères covalents sauf qu'un filament de CuS8 possède une durée de vie limitée à cause des faibles interactions impliquées dans son assemblage. Ce qui donne un processus continu de scission-recombinaison. Ainsi, ces molécules ont été classées dans la famille des «**polymères vivants**»<sup>38</sup>. Le complexe de bicuivre à l'état massif présente un comportement antiferromagnétique. Il obéit ainsi à la loi de Bleaney-Bowers<sup>31</sup>, décrivant les spins des deux atomes de cuivre étant en couplage de super-échange antiferromagnétique, via les ligands carboxylates. En revanche, à l'état encapsulé dans l'iPS, les propriétés magnétiques changent significativement, avec une susceptibilité non nulle à basse température (Figure. I.3-c).

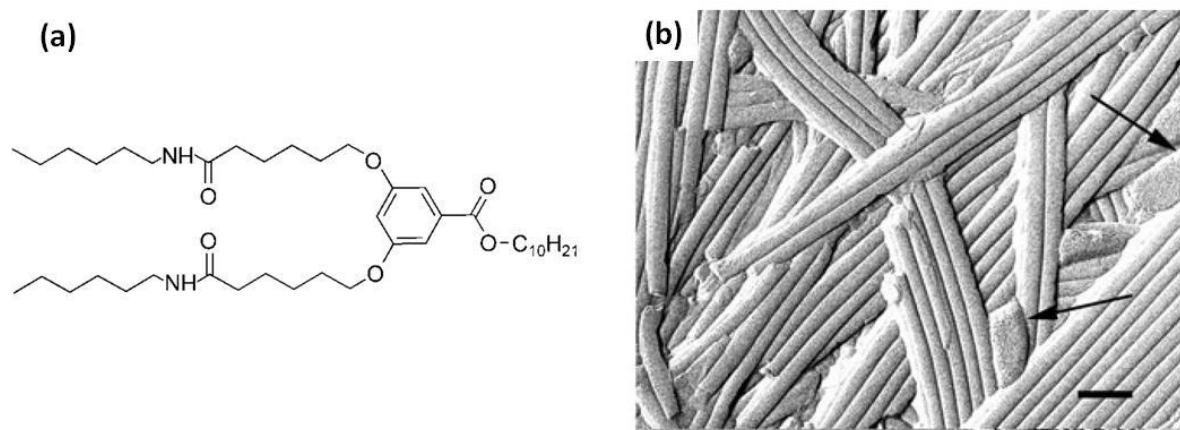


**Fig. 1.3:** (a) Molécules du complexe de bicuivre CuS8: 2-ethylhexanoate de cuivre(II) ; (b): empilement 1-D de molécules CuS8.(c): susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température du complexe CuS8 en poudre et l'état encapsulé dans l'iPS<sup>26</sup>.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons tenté d'expliquer cet effet magnétique au moyen de différentes techniques d'investigation structurale (EXAFS, SANS, FTIR), et ce en étudiant les molécules du même complexe de cuivre mais énantiomères (CuS8-E) au lieu des molécules racémiques (CuS8-R) qui ont déjà étudiées<sup>37</sup>. Nous allons démontrer que les molécules CuS8 ayant un *gap de spin* à l'état poudre se transforment après encapsulation dans le polymère, en un système de chaînes de spins antiferromagnétiques avec des interactions inter et intramoléculaire susceptibles de modifier le gap de spin.

#### **b) Fibrilles de polymère covalent emmaillottées par nanotubes de molécules auto-assemblées :**

De nombreuses molécules sont capables de s'assembler en objets unidimensionnels de type rubans, fibrilles, ou aiguilles. Cependant peu d'entre elles peuvent former des tubes creux. Les tubes de quelques systèmes de lipides<sup>39</sup>, ont un diamètre de l'ordre du micron et sont polydisperses. Des travaux récents ont permis la découverte de nouveaux nanotubes auto-assemblés avec des diamètres allant du micromètre jusqu'au diamètre des nanotubes du carbone, comme les stéroïdes<sup>40</sup>, les lipides<sup>41,42</sup>, les molécules dérivant de sucres<sup>43</sup> et les peptides dérivant d'hexabenzocoronene<sup>44</sup>. Mésini et al.<sup>45</sup> ont récemment synthétisé des molécules diamides simples (figures .I.4-a) capables de s'organiser en nanotubes peu polydisperses dans des solvants organiques.



**Fig. 1.4 :** (a) Structure chimique de la molécule BHPB-10. (b) Image en TEM-cryofracture des nanotubes creux formés par les molécules BHPB-10 (image reproduite d'après la référence<sup>45</sup>).

Une série de molécules analogues au BHPB-10 a été par la suite synthétisée avec une longueur de chaîne alkyle de l'ester qui varie de 5 à 16 carbones. L'étude de ces molécules dans des solvants peu polaires (alcane), a montré que les molécules ayant une chaîne de 8, 9, 10 et 12 atomes s'assemblent sous forme de nanotubes tandis que les autres longueurs de chaînes forment essentiellement des rubans ou hélices). La formation de ces nanotubes est thermoréversible, elle est assurée par des liaisons non-covalentes (liaisons H, interactions  $\pi$ - $\pi$  ) et principalement gouvernée par des interactions intermoléculaires entre groupements esters<sup>46</sup>. Les nanotubes obtenus ont un diamètre intérieur de  $\sim 21$  nm qui convient à l'emmaillotage des fibrilles de diamètre  $< 20$  nm. Effectivement, cette idée d'emmaillotage a été concrétisée avec des fibrilles de l'iPS formant un hybride avec les molécules BHPB-10<sup>47,48</sup>. Les caractérisations menées sur cet hybride et essentiellement par la technique de diffusion de neutrons aux petits angles, à l'aide de la méthode de variation de contraste, ont prouvé qu'au moins une partie des fibrilles iPS est emmaillottée par les nanotubes de BHPB-10.

Nos **objectifs dans la deuxième partie de cette thèse**, sont de passer de cette preuve de concept réalisée sur le système iPS+BHPB-10 à des systèmes possédant d'autres fonctionnalités. Nous avons alors tenté d'emmailloter des fibrilles semi-conductrices de P3AT par le BHPB-10. Au travers d'une étude approfondie par C-AFM, en parallèle d'autres techniques standards (TEM, UV-Vis), nous avons mis en évidence la réalisation d'une structure de type nano-câble semi-conducteur à gaine isolante.

## Références :

- (1) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1 edition.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1995.
- (2) Stendahl, J. c.; Li, L.; Zubarev, E. r.; Chen, Y.-R.; Stupp, S. i. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (21), 1540–1543.
- (3) Kristiansen, M.; Smith, P.; Chanzy, H.; Baerlocher, C.; Gramlich, V.; McCusker, L.; Weber, T.; Pattison, P.; Blomenhofer, M.; Schmidt, H.-W. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (6), 2556–2558.
- (4) Fairgrieve, S. *Nucleating agents*; Rapra review reports; Rapra Technology: Shrewsbury, 2006.
- (5) Xu, W.-Q.; Grabciec, D.; Jr, R. J. N. Polymer nucleating agents. US6913829 B2, July 5, 2005.
- (6) Jin, L.; Wang, H.; Yang, Y. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *79*, 58–63.
- (7) Chatterjee, T.; Mitchell, C. A.; Hadjiev, V. G.; Krishnamoorti, R. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (22), 3850–3853.
- (8) Fillon, B.; Lotz, B.; Thierry, A.; Wittmann, J. C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31* (10), 1395–1405.
- (9) Lopez, D.; Guenet, J.-M. *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.* **1999**, *12* (3), 405–411.
- (10) Guenet, J.-M.; Poux, S.; Lopez, D.; Thierry, A.; Mathis, A.; Green, M. M.; Liu, W. *Macromol. Symp.* **2003**, *200* (1), 9–20.
- (11) López, D.; Guenet, J.-M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (9), 2160–2165.
- (12) Dasgupta, D.; Guenet, J.-M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, n/a – n/a.
- (13) Guenet, J.-M. *Polymer-Solvent Molecular Compounds*, 2008th ed.; Elsevier, 2010.
- (14) Daniel, C.; Dammer, C.; Guenet, J.-M. *Polymer* **1994**, *35* (19), 4243–4246.
- (15) Guenet, Jean-Michel. *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*; Acad. Pr. London 1992, 1992.
- (16) Guenet, J. M. *Macromolecules* **1987**, *20* (11), 2874–2878.
- (17) *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*; Ludwigs, S., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; Vol. 265.
- (18) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. a. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401* (6754), 685–688.
- (19) Berson, S. M.-M. Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- (20) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (8), 1377–1384.
- (21) Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31* (6), 735–742.
- (22) Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K. *Macromolecules* **2001**, *34* (2), 275–282.
- (23) Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 8000–8010.
- (24) Merlo, J. A.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (50), 19169–19179.
- (25) Brinkmann, M.; Wittmann, J.-C. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (7), 860–863.
- (26) Spano, F. C. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (3), 429–439.
- (27) Yamagata, H.; Spano, F. C. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135* (5), 054906.
- (28) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (17), 2759–2766.
- (29) Kayunkid, N. Epitaxy of regioregular poly(3-hexylthiophene): from structure determination to the growth of highly oriented Shish-Kebab fibers. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg: 2009-....., France, 2012.
- (30) Pomogailo, A. D.; Dzhardimalieva, G. I.; Kestelman, V. N. *Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites*; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; Vol. 138.
- (31) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1952**, *214* (1119), 451–465.
- (32) van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R. L. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6* (3), 227–232.

- (33) Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH: New York, NY, 1993.
- (34) Bruce, D. W.; O'Hare, D.; Walton, R. I. *Molecular Materials*; John Wiley & Sons, 2011.
- (35) Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (23), 3808–3818.
- (36) Verdaguer, M. *Polyhedron* **2001**, *20* (11–14), 1115–1128.
- (37) Lopez, D.; Guenet, J.-M. *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.* **1999**, *12* (3), 405–411.
- (38) Dammer, C.; Maldivi, P.; Terech, P.; Guenet, J.-M. *Langmuir* **1995**, *11* (5), 1500–1506.
- (39) Schnur, J. M. *Science* **1993**, *262* (5140), 1669–1676.
- (40) Terech, P.; Talmon, Y. *Langmuir* **2002**, *18* (19), 7240–7244.
- (41) Ringler, P.; Müller, W.; Ringsdorf, H.; Brisson, A. *Chem. – Eur. J.* **1997**, *3* (4), 620–625.
- (42) *Molecular- and Nano-Tubes*; Hayden, O., Nielsch, K., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2011.
- (43) Frankel, D. A.; O'Brien, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (22), 10057–10069.
- (44) Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2004**, *304* (5676), 1481–1483.
- (45) Díaz, N.; Simon, F.-X.; Schmutz, M.; Rawiso, M.; Decher, G.; Jestin, J.; Mésini, P. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (21), 3260–3264.
- (46) Simon, F.-X.; Nguyen, T. T. T.; Díaz, N.; Schmutz, M.; Demé, B.; Jestin, J.; Combet, J.; Mésini, P. *J. Soft Matter* **2013**, *9* (35), 8483–8493.
- (47) Debarshi Dasgupta, Z. K. *Soft Matter* **2010**, *6* (15).
- (48) Viswanathan, C.; Mésini, P.; Guenet, J.-M. *Macromol. Symp.* **2007**, *251* (1), 11–14.





## **Chapitre II**

# **MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**



## Chapitre II

## Matériels et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre sont présentés les matériaux utilisés et les protocoles de préparation des échantillons. Quant aux préparations particulières des échantillons pour certaines techniques de caractérisation, elles seront présentées avec les résultats des chapitres III et IV. Ensuite nous présenterons brièvement les principes et fonctionnement des techniques employées au cours de cette thèse. L'accent sera mis sur les techniques majeures de cette étude, à savoir la diffusion des neutrons utilisée dans l'étude des systèmes ternaires, l'EXAFS pour l'étude l'environnement du cuivre dans le système PS/CuS<sub>8</sub>, et le « conducting AFM » (C-AFM) pour l'étude du transport de charge dans le système ternaire P3BT/BHPB-10.

### II.1. COMPOSÉS UTILISÉS

#### II.1.1. Solvants

Le solvant utilisé au cours de cette étude est la *trans*-décaline (*trans*-decahydronaphthalène) La *trans*-décaline hydrogénée (désignée par TD<sub>H</sub> dans ce qui suit) achetée chez Tokyo Chemical Industry (TCI), de pureté 98% a été purifiée par une méthode décrite dans la littérature<sup>1</sup> avant utilisation. La figure II.1 montre les spectres d'absorption UV-Vis de ce solvant avant après purification.

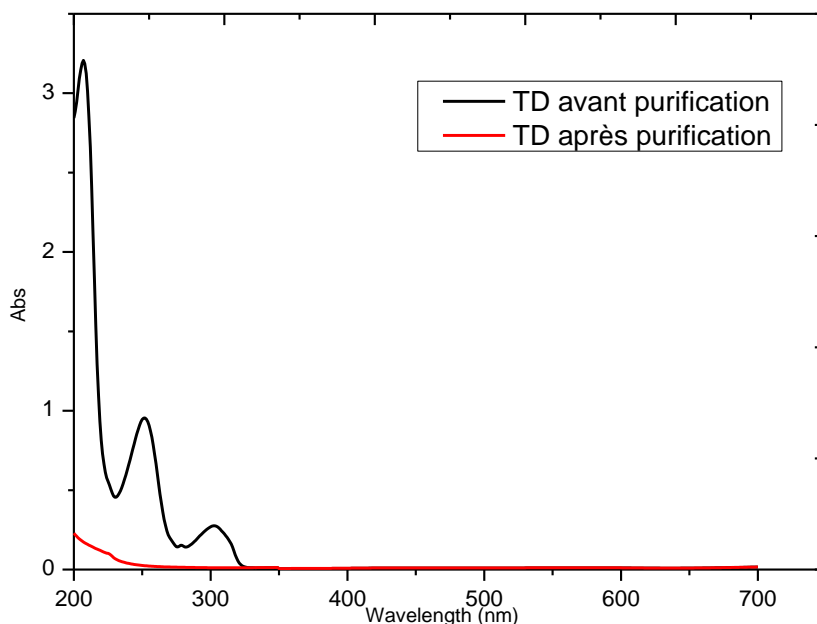


Fig. II.1 : spectres d'absorption UV-Vis de la *trans*-décaline avant et après purification

Pour les expériences de diffusion des neutrons la *trans*-décaline deutérée (désignée par TD<sub>D</sub>) a été achetée chez Cambridge Isotope Laboratories (CIL) et utilisée telle quelle.

La haute température d'ébullition de la *trans*-décaline (190°C) relève d'une grande importance pour son choix comme solvant de la plupart de nos systèmes élaborés. Ceci nous offre la possibilité de bien effacer toute l'histoire thermique des échantillons, et également de limiter les problèmes d'évaporation.

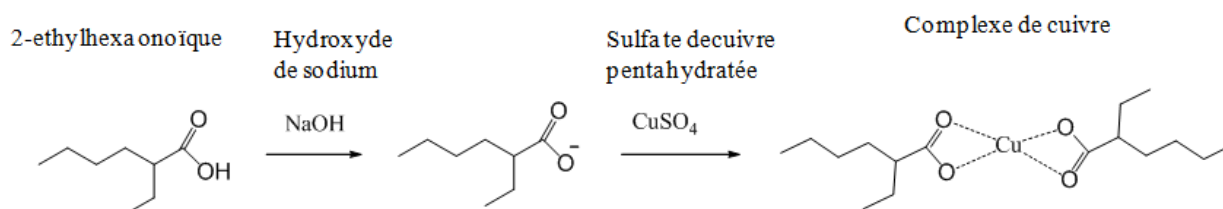
### II.1.2. Polystyrène

Le polystyrène isotactique (iPS) hydrogéné (iPS<sub>H</sub>) et deutéré (iPS<sub>D</sub>) ont été synthétisés par le professeur P. Lutz suivant la méthode de Natta<sup>2</sup>. Pour le iPS<sub>H</sub>, sa masse moléculaire et sa polydispersité déterminées par la GPC sont : Mw=480 kDa et Mw/Mn=3.6. Pour le iPS<sub>D</sub> : Mw=660 kDa et Mw/Mn=5.4.

### II.1.3. Le complexe de bicuivre

Le complexe de bicuivre(II)-tétracarboxylate, que nous notons dans ce manuscrit CuS8, est de formule Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>. La molécule consistant en un mélange racémique (CuS8-R) et la molécule énantiomère CuS8-E ont été synthétisées (par Dr. P. Mésini et Dr. A. Al-Ouahabi), selon des méthodes décrites dans littérature pour les carboxylates de cuivre<sup>3</sup>.

La synthèse du complexe racémique de l'acide 2-ethylhexanoïque de cuivre (II) a été obtenue à partir de la réaction suivante:



#### ***Réactions principales de synthèse du complexe de Cuivre CuS8.***

**La synthèse du racémique de l'acide du 2-éthyle-hexanoïque** a été réalisée selon le processus suivant : 10 mmol de (S)-(-)-α-phényléthylamine ont été dissoutes dans une solution de 10 mmol de l'acide racémique EHA. Le sel diastéréoisomérique résultant, qui précipite dans un intervalle de 1 à 4 heures, a été purifié par cristallisation fractionnée dans l'heptane. Le diastéréoisomère (S)-1-phényléthylamonium (R)-2-ethylhexanoate résultant a été décomposé par introduction de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse. Le (R)-EHA a été par la suite extrait à l'aide de l'éther diéthylique, séché avec du sulfate de magnésium anhydre (MgSO<sub>4</sub>) et évaporé sous pression réduite.

**La synthèse de l'énantiomère du complexe de bicuivre CuS8-E** a été réalisée selon la procédure suivante : 5 mmol du (-)-(R)-EHA et 20 mL d'eau distillée sont introduites dans un ballon de 50 mL. Une solution de 10 mmol de NaOH dans 5 mL d'eau est ajoutée goutte à goutte à la solution précédente sous agitation pendant 30 minutes. Lors de cette agitation le pH est ramené à 7 par ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique. Une solution de 2.6 mmol de sulfate de cuivre(II) pentahydraté dans 10 mL d'eau distillée est ensuite ajoutée goutte à goutte. Le précipité produit est filtré, lavé avec de l'eau, puis recristallisé dans l'heptane. Une évaporation sous vide à 50 °C pendant 24 h permet de récupérer la poudre de CuS8-E.

**La synthèse du complexe de bicuivre(II) racémique CuS8-Ra** été réalisée à partir du (-,+)-EHA racémique, suivant la méthode décrite ci-dessus pour l'énantiomère.

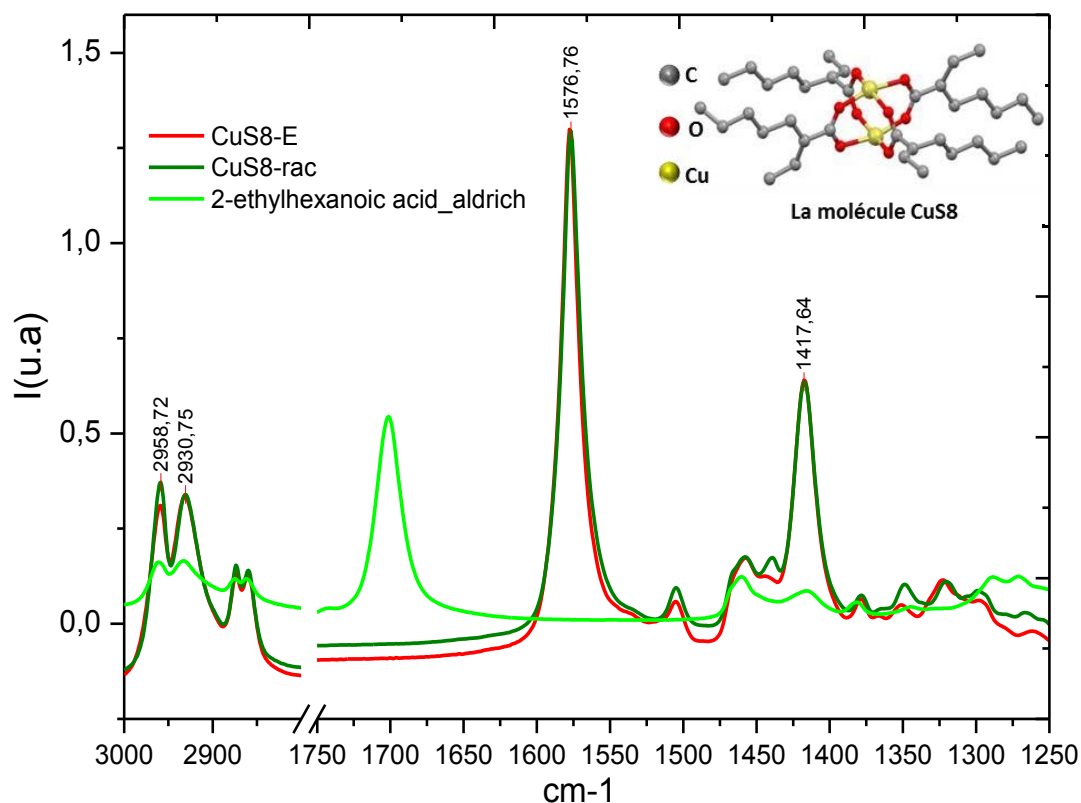
Le (S)-(-)-α-phényléthylamine et le sulfate de cuivre pentahydraté ont été achetés chez Aldrich.

La pureté des molécules CuS8 synthétisées a été vérifiée par analyse élémentaire et par spectroscopie Infrarouge. Le tableau suivant montre que la stœchiométrie de nos molécules est bien respectée :  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{15})_4$ .

	Cu (%)	C(%)	H(%)
CuS8-R	18.0	55.00	8.60
CuS8-E	17.9	54.90	8.55
% théorique	18.15	54.91	8.64

**Tableau 1** : Analyse élémentaire des complexes CuS8-R et CuS8-E.

Dans la figure II.2 sont présentés les spectres IR de poudres du complexe 2-éthylhexanoate de bicuivre et de l'acide 2-Ethylhexanoïque. L'absence de la bande intense à  $1700\text{ cm}^{-1}$  révèle qu'il n'y a pas de trace de l'acide carboxylique libre non réagi. De plus, les pics vers  $1578$  et  $1418\text{ cm}^{-1}$ , attribués aux vibrations d'étirement des liaisons C-O, indiquent la formation d'un complexe de ligands en coordination pontante bidentée<sup>4</sup>.



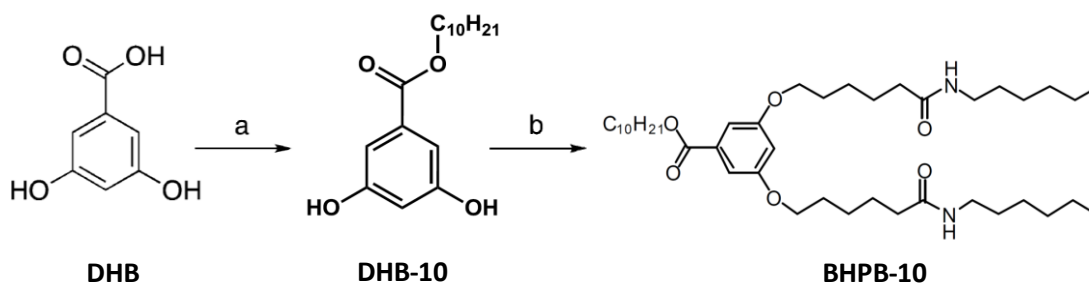
**Fig. II. 2:** spectres IR en ATR des poudres de bicuivre enantiomère (CuS8-E), racémique (CuS8-R) et de l'acide 2-EthylHexanoïque.

Par ailleurs, l'étude par spectroscopie Infrarouge de la structure détaillée de ces complexes, à l'état poudre et gel, sera présentée dans le chapitre III.

#### II.1.4. La molécule BHPB-10

La molécule 3,5-Bis-(5-hexylcarbamoyl-pentoxy)-benzoate de décyle, notée BHPB-10, a été synthétisée par Dr. P. Mésini et Dr. A. Al Ouahabi, suivant le protocole décrit par Díaz et al<sup>5</sup>.

Brièvement, le processus de synthèse comporte deux étapes:



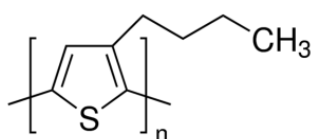
#### Réactions principales de synthèse de la molécule BHPB-10.

L'étape d'estérification : un mélange d'acide 3,5-dihydroxybenzoïque (DHB) et de  $C_{10}H_{21}OH$  en présence d'acide *para* toluène sulfonique dans le toluène, est porté à reflux ( $140^{\circ}C$ ) dans un montage équipé d'un Dean-Stark. Après évaporation du solvant, le résidu est extrait à l'acétate d'éthyle, les phases organiques sont ensuite séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et évaporées sous pression réduite, le produit obtenu est ensuite chromatographié sur silice en éluant au dichlorométhane.

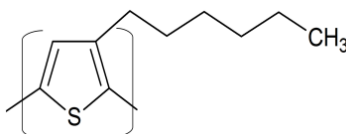
L'étape d'alkylation : le DHB-10 en présence de deux équivalents de  $C_6H_{13}NHCOC_5H_{10}Br$ , 0.1 équivalent de  $N(Bu)_4Br$ , 2 équivalents de  $K_2CO_3$  est dissout dans du DMF. Le mélange est chauffé à  $50^{\circ}C$  pendant 48h, précipité dans l'eau acidifiée (pH 1-2) avec du HCl. Le précipité formé est filtré, puis évaporé après recristallisation dans l'éthyle acétate pour obtenir le BHPB-10.

#### II.1.5. Polymères conjugués

Le poly(3-butylthiophene) P3BT a été acheté chez Rieke. Il présente une régiorégularité de 77%, une masse moléculaire  $M_w=32KDa$  et d'un indice de polydispersité de  $PDI=2,0$ .



Le poly(3-hexylthiophene) P3HT a été également acheté chez Merck. Sa régiorégularité est de 95.9%, et sa masse moléculaire est de  $M_w=43KDa$ , et son un indice de polydispersité de  $PDI>1.8$ .



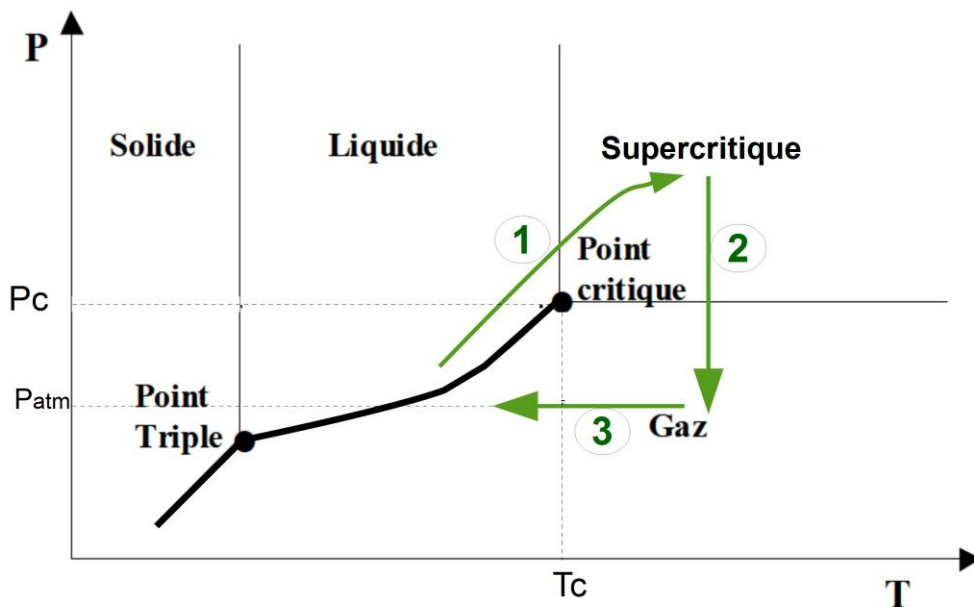
## II.2. PROTOCOLE GÉNÉRAL DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS:

Les **systèmes binaires CuS8/trans-décaldine**, **iPS/trans-décaldine** ainsi que les **systèmes ternaires CuS8/iPS/trans-décaldine** utilisés dans les différentes études ont été préparés en solubilisant à 160°C une masse précise des matériaux (iPS, CuS8) en poudre, dans le solvant désiré (TD<sub>H</sub> ou TD<sub>D</sub>). La solution obtenue est ensuite trempée dans un bain à 0°C (ou -20°C dans certains cas qui seront indiqués), pour obtenir un gel thermoréversible.

Pour préparer les systèmes ternaires P3AT/BHPB-10/trans-décaldine les systèmes binaires, c.-à-d. P3HT/trans-décaldine, P3BT/trans-décaldine, BHPB-10/trans-décaldine, ont été obtenus au préalable puis mélangé selon un protocole qui sera explicité dans le chapitre consacré aux résultats.

Pour un certain nombre d'investigations, en particulier l'EXAFS et le SQUID, les gels ont été séchés par extraction au moyen du CO<sub>2</sub> supercritique afin de conserver leur structure initiale. En effet, lors d'un séchage par évaporation du solvant les forces capillaires résultant de l'interface liquide-gaz induisent une densification, voire même un effondrement, du réseau du gel ce qu'il convient à tout prix d'éviter si l'on désire conserver la structure poreuse du gel.

**Le principe du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique** repose sur l'échange du solvant du gel avec du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique, qui est caractérisé par une très grande diffusivité et une tension superficielle nulle<sup>6</sup>. Le procédé consiste à amener le mélange liquide CO<sub>2</sub>+Solvant à l'état supercritique tout en contournant le point critique dans le diagramme de phase pression-température (Figure II.3). Dans le domaine supercritique les phases gaz et liquide sont indiscernables et forment une seule phase. L'intérêt de ces conditions est que la différence de densité entre les deux phases est nulle, ce qu'élimine les effets de déstructuration du réseau à cause de la tension superficielle<sup>7(P51-55)</sup>.



**Fig. II.3:** diagramme de phase d'un corps pur. Les flèches en vert montrent les étapes du séchage supercritique.

Nous avons utilisé pour la préparation des aérogels de l'hybride CuS8/iPS, un appareil acheté chez Supercritical Fluid Technologies, modèle SFT-110. Un schéma de cette expérience est donné par



la figure (II.4). Nous pouvons distinguer trois parties principales : Le four est équipé d'une cellule autoclave de 100 mL de volume, elle-même reliée à une résistance de chauffage. Le système de pompage, qui alimente en CO<sub>2</sub> la cellule autoclave et enfin le système d'extraction permettant d'évacuer le mélange CO<sub>2</sub>/ solvant.

Après différents essais de séchage sur des gels de polystyrène, avec des concentrations de l'ordre de quelques pourcent, nous avons fixé une procédure nous permettant un séchage avec un minimum de contraction des gels CuS8/PS. Le SCCO<sub>2</sub> est alors réalisé par trois étapes (Figure II.3):

La première étape consiste à remplir l'autoclave par du CO<sub>2</sub> liquide et pressurisation pour atteindre l'état supercritique. Elle est réalisée en mode statique, c.-à-d. la valve d'évacuation (statique/dynamique) est fermée. Une fois la pression 2900psi est atteinte, nous attendons environ 1heure pour une bonne diffusion du CO<sub>2</sub> et du solvant et obtention d'un fluide monophasique<sup>8</sup>. Pour cette étape la température est fixée à 37°C et le débit de CO<sub>2</sub> est de 20mL/min.

**La deuxième étape** est un lavage de 1h à 3h, selon le volume du gel, en mode dynamique (la valve statique/dynamique est ouverte). Dans ce cas un flux de CO<sub>2</sub> alimente l'autoclave d'une façon continue, sous les conditions : pression=1800psi, débit de CO<sub>2</sub> de 20mL/min et température d'extraction de 37°C.

**La dernière étape**, consiste à réduire lentement la pression depuis 1800psi jusqu'à la pression atmosphérique. Enfin, le système est refroidi jusqu'à la température ambiante, avant de récupérer l'aérogel.

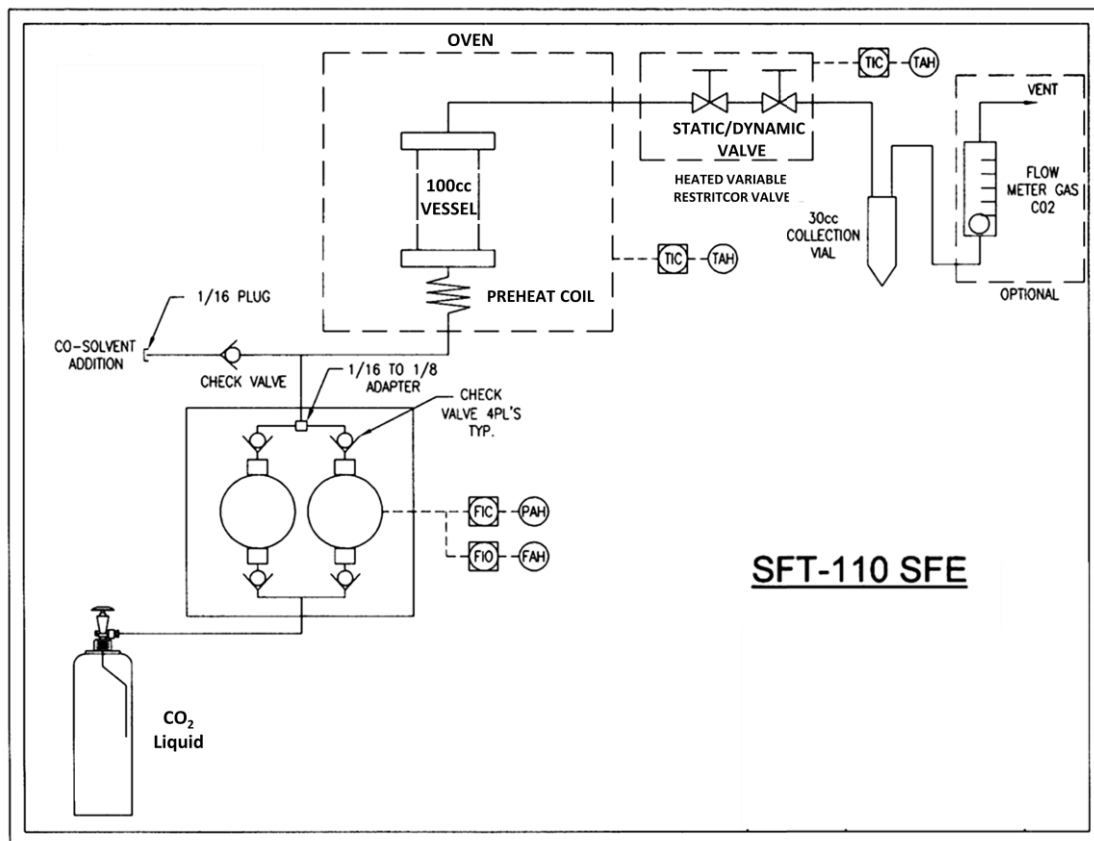


Fig. II. 4: Schéma de l'expérience du séchage supercritique au CO<sub>2</sub> (de [www.supercriticalfluids.com](http://www.supercriticalfluids.com)).

## II.3. TECHNIQUES

### II.1.6. Calorimétrie

Nous avons utilisé la technique de DSC pour accéder aux paramètres thermodynamiques en l'occurrence l'enthalpie et les températures de fusion et de gélification de nos gels. Ces paramètres permettent de caractériser les processus physiques impliqués dans la formation de nos systèmes. En effet, l'étude calorimétrique est une démarche cruciale pour révéler le type de nucléation responsable de la formation des systèmes hybrides PS/CuS8. Nous évoquons ici quelques notions de thermodynamique nécessaires pour la compréhension de notre démarche d'étude calorimétrique, en particulier sur le phénomène de nucléation et cristallisation (nucléation et croissance). Ces définitions sont largement connues et peuvent être trouvées dans diverses références<sup>9,10</sup>.

**Le phénomène de nucléation** est le premier stade de la formation d'une nouvelle phase thermodynamique ou d'une nouvelle structure (gouttes de pluie ou cristaux de glace, par exemple), Ce phénomène est par conséquent crucial dans les propriétés physiques des structures formées. En effet, lorsque l'on a à faire à des transitions de premier ordre, c.-à-d. où la dérivée de l'énergie libre est discontinue, la formation de toute phase passe par une étape de nucléation où les molécules commencent à former des germes sur lesquels la croissance de la phase va se dérouler. Gibbs a étudié ce phénomène et défini le phénomène de surfusion qui fait qu'un cristal ne se forme pas nécessairement à la même température que sa température de fusion. Ceci est dû au fait que la stabilité d'un germe dépend de sa taille.

Selon Gibbs, l'énergie libre  $\Delta F_0$  d'un objet de taille finie est définie par

$$\Delta F_0 = S\sigma - V\Delta f$$

avec les paramètres de l'objet :  $S$  sa surface,  $V$  : son volume,  $\sigma$  : l'énergie libre de surface  $\Delta f$  l'énergie libre par unité de volume. La surfusion est définie par  $\Delta T = T_m^0 - T_m$ , avec  $T_m^0$  et  $T_m$  les points de fusion pour un objet de taille infinie et finie, respectivement.

En introduisant l'enthalpie de fusion,  $\Delta h_f$ , qu'est une grandeur indépendante de la taille, et en supposant de plus qu'elle est indépendante de la température,  $\Delta f$  peut alors s'écrire :

$$\Delta f = \Delta h_f \left(1 - \frac{T_m^0}{T_m}\right)$$

À l'équilibre  $\Delta F_0 \leq 0$ , nous obtenons la relation :

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \left(\frac{S\sigma}{V\Delta h_f}\right)\right]$$

À cause de l'énergie libre de surface ( $\sigma$ ), la condition  $\Delta F_0 \leq 0$  n'est satisfaite qu'à partir d'une taille critique de l'objet  $\rho_c = \frac{V_c}{S_c}$  qui s'écrit :

$$\rho_c = \frac{\sigma T_m^0}{\Delta T \Delta h_f}$$

Pour des tailles inférieures à  $\rho_c$ , le germe est donc instable et disparaît.

Il existe deux types de nucléation : la *nucléation homogène* et la *nucléation hétérogène*.

La **nucléation homogène** consiste en la formation de germes de même espèce que le composé à cristalliser. Ce cas se produit généralement dans les systèmes très purs. De grandes

valeurs de surfusion sont alors nécessaires pour cristalliser le système. Par exemple, une eau très pure cristallisera à  $-40^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $0^{\circ}\text{C}$ <sup>11</sup>.

La **nucléation hétérogène** provient de la formation ou la présence de germes solides étrangers qui vont permettre de réduire le rayon critique (poussières, parois..). L'existence d'une impureté dans le système permet de passer directement à la phase de croissance, avec comme conséquence une réduction, voire une absence, de surfusion.

C'est ce phénomène de nucléation hétérogène que nous utiliserons pour l'encapsulation des filaments de CuS8 dans les fibrilles de l'iPS. Pour en mesurer l'effet, il suffit de mesurer la variation de la surfusion, c.-à-d. la différence entre la température de gélification du système binaire iPS/*trans*-décaline et celle du système ternaire iPS/CuS8/*trans*-décaline.

Pour effectuer ces mesures l'appareil de DSC utilisé est un Perkin Elmer Diamond. Il est piloté par le logiciel Pyris V.11 qui nous a permis d'estimer directement les enthalpies et les températures de formation et de fusion. Pour ces mesures, environ 30mg de gel préparé par le protocole général décrit dans le paragraphe II.2, est placé dans une capsule en inox qui est fermée hermétiquement avec joint d'étanchéité. Les systèmes sont d'abord fondus puis la température de gélification est déterminée en fonction de la vitesse de refroidissement. Une extrapolation à vitesse nulle permet de déterminer une température de formation d'équilibre.

### II.1.7. Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS)

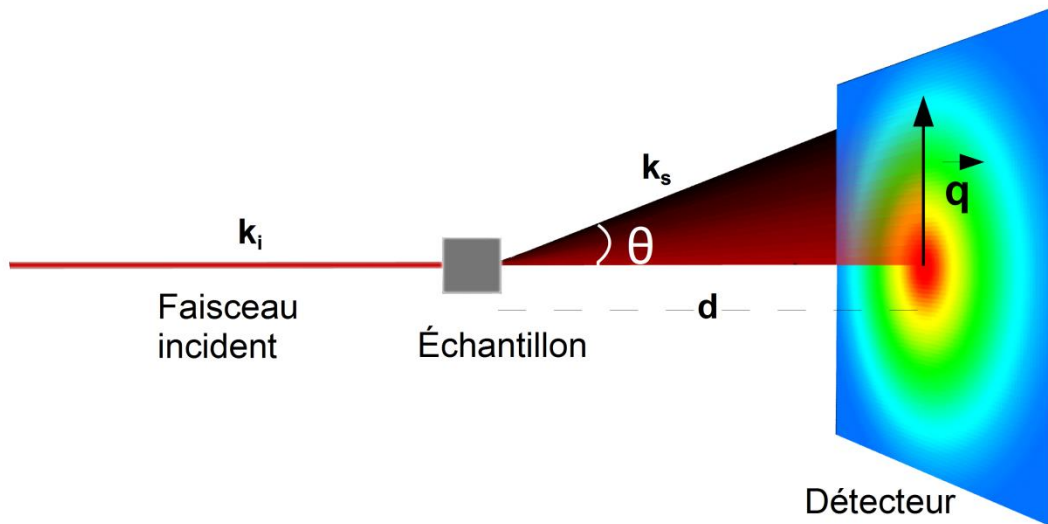
La diffusion des neutrons aux petits angles (SANS pour Small-Angle Neutron Scattering) est une technique qui permet de déterminer des structures moyennes « statiques » sur une échelle large de distances<sup>12</sup>, allant de 0.5nm à 500nm. Nous présentons dans ce paragraphe les notions de base, théoriques et expérimentales, du SANS, nécessaires pour l'analyse des données des chapitres qui suivent. Par ailleurs, des descriptions détaillées peuvent être trouvées dans de nombreuses références<sup>9,13-15</sup>. Nous rappelons en premier lieu le formalisme de la diffusion des neutrons, ensuite nous décrivons les conditions des expériences réalisées sur le spectromètre D11 à l'ILL (Grenoble).

#### II.1.7.1. Principe

Le neutron est une particule neutre et fortement pénétrante dans la matière. Les informations sur la structure de la matière, recueillies par une expérience de diffusion de neutrons, proviennent exclusivement des interactions entre les neutrons et les noyaux des atomes. Ces interactions nucléaires sont de courte portée et n'induisent pas de chauffage (destruction) de l'échantillon. L'avantage des neutrons réside dans leurs interactions très différentes avec l'hydrogène et le deutérium. La longueur de diffusion cohérente de l'hydrogène est  $b_{\text{H}} = -3.739 \cdot 10^{-13}$  cm, alors que la longueur de diffusion du deutérium est  $b_{\text{D}} = 6.671 \cdot 10^{-13}$  cm. Le signe négatif devant  $b_{\text{H}}$  signifie que la fonction d'onde des neutrons diffusés est en opposition de phase par rapport à celle des neutrons incidents.

L'inconvénient avec les systèmes hydrogénés est la très forte diffusion incohérente qui représente un bruit qu'il convient de soustraire. Cette intensité incohérente est pratiquement négligeable dans le cas des systèmes deutérés.

Dans les cas des polymères et grâce à la méthode du marquage par deutérium, on a ainsi accès à des informations inaccessibles par d'autres techniques de diffusion de rayonnement.



**Fig. II.5:** Représentation schématique du principe de l'expérience de diffusion de neutrons.

Une expérience typique de DNPA, représentée sur la figure II.5, repose sur l'envoi d'un faisceau de neutrons d'une longueur d'onde monochromatique  $\lambda$  sur un échantillon situé à une distance  $d$  du détecteur. L'intensité diffusée  $I(\theta)$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  est déterminée sur l'ensemble des cellules situées sur un même cercle, c.-à-d. correspondant à un même moment de transfert  $q$ .

L'amplitude du vecteur de diffusion, ou moment de transfert, est donnée par :

$$q = |\vec{k}_s - \vec{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Du fait de l'interaction des neutrons avec le noyau, l'amplitude totale diffusée par une molécule, constituée d'un ensemble d'atomes considérés comme diffuseurs d'ondes sphériques, s'écrit :

$$\bar{A}(q) = \sum_k a_k \langle e^{i q \rho_k} \rangle \quad (II.1)$$

Où les crochets  $\langle \rangle$ , désigne une moyenne. Avec  $a_k$  la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $k$  et  $\rho_k$  sa distance du centre de masse de la molécule.

### II.1.7.2. Intensité

Expérimentalement, ce qu'un détecteur mesure n'est pas directement l'onde diffusée, mais le carré de son amplitude qu'est défini comme fonction de diffusion  $S(q)$ . L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I(q) = B.S(q) \quad (II.2.)$$

Où  $B$  est une constante<sup>a</sup> de calibration de l'appareil.

<sup>a</sup>  $B = \delta \cdot \Omega \cdot \phi_0 \cdot A \cdot t \cdot e \cdot T$ . Avec  $\delta \Omega$  l'angle solide défini par une cellule du détecteur depuis l'échantillon,  $\phi_0$  le flux incident,  $t$  le temps de comptage,  $A$  la surface de l'échantillon traversée par le faisceau,  $e$  son épaisseur et  $T$  sa transmission.

Comme toute expérience de diffusion de rayonnement, la DNPA a pour but de mesurer la fonction de diffusion  $S(q)$ , qui décrit la structure des objets de l'échantillon. En fait,  $S(q)$  s'écrit comme le module carré d'amplitude diffusée:

$$\begin{aligned} S(q) &= \langle A(q) \cdot A(-q) \rangle = \sum_{i,j} \langle a_i a_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle a_i a_j \rangle \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \end{aligned} \quad (II.3.)$$

L'expression (II.3.) peut être décomposée en deux termes :

$$S^{coh}(q) = \sum_{i,j} \langle a_i \rangle \langle a_j \rangle \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad \text{Et } S^{incoh}(q) = \sum_i a_i^2$$

Le premier terme  $S^{coh}(q)$  est la fonction de diffusion cohérente et le second  $S^{incoh}(q)$ , la fonction de diffusion incohérente.

Si l'on considère un cas pratique d'un **système binaire** de molécules a et b (solvant-soluté). L'expression de la fonction de diffusion s'écrit :

$$S(q) = \langle A^2(q) \rangle S_a(q) + \langle B^2(q) \rangle S_b(q) + 2 \langle A(q) \rangle \langle B(q) \rangle S_{ab}(q) \quad (II.4.)$$

Où  $\langle A(q) \rangle$  et  $\langle B(q) \rangle$  représentent les amplitudes moyennes de diffusion cohérente (eq. II.1) des molécules a et b respectivement.  $S_a(q)$ ,  $S_b(q)$  et  $S_{ab}(q)$  sont respectivement les facteurs de diffusion caractérisant les corrélations spatiales entre molécules a, molécules b et molécules a et b. Ces facteurs de diffusion s'exprime par :

$$S_a(q) = \sum_{i,j} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}}$$

Où  $\vec{r}_{ij}$  est la distance entre deux molécules a. La même expression est valable pour  $S_{ab}(q)$ , avec cette fois-ci  $\vec{r}_{ij}$  la distance entre deux molécules a et b.

Dans le cas de la diffusion à faibles valeurs du vecteur de diffusion, ( $q < 2-3 \text{ nm}^{-1}$ ), le système peut être considéré continu. En d'autres termes chaque point du système contient une molécule a ou b. Ceci est appelé l'hypothèse d'incompressibilité, qui permet de réécrire  $S(q)$  comme:

$$S(q) = [\langle A \rangle - \langle B \rangle]^2 S_a(q) = [\langle A \rangle - \langle B \rangle]^2 S_b(q) \quad (II.5)$$

En effet, le terme croisé  $S_{ab}(q)$  dans l'équation (II.4) disparaît, tandis qu'apparaît le carré des différences des amplitudes:  $[\langle A \rangle - \langle B \rangle]^2$  appelé également **facteur de contraste**. L'intensité ne sera donc mesurable que si un contraste suffisant existe entre l'objet étudié et son milieu.

Dans le cas des systèmes de polymères,  $S(q)$  s'écrit :

$$S(q) \sim [\langle A \rangle - \langle B \rangle]^2 [CP(q) + C^2Q(q)] \quad (II.6)$$

Avec  $P(q)$  est le facteur de forme (interactions intramoléculaires) des espèces marquées,  $C$  leur concentration et  $Q(q)$  le facteur de structure (les interactions intermoléculaires) entre espèces marquées.

Le facteur de forme  $P(q)$ , est la fonction de corrélation de paires, elle contient toutes les informations d'interférence relatives à la forme des objets.

De l'équation (6), il est possible de révéler l'implication du facteur de structure  $Q(q)$  dans un système donné, qui se traduit par une dépendance en concentration de l'intensité déjà normalisée.

Cependant, dans un système de polymère suffisamment dilué, les corrélations intermoléculaires sont généralement négligées et l'intensité diffusée se réduit à :

$$I(q) = KCMP(q) \quad (II.7)$$

Où la constante  $K = \frac{4\pi(a_i - yb_s)^2 N_A}{m_0^2}$  inclue le facteur de contraste entre molécules du solvant (b) et du polymère (a), C la concentration du solvant,  $m_0$  la masse moléculaire du monomère de polymère et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Il est important de noter ici que l'équation II.7 donne l'intensité en calibration absolue, ce qui implique que les paramètres structuraux (longueur, rayon, densité...etc.) peuvent être directement déduits.

Dans le cas dans d'un **système ternaire**, cas qui nous intéresse dans le cas des gels ternaires iPS/CuS8/trans-décaldine, la fonction  $S(q)$  s'écrit :

$$S(q) = \left(a - \frac{v_A}{v_S} s\right)^2 S_A(q) + \left(b - \frac{v_B}{v_S} s\right)^2 S_B(q) + 2 \left(a - \frac{v_A}{v_S} s\right) \left(b - \frac{v_B}{v_S} s\right) S_{AB}(q) \quad (II.8)$$

Où a, b et s sont les amplitudes de diffusion des espèces A, B et S, respectivement,  $S_i(q)$  leurs facteurs de forme et  $v_i$  leurs volumes ( $i \equiv A, B$  ou S).

Si l'on prépare un mélange ternaire de telle sorte que  $a = \frac{v_A}{v_S} s$ , ou bien  $= \frac{v_B}{v_S} s$ , alors l'intensité diffusée ne concernera que la structure A ou la structure B. Dans le cas de solvant, il peut être nécessaire de faire un mélange solvantH + solvantD afin de satisfaire les conditions d'extinction.

Dans la suite de cette partie théorique, nous rappelons brièvement le formalisme de dérivation des facteurs de formes des objets cylindriques, qui nous intéressent principalement pour notre étude des systèmes fibrillaires.

### II.1.7.3. Facteur de forme de cylindres

L'expression générale du facteur de forme d'un cylindre de longueur L et de rayon  $r_c$  dérivée par Fournet<sup>13</sup> est :

$$P(q) = \int_0^{\pi} \frac{\sin^2(qL \cos\theta)}{q^2 L^2 \cos^2\theta} \times \frac{4\pi J_1^2(qr_c \sin\theta)}{qL q^2 r_c^2 \sin^2\theta} \sin\theta d\theta \quad (II.9)$$

La fonction  $J_1$  est la fonction de Bessel du premier ordre et première espèce et  $\theta$  l'angle entre le vecteur d'onde et l'axe du cylindre.

Pour un **cylindre long** où  $qL \gg 1$  de rayon de section  $r_c$  non négligeable, avec  $L \gg r_c$ , le deuxième terme sous l'intégrale peut en être extrait car seuls les cylindres possédant une orientation perpendiculaire au vecteur d'onde vont diffuser, ce qui réduit le facteur de forme à :

$$P(q) \approx \frac{4\pi J_1^2(qr_c)}{qL q^2 r_c^2} \quad (II.10)$$

Dans le cas du système PS/CuS8, le gel est formé de longues fibrilles. Nous avons utilisé ce modèle de cylindre long comme approximation de ces fibrilles. Par conséquent nous avons obtenu l'intensité absolue, de l'équation II.7 :

$$I_{abs}(q) = \mu_c C \frac{4\pi}{q} \times \frac{J_1^2(qr_c)}{q^2 r_c^2} \quad (II.11)$$

$\mu_c = \frac{M}{L}$ , est la masse linéaire des fibrilles.

Dans le cas où  $qr_c < 1$ , la fonction de Bessel peut être développée, le facteur de forme est donné par :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL} \left(1 - \frac{q^2 r_c^2}{2}\right) \approx \frac{\pi}{qL} \times e^{-\frac{q^2 r_c^2}{2}}$$

Il en résulte qu'une représentation de type  $\text{Log}(q \cdot I(q))$  vs  $q^2$ , dite représentation de Porod, nous permettra de déterminer  $r_c$ .

Pour des *cylindres creux* de rayon extérieur  $r_{hc}$  et intérieur  $\gamma r_{hc}$ , avec  $qL_{hc} > 1$ , l'équation dérivée par Mittelbach et Porod<sup>16</sup> est comme suit :

$$P(q) = \frac{\pi}{qL_{hc}} \left\{ \frac{2(J_1(qr_{hc}) - \gamma J_1(q\gamma r_{hc}))}{(1 - \gamma^2)qr_{hc}} \right\}^2 \quad (\text{II.12})$$

Dans le cas d'un **ensemble de cylindres interagissant parallèlement** le facteur de forme d'une collection de  $n$  cylindres est donné par<sup>17</sup> :

$$P(q) = \frac{\pi}{qn^2} \varphi(qr_c) \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n J_0(qr_{jk}) \quad (\text{II.13})$$

Où  $\varphi(qr_c)$  est le facteur de forme de la section des cylindres.

Le cas d'un **réseau de cylindres polydispersé** en section a été considéré par Guenet<sup>18</sup> dans le cas où la maille du réseau ( $l_n$ ) est très grande devant le plus grand rayon de section de cylindre ( $r_{max}$ ) et en considérant une fonction de distribution des rayons des cylindres de type  $w(r) = r^{-\lambda}$  avec  $0 < \lambda < 3$ . On peut définir deux régimes de diffusion (figure II.2) :

**Le régime transitionnel** est atteint pour  $\frac{1}{r_{max}} < q < \frac{1}{r_{min}}$ , l'intensité s'écrit :

$$\frac{I_A(q)}{C} = \frac{4\rho}{q^3 W} \int_{r_{min}}^{r_{max}} w(r) J_1^2(qr) dr \quad (\text{II.14})$$

Où,  $W = \int_{r_{min}}^{r_{max}} w(r) dr$  et la distribution des rayons est  $w(r) \sim r^{-\lambda}$ .

Après intégration et pour  $0 < \lambda < 3$ , nous aboutissons à la formule:

$$\frac{q^4 I_A(q)}{C} = \frac{4\rho}{W} \left[ A(\lambda) q^\lambda - \frac{1}{\pi \lambda r_{max}^\lambda} - q^3 r_{max}^{3-\lambda} \right] \quad (\text{II.15})$$

Avec  $A(\lambda) = \frac{\Gamma(\lambda) \Gamma(\frac{3-\lambda}{2})}{2^\lambda \Gamma(\frac{1+\lambda}{2}) \Gamma(\frac{1+\lambda}{2}) \Gamma(\frac{3+\lambda}{2})}$  et  $\Gamma$  la fonction gamma.

Un cas intéressant **quand  $\lambda=1$** , donne une intensité exprimée comme:

$$q^4 I_A(q) = C_p \left[ 2\pi^2 \rho q - \frac{4\pi\rho}{r_{max}} \right] \times \text{Log} \left( \frac{r_{max}}{r_{min}} \right)^{-1} \quad (\text{II.16})$$

Ce qui conduit à un résultat important quand  $q^4 I_A(q) = 0$ , alors:

$$r_{max} = \frac{2}{\pi q_0}$$

$q_0$ , étant l'abscisse à l'intersection avec l'axe des vecteurs d'onde (voir exemple sur la figure II.6).

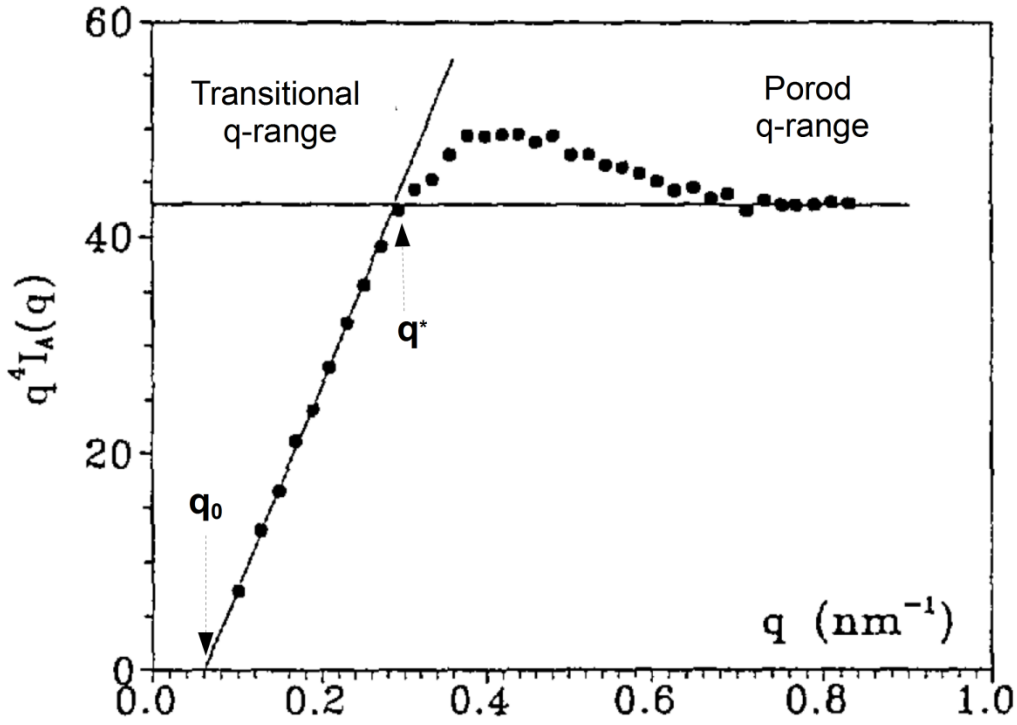


Fig.II.6 : Exemple de courbe de diffusion d'un système polydisperse (gel de PVC/ Diethyl oxalate), de la réf[18].

**Le régime de Porod** est atteint quand  $qr_{\min} \gg 1$ . Dans ce domaine, l'intensité oscille autour d'une asymptote et est définie pour  $\lambda=1$  comme :

$$\frac{q^4 I_A(q)}{C} = 4\pi\rho \left[ \frac{1}{r_n} + \left( 8q^2 r_{\min}^3 \text{Log} \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \right)^{-1} \right]$$

Où  $r_n$  est la moyenne des rayons des sections de giration.

Ce régime est sensible uniquement au contraste à l'interface entre deux milieux. Dans cette situation on peut montrer, par expansion de la fonction de Bessel dans l'équation (II.14), que le rayon minimum est donné par l'intersection entre le régime transitionnel et le régime de Porod défini par le vecteur d'onde  $q^*$  (voir figure II.2):

$$\frac{1}{r_{\min}} = q^* [\pi \lambda A(\lambda)]^{\frac{1}{\lambda}}$$

qui se réduit dans le cas de  $\lambda = 1$  en:

$$r_{\min} = \frac{2}{\pi q^*}$$

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la détermination de  $q_0$  et  $q^*$  donne  $r_{\min}$  et  $r_{\max}$  indépendamment de la calibration de l'intensité. Il en résulte finalement, une simple relation

indépendante de  $\lambda$ :

$$\frac{r_{\min}}{r_{\max}} = \frac{q_0}{q^*}$$



#### II.1.7.4. Dépouillement d'une mesure

Nous avons réalisé les expériences de DNPA sur le spectromètre D11, situé à l'Institut Laue Langevin (Grenoble, France). Une longueur d'onde  $\lambda_m = 0.6$  nm a été utilisée avec  $\Delta\lambda/\lambda_m = 9\%$ . Le détecteur de ce spectromètre est un détecteur 2D ( $96 \times 96 \text{ cm}^2$ ) au gaz de  $^3\text{He}$ , nous l'avons utilisé à des distances de l'échantillon de 34, 10 et 4 m. Ainsi nous avons eu accès au domaine  $0,03 < q$  ( $\text{nm}^{-1}$ )  $< 2,5$ . Plus d'informations sur le spectromètre peuvent être obtenues sur le site : <http://www.ill.eu>.

La première opération à effectuer est de corriger l'efficacité des cellules du détecteur en divisant l'intensité diffusée par un spectre de diffusion incohérente d'eau. Cette opération a également pour but d'obtenir l'intensité en unités absolues connaissant la section efficace de l'eau pour un appareil donné ( $d\Sigma/d\Omega = 0.985 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\lambda_m = 0.6$  nm dans notre cas sur D11). Dans le même temps le signal est corrigé de l'intensité diffusée par la cellule vide ( $I_{cv}(q)$ ), des différentes transmissions et épaisseurs selon l'équation:

$$I_N(q) = \frac{\frac{I_{ech}}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{cv}}{e_{cv}T_{cv}}}{\frac{I_{h2O}}{e_{h2O}T_{h2O}} - \frac{I_{cv}}{e_{cv}T_{cv}}}$$

Où: e, I et T sont l'épaisseur de la cellule, l'intensité et la transmission respectivement. Les indices ech et cv et  $\text{H}_2\text{O}$  désignent l'échantillon la cellule vide et l'eau respectivement.

Pour la soustraction de l'intensité diffusée par le solvant deux cas se présentent.

##### 1) Les échantillons sont majoritairement deutérés, l'espèce marquée étant hydrogénée:

Dans ce cas nous avons:

$$I(q) = \frac{1}{K} [I_s(q) - I_{incoh} - (1 - C_p) \times I_d(q)]$$

$I(q)$ , l'intensité normalisée de l'échantillon,  $I_d(q)$  l'intensité normalisée de la matrice ou du solvant deutéré,  $I_{incoh}(q)$  l'intensité incohérente diffusée par les espèces marquées hydrogénées.  $C_p$  la concentration des espèces marquées hydrogénés et K le facteur de contraste.  $I_{incoh}(q)$  n'est pas négligeable et difficile à mesurer. Une des façons de procéder est en fait de la calculer à l'aide de la relation obtenue par Fazel et al<sup>19</sup>:

$$I_{inc} = \varphi_H \times 8.65 \frac{N_H}{V_H}$$

Où  $\varphi_H$  est la fraction volumique des espèces hydrogénées,  $N_H$  le nombre de protons dans une molécule d'espèce hydrogénée et son  $V_H$  leur volume molaire.

Pour les échantillons  $\text{CuS8+iPS}_D+\text{TD}_D$ , nous avons utilisé un mélange de solvant de 91% $\text{TD}_D$ +9% $\text{TD}_H$  (vol/vol) afin d'annuler le signal cohérent du polymère deutéré. La constante  $K=3.633 \times 10^{-3}$  de la loi est calculée par

$$K = \frac{N_A}{m_i^2} (a_i - \gamma a_s)^2$$

$a_i$ , et  $a_s$  représentent les amplitudes de diffusion de la molécule CuS8 et du solvant, respectivement, avec  $\gamma$  le rapport des volumes molaires de la molécule et du solvant,  $m_i$  est la masse moléculaire du CuS8 (699.9g/mol).

**2) les échantillons majoritairement hydrogénés, l'espèce marquée étant deutérée:**

Les corrections tiennent compte de l'incohérent mesuré sur une matrice hydrogénée :

$$I_d(q) = \frac{1}{K} [I_s(q) - (1 - C_p) \times \left(\frac{1 - T_s}{T_s}\right) \times \frac{T_h}{1 - T_h} \times I_h(q)]$$

$T_s$  et  $T_h$  sont les transmissions de l'échantillon et du solvant, respectivement, avec cette fois-ci  $C_p$  la concentration des espèces deutérés.

Les échantillons iPS<sub>D</sub>+CuS8, nous avons utilisé un mélange de solvants de proportions 92%TD<sub>H</sub>+8%TD<sub>D</sub>. Nous avons calculé une constante  $K=5.356 \times 10^{-3}$  pour ce type d'échantillons.

**II.1.8. Spectrométrie d'absorption des rayons X : EXAFS**

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le professeur Jean-Louis Bantignies du laboratoire Charles Coulomb à Montpellier. Nous avons étudié par spectroscopie d'absorption X au seuil K du cuivre la molécule CuS8 en phase condensée et aérogels dans l'iPS, dans le but de déterminer l'environnement du cuivre dans la molécule CuS8 après confinement dans les fibrilles de l'iPS.

**II.1.8.1. Rappels théoriques**

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), est une technique largement utilisée pour sonder la structure atomique locale ainsi que les états électroniques. Nous évoquons ici quelques notions nécessaires pour l'explication de l'absorption X en général, et de l'EXAFS plus particulièrement.

Dans le phénomène d'absorption des rayons-X par la matière, le mécanisme dominant est l'effet photoélectrique. Lorsqu'un rayon-x ionisant est absorbé par un atome, un électron sera éjecté, c'est le photoélectron. Les oscillations observées dans le spectre d'absorption sont dues aux interférences entre les ondelettes issues de l'onde photoélectron sortante rétrodiffusée par les atomes voisins et l'onde photoélectron incidente. Dans la figure II.7 est présenté un schéma des phénomènes induisant le spectre d'absorption X : (a) énergie insuffisante à l'excitation, (b) excitation et (c) ionisation.

D'une façon générale, la spectroscopie d'absorption des rayons X, consiste à mesurer le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le spectre d'absorption XAS peut être divisé en deux parties (figure II.7) : le XANES (pour X-Ray Absorption Near Edge Structure) et l'EXAFS (acronyme anglais pour «Extended X-ray Absorption Fine Structures»), qui s'étend sur environ 1000eV après le seuil XANES. Nous nous intéressons dans la suite, uniquement à la partie EXAFS.

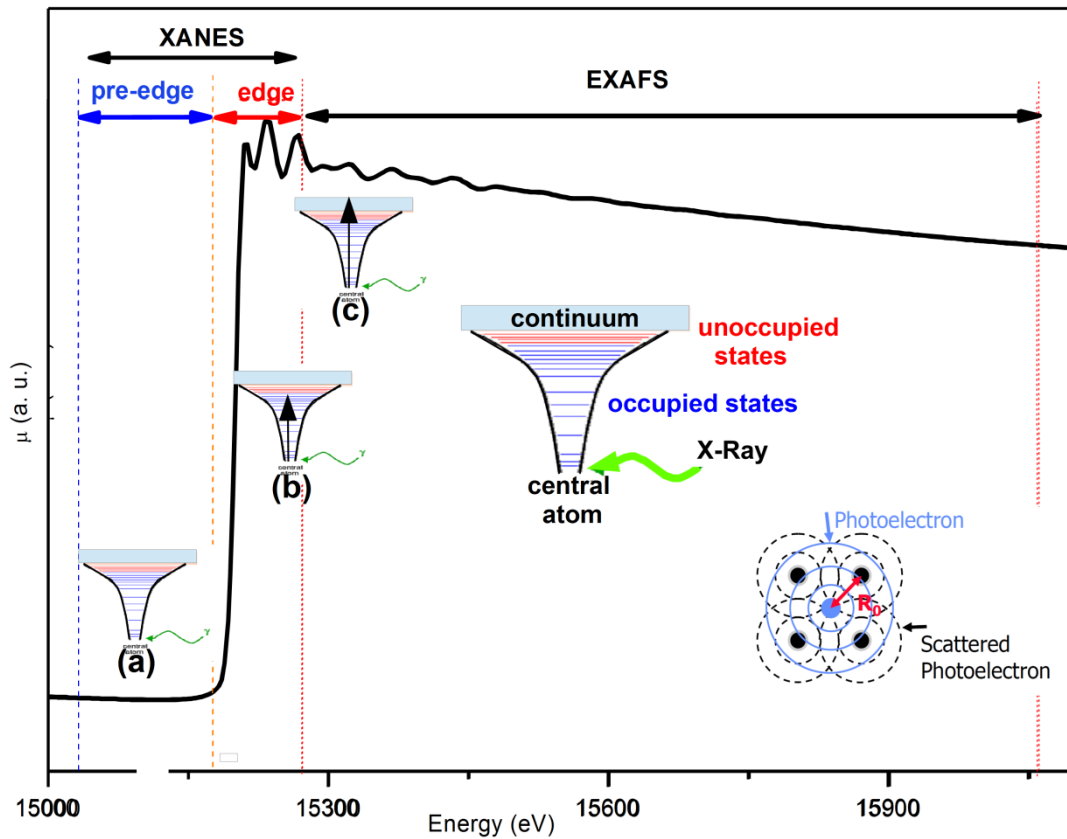


Fig. II.7 : description phénoménologique d'un spectre d'absorption X.

#### Coefficient d'absorption et formule de l'EXAFS au seuil K:

En négligeant la diffusion, l'absorption des rayons-X suit la loi de B er-Lambert

$$I_i(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x} \quad (\text{II.19})$$

O   $I_i$  l'intensité du faisceau transmis,  $I_0$  l'intensité du faisceau incident,  $x$  l'épaisseur de l'échantillon et  $\mu(E)$  son coefficient d'absorption.

Le coefficient d'absorption est la grandeur qui traduit les interférences, ou bien les oscillations dans le signal EXAFS. En utilisant la règle d'or de Fermi entre état initial et final de l'électron on obtient la formule du signal de l'EXAFS:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Comme avec  $\mu_0(E)$  le coefficient d'absorption atomique.

Comme déjà souligné plus haut, les oscillations dans le spectre EXAFS résultent de l'interférence entre l'onde diffusée du photoélectron éjecté et l'onde rétrodiffusée par les atomes proches voisins. Un chemin de diffusion du photoélectron définit les positions de ces atomes. Ainsi, la diffusion peut être simple ou multiple (figure II.8) suivant le nombre de chemins que parcourt le photoélectron avant de revenir à son atome absorbeur.

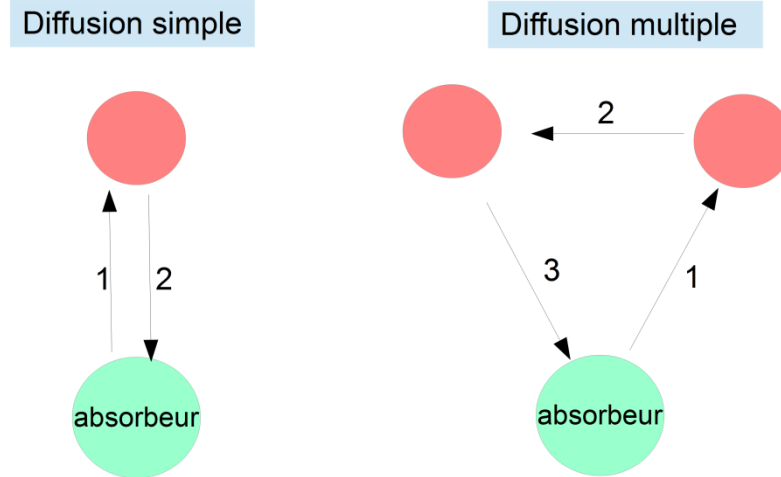


Fig. II.8. Schéma de diffusion simple et diffusion multiple.

Le modèle théorique décrivant le signal EXAFS est construit en tenant compte de plusieurs approximations:

- Approximation mono-électronique: qu'un seul électron libéré intervient dans le processus de diffusion.
- Diffusion simple: les diffusions multiples sont négligées.
- Approximation dipolaire : l'hamiltonien d'interaction entre l'atome et le photon s'écrit :  $H = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$  où  $\vec{\epsilon}$  est le vecteur de polarisation du champ électrique.
- Approximation de Muffin Tim: considère que le potentiel de l'atome absorbeur est de symétrie sphérique et que le potentiel interstitiel est constant.

Avec ces approximations, le modèle théorique s'écrit finalement comme une somme sur les contributions de toutes les couches  $N_i$  (atomes de nature chimique  $i$  identique) de chemins de diffusion partiels:

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2 F_{effi}(k)}{k R_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right)} \sin(2kR_i + \theta_i(k)) \quad (II. 20)$$

Avec:

$$k = \sqrt{2m \left( \frac{E - E_0 + \Delta E_0}{\hbar} \right)} \quad (II. 21)$$

$$R_i = R_{0i} + \Delta R_i \quad (II. 22)$$

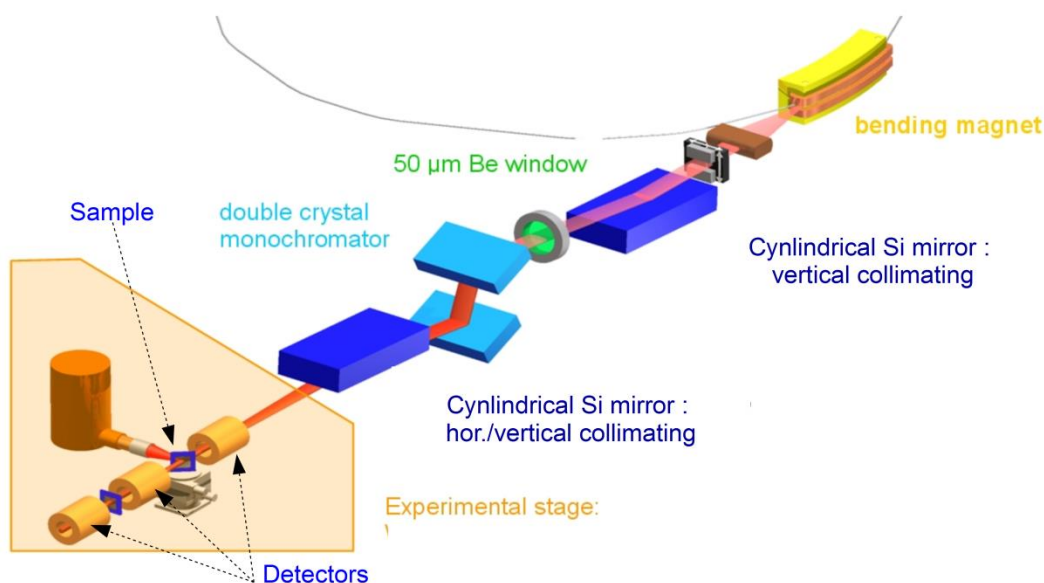
La formule II.20 est dite formule de l'EXAFS, elle inclut :

**Les paramètres électroniques:**  $F_{effi}(k)$ ,  $\theta_i(k)$ ,  $\lambda(k)$ ,  $S_0^2$  et  $\Delta E_0$  qui sont les amplitudes de diffusion effective, le déphasage total et le libre parcours moyen du photoélectron, le facteur de réduction d'amplitude et le déplacement en énergie, respectivement. Ces paramètres peuvent être calculés (par génération de modèle théorique et optimisation de ces paramètres) avec le programme FEFF<sup>20,21</sup>. Ce programme se base sur des calculs ab-initio, il permet de calculer un signal EXAFS en tenant compte des phénomènes de diffusion, à partir d'une structure cristallographique donnée.

**Les paramètres structuraux:**  $R_i$  est la distance entre l'absorbeur (Cu dans notre cas) et l'atome diffuseur de type  $i$  (même  $Z$  atomique). La valeur de  $R_{0i}$  dans l'équation II.22, est la distance utilisée dans le calcul théorique qui pourrait être ajusté par  $\Delta R_i$ . Chaque chemin de diffusion a des paramètres ajustables qui incluent le facteur ( $S_0^2$ ) de réduction d'amplitude<sup>b</sup>, le nombre de chemins identiques ( $N_i$ ), le déplacement relatif des atomes inclu dans le facteur ( $\sigma_i^2$ ) de Debye Waller<sup>c</sup>, le déplacement en énergie ( $\Delta E_0$ ), et le changement dans la longueur du chemin ( $\Delta R_i$ ).

### II.1.8.2. Conditions expérimentales

Nous décrivons ici les deux installations qui nous ont servi pour nos expériences. La première est située au synchrotron SOLEIL(Paris), sur la ligne SAMBA et la deuxième au synchrotron ELLETRA en Italie, sur la ligne XAFS.



**Fig.II.9** : schéma d'une expérience d'absorption de rayon X, sous rayonnement synchrotron (<https://www.anka.kit.edu/>).

#### EXAFS au synchrotron SOLEIL :

La première campagne d'expériences d'absorption des rayons X a été réalisée à SOLEIL sur la ligne SAMBA. Des mesures à basse température (70K) ont été réalisées à l'aide d'un cryostat et à l'azote liquide. Cela nous a permis de réduire l'agitation thermique qui se manifeste sur le paramètre de Debye Waller dans la formule de l'EXAFS (eq.II.20).

Le montage expérimental de base est constitué d'un monochromateur et de deux détecteurs placés avant et après l'échantillon (Figure II.9). Un troisième détecteur est placé après une feuille de cuivre, permettant de connaître l'énergie absolue du seuil.

<sup>b</sup> Le terme  $S_0^2$  permet de tenir compte des processus multiélectroniques comme la réorganisation des électrons de valence et les transitions satellites (shake-up, shake-off)<sup>22</sup>.

<sup>c</sup> Le Facteur de Debye – Waller traduit l'effet de désordre, thermique ou cristallographique, au sein de la couche  $i$  sur le signal EXAFS.

Le signal d'absorption des rayons-X est recueilli en mode transmission. Par conséquent, le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est obtenu par la loi de Béer-Lambert (eq. II.19), et ce en mesurant l'intensité du faisceau avant (I0) et après traversée de l'échantillon (I1).

#### EXAFS au synchrotron Elettra:

Nous avons réalisé la deuxième série d'expériences d'absorption des rayons-X sur la ligne de lumière XAFS, au synchrotron Elettra en Italie (Basovizza). L'anneau de stockage est utilisé à une énergie de 2.0GeV, avec un courant typique de 300mA. Pour sonder l'échantillon au seuil-K du cuivre, l'expérience est réalisée avec un monochromateur à sortie fixe, équipé d'une paire de cristaux Si(111). Plus d'informations sur cette ligne peuvent être trouvées dans la référence<sup>(23)</sup>.

**Les conditions de mesure** utilisées au synchrotron Elettra sont les mêmes, à part la température de mesure, qui a été cette-fois ci de 14K, en utilisant des chambres remplies en ion de N<sup>-2</sup> et Ar-pour mesurer le faisceau incident (I0) et transmis(I1), respectivement. La température 14K est atteinte par refroidissement à partir de 300K avec un pas de 25 ou 50K.

Les spectres sont recueillis avec un pas d'échantillonnage de 0.2 eV dans le domaine pré-seuil (XANES) et un pas variable donnant  $\Delta k_{max} = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , pour le domaine EXAFS. Un temps maximum d'intégration de 5.0 second par point a été utilisé dans les deux cas, avec une résolution en énergie de 0.5 eV. Nous avons calibré l'énergie des photons par rapport au seuil d'absorption situé à 8979 eV, d'une feuille de cuivre pur. Ainsi, l'énergie du faisceau a été balayée depuis le pré-seuil jusqu'à plusieurs centaines d'électrons-volts après le seuil d'absorption.

**La préparation des échantillons** des gels du système hybride CuS8/PS est faite selon le protocole général de préparation des gels décrit plus haut (paragraphe II.2). Les poudres CuS8 énantiomère et racémique sont mélangées intimement avec de la cellulose avant d'être mis sous forme de pastilles. Les échantillons aérogels et poudres analysés possédaient des épaisseurs de 5 mm ce qui donne un saut  $\mu.x \sim 1.1$  au seuil K du cuivre.

#### **II.1.8.3. Analyses des données EXAFS**

Le signal EXAFS au seuil K du cuivre a été analysé sphère par sphère en utilisant les logiciels ATHENA et ARTEMIS<sup>24</sup>. Ces logiciels incluent l'algorithme AUTOBK<sup>25</sup> pour la soustraction du bruit de fond, FEFF6L<sup>21</sup> pour la génération des modèles EXAFS théoriques, et FEFFIT<sup>20</sup> pour l'optimisation des paramètres une fois le modèle est choisi (voir schéma de la figure II.10). La même procédure de traitement et ajustement a été fixée pour tous les échantillons.

La procédure standard<sup>30,26</sup> que nous avons utilisée pour traiter la partie isotrope des deux spectres d'absorption, consiste à :

- enlever le bruit de fond pré-seuil.
- normaliser les spectres et le déplacement en énergie
- convertir l'échelle des énergies en échelle réciproque des longueurs d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ), par la formule II.21.

Les données sont pondérées en  $k^3$  et ajustées à l'aide d'une fonction spline carrée par la méthode des moindres carrés non linéaire. Ainsi la transformée de Fourier du signal EXAFS  $k^3\chi(k)$  normalisée, permet de passer de l'espace des  $k$  à l'espace des distances( $R_j$ ), pour extraire les contributions des différentes sphères de coordination autour de l'atome de cuivre absorbeur.

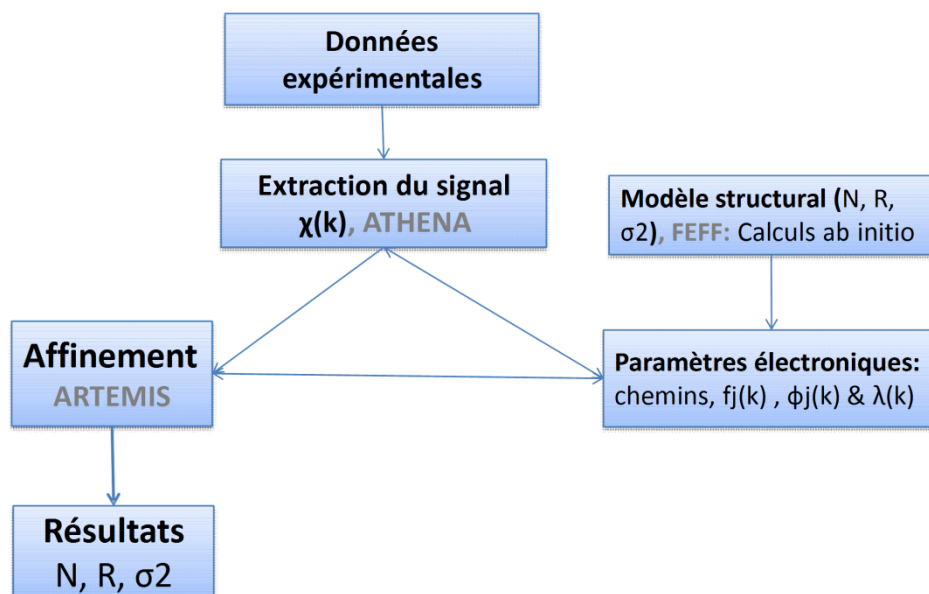


Fig.II.10 : Schéma de la procédure de traitement et affinement des données EXAFS.

Dans le cas des données de SOLEIL, l'extraction du signal EXAFS n'a pu être obtenue que jusqu'à  $12.5 \text{ \AA}^{-1}$  (espace des  $k$ ) à cause de la présence d'un seuil d'impureté de Zinc sur certains gels. Cette impureté semble provenir du solvant puisque les autres composés (poudres et aérogels) ne l'ont pas. Par conséquent la transformée de Fourier a été appliquée de  $3.35 \text{ \AA}^{-1}$  (pour ne pas prendre en compte les effets de diffusions multiples du XANES) jusqu'à  $12.2 \text{ \AA}^{-1}$  pour que le signal ne soit pas perturbé par le seuil du Zinc (voir spectre en annexe A.II.1). Heureusement pour les données d'ELETTRA nous n'avions pas ce problème et nous avons pu extraire plus de signal, de  $3.5$  jusqu'à  $16 \text{ \AA}^{-1}$ .

Le signal issu de cette procédure d'analyse est l'amplitude de la transformée de Fourier et est une fonction de pseudo-distribution radiale composée de pics à des distances  $R_j$  relatives aux différentes couches de coordination. Il faut noter que les distances  $R_j$  observées directement sur ces spectres ne correspondent pas aux distances interatomiques réelles, à cause d'un terme de déphasage dans la transformée de Fourier du spectre EXAFS (typiquement de  $0.5 \text{ \AA}$ )

#### Génération du modèle théorique d'ajustement des données:

Nous avons simulé les données EXAFS obtenues par le logiciel Artemis. Les paramètres structuraux spécifiques de chaque sphère de coordination sont affinés (sphère par sphère) et ce en calculant d'abord, à l'aide du logiciel FEFF, les paramètres électroniques d'un modèle de structure connue. Comme nous n'avons pas pu obtenir la structure cristallographique de la molécule CuS<sub>8</sub>, nous avons utilisé les paramètres électroniques extraits de la structure d'un complexe analogue, l'hexanoate de bicultre<sup>26</sup>.

La transformée de Fourier (FT) dans l'espace  $R$  de  $k^3\chi(k)$  a été calculée pour  $k$  ( $3.5$  à  $16 \text{ \AA}^{-1}$ ). Nous avons obtenu ainsi les fonctions de distribution radiale (non corrigées déphasage) des sphères de coordination autour de l'atome de cuivre absorbeur.

### II.1.9. Étude du magnétisme du système CuS8/iPS

#### II.1.9.1. Notions théoriques

Les études sur le magnétisme des molécules carboxylates de bicuivre sont abondantes dans la littérature. Leur cadre général s'inscrit dans les systèmes antiferromagnétiques à gap de spin. Nous nous sommes intéressés à la susceptibilité magnétique en fonction de la température et du champ magnétique. Nous rappelons dans ce qui suit quelques notions de base sur le magnétisme nécessaires pour la compréhension de notre étude. Quant aux modèles d'ajustements utilisés, ils seront développés avec les résultats du chapitre III, et leurs détails peuvent être retrouvés dans des références de la littérature<sup>27-31</sup>.

#### Magnétisme de la matière:

Parmi plusieurs techniques de caractérisations, la mesure du moment magnétique est toujours privilégiée. L'aimantation molaire induite  $M$ , d'une mole d'un composé moléculaire est reliée au champ magnétique externe  $H$  par la susceptibilité magnétique suivant la relation :

$$M = H\chi \quad (II.23)$$

On peut distinguer 2 types de magnétisme:

#### a) Le magnétisme non coopératif: diamagnétisme et paramagnétisme

Le magnétisme non coopératif ne fait pas intervenir les interactions d'échange. La matière présentant uniquement ce type de magnétisme ne manifeste pas d'aimantation spontanée et donc ne présente pas d'ordre à longue distance. Dans la formule II.23,  $\chi$  comporte deux contributions  $\chi^D$ ,  $\chi^P$ , dites respectivement, diamagnétique et paramagnétique.

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière, indépendante de la température. Elle est due à l'interaction du champ magnétique avec les électrons en mouvement dans leurs orbitales. Des formules empiriques permettent d'estimer sa valeur, généralement de l'ordre de  $10^{-3}$  emu/mol. Pour prendre compte de cette contribution des tables pour chaque élément chimique sont proposés par Pascal<sup>32</sup>. Contrairement à la susceptibilité diamagnétique, la susceptibilité paramagnétique  $\chi^P$  est due aux moments des ions à couche atomique incomplète. XP décrit l'interaction du champ magnétique avec les moments (électrons non-appariés) associés aux états thermiquement peuplés de la molécule. Étant donné que  $\chi^D$  est une constante,  $\chi^P$  est noté juste  $\chi$  par simplification. La description de ce magnétisme est donnée par la loi de Curie.

#### Loi de Curie-Weiss:

La loi de Curie décrit la susceptibilité des atomes paramagnétiques ayant des moments magnétique non-interagissant entre eux:

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (II.24)$$

Où la constante de Curie:  $C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3K_B}$

Avec :  $\mu_B$  magnéton de Bohr,  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $N$  le nombre d'électrons non-appariés. Pour des centres paramagnétiques uniques de Cu(II),  $N =$  Nombre d'Avogadro.

L'existence d'une **interaction intermoléculaire** entre centres paramagnétiques, pourrait être considérée comme perturbation pour l'équation II.24. La température est alors remplacée par le terme  $(T-\theta)$ , donnant la loi de **Curie Weiss** :



$$\chi_{C-W} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3K_B(T-\theta)} \quad (II.25)$$

$\theta = \frac{zJ S(S+1)}{3k}$ , dite température de Weiss (ou constante de Weiss). Avec z le nombre de proches voisins en interaction avec un centre magnétique donné et J le paramètre d'interaction.

Dans le cadre de ce modèle, une constante  $\theta$  positive indique une interaction intermoléculaire ferromagnétique, alors qu'une constante négative indique une interaction antiferromagnétique.

Dans la pratique cette constante permet de révéler quel type d'interaction est impliqué dans un système donné. Prenons l'exemple de  $s=1/2$ , pour un bimétal (deux centres en interaction, c.-à-d. ayant un seul proche voisin) la constante de Weiss  $\theta = J/4K_B$ , et pour une chaîne de spins en interaction ( $z=2$ ),  $\theta = J/2K_B$ .

### Relation entre susceptibilité magnétique et électrons non appariés:

La relation entre le champ magnétique appliqué et les moments résultants, peut être décrite en termes de moment magnétique effectif. De l'expression II.24 nous avons:

$$\sqrt{\frac{3k\chi T}{N\mu_B^2}} = g\sqrt{s(s+1)} \cdot \mu_B = \mu_{eff}$$

Ou bien :  $\mu_{eff} = 2.839\sqrt{\chi T} M.B.$  (en unité magnéton de Bohr).

Comme les électrons d des métaux de transitions se situent sur la couche externe, ils sont influencés par le champ cristallin (champ des ligands), ce qui fait qu'il y a blocage du moment orbital ( $J=L+S$ ,  $L=0$ ) et qu'il n'y a contribution que du seul moment de spin ( $J=S$ ). C'est la raison pour laquelle, la grandeur  $\mu_{eff}$  mesurée est généralement comparée avec la valeur calculée du moment magnétique des spins seuls  $\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}$ . S, est le spin total du centre paramagnétique ( $S=1/2$  dans le cas du Cu(II)), avec n le nombre d'électrons non appariés. les valeurs du  $\mu_{eff}$  pour le Cu(II), suivant le champs cristallin octaédrique ou tétraédrique, sont entre  $1.9-2.1\mu_B^{(33)}$ .

n	1	2	3	4
$\mu_s(M.B)$	1.73	2.83	3.87	4.9

Table II.2 : valeurs du moment magnétique des spins seuls.

**b) Le magnétisme coopératif** est rencontré dans les matériaux tels que le nickel ou le fer. Les composés dans lesquels cette théorie s'applique ont des moments magnétiques qui interagissent fortement pour développer un ordre à longue distance. Nous trouvons alors pour ces composés un arrangement des spins ou plus précisément un couplage de spins parallèles (ferromagnétisme) ou bien antiparallèles (antiferromagnétisme).

Le couplage, qui a une nature quantique, est connu comme une *interaction d'échange* et a pour origine le principe d'exclusion de Pauli. Les trois types d'échange généralement considérés sont : *l'échange direct*, *l'échange indirect* et le *super-échange*. Si les électrons de deux atomes voisins interagissent par une interaction d'échange dans l'espace, ceci est connu comme *l'échange direct*. Souvent ce type d'interaction n'est pas le mécanisme qui contrôle les propriétés magnétiques à cause du faible recouvrement entre orbitales magnétiques voisines. Néanmoins, dans notre cas où les atomes de cuivre intermoléculaires sont très proches ( $\sim 3.2\text{\AA}$ ), ce mécanisme d'échange direct

n'est pas à exclure. L'échange indirect est l'interaction dominante dans le cas des métaux. Elle couple les moments sur des distances relativement grandes par l'intermédiaire des électrons de conduction (électrons itinérants). Le dernier échange à évoquer est le *super-échange*, dans lequel les moments magnétiques sont fortement localisés dans leurs sites et couplés au travers des atomes ou des ligands non-magnétiques. Cet échange est retrouvé dans la pluparts des complexes bimétalliques, donc la molécule binucléaire CuS8.

**La loi de Bleany Bowers** reproduit théoriquement le magnétisme dans nombre de ces systèmes. Un complexe binucléaire avec deux centres paramagnétiques en interaction, est décrit par l'hamiltonian d'Heisenberg:

$$H = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (II.26)$$

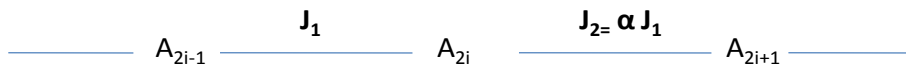
$\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  sont les opérateurs de spin de chacun des ions.  $J$ , l'intégrale d'échange reliée au recouvrement des orbitales, est négative dans le cas d'un couplage antiferromagnétique et positive pour le couplage ferromagnétique. Si l'on prend en exemple une molécule à deux Cu(II), le CuS8 en l'occurrence, alors  $S_1=S_2=1/2$ . Le couplage par super-échange via les ligands pontants produit deux niveaux d'énergie avec un spin total  $S_t=0$  ou 1. L'état fondamental  $S_t=0$  a deux spins antiparallèles et on parle de couplage antiferromagnétique, tandis qu'à l'état excité  $S_t= 1$ , obtenue par élévation de température ou du champ magnétique, les spins sont parallèles et le couplage est dit ferromagnétique. Ce système est par conséquent antiferromagnétique et défini par la **séparation 2J** ou **gap de spin**, entre énergies des états triplet et singulet. Bleaney et Bowers ont dérivé une équation qui décrit la susceptibilité magnétique en fonction de la température:

$$\chi_{CuS8} = \frac{2.N_{Av}g^2\mu_B^2}{K_B T \left[ 3 + \exp\left(\frac{-2J}{K_B T}\right) \right]} \quad (II.27)$$

Avec  $N_{Av}$  le nombre d'Avogadro,  $\mu_B$  magnéton de Bohr,  $K_B$  constante de Boltzmann et  $g$  le factor de Landée des électrons non appariés.

Contrairement au cas des bi-métaux qui manifestent une susceptibilité nulle à basse température, les aimants unidimensionnels comme la chaîne antiferromagnétique uniforme d'Heisenberg à  $S=1/2$ , sont **sans gap de spin** c'est à dire qu'ils ont une aimantation non-nulle à basse température.

Dans la **chaîne de spins antiferromagnétiques d'Heisenberg et à échange alterné**, les spins proches voisins sont couplés par l'interaction d'Heisenberg (équation II.26), mais avec deux constantes d'échange antiferromagnétique:  $J_1 \geq J_2$ , avec  $J_1, J_2 \geq 0$  qui alternent le long de la chaîne.



Le paramètre d'alternation est  $\alpha=J_2/J_1$ , tient compte aussi des deux cas limites à savoir: le bimétal à  $\alpha=0$  et la chaîne de spins uniforme quand  $\alpha=1$ . Nous nous intéressons ici uniquement au modèle final de variation de la susceptibilité en fonction de la température. Pour les détails des calculs théoriques, le lecteur peut consulter l'article de Johnston et al.<sup>34</sup> qui décrit largement ce système. L'expression de la dépendance de la susceptibilité en température pour une chaîne de spins (1/2) uniforme est donnée par :

$$\chi_{HAF unif} = \frac{C}{T} \left( \frac{1 + \sum_{i=1}^5 N_i \left(\frac{J}{k_B T}\right)^i}{1 + \sum_{i=1}^6 D_i \left(\frac{J}{k_B T}\right)^i} \right) \quad (II.28)$$

Avec, C la constante de Curie et les coefficients  $N_i$ ,  $D_i$  sont :  $N_1 = -0.053837836$ ,  $N_2 = 0.097401365$ ,  $N_3 = 0.014467437$ ,  $N_4 = 0.0013925193$ ,  $N_5 = 0.00011393434$ ,  $D_1 = 0.44616216$ ,  $D_2 = 0.32048245$ ,  $D_3 = 0.13304199$ ,  $D_4 = 0.037184126$ ,  $D_5 = 0.00026467628$ .

Dans le cas d'une chaîne avec un couplage alterné, l'expression analytique développée<sup>31,34</sup> est plus compliquée:

$$\chi_{HAF\ alter} = \frac{C}{T} (A + BX + CX^2) / (1 + DX + EX^2 + FX^3) \quad (II.29)$$

Avec  $X = -J/k_B T$ , et les paramètres A-F sont des séries de puissance en terme de paramètre d'alternation  $\alpha = J_2/J_1$ . L'expression détaillée est donnée en annexe A.II.2.

### II.1.9.2. Aspect expérimental des mesures du magnétisme du système CuS8/iPS

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été réalisées par magnétomètre SQUID MPMS-XL7T, sous un champ magnétique de 10000 Oe et en balayant la température de 2K à 350K.

Le gel hybride de CuS8/iPS a été séché par CO<sub>2</sub> supercritique, la teneur en CuS8 dans l'échantillon séché a été vérifiée par spectroscopie de masse (ICP-AES).

La poudre de CuS8-E ou du matériau hybride a été enroulée dans un film alimentaire puis introduite dans une paille en plastique et le tout est introduit dans la cavité du Magnétomètre SQUID. Les contributions diamagnétiques de l'iPS, du film alimentaire ont été mesurées et soustraites. La contribution diamagnétique de la molécule CuS8 est estimée à partir des tables de Pascal<sup>32</sup>.

Les résultats de mesure de la susceptibilité molaire que nous présentons dans la suite, seront donnés en (emu/mol), c'est à dire en unité électromagnétique (1emu= 1erg/Oe) par molécule CuS8. En effet, la masse moléculaire apparaîtra comme facteur multiplicatif lors de la conversion de la susceptibilité mesurée en gramme vers la susceptibilité molaire.

Une correction incomplète de la susceptibilité introduit un signal non relié à l'échantillon, ce d'autant plus si l'on a affaire à un système composite. En réalité si des molécules de solvant sont piégées dans le réseau du système, leur contribution diamagnétique doit être soustraite. Heureusement le séchage au CO<sub>2</sub> nous a permis de nous affranchir de ce problème. Nous avons alors corrigé la susceptibilité magnétique mesurée comme suit:

$$\chi_{CuS8} = \chi_{mesurée} - \chi_{film} - \chi_{iPS} - \chi_{CuS8\_diamag} - \chi_{Cu(II)TIP}$$

**La contribution diamagnétique  $\chi_{CuS8\_diamag}$ :** comme toute la matière, cette contribution est due aux mouvements des électrons. Pour la molécule CuS8 de formule C<sub>32</sub>H<sub>60</sub>O<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>, nous avons calculé son diamagnétisme à l'aide des tables de Pascal<sup>32</sup>:

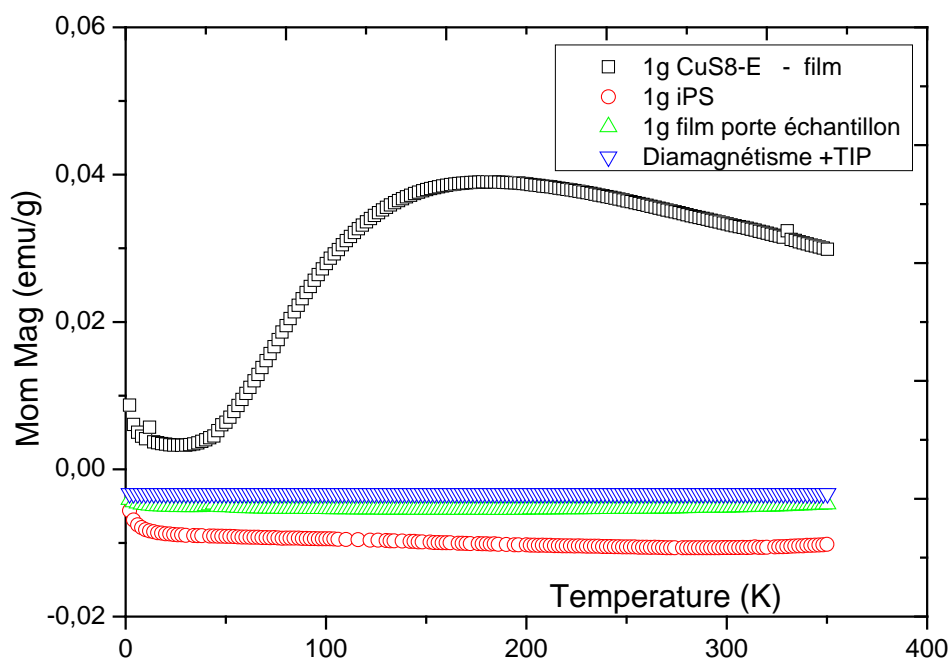
$$\chi_{CuS8\_diamag} = -4 \times 82.86 \times 10^{-6} - 2 \times 11 \times 10^{-6}$$

La contribution diamagnétique s'élève alors à  $-353 \times 10^{-6}$  emu/mol. Cette valeur est de l'ordre de 15% de la susceptibilité que montre la molécule CuS8 à 300 K ( $2 \times 10^{-3}$  emu/mol), d'où l'intérêt de la prendre en considération.

**Paramagnétisme indépendant de la température  $\chi_{Cu(II)TIP}$ :** En plus du paramagnétisme dépendant de la température décrit par la loi de Curie –Weiss, il existe souvent un petit effet paramagnétique indépendant de la température associé aux atomes. La valeur du terme TIP pour un

atome Cu(II) <sup>27(P8),29(P67)</sup>, est  $60 \times 10^{-6}$  emu/mol Cu(II), alors dans notre du bicuivre<sup>3,29,35</sup> CuS8, la constante TIP= $2 \times 60 \times 10^{-6}$  emu/mol Cu(II), qu'est de l'ordre de 6% de la susceptibilité du CuS8 à 300 K.

Les contributions **diamagnétiques dues au film porte échantillon,  $\chi_{\text{film}}$  et de la matrice PS,  $\chi_{\text{iPS}}$**  ont été mesurées directement par le SQUID. Les moments magnétiques correspondants mesurés pour 1 g de chaque matériau ainsi que les deux contributions indépendantes de la température  $\chi_{\text{Cu(II)TIP}}$  et  $\chi_{\text{CuS8\_diamag}}$  sont comparées sur la figure III.11. Clairement les contributions diamagnétiques du polystyrène et du film porte échantillon sont importantes comparées au moment magnétique des deux atomes de cuivre de la molécule CuS8. D'où l'intérêt de prendre une grande précaution dans les mesures des références et leur bonne soustraction, notamment pour l'hybride CuS8+iPS.



**Fig. II. 11** : Dépendance en température du moment magnétique massique du CuS8-E(poudre) comparée aux contributions diamagnétiques de l'iPS ,du porte échantillon et du CuS8.

### II.1.10. Spectroscopies

Les analyses en **Infrarouge à Transformée de Fourier** ont été réalisées avec un spectromètre Bruker, Model VERTEX70 équipé d'un module de contrôle de température. Les spectres en transmission des gels sont obtenus au moyen d'une cellule avec des fenêtres optiques en NaCl. Le spectre final est obtenu par accumulation de 20 scans avec une résolution de  $1\text{cm}^{-1}$ .

En plus de l'étude structurale réalisée en température, les spectres IR, nous ont renseignés sur la pureté de nos matériaux. Par exemple après séchage supercritique au  $\text{CO}_2$ , nous avons vérifié l'absence d'eau et de la trans-décaline dans les matrices hybrides.

Les spectres d'absorption **UV-Vis** ont été obtenus sur un spectromètre Carry 5000, doté d'une gamme de longueurs d'onde entre 175nm et 3300nm. Les mesures des cinétiques de cristallisation et/ou de nucléation ont été réalisées grâce au module de contrôle de température,

dont dispose cet appareil. On chauffe la solution dans la cellule de 1mm d'épaisseur à une température donnée à l'extérieur du spectromètre, puis on transfère rapidement l'échantillon dans le spectromètre de température fixée à 20°C.

### **II.1.11. Microscopie électronique en transmission : TEM**

Les techniques de microscopies ont l'avantage de sonder la matière dans l'espace direct (réel) tandis que les techniques de diffusion (comme SAXS ou SANS), sonde la matière dans l'espace réciproque. La microscopie électronique nécessite des échantillons de faible épaisseur ce qui introduit des contraintes en termes de concentration et de température. De plus les images acquises sont généralement une projection en 2D d'objet 3D, les études tomographiques étant relativement complexes à mettre en œuvre. Pour l'étude de nos échantillons, nous avons utilisé uniquement la microscopie électronique à transmission au moyen d'un TEM CM12 construit par PHILIPS opérant à 120 KV.

Nos échantillons, toujours des solutions ou des suspensions d'objets, ont été préparés sur des grilles en cuivre de type 400 mesh. Nous déposons une goutte de 5  $\mu$ l, sur la surface de la grille déjà recouverte par un film de carbone de 20 nm, puis avec un papier filtre nous enlevons l'excès de solvant. Une couche de carbone d'environ 3 nm d'épaisseur est ensuite déposée sur l'échantillon.

### **II.1.12. Microscopie à sonde locale/à force atomique conductrice C-AFM**

#### **II.1.12.1. Principe**

Les microscopies à sonde locale reposent sur le principe simple de détection de l'interaction entre une pointe nanométrique et la surface de l'échantillon.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de mesure de la topographie de la surface en haute résolution. Son principe de fonctionnement est basé sur l'interaction mécanique avec la surface de l'échantillon d'une pointe d'apex atomique, positionné sur l'extrémité d'un microlevier (cantilever) flexible. Ce cantilever (ou la surface de l'échantillon) peut se déplacer dans toutes les directions de l'espace grâce à un système piézoélectrique. Les déflexions du cantilever sont détectées sur une photodiode après réflexion d'un rayon laser par la surface du cantilever (figure II.11). L'analyse de ces flexions lors d'un balayage de la surface, permet de déterminer la topographie de la surface. En plus, une analyse des forces d'interaction intervenant entre pointe et surface permet de mesurer les propriétés mécaniques de la surface.

Souvent l'imagerie AFM est conduite en mode contact intermittent (tapping mode). Dans ce mode dit aussi vibrant, la pointe oscille près de sa fréquence de résonance et est en contact avec la surface à chaque oscillation. Lors du balayage, l'amplitude d'oscillation est maintenue constante par une boucle d'asservissement. L'avantage majeur qui en découle est de limiter les forces relativement importantes, exercées dans le cas d'un contact pointe-surface continu (mode contact).

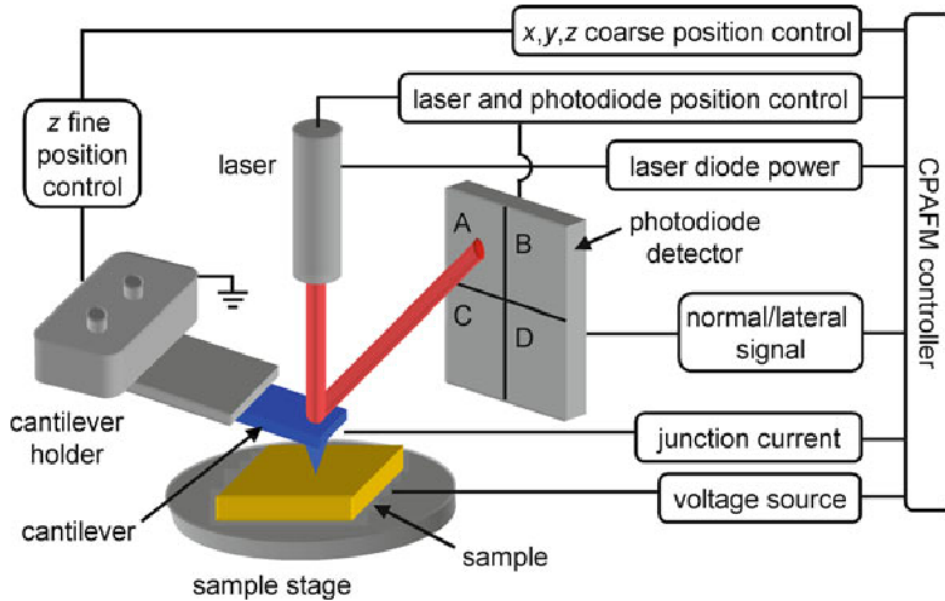


Fig. II.11: Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un C-AFM<sup>36</sup>.

Nous avons utilisé l'AFM particulièrement pour l'étude du deuxième système élaboré, le P3BT/BHPB. Comme cet hybride comporte un polymère semi-conducteur, la possibilité de sonder le courant en parallèle de la morphologie qu'offre l'AFM à pointe conductrice (C-AFM en abrégé en anglais) a pu être mis à profit. Cela a été un outil important pour révéler et comprendre la structure de ce système hybride à l'échelle de l'objet unique. Nous verrons dans la suite des notions sur les courbes de force-distance couramment utilisées en microscopie de champ proche, et nous décrirons finalement les conditions expérimentales utilisées ainsi que la calibration de la pointe.

**La microscopie à force atomique conductrice (C-AFM)** est un mode dans lequel une pointe AFM conductrice balaye la surface en contact. Par application d'une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, l'image du courant passant du film vers la pointe est générée en parallèle et en simultané de celle de la topographie de la même zone de l'échantillon, permettant ainsi d'identifier les objets. Un circuit électrique, avec des amplificateurs de courant et des filtres, contrôle le courant qui peut varier de quelques pA à environ 500 nA.

#### II.1.12.2. Mesure de courbes de force en fonction de la distance pointe-échantillon

Une courbe de force-distance est une représentation de la déflexion du cantilever ( $d_c$ ) mesurée, en fonction de la position de l'échantillon le long de l'axe  $z$  (voir Fig. II.19). Cette courbe est obtenue par un cycle d'approche puis de retrait de la pointe par rapport à l'échantillon. La déflexion de la pointe est due aux différentes forces dont l'importance varie avec la distance pointe/surface de l'échantillon.

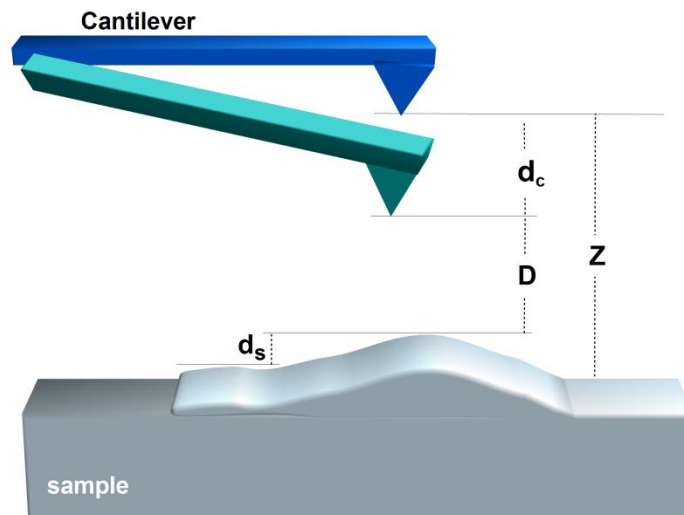
**Forces de répulsion à courtes portées:** ces forces répulsives, dues au principe d'exclusion de Pauli, agissent à très courtes portées. Elles dépendent de la distance pointe surface  $r$  avec une loi du type  $F \propto 1/r^n$ , avec  $n \geq 9$  et sont typiquement actives pour des distances pointe-échantillon inférieures au nanomètre.

**Forces de Van der Waals :** ces forces sont dues à des interactions électrostatiques de type dipôle induit/dipôle induit, dipôle permanent/dipôle induit, ou dipôle permanent/dipôle permanent...etc. Les forces de Van der Waals agissent à longue portée (à l'échelle nanométrique) dans une gamme de distance pointe échantillon  $r$  allant d'environ 0.1 nm à quelques dizaines de nm.

**Forces électrostatiques :** ces forces sont dues aux interactions entre charges. Leur intensité varie en  $1/r$  pour une portée pouvant atteindre environ 100nm.

**Forces de capillarité :** ces forces sont liées à la présence d'un film liquide à la surface de l'échantillon, généralement d'eau en conditions ambiantes. Elles sont liées à la formation d'un ménisque entre la pointe et l'échantillon. Ces forces attractives suivent une loi du type  $F \sim R \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)$ , avec  $R$  le rayon de courbure de la pointe,  $\gamma$  tension de surface de la phase liquide,  $\theta$  angle de contact.

Quand la pointe est proche de la surface (mais pas en contact), elle est attirée vers la surface par des forces de longues portées, de type Van der Waals (et électrostatiques en présence de charges). Lorsque la pointe est en contact avec la surface, celle-ci est repoussée par les forces élastiques due à l'indentation de la surface. La force pointe-échantillon est donnée par la loi de Hooke :  $F = -k_c d_c$  avec  $d_c$  la déflexion du levier AFM (cantilever) et  $k_c$  sa constante de raideur. Il est important de noter qu'expérimentalement, la distance contrôlée durant une mesure n'est pas la distance pointe-échantillon  $D$  mais la distance  $Z$  entre la surface de l'échantillon et la position du cantilever au repos (figure. II.12). Prenant en compte la déformation locale de l'échantillon  $d_s$  par rapport à un plan moyen de la surface,  $Z$  et  $D$  sont reliées par la formule suivante:  $D=Z-(d_c+d_s)$ .



**Fig.II.12 :** Le système échantillon-pointe. **D** la distance actuelle échantillon-pointe, **Z** distance échantillon - levier en position du repos. Ces deux distance ( $Z$ ,  $D$ ) diffèrent à cause de la déflexion de échantillon  $d_s$  et du levier  $d_c$

La figure II.13 montre une courbe de force typique obtenue en fonction de la distance réalisée sur une surface de mica. Dans notre cas, des courbes similaires (sur mica) ont été acquises pour chaque pointe après étude de chaque échantillon, afin de calibrer les courbes de ces derniers. Ce point sera détaillé plus loin dans ce chapitre.

Une analyse plus détaillée de la courbe de force sur la Figure II.13 permet de distinguer différentes étapes lors de l'approche-retrait de la pointe de la surface de l'échantillon. Plus précisément lors de d'approche de la pointe de l'échantillon, on distingue les étapes suivantes :

(1) Pour des valeurs du déplacement supérieures à 60 nm, la pointe et la surface sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour qu'il n'y ait pas d'interactions. La déflexion du cantilever est par conséquent nulle, soit  $d_c=0$ . Cette phase définit la ligne de base.

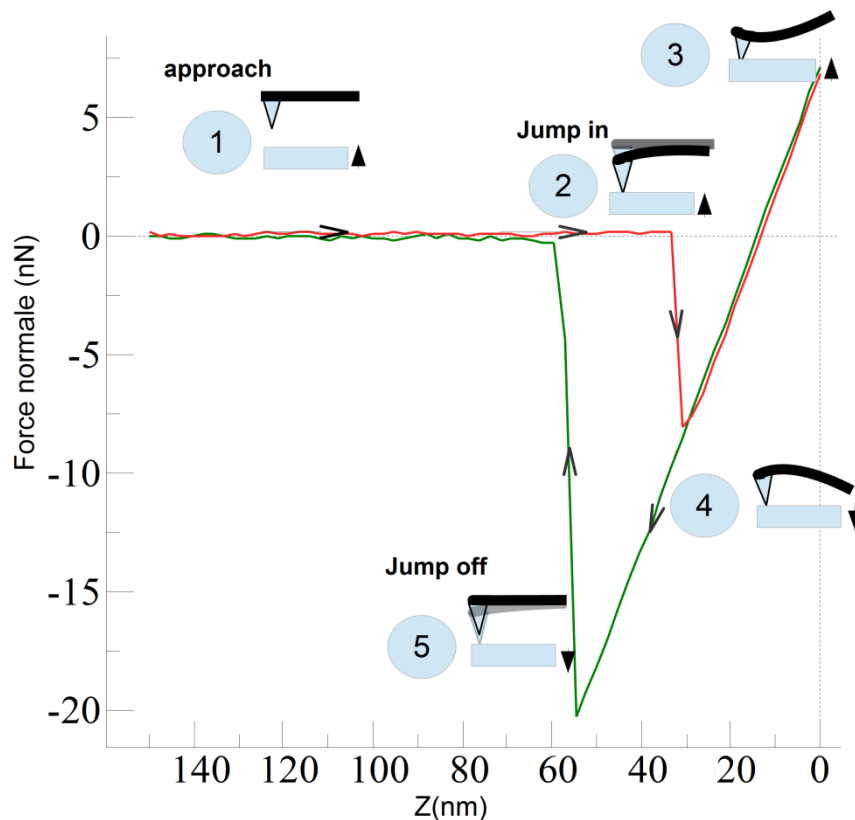
(2) A une distance critique entre la pointe et la surface, la pointe est brusquement attirée vers la surface par les forces de longues portées, typiquement l'interaction de Van der Waals. Il en résulte un saut (*Jump in*) de la pointe vers la surface de l'échantillon. Pour la courbe de force présentée en Figure II.13, cette distance critique est d'environ 40 nm.

(3) Une fois la pointe en contact avec la surface, elle est repoussée par les forces élastiques s'opposant à l'indentation de la surface. La force pointe-échantillon est alors donnée par la loi de Hooke :  $F = -k_c d_c$  avec  $d_c$  la déflexion du cantilever AFM et  $k_c$  sa constante de raideur.

Lors du retrait de la pointe de la surface de l'échantillon, deux étapes sont à considérer:

(4) Quand la surface s'éloigne de la pointe, les forces attractives (Van der Waals, capillaires) maintiennent le contact de la pointe avec la surface jusqu'à un certain déplacement critique  $Z_c$ , d'environ 60 nm dans le cas de la Figure II.13.

(5) En rétractant la pointe au-delà de cette distance critique, on observe un saut hors contact de la surface (*Jump off*), correspondant à la libération de la pointe de la portée des forces attractives.



**Fig. II.13** : Analyse d'une courbe de force en fonction de la distance (réalisée sur une surface de mica).



### II.1.12.3. Conditions expérimentales

L'imagerie de topographie AFM des échantillons a été réalisée à l'ICS-Strasbourg au moyen d'un appareil VECCO MULTIMODE, en mode contact intermittent (*tapping mode*), les pointes utilisées avaient une fréquence de résonance entre 50 et 90 kHz et une constante de raideur  $k$  moyenne d'environ 0.5 N/m.

L'imagerie AFM conductrice a été réalisée à l'INAC, laboratoire du CEA de Grenoble, en collaboration avec le Dr. Gijo RAJ, post-doctorant à l'UMR SPrAM CEA-CNRS-UJF. L'appareil utilisé est un AFM de la société Nanotec Electronica avec le contrôleur Dulcinea<sup>37</sup>. Les pointes PtSi-FM utilisées ont été achetées chez NANOSENSORS™. Ce sont des pointes conductrices recouvertes d'une couche de platine et spécialement dédiées pour le mode dynamique. Le rayon de courbure typique des pointes est d'environ 20nm et la constante de raideur moyenne est de 2.8 N/m.

L'étude en C-AFM a été réalisée sur des substrats de silicium comportant deux électrodes d'or. L'une de ces électrodes était connectée à la source de courant et à la terre, l'autre électrode étant isolée (voir préparation des substrats plus loin dans ce chapitre). Ainsi, nous avons tenté d'examiner l'efficacité du protocole d'emmaillotage des fibrilles P3BT par les molécules du BHPB-10, de deux façons :

En premier lieu par cartographie du courant du film de fibrilles déposées sur les deux électrodes d'or. Si l'on suppose que les fibrilles P3BT sont enveloppées de bout à bout par les nanotubes BHPB-10, le courant ne devrait pas circuler de l'électrode connectée jusqu'à l'électrode isolée. En revanche, la présence dans le système hybride du P3BT non emmailloté ou bien de certaine proportion de celui-ci devrait conduire le courant à l'électrode isolée.

En second lieu par sondage du courant en indentation de la pointe, le long de la section d'une fibrille unique. Ceci nous a été possible grâce au contrôle nanométrique de l'indentation de la pointe, par les courbes de force-distance.

#### **Calibration de la pointe:**

Dans notre protocole expérimental, nous avons utilisé pour chaque film étudié une nouvelle pointe pour nous affranchir des risques de contamination. Les pointes ont été systématiquement calibrées, après chaque campagne de mesures sur un échantillon, sur une surface de mica. En effet la mesure de déflexion du cantilever sur la surface du mica nous sert de référence pour chaque pointe utilisée. Ainsi des informations quantitatives concernant la déflexion effective du cantilever peuvent être mesurées précisément, donnée qui sera par la suite reliée à l'indentation de la pointe dans les fibrilles de nos échantillons.

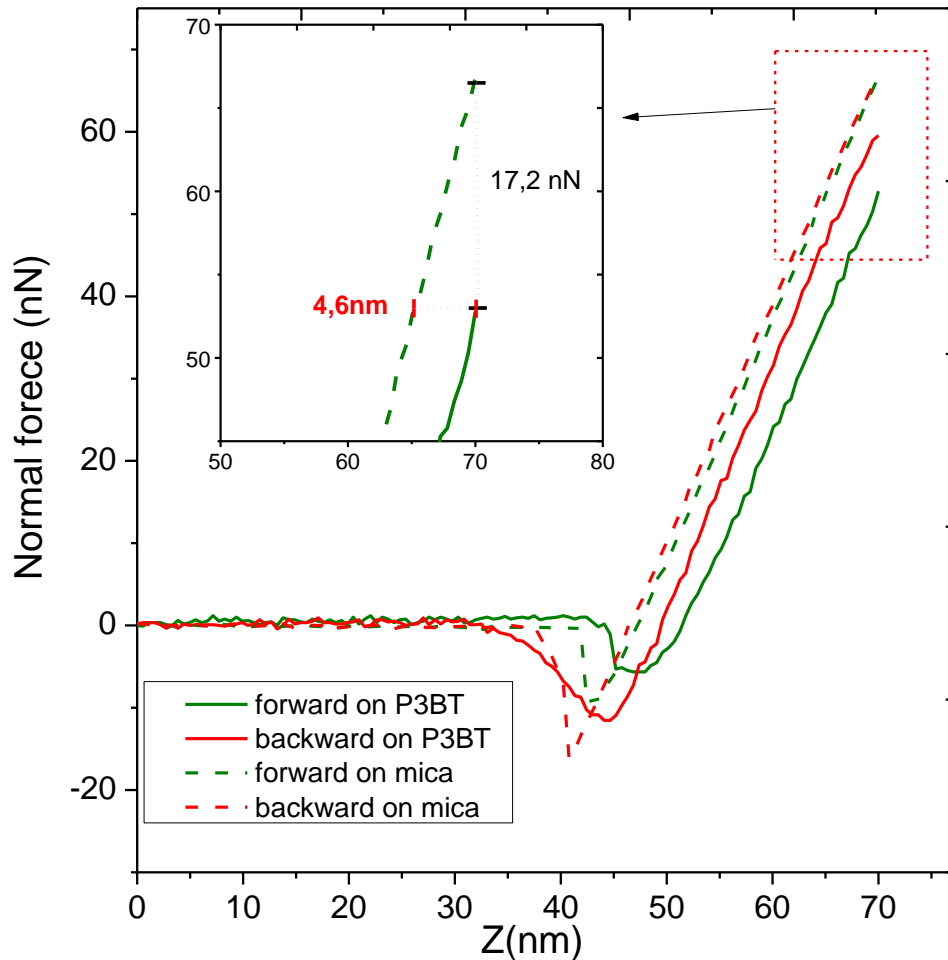
Dans la figure II.14 nous montrons un exemple d'une telle calibration avec les courbes de forces d'une pointe utilisée pour sonder une fibrille de P3BT et un substrat de mica de référence. Dans les deux cas le déplacement maximum pointe-échantillon ( $Z$ ) réalisé est de 70 nm. Comme expliqué plus haut, lors du retrait de la pointe de la surface, des forces d'adhésion sont impliquées et rendent la tâche d'analyse des courbes de forces en retrait plus délicate. C'est pour cela que nous avons utilisé les courbes acquises lors de l'approche surface-pointe (courbes vertes), pour nos calibrations.

Remarquons d'abord (en insert de la figure II.14) que la force mesurée sur le mica est de 17nN plus importante que sur la fibrille de P3BT. Ceci montre clairement la différence de dureté

entre les deux matériaux. Sur l'axe (z), la différence des déplacements mesurés sur le mica et sur la fibrille est calculée comme suit:

$$P = \Delta Z = Z_{\max} \text{P3BT} - Z_{f_0} \text{mica}$$

Où  $Z_{\max} \text{P3BT}$  est le déplacement maximum sur le P3BT et  $Z_{f_0} \text{mica}$  est le déplacement sur mica correspondant à la même force mesurée à  $Z_{\max} \text{P3BT}$ .



**Fig. II. 14:** Exemple de courbes de force-déplacement d'une pointe AFM, réalisées sur une fibrille de P3BT, ensuite calibrées sur une surface de mica.

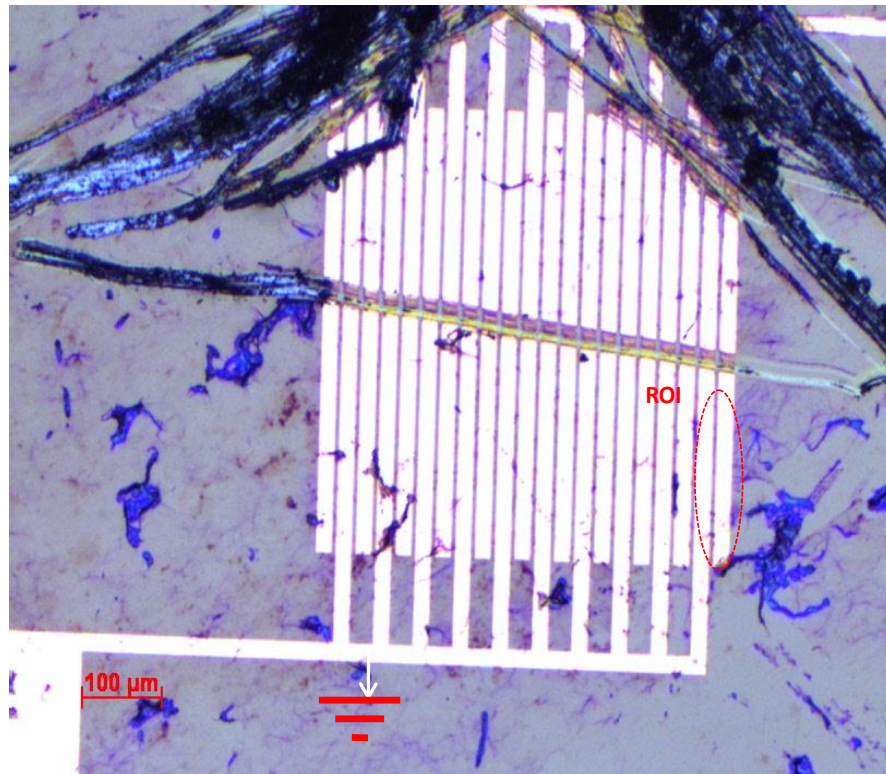
Ce qui donne  $\Delta Z = 4.6 \text{ nm}$  dans le cas de la figure II.14. Nous associons cette valeur à la pénétration de la pointe dans la fibrille. Une calibration rigoureuse devrait considérer en plus de la raideur du cantilever prise en compte ici, l'élasticité de la fibrille P3BT.

#### Préparation des échantillons:

Les solutions de BHPB-10, P3BT et de l'hybride sont préparées par le protocole d'emmaillotage, décrit dans le chapitre IV. Les films de ces solutions sont déposés par spin-coating ou drop casting sur un substrat de silicium, avec deux électrodes isolées d'une structure OFET. **Le dépôt des solutions** a été ensuite réalisé en boîte à gants, par spin coating avec une vitesse de 2000 tours/min pendant une minute. Les échantillons ainsi préparés, ont été séchés une nuit sous vide.

**La préparation des substrats à électrode isolée** a été réalisée à partir d'un wafer de silicium contenant des structures OFET de distances entre électrodes de : 2.5, 5, 10, 15 et 20  $\mu\text{m}$ , nous avons

coupé celles avec la distance 5 $\mu\text{m}$ . Sous microscope optique, avec une pointe diamant, nous avons réalisé une rayure profonde, comme montré dans la figure II.15, assurant l'isolation électrique des électrodes d'un des deux côtés de la structure OFET.



**Fig. II.15** : Structure OFET, après déposition de solution BHPB-10 :P3BT, avec des électrodes isolées. Une des deux électrodes est connecté à la terre. ROI (en rouge): région d'intérêt sondée en C-AFM.

Après découpage d'électrode, les substrats sont systématiquement nettoyés avec le protocole de nettoyage des substrats de silicium:

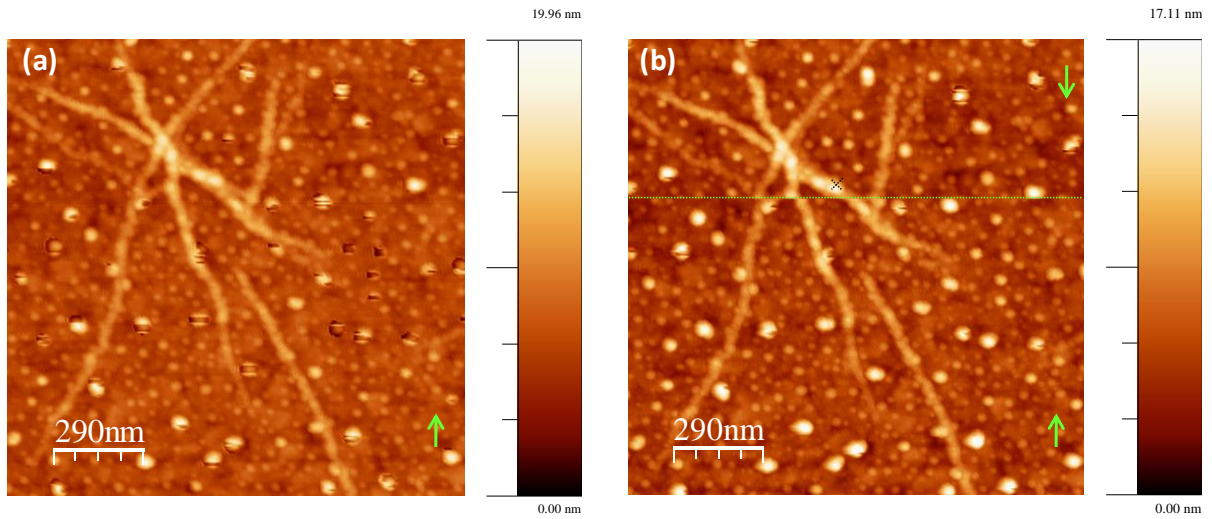
- acétone 15 minutes de bain ultrasons
- éthanol ou isopropanol, 15 minutes de bain ultrasons
- 10 minutes sous UV-ozone.

#### **Acquisition des images AFM et mesure des fonctions $F(z)$ , $I(v)$ :**

Les courbes de forces-déplacement couplées à celle de courant-tension, sont réalisées sur des images AFM en mode contact intermittent.

Il est connu que l'acquisition des images AFM, est souvent exposée à une dérive du piézoélectrique, qui se manifeste sur l'image AFM par dérivation des dimensions des objets. Sur la figure II.16 (b), la ligne en pointillée montre un petit décalage entre les deux parties de l'image acquise.

Une dérivation d'une dizaine de nanomètres peut induire facilement des erreurs sur la localisation des endroits sondés. Pour s'affranchir de ces problèmes de dérivation, nous avons toujours veillé à réaliser nos mesures des fonctions  $F(z)$  et  $I(V)$  à des endroits du front de l'image en cours d'acquisition (exemple de l'image de la Fig. II.16).



**Fig. II. 16:** (a) Image AFM acquise en premier lieu, en balayage du bas vers le haut, (b) accumulation de l'image (a) et de l'image suivante en balayage du haut vers le bas. Le signe (x) sur l'image (b) montre un exemple d'endroit sondé en indentation.

## Références:

- (1) Juan Lopez Gejo, J. T. K. *J. Micro Nanolithography MEMS MOEMS* **2007**, 6 (3), 033003.
- (2) Natta, G. *J. Polym. Sci.* **1955**, 16 (82), 143–154.
- (3) Martin, R. L.; Waterman, H. J. *Chem. Soc. Resumed* **1957**, 2545–2551.
- (4) Marques, E. F.; Burrows, H. D.; Miguel, M. da G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94 (12), 1729–1736.
- (5) Díaz, N.; Simon, F.-X.; Schmutz, M.; Rawiso, M.; Decher, G.; Jestin, J.; Mésini, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (21), 3260–3264.
- (6) van Bommel, M. J.; Haan, A. B. de. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29 (4), 943–948.
- (7) Brunner, G. *Gas Extraction*; Baumgärtel, H., Franck, E. U., Grünbein, W., Series Eds.; Topics in Physical Chemistry; Steinkopff: Heidelberg, 1994; Vol. 4.
- (8) Tewari, P. H.; Hunt, A. J.; Lofftus, K. D. *Mater. Lett.* **1985**, 3 (9–10), 363–367.
- (9) Guenet, J.-M. *Polymer-Solvent Molecular Compounds*, 2008th ed.; Elsevier, 2010.
- (10) Sear, R. P. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19 (3), 033101.
- (11) Moore, E. B.; Molinero, V. *Nature* **2011**, 479 (7374), 506–508.
- (12) Chatterji, T. *Neutron Scattering from Magnetic Materials*; Gulf Professional Publishing, 2005.
- (13) Fournet, G. In *Structural Research / Strukturforschung*; Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik; Springer Berlin Heidelberg, 1957; pp 238–320.
- (14) Hammoud, B. *Probing Nanoscale Structures: “The SANS toolbox”*; National Institute of Standards and Technology Center for Neutron Research Gaithersburg, MD 20899-6102, 2008.
- (15) Hippert, F. *Neutron and X-ray Spectroscopy*; Springer Science & Business Media, 2006.
- (16) Mittelbach, P.; Porod, G. *Acta Phys. Austriaca.* 1961, pp 185–211.
- (17) Oster, G.; Riley, D. P. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5 (2), 272–276.
- (18) Guenet, J.-M. *J. Phys. II* **1994**, 4 (7), 1077–1082.
- (19) Fazel, N.; Brulet, A.; Guenet, J.-M. *Macromolecules* **1994**, 27 (14), 3836–3842.
- (20) Newville, M.; Ravel, B.; Haskel, D.; Rehr, J. J.; Stern, E. A.; Yacoby, Y. *Phys. B Condens. Matter* **1995**, 208–209, 154–156.
- (21) Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. J. *Phys. Rev. B* **1995**, 52 (4), 2995–3009.
- (22) Stern, E. A.; Bunker, B. A.; Heald, S. M. *Phys. Rev. B* **1980**, 21 (12), 5521–5539.
- (23) Cicco, A. D.; Aquilanti, G.; Minicucci, M.; Principi, E.; Novello, N.; Cognigni, A.; Olivi, L. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, 190 (1), 012043.
- (24) Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, 12 (4), 537–541.
- (25) Newville, M.; Liviš, P.; Yacoby, Y.; Rehr, J. J.; Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1993**, 47 (21), 14126–14131.
- (26) Doyle, A.; Felcman, J.; do Prado Gambardella, M. T.; Verani, C. N.; Tristão, M. L. B. *Polyhedron* **2000**, 19 (26), 2621–2627.
- (27) Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH: New York, NY, 1993.
- (28) *Magnetism: A Supramolecular Function*; Kahn, O., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996.
- (29) Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press, 1968.
- (30) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22 (9), 985–991.
- (31) Landee, C. P.; Turnbull, M. M. *J. Coord. Chem.* **2014**, 67 (3), 375–439.
- (32) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85 (4), 532.
- (33) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic chemistry*, 2nd ed.; Pearson Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J, 2005.
- (34) Johnston, D. C.; Kremer, R. K.; Troyer, M.; Wang, X.; Klümper, A.; Bud’ko, S. L.; Panchula, A. F.; Canfield, P. C. *Phys. Rev. B* **2000**, 61 (14), 9558–9606.
- (35) O’Connor, C. J. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S. J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1982; pp 203–283.

- (36) *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 2*; Bhushan, B., Ed.; NanoScience and Technology; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011.
- (37) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78* (1), 013705.



# Chapitre III

## ENCAPSULATION DES FILAMENTS MOLÉCULAIRES DU COMPLEXE DE BI-CUIVRE (CuS8) DANS LE POLYSTYRÈNE

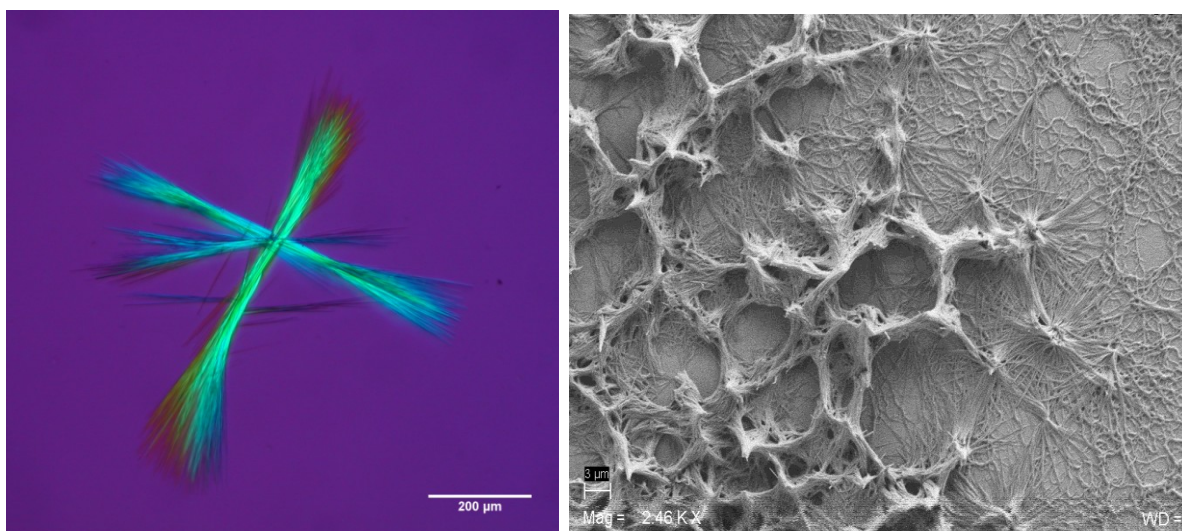


Image du complexe de cuivre CuS8 dans la *trans*-décaldine (à droit image obtenue en MEB et à gauche au microscope optique polarisé).





### Chapitre III

## Encapsulation des filaments moléculaires du complexe de bi-cuivre (CuS8) dans le polystyrène

Nous abordons dans ce chapitre les résultats obtenus sur le premier système hybride CuS8/iPS. Notre étude a concerné deux matériaux hybrides élaborés dans la *trans*-décaldine:

CuS8-R+iPS

CuS8-E+iPS

Le premier système CuS8 (racémique)+iPS, déjà étudié par Guenet et al<sup>1-3</sup>, nous servira de référence. Nous l'avons cependant étudié plus à fond par certaines techniques, l'EXAFS en l'occurrence, ou bien dans des conditions de préparation différentes.

La première étape de cette étude consiste à élaborer un matériau hybride à l'aide de molécules CuS8-énantiomères à l'instar du cas racémique. Ensuite, l'étape cruciale consistera à révéler la structure détaillée de la molécule CuS8 dans ses deux états : en poudre et à l'état encapsulé. Pour aborder nos systèmes sous différents angles, nous les avons étudiés par calorimétrie, diffusion de neutrons, SQUID, EXAFS, et FTIR. La finalité de ces études est d'établir un modèle général de la molécule CuS8 avant et après encapsulation dans l'iPS en considérant les différents résultats obtenus jusqu'à ce jour, notamment le magnétisme.

### III.1. Étude thermodynamique des systèmes CuS8/PS

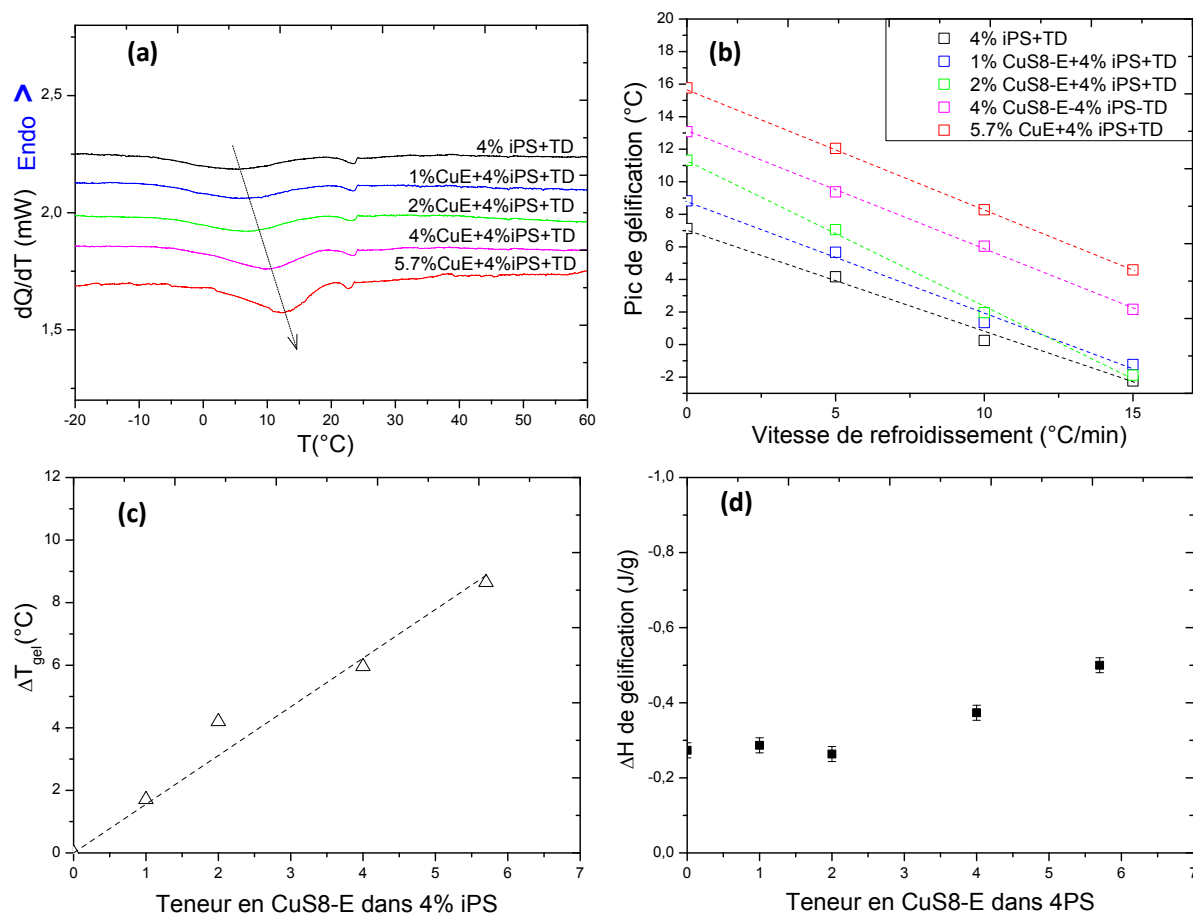
Le polymorphisme des carboxylates métalliques a été largement étudié, en particulier ceux à base de cuivre<sup>4</sup>. Nous allons voir dans la suite que la compréhension des différentes transitions de phases du complexe CuS8 est en effet une pierre angulaire qui complète notre démarche d'élaboration de l'hybride iPS/CuS8.

L'étude calorimétrique a été réalisée, sur le système hybride CuS8-E+iPS. Le but est de déterminer les températures de formation du système pour différentes teneurs en complexe de cuivre énantiomère. En effet, la gélification de l'iPS est un phénomène gouverné par une *nucléation homogène*. Comme l'avait montré Lopez et Guenet<sup>3</sup> les filaments du complexe de cuivre se forment bien au-dessus de la température de gélification du polystyrène isotactique, et sont donc susceptibles d'agir comme agent nucléant. Si tel est le cas, la température de gélification du système ternaire doit augmenter avec la teneur en complexe de cuivre. C'est effectivement le cas pour le complexe racémique, et nous nous sommes proposés de le vérifier pour l'énantiomère.

Nous avons déterminé la température de gélification du système ternaire. Pour ce faire, nous avons réalisé les expériences en refroidissement à 15°C/min, 10°C/min et 5°C/min. L'extrapolation des résultats à vitesse nulle permet de s'affranchir des artefacts d'inertie et d'obtenir une température de gélification à « l'équilibre ».

La figure III.1-a présente les pics exothermiques correspondant à la gélification du système. L'extrapolation à vitesse nulle (figure III. 1-b) des températures relevées aux pics de formation donne la température de gélification. Le gel d'iPS/*trans*-décaldine pur se forme à une température d'équilibre de 6.5°C, température bien plus basse que le domaine d'auto-assemblage des molécules CuS8 en filaments (à partir de 100°C). Par augmentation de la concentration en CuS8-E à 5.7% dans le système ternaire (Figure III.1-c), la gélification de ce dernier se produit à 16°C, c.-à-d. environ 10°C

plus haute que la température de formation du gel de l'iPS à 4%. Nous avons à faire, par conséquent à un effet de réduction de la surfusion du gel iPS/TD ce qui confirme les résultats obtenus précédemment sur le racémique.



**Fig. III.1:** étude calorimétrique de la formation du système CuS8-E+iPS. **(a)** Courbes DSC en refroidissement à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , pour différents teneurs en CuS8-E. **(b)** Pic de gélification à différentes vitesses et leurs extrapolation à  $0^\circ\text{C}/\text{min}$ . **(c)** variation du pic de formation extrapolé à  $0^\circ\text{C}$ . **(d)** Extrapolation des enthalpies de gélification.

Une deuxième donnée issue de ces mesures est l'enthalpie de gélification (figure III.1-d), ainsi que les températures de fusion qui restent relativement constantes, après rajout de différentes proportions du CuS8-E. Ces résultats sont aussi en accord avec un phénomène de nucléation hétérogène<sup>5</sup>.

Ces résultats de calorimétrie corroborent ceux obtenus dans le système CuS8-R+iPS/TD par Lopez et al<sup>3</sup>. Nous pouvons en conclure qu'un phénomène de nucléation hétérogène a eu lieu entre les deux composants, CuS8-E et iPS. Au refroidissement les filaments du CuS8-E se forment à plus haute température, jouant ainsi un rôle d'impuretés pour la nucléation et la croissance des fibrilles de l'iPS. Cette « impureté » doit donc se retrouver au sein des fibrilles, et plus particulièrement en leur milieu.

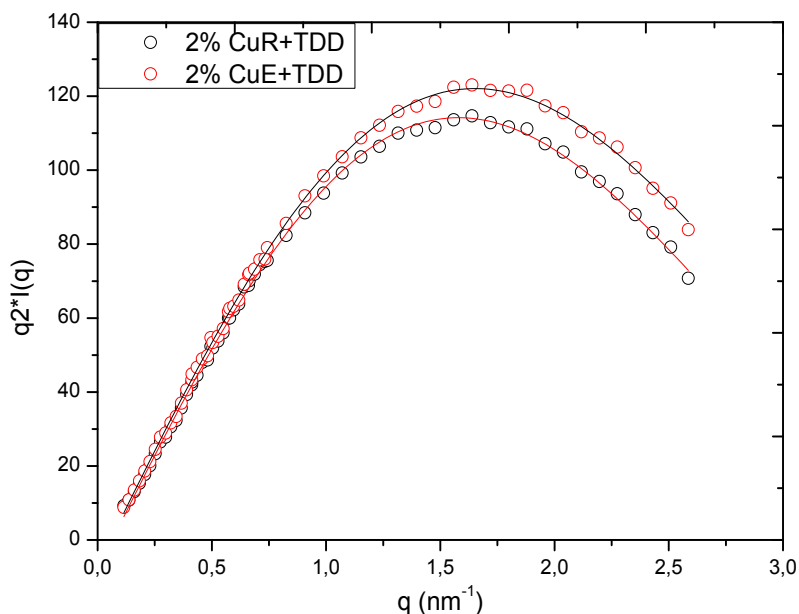
### III.2. Nanostructure du complexe de bicuivre par diffusion de neutrons, SANS

Pour confirmer les conclusions obtenues par DSC, nous avons étudié ces systèmes par diffusion des neutrons. Nous présenterons d'abord les résultats de diffusion de neutrons des solutions des complexes énantiomère et racémique, puis nous aborderons le système hybride CuS8-E+iPS/TD.

Les courbes SANS des **filaments CuS8-E** et **CuS8-R** formés dans la *trans*-décaldine (0.02 g/cm<sup>3</sup>) sont présentées dans la figure III.2. Nous avons ajusté ces courbes à l'aide du modèle<sup>(6)</sup> de diffusion d'un cylindre plein de longueur  $L_c$  et de rayon  $r_{fil}$ , avec  $L_c \gg r_{fil}$  et pour  $qL_c \gg 1$ :

$$q^2 I_{abs}(q) = 4C_{CuS8} \mu_{fil} \times \frac{J_1^2(qr_{fil})}{q^2 r_{fil}^2} \left( \pi q - \frac{2}{L_c} \right) \quad (III.1)$$

où  $J_1$  fonctions de Bessel de première espèce et d'ordre 1 et  $\mu_{fil}$  est la masse moléculaire par unité de longueur.



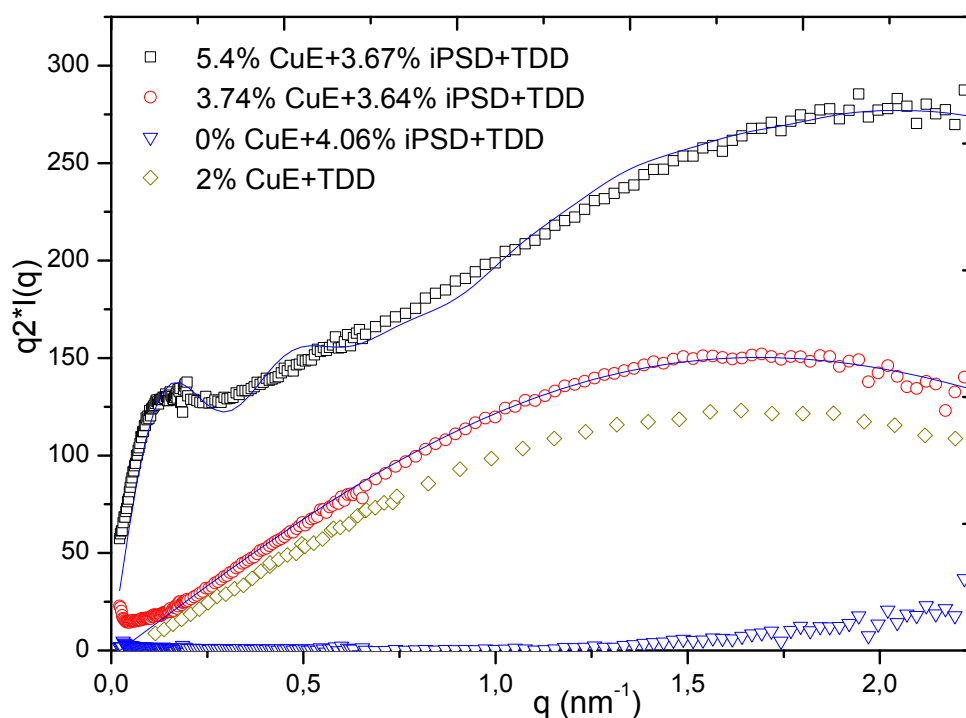
**Fig.III.2:** Représentation de Kratky des courbes de diffusion de neutrons aux petits angles, des molécules CuS8-E (○) et CuS8-R(○) dans la *trans*-décaldine. La courbe en ligne continue représente un ajustement avec un modèle de cylindre long.

Nous avons obtenu dans le cas du CuS8-E:  $\mu_{fil} = 2000 \pm 50 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ ,  $L_c = 11 \pm 2 \text{ nm}$  et  $r_{fil} = 0.83 \pm 0.1 \text{ nm}$ . Quant au CuS8-R nous avons obtenu  $\mu_{fil} = 1950 \pm 50 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ ,  $L_c = 11 \pm 2 \text{ nm}$  et  $r_{fil} = 0.87 \pm 0.1 \text{ nm}$ . La taille du rayon des filaments de l'ordre de 0.8 nm ainsi que la masse moléculaire par unité de longueur  $\mu_{fil} \sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$  indiquent qu'il n'y a qu'une seule molécule de CuS8 par section. Le nombre de molécules CuS8 par unité de longueur est ainsi d'environ  $n_L \approx 2.8$  molécules CuS8 par nanomètre. Nous constatons qu'il n'y a pas d'effet entre le complexe de cuivre racémique et l'énantiomère. En revanche, nous notons une légère différence avec les solutions de CuS8-R dans le cyclohexane (0.02g/cm<sup>3</sup>) étudiées par Terech et al<sup>7</sup>, pour lesquelles ils obtiennent  $n_L = 1.9$  CuS8/nm. La différence pourrait être due aux solvants différents utilisés, mais également à la précision de la mesure.

Après avoir étudié les systèmes binaires CuS8/TD qui vont servir de références, nous nous sommes intéressés en un deuxième temps à l'**hybride CuS8-E+iPS/TD**. En jouant sur l'amplitude de diffusion cohérente du solvant, on peut déterminer soit la nanostructure du complexe de bicuivre soit celle du polymère. Dans un système comprenant la molécule CuS8 hydrogénée et du polystyrène isotactique deutéré dans un solvant « hydrogéné » (composition exacte de la *trans*-décaline: 92%TD<sub>H</sub>+8%TD<sub>D</sub>) on observera uniquement le signal cohérent du polymère (figure III. 3). En remplaçant le solvant-« hydrogéné » par son homologue « deutéré » (composition exacte de 91%TD<sub>D</sub>+9%TD<sub>H</sub>), seule la nanostructure du complexe de bicuivre (figure III.6) sera accessible.

### III.2.1. Structure du complexe de bicuivre dans la matrice gel d'iPS:

Les résultats sont présentés dans la figure III.3 pour le système **iPS<sub>D</sub>+CuS8-E/TD<sub>D</sub>** (composition exacte en solvant 92%TD<sub>H</sub>+8%TD<sub>D</sub>) en utilisant une représentation de Kratky, pour différents concentrations du complexe de cuivre et en conservant la concentration du polymère constante (autour de 0.037g/cm<sup>3</sup>). La diffusion de la solution binaire de 2%CuS8-E/TD<sub>D</sub> est aussi présentée à titre comparatif.



**Fig. III.3:** Courbes de diffusion de neutrons des filaments de CuS8-E dans l'iPS et leurs ajustements (lignes continues) aux modèles décrits dans le texte.

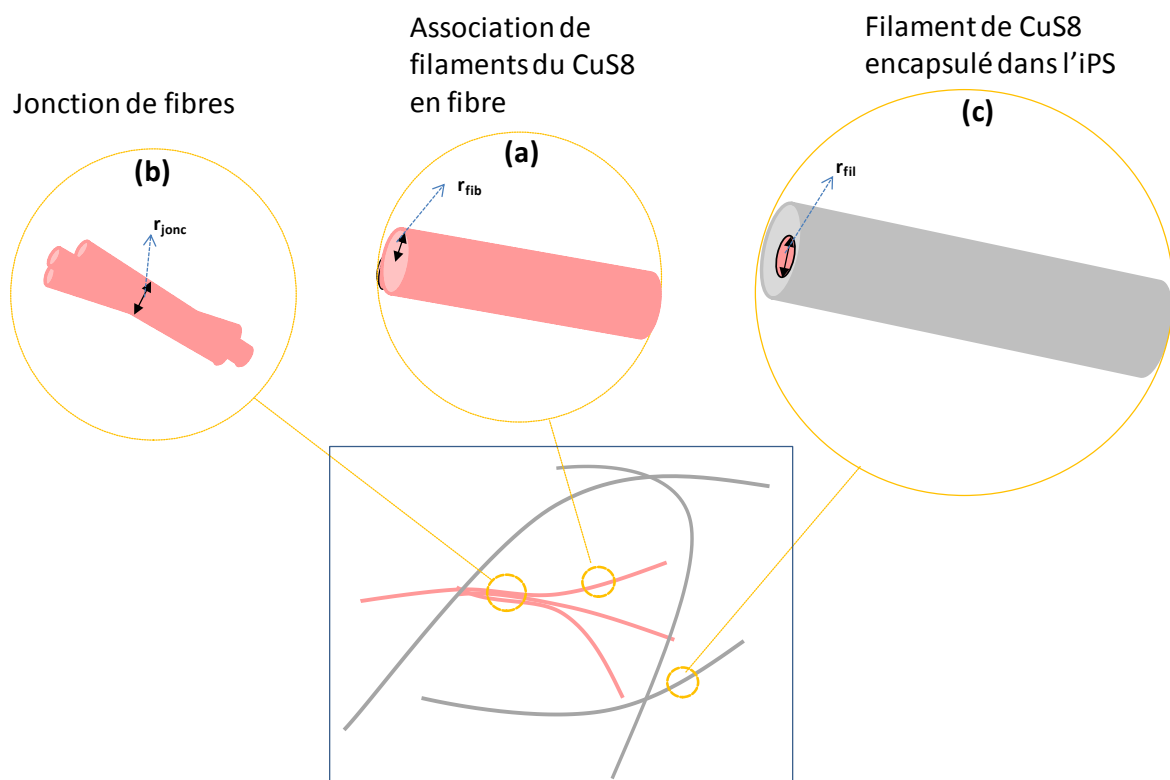
Nous remarquons d'abord que l'intensité du signal est proportionnelle à la concentration du complexe de cuivre. Une normalisation sur les concentrations de ces courbes permet de les positionner à la même intensité. Ceci témoigne de la bonne calibration et correction effectuées pour aboutir à cette intensité absolue. Le fait que l'intensité du système binaire 4.06%iPS<sub>D</sub>+TD<sub>D</sub> est pratiquement nulle dans tout le domaine de vecteurs d'onde confirme l'extinction du signal du polymère par le solvant « deutéré ».

Dans le système ternaire de composition  $C_{CuS8E} = 0.0374\text{g/cm}^3 / C_{iPSD} = 0.0364\text{g/cm}^3$ , l'intensité absolue diffusée peut être ajustée à un modèle de cylindre plein à l'instar du système binaire CuS8-E/TD (fig.III.3). Les paramètres d'ajustement sont:  $r_{fil} = 0.8 \pm 0.1\text{nm}$ ,  $\mu_{fil} = 1250 \pm 100 \text{g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$  et une longueur de cylindres  $L_c = 28 \pm 5\text{nm}$ . Le rayon des filaments CuS8-E dans l'hybride est pratiquement le même que celui retrouvé pour les filaments du CuS8-E dans le système binaire et correspond donc à une seule molécule par section de filament, tandis que la longueur des filaments est augmentée de 11nm en solution à 28 nm en confinement dans l'iPS. Ceci indique clairement la formation au sein des fibrilles de l'iPS, de filaments mono-moléculaires du complexe de cuivre.

La courbe de diffusion pour la composition  $C_{CuS8-E} = 0.055\text{g/cm}^3 / C_{iPSD} = 0.0367\text{g/cm}^3$  nécessite de considérer plusieurs cylindres de rayons différents. En plus des filaments encapsulés il est nécessaire de faire l'hypothèse d'un réseau de filaments associés mais non-encapsulés (voir figure III.4). Cela apporte deux types de cylindres : les filaments associés en fibrilles et les jonctions entre ces fibrilles. L'intensité diffusée en représentation de Kratky peut alors être ajustée avec l'expression:

$$q^2 I_{abs}(q) = 4\pi q C_{CuS8} \left[ X \mu_{fil} \times \frac{J_1^2(qr_{fil})}{q^2 r_{fil}^2} + Y \mu_{fib} \times \frac{J_1^2(qr_{fib})}{q^2 r_{fib}^2} + Z \mu_{jonc} \times \frac{J_1^2(qr_{jonc})}{q^2 r_{jonc}^2} \right] \quad (III.2)$$

Où  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont respectivement la fraction massique des filaments encapsulés, des fibrilles indépendantes du complexe de cuivre et de leurs jonctions, avec  $X+Y+Z = 1$ .  $\mu$  et  $r$  avec les indices appropriés, sont les masses molaires par unité de longueur et la section de rayons des différents types de cylindres. Notons qu'une telle approche a déjà été utilisée pour des gels de PMMA syndiotactique<sup>8</sup>.



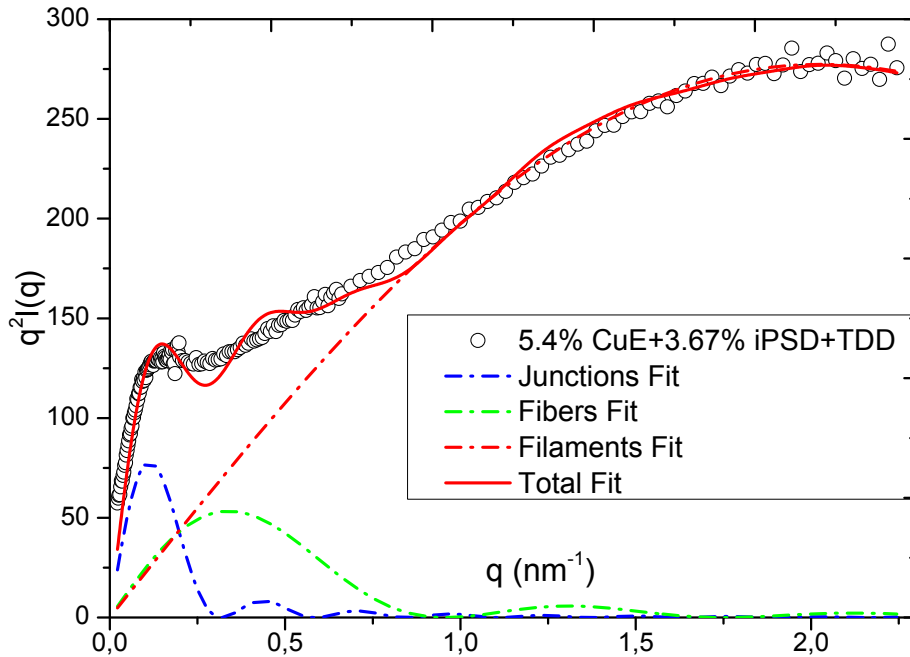
**Fig. III. 4:** Représentation schématique des filaments encapsulés dans les fibrilles du iPS (a) d'un réseau de gel thermoréversible. Les fibres (a) et leurs jonctions (b) sont trouvés en proportions minimales dans l'hybride CuS8-E+iPS (voir texte).

En première approximation nous avons considéré que la masse par unité de longueur des fibrilles  $\mu_{fib}$ , et des jonctions  $\mu_{junc}$ , étaient reliées à celle du filament par :

$$\mu_{fib} \approx \mu_{fil} \frac{r_{fib}^2}{r_{fil}^2} \text{ et } \mu_{junc} \approx \mu_{fil} \frac{r_{junc}^2}{r_{fil}^2} \quad (III. 3)$$

L'intensité diffusée devient alors:

$$q^2 I_{abs}(q) \approx 4\pi q \mu_{fil} C_{CuS8} \left[ X \times \frac{J_1^2(qr_{fil})}{q^2 r_{fil}^2} + Y \frac{r_{fib}^2}{r_{fil}^2} \times \frac{J_1^2(qr_{fib})}{q^2 r_{fib}^2} + Z \frac{r_{junc}^2}{r_{fil}^2} \times \frac{J_1^2(qr_{junc})}{q^2 r_{junc}^2} \right] \quad (III. 4)$$



**Fig.III. 5:** Courbe de diffusion de neutrons en représentation de Kratky ( $q^2 I_{abs}(q)$  vs  $q$ ), de la concentration  $0.055 \text{ g/cm}^3$  du CuS8-E dans l'iPS. La ligne continue pour l'ajustement théorique et les lignes discontinues pour des ajustements partiels avec  $r_{fib} = 4 \text{ nm}$ ,  $r_{junc} = 12 \text{ nm}$  et  $r_{fil} = 0,67 \text{ nm}$  (voir text pour les détails).

L'ajustement présenté sur la figure III.5 a donné les valeurs suivantes des rayons correspondants:  $r_{fil} = 0.67 \text{ nm}$ ,  $r_{fib} = 4 \text{ nm}$ ,  $r_{junc} = 12 \text{ nm}$ . En faisant l'hypothèse que pour des grandes valeurs de  $q$  l'intensité diffusée provient essentiellement des filaments encapsulés, nous en déduisons une valeur de  $\mu_{fil} = 1300 \text{ g/mol.nm}$ . Nous obtenons ainsi  $\mu_{fib} = 7500 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$  et  $\mu_{junc} = 46800 \text{ g.mol}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ , qui donnent à leurs tours les proportions  $X = 0.99$ ,  $Y = 0.032$  et  $Z = 0.016$ . À noter que la somme de ces trois paramètres est légèrement supérieure à 1, mais est dans la barre d'erreur expérimentale et des approximations dans la relation III.3.

Les paramètres obtenus des ajustements des différentes concentrations du CuS8-E sont résumés dans tableau suivant:

concentration de CuS8-E dans 0.04g/cm <sup>3</sup> iPS <sub>D</sub> +TDD	$\mu_{fil}$ (g/mol.nm)	$r_{fil}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$n_L$ (CuS8/nm)	X	$r_{fib}$ (nm)	Y	$r_{jonc}$ (nm)	Z
$C_{CuS8-E}=0.038 \text{ g/cm}^3$	1200±50	0.80±0.1	28±5n	1.71	1	0	0	0	0
$C_{CuS8-E}=0.055 \text{ g/cm}^3$	1280±100	0.67±0.1	Très long	1.83	0.99	4	0.032	12	0.016
Binaire de 0.02g/cm <sup>3</sup> CuS8-E + TDD	1990±50	0.83±0.1	11±2nm	2.84	1	0	0	0	0

**Tableau 1** : paramètres des ajustements pour différentes concentration du CuS8 dans le gel de l'iPS. X, Y et Z sont les proportions des filaments, fibres et jonctions de fibres, respectivement.

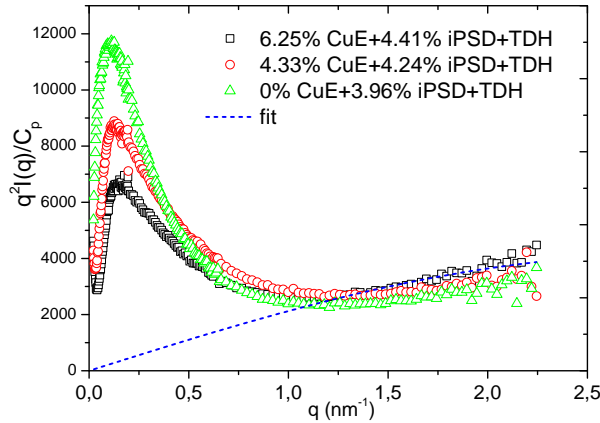
Nous remarquons que la masse molaire par unité de longueur ( $\mu_{fil}$ ) diminue de 2000 g.mol<sup>-1</sup>.nm<sup>-1</sup> à l'état non confiné à 1250 g.mol<sup>-1</sup>.nm<sup>-1</sup> dans le cas confiné dans le gel de l'iPS. Sachant que la masse molaire du CuS8 est de 700 g.mol<sup>-1</sup>, nous calculons approximativement  $n_L=1.8$  molécules CuS8/nm dans le cas de l'hybride, valeur proche de celle trouvée par Terech dans le cyclohexane, tandis que dans le cas du binaire CuS8-E/TD, un filament comporte 2.8 molécules CuS8-E/nm. Ceci devra être possiblement rapproché aux résultats obtenus sur les propriétés magnétiques et sur la structure locale observée par EXAFS.

### III.2.2. Nanostructure du polymère

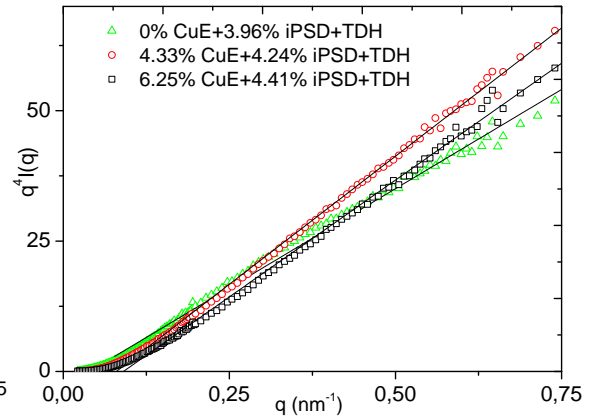
Pour le système iPS<sub>D</sub>+CuS8-E/TD<sub>H</sub>, le signal de diffusion est dû cette fois-ci aux fibrilles de polymère<sup>3</sup>. Les résultats sont présentés dans les figures III.6 et 7. Dans le domaine des grandes valeurs de q, l'intensité diffusée et ajustée au moyen de l'équation III.1, car celle-ci correspond à la diffusion par une chaîne de polystyrène adoptant une structure en hélice de rayon r=0.45nm. Ceci a été déjà décrit par Lopez et Guenet<sup>3</sup> et est dû à la des chaînes qui se trouvent ainsi espacées, d'où l'observation de la « chaîne seule ». Ceci implique que l'encapsulation du complexe de cuivre n'altère pas la conformation locale du polymère.

Dans le domaine des faibles valeurs de q, on voit que l'intensité diffusée diminue significativement en fonction de la concentration en CuS8-E. Ce domaine des faibles-q est sensible à l'évolution de la taille des sections de fibrilles : l'augmentation de la concentration en complexe de cuivre entraîne donc la diminution de la section des fibrilles. Ce résultat est en accord avec le processus de nucléation hétérogène : l'accroissement des centres de nucléation, les filaments du complexe de cuivre en l'occurrence, entraîne automatiquement la diminution de taille des entités nucléées.





**Fig.III.6:** courbes de diffusion de neutrons en représentation de Kratky ( $q^2 I_{obs}(q)$  vs.  $q$ ), obtenues pour l'iPS (~4%) avec différentes concentrations en CuS8. La ligne discontinue correspond à un ajustement par un modèle de chaîne unique de l'iPS (rayon  $\sim 0.45$ nm)



**Fig.III.7:** les mêmes données que dans la Fig.III.6 représentées en  $q^4 I_{obs}(q)$  vs.  $q$  dans le régime transitionnel. Les lignes droites représentent les ajustements avec l'équation III.7 (voir texte pour les détails).

Nous avons ajusté les courbes de diffusion de l'iPS à l'aide d'un modèle dérivé pour des réseaux fibrillaires caractérisés par une polydispersité des rayons de section, suivant une loi de type<sup>9</sup>:

$$w(r) \sim r^{-\lambda} \quad (\text{III.6})$$

où  $0 < \lambda < 3$ , et est borné par deux valeurs de rayons,  $r_{max}$  et  $r_{min}$ .

Dans le domaine transitionnel  $r_{max}^{-1} < q < r_{min}^{-1}$  l'intensité diffusée s'écrit pour  $\lambda = 1$  (c'est le cas qui nous intéresse ici):

$$q^4 I_{obs}(q) \sim \left[ \pi q - \frac{2}{r_{max}} \right] \quad (\text{III.7})$$

L'extrapolation à  $q^4 I_{obs}(q) = 0$  nous donne accès à  $r_{max}$ . Les valeurs déterminées ainsi, rapportées dans le tableau 2, diminuent significativement avec le contenu en CuS8.

Échantillon	$r_{max}$ (nm)	$\rho$ (g/mole.nm <sup>3</sup> )
0% CuE+3.96% iPSD+TDH	16.8	$382 \pm 10$
4.33% CuE+4.24% iPSD+TDH	8.0	$336 \pm 10$
6.25% CuE+4.41% iPSD+TDH	7.0	$274 \pm 10$

**Tableau 2 :** variation de  $r_{max}$  et  $\rho$  en fonction de la concentration du CuS8.

Un autre effet important est la diminution de la densité moléculaire  $\rho$  en fonction de la concentration de CuS8 rajoutée. Ceci est simplement dû au fait qu'avec la diminution de la section des fibrilles on tend à avoir des cylindres creux, *au sens du contraste neutronique*, puisqu'une partie de celles-ci est occupée par un filament de complexe de cuivre.

**En conclusion**, l'étude de la nanostructure par diffusion de neutrons confirme que les molécules de CuS8-E s'auto-assemblent en filaments mono-moléculaires dans la *trans*-décaline et que cette structure est conservée par encapsulation dans les fibrilles des gels d'iPS. Cela conforte le processus de nucléation hétérogène déjà prouvé par DSC. La comparaison du CuS8-E+iPS avec le CuS8-R+iPS

(Lopez et al) montre une différence de la longueur des filaments qu'est quasi-infinie pour le CuS8-E à l'état encapsulé alors que la longueur moyenne est de l'ordre de 6 nm pour le CuS8-R.

### III.3. Étude des propriétés magnétiques

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, notre choix de l'étude de la molécule CuS8 est en grand partie motivé par rapport le comportement magnétique riche que manifeste la famille des carboxylates bimétalliques. Après avoir montré que les filaments CuS8-E sont encapsulés au sein des fibrilles d'iPS, nous avons examiné les propriétés magnétiques du matériau ainsi formé et comparé aux propriétés à l'état poudre. Pour ce faire, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique statique en fonction de la température entre 2K et 350K sous un champ magnétique de 1 Tesla. Ces mesures ont été réalisées en refroidissement à champ nul (ZFC) et en courant continu(DC). Dans ces mêmes conditions nous avons mesuré la susceptibilité pour la poudre CuS8-E et l'aérogel hybride de 2%CuS8-E+4%iPS.

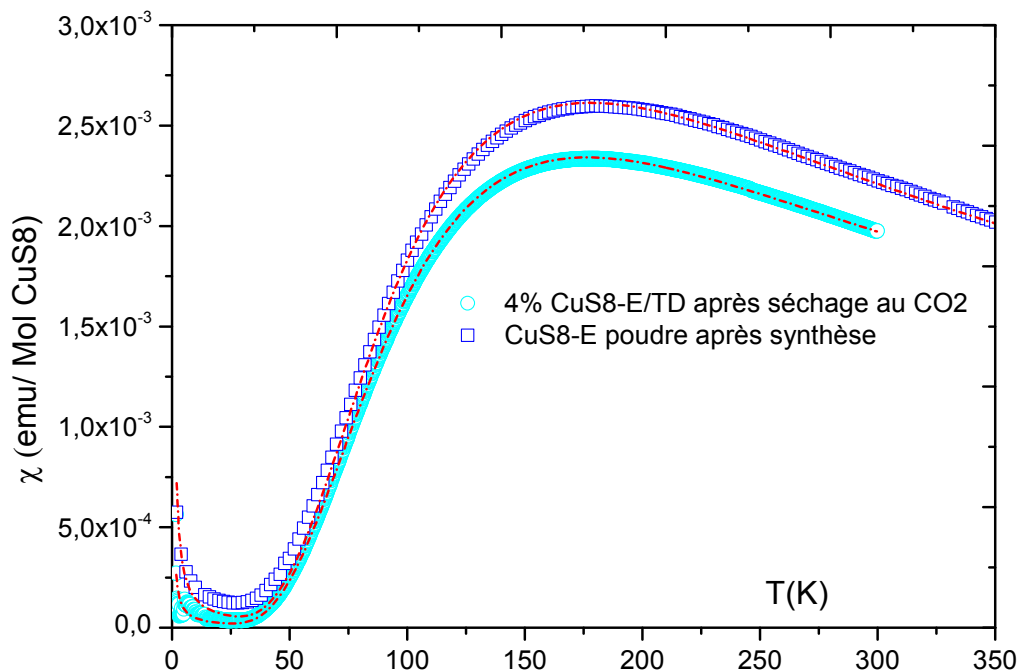
**La réponse magnétique des molécules CuS8-énantiomère** est connue dans l'acétate de cuivre et a été étudié dans les années cinquante par Bleany et Bowers<sup>10</sup>. La susceptibilité magnétique en fonction de la température est donnée par la figure III. 8 pour la poudre issue de la synthèse<sup>a</sup> et de la poudre issue du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique d'une solution de 4%CuS8-E/TD.

Nous avons ajusté les courbes des deux systèmes de poudres par le modèle de Bleany-Bowers. Dans ce modèle, les deux ions cuivre du complexe CuS8 sont couplés par super-échange via les 4 ligands carboxylates. À basse température l'état fondamental des spins du bicuivre est un singulet ( $M_s=0$ ), de spin antiparallèles ou dit antiferromagnétique (AF), ce qui donne une susceptibilité magnétique nulle. En augmentant la température, la susceptibilité augmente à cause des spins des ions de cuivre qui sont excités de l'état Singulet vers l'état Triplet ( $M_s=1$ ), séparé de l'état fondamental par un gap d'énergie faible. Ce système appartient alors aux systèmes à «**Gap de Spin**». En effet, les populations des deux niveaux varient de manière significative avec la température, ce qui donne la loi de Bleany-Bowers:

$$\chi_{B-B} = \frac{2.N_{Av} g^2 \mu_B^2}{K_B T \left[ 3 + \exp\left(\frac{-2J}{K_B T}\right) \right]} \quad (III.8)$$

Avec  $N_{av}$  le nombre d'avogadro,  $\mu_B$  magnéton de Bohr,  $K_B$  constante de Boltzmann et  $g$  le factor de Landé des électrons non appariés.

<sup>a</sup>Nous rappelons que la dernière étape de la synthèse était une cristallisation dans l'heptane



**Fig. III.8:** susceptibilité magnétique molaire de la molécule CuS8-E en poudre. Les lignes discontinues correspondent aux ajustements réalisés à l'aide du modèle de Bleany-Bowers (voir texte ).

Le facteur 2 dans cette formule tient compte des deux atomes de cuivre de la molécule CuS8. Or dans la figure III.8, la susceptibilité magnétique manifeste une montée à basse température, qui est due aux atomes de cuivre non couplés, c.-à-d. les molécules monocuivre qui n'interagissent pas entre elles par super-échange. Ces atomes, considérés comme impuretés magnétiques (de proportion P), peuvent être prises en compte par la loi de Curie. Nous avons alors ajusté la susceptibilité totale, après correction (voir chapitre II) par l'expression:

$$\chi_{CuS8} = (1 - P) \frac{2.N_{Av} g^2 \mu_B^2}{K_B T \left[ 3 + \exp\left(\frac{-2J}{K_B T}\right) \right]} + P \frac{N_{Av} g_p^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3K_B T} \quad (III.9)$$

Le facteur  $g_p$  des impuretés paramagnétiques est pris différent du facteur  $g$  des molécules bicuivre, vu que la géométrie de la sphère de coordination des cuivres dans les deux situations pourrait être différente. Pour la molécule CuS8-E nous avons mesuré par résonance paramagnétique électronique (RPE) le facteur  $g$  et trouvé  $g=2,17$  (spectres en Annexe III.A.1).

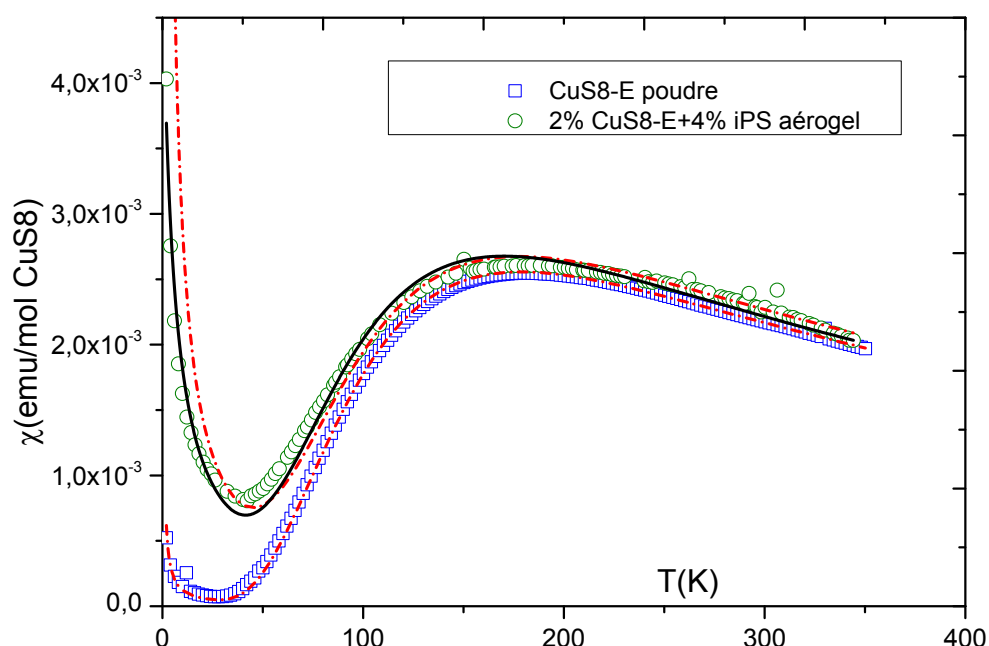
Le tableau suivant résume les paramètres obtenus pour les deux poudres:

	$\mu_{eff}$ à 180K ( $\mu_B$ )	2J ( $cm^{-1}$ )	g bicuivre	$g_p$ monocuivre	P (%)
CuS8-E après synthèse	1.89	-198	2.22	2.1	0.3
4%CuS8-E/TD après séchage au CO <sub>2</sub>	1.75	-196	2.09	2.1	0.1

Les valeurs calculées de  $J$  sont les mêmes pour les deux poudres et elles sont dans la gamme rapportée ailleurs pour des molécules carboxylates de cuivre analogues<sup>11</sup>.

Nous remarquons par ailleurs, qu'après assemblage des molécules CuS8-E dans la *trans*-décaldine et séchage au CO<sub>2</sub>, leur facteur  $g$  diminue légèrement et induit par conséquence la diminution du moment effectif qui tend vers la valeur d'un cuivre(II) libre ( $1.73\mu_B$ ). Cette diminution est probablement due à un empilement des molécules bicuivre dans *trans*-décaldine qui diffère de celui obtenu dans l'heptane.

À l'état encapsulé dans l'iPS, la susceptibilité magnétique des **molécules CuS8-E** (figure III.9) coïncide avec la réponse de la poudre CuS8-E à  $T > 180K$ , alors qu'elle s'en écarte aux basses températures. En effet, lorsque la température diminue à partir de 170K, la susceptibilité de ce système hybride diminue jusqu'à atteindre un minimum non nul vers 40K, où une forte remontée commence à se manifester.



**Fig.III.9:** Susceptibilité magnétique molaire du système hybride CuS8-E/iPS et de la poudre CuS8-E. Les lignes discontinues rouges correspondent aux ajustements réalisés avec le modèle de Bleany Bower + Curie, et la ligne noire avec le modèle de BleanyBower+Curie Weiss.

Nous avons tenté en premier temps d'ajuster la susceptibilité de l'hybride au modèle de l'équation (III.9) (loi de Curie) qui tient compte d'une proportion de cuivre non couplé. Les paramètres obtenus du meilleur ajustement (figure III.9, courbe rouge) sont : une constante de couplage entre cuivres de la molécule CuS8-E de  $2J = -206 \text{ cm}^{-1}$  avec un facteur  $g_{\text{bicuivre}} = 2,28$ , une proportion de monocuivre  $P = 5\%$  et un facteur  $g_{\text{monocuivre}} = 2,48$ .

Cet ajustement décrit qualitativement la susceptibilité expérimentale, mais ne la reproduit pas parfaitement comme c'est le cas de la poudre. En effet le modèle de Bleany-Bowers pour les molécules bimétalliques avec un couplage antiferromagnétique tend toujours vers zéro aux basses températures, ce qui ne semble pas le cas pour notre système hybride, d'où la déviation de l'ajustement à partir de 100K.

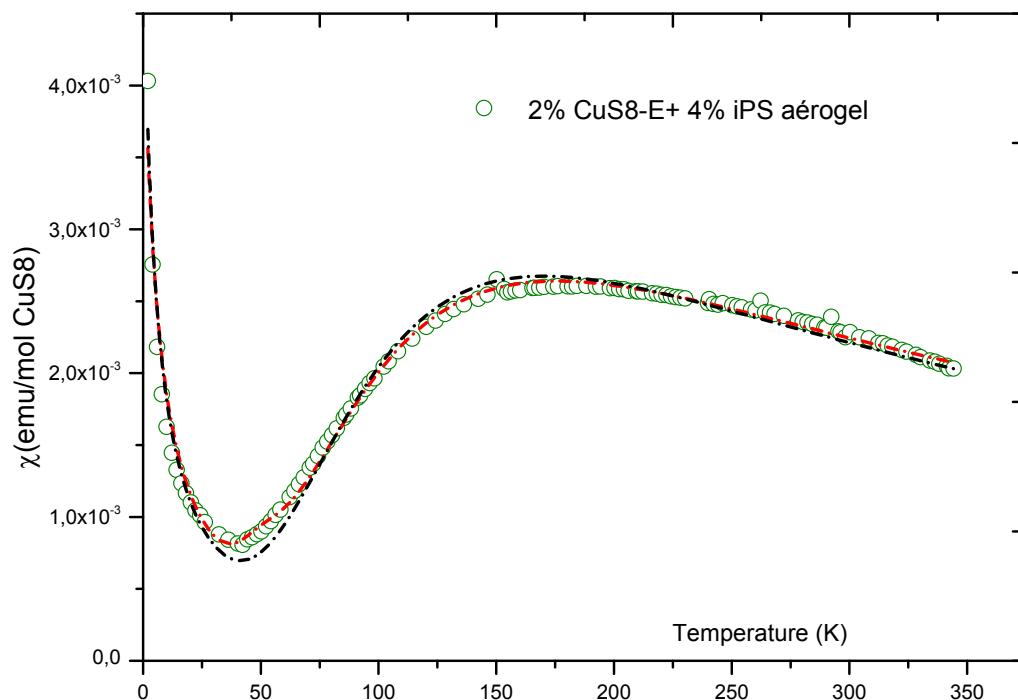
Dans un deuxième temps nous avons tenté d'ajuster la susceptibilité magnétique avec le même modèle précédent mais en considérant une faible interaction entre molécules monocuivre. Cette interaction est décrite par la loi de Curie-Weiss (voir chapitre II pour les détails). Ainsi le modèle d'ajustements devient:

$$\chi_{CuS8} = (1 - P) \frac{2.N_{Av} g^2 \mu_B^2}{K_B T \left[ 3 + \exp\left(\frac{-2J}{K_B T}\right) \right]} + P \frac{N_{Av} g_p^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3K_B (T-\Theta)} \quad (III.12)$$

L'ajustement présenté sur la figure III.9 en ligne continue noire, est plus adapté pour la susceptibilité de notre système CuS8-E+iPS que le modèle de Bleany-Bowers Curie(III.11). Toutefois la susceptibilité magnétique n'est pas bien reproduite entre 100 et 40°C. Nous avons obtenu les paramètres suivants:  $2J=-197\text{cm}^{-1}$ ,  $\Theta=-5,7\text{K}$ ,  $g_p=2.0$  et  $g=2,26$  et une proportion de 7,6% de molécules monocuivre.

Excluant l'erreur expérimentale due aux différentes corrections, l'existence d'une valeur non-nulle de la susceptibilité magnétique aux basses températures reflète fort possiblement la signature d'un système sans gap de spin (chapitre II). Parmi les systèmes sans gap de spin, nous trouvons les échelles de spins avec un nombre impaire de montants et la chaîne antiferromagnétique d'Heisenberg. Nous avons alors essayé ce dernier modèle<sup>12</sup>d'Heisenberg mais avec une constante de couplage alternée entre ses spins en interaction antiferromagnétique (voir détails en chapitre II, section II.3.4 et annexe A.II.2.). Le paramètre d'alternance est défini comme  $\alpha=J_2/J_1$ , avec  $J_1$  la constante d'échange intramoléculaire et  $J_2$  intermoléculaire.

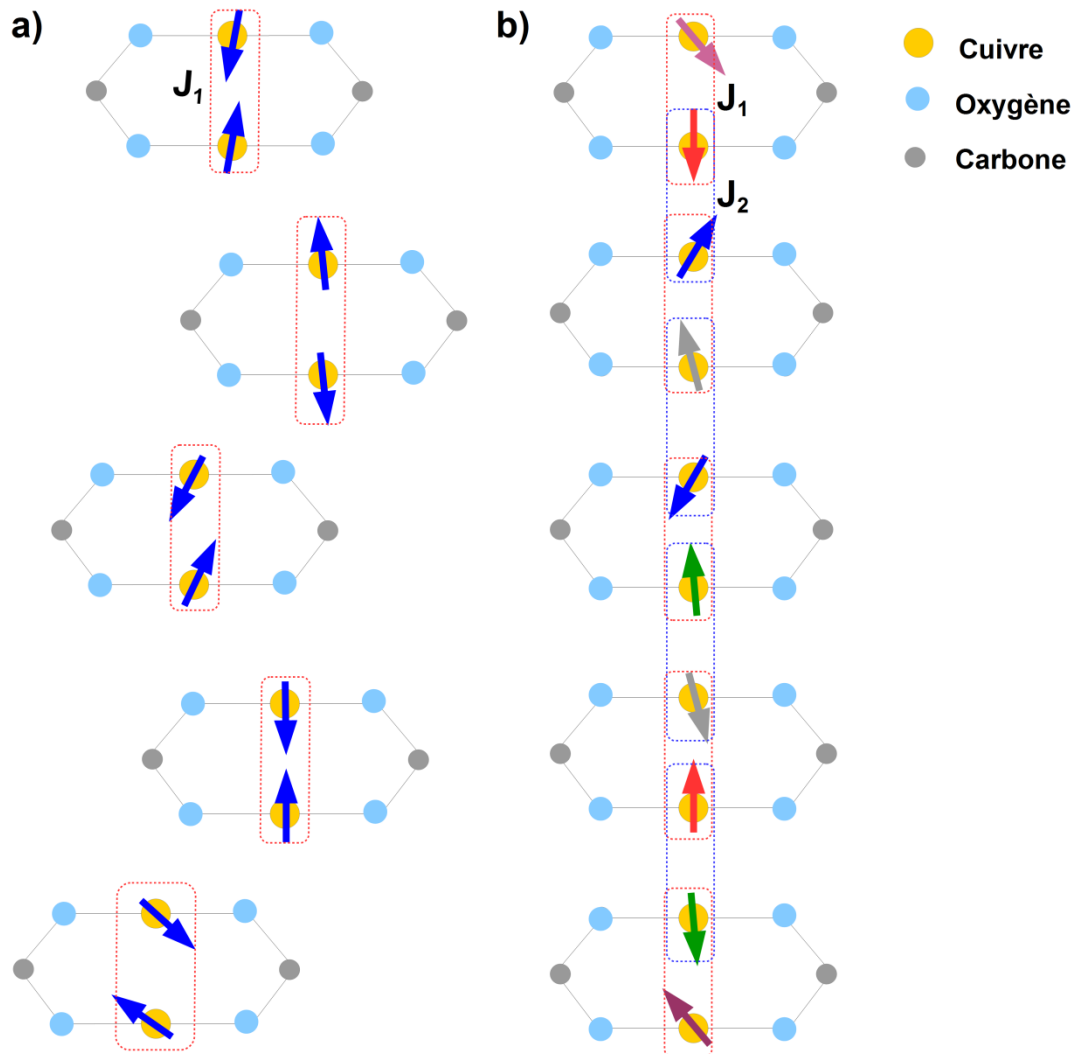
L'ajustement ainsi obtenu, présenté sur la figure III.10, reproduit parfaitement la courbe expérimentale de l'hybride. Les paramètres calculés pour ce modèle de chaîne de spins alternés sont:  $g=2,34$ ,  $-2J_1=204\text{cm}^{-1}$  et  $\alpha=0,22$  ( $-2J_2=45\text{cm}^{-1}$ ), avec une proportion de molécules monocuivres  $P=8,05\%$ ,  $g_{\text{monocuivre}}=2,03$  et une constante de Curie Weiss de  $\Theta=-6,7\text{K}$ . Sachant que:  $\Theta = \frac{zJ' S(S+1)}{3k_B}$ , il en sort une constante de couplage antiferromagnétique entre molécules monocuivres  $-J'=9.3\text{cm}^{-1}$  qui est faible par rapport aux interactions des molécules bicuivres. La constante de couplage des cuivres intramoléculaire  $2J_1=-204\text{cm}^{-1}$  obtenue du modèle de chaîne d'Heisenberg AF et alternée pour les molécules CuS8 encapsulées et très proches de celles en poudre ( $\sim 196\text{cm}^{-1}$ ). En plus, de ce couplage intramoléculaires par super-échange (induit au sein de la même molécule au travers des ligands carboxylates), une deuxième interaction s'ajoute une fois les filaments CuS8 sont encapsulés dans les fibrilles d'iPS proviennent de l'interaction d'échange entre molécules. Cette interaction intermoléculaire doit agir à travers l'espace<sup>13-15</sup> entre cuivres de molécules sous-jacentes. L'approche d'un modèle de chaîne de spins à partir de molécules binucléaires a été utilisée avec succès par Hall et al.<sup>16</sup> ainsi que Chiari et al<sup>17</sup>.



**Fig.III.10:** susceptibilité magnétique molaire du système hybride 2%CuS8-E+4%iPS (aérogel). L'ajustement a été réalisé avec un modèle de chaîne AF d'Heisenberg de couplage alterné avec  $\alpha = 0,22$  et  $2J_1 = -204 \text{ cm}^{-1}$  (ligne discontinue rouge) et avec  $\alpha = 0$  et  $2J = -197 \text{ cm}^{-1}$  (ligne discontinue noire).

Par ailleurs, nous avons essayé un ajustement de la susceptibilité de l'hybride (CuS8+iPS) au modèle de la chaîne de spins AF alternés, avec le cas limite d'un paramètre d'alternation  $\alpha = 0$ , c'est à dire sans couplage entre cuivre de deux molécules CuS8. La proportion des monocuivres paramagnétiques a été fixée à 8,05%. Le meilleur ajustement obtenu, présenté sur la figure III.10 (courbe noire), donne une courbe théorique moins adaptée que le cas  $\alpha = 0,22$ . Ceci confirme encore l'existence d'une constante de couplage intermoléculaire ( $J_2$ ) non nulle.

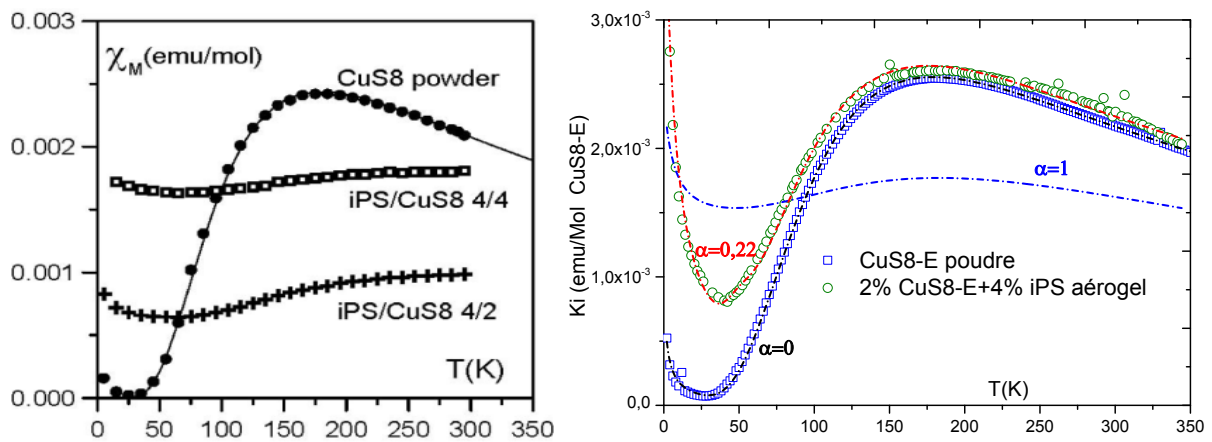
Il ressort de cette étude des propriétés magnétiques des systèmes CuS8-E en poudre et encapsulé dans l'iPS, que l'empilement des molécules CuS8 lors de leur assemblage dans la *trans*-décaline ne change pas la réponse magnétique du système obtenu (c.f échantillons 2%CuS8-E/TD après séchage). Par contre, lors de l'encapsulation des filaments de CuS8 au sein des fibrilles de l'iPS, un changement remarquable du magnétisme des molécules CuS8 en chaîne de spins antiferromagnétiques se produit. Les molécules CuS8-E en poudre ont leurs cuivres en interaction antiferromagnétique dans la même molécule mais ce couplage n'existe pas entre molécules adjacentes (figure.III.28) et sont ainsi un système à *gap de spin*. En revanche, la chaîne de spins réalisée au sein de la matrice de l'iPS par les molécules CuS8, a impliqué un couplage entre spins voisins de deux molécules le long de la chaîne, avec une alternation de  $\alpha = 0,22$  (La figure III.11 illustre le modèle d'interaction des spins). Ce faible paramètre d'alternation permet de réduire le gap de spin mais ne permet pas de le fermer complètement.



**Fig.III.11** : illustration schématique du modèle d'interaction magnétique des molécules CuS8 : **(a)** en poudre, uniquement interaction intramolécule et **(b)** en chaîne de spins antiferromagnétique, encapsulée dans l'iPS.

**Comparons maintenant nos résultats du présent système CuS8-E+iPS avec le CuS8-R+iPS** auparavant étudié<sup>2</sup>. Les réponses magnétiques des deux molécules: racémique et énantiomère ainsi que leurs hybrides avec l'iPS sont présentées sur la figure III.12. Tout d'abord, nous remarquons que les susceptibilités magnétiques des poudres de CuS8 énantiomère et de CuS8 racémique sont identiques. Les ajustements réalisés avec le modèle de la chaîne d'Heisenberg de spins AF et couplage alterné, permet de reproduire la susceptibilité expérimentale du CuS8-E à l'état poudre et encapsulé. Pour la poudre CuS8-E le paramètre  $\alpha=0$  avec  $2J=-197\text{cm}^{-1}$  et une proportion d'impuretés paramagnétiques de 0.4%, reproduit la susceptibilité d'une façon similaire au modèle de Bleany-Bowers, c'est-à-dire des molécules bicuivre «magnétiquement» isolées. Pour le CuS8-E encapsulé  $\chi(T)$  est reproduite avec  $\alpha=0.22$  et  $2J=-204\text{cm}^{-1}$ . En effet, le cas du modèle d'une chaîne uniforme ( $\alpha=1$ ,  $2J=-204\text{cm}^{-1}$ ) semble reproduire les résultats obtenus<sup>2</sup> sur le CuS8 racémique encapsulé. Ceci doit être pris avec précaution, car ce dernier système a été séché par simple évaporation dans le temps, différemment de notre présent système (CuS8-E+iPS) séché au  $\text{CO}_2$  supercritique. Donc l'ajustement

avec  $\alpha=1$  pour la concentration 4%CuS8-R+4%iPS, serait correct en écartant l'hypothèse des erreurs de correction qui pourraient résulter du solvant non évaporé et non pris en compte.



**Fig. III.12:** susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température des complexes CuS8 en poudre et l'état encapsulé dans l'iPS: **à gauche**, complexe racémique étudié par Guenet et Lopez ; **à droite**, la présente étude du complexe énantiomère avec les différents ajustements au modèle de la chaîne de spins AF alternés, en la ligne rouge  $\alpha=0,22$ , bleue  $\alpha=1$ , et la ligne noire  $\alpha=1$ .

**La conclusion** qui découle de cette étude du magnétisme est que la constante de couplage  $2J$  intramoléculaire ne change pratiquement pas entre état poudre et encapsulé dans l'iPS, mais une faible interaction d'échange intermoléculaire se produit une fois les molécules CuS8 sont encapsulées. La forte proportion de cuivre (II) non-couplé (8 %) a malheureusement empêché pour l'hybride une révélation plus rigoureuse du comportement en chaîne de spins. C'est pour cela que nous avons procédé à des études en spectroscopie EXAFS et infrarouge pour comprendre plus profondément, au niveau structurelle les paramètres de ce modèle de chaîne de spin. Nous allons voir plus loin dans ce chapitre la structure moléculaire locale par EXAFS et par IR les différents types de coordination, ainsi que la formation des molécules monocuivre et bicuivre et leur assemblage.



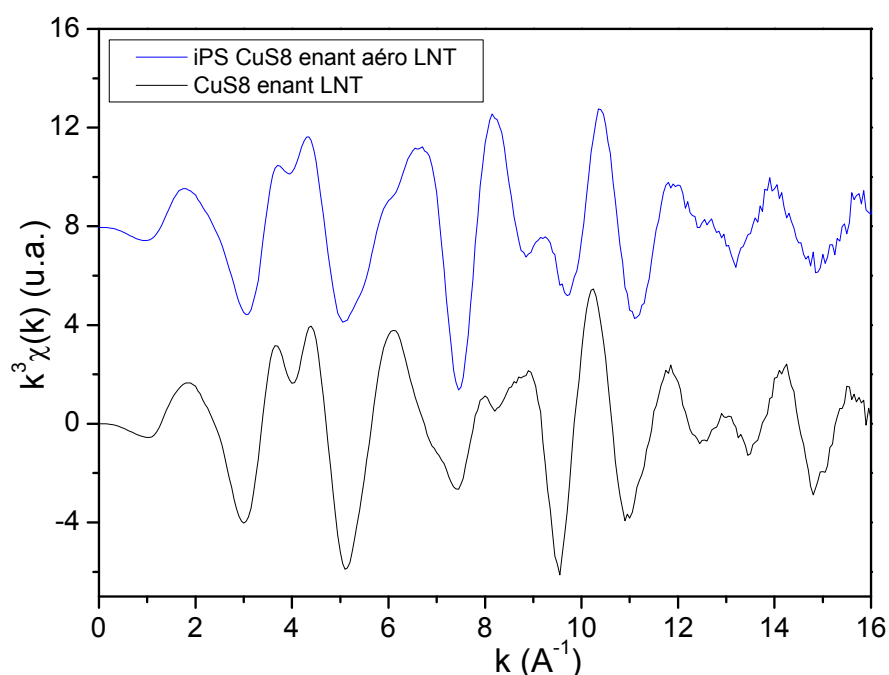
### III.4. Étude de la structure moléculaire locale par EXAFS

Comme nos matériaux sont très peu, voire pas cristallins à l'état encapsulé, nous avons fait appel à des spectroscopies de type EXAFS et IR, qui peuvent nous renseigner sur l'édifice atomique de nos molécules, en particulier la structure et leurs environnements locaux autour des atomes de cuivre avant et après assemblage et encapsulation.

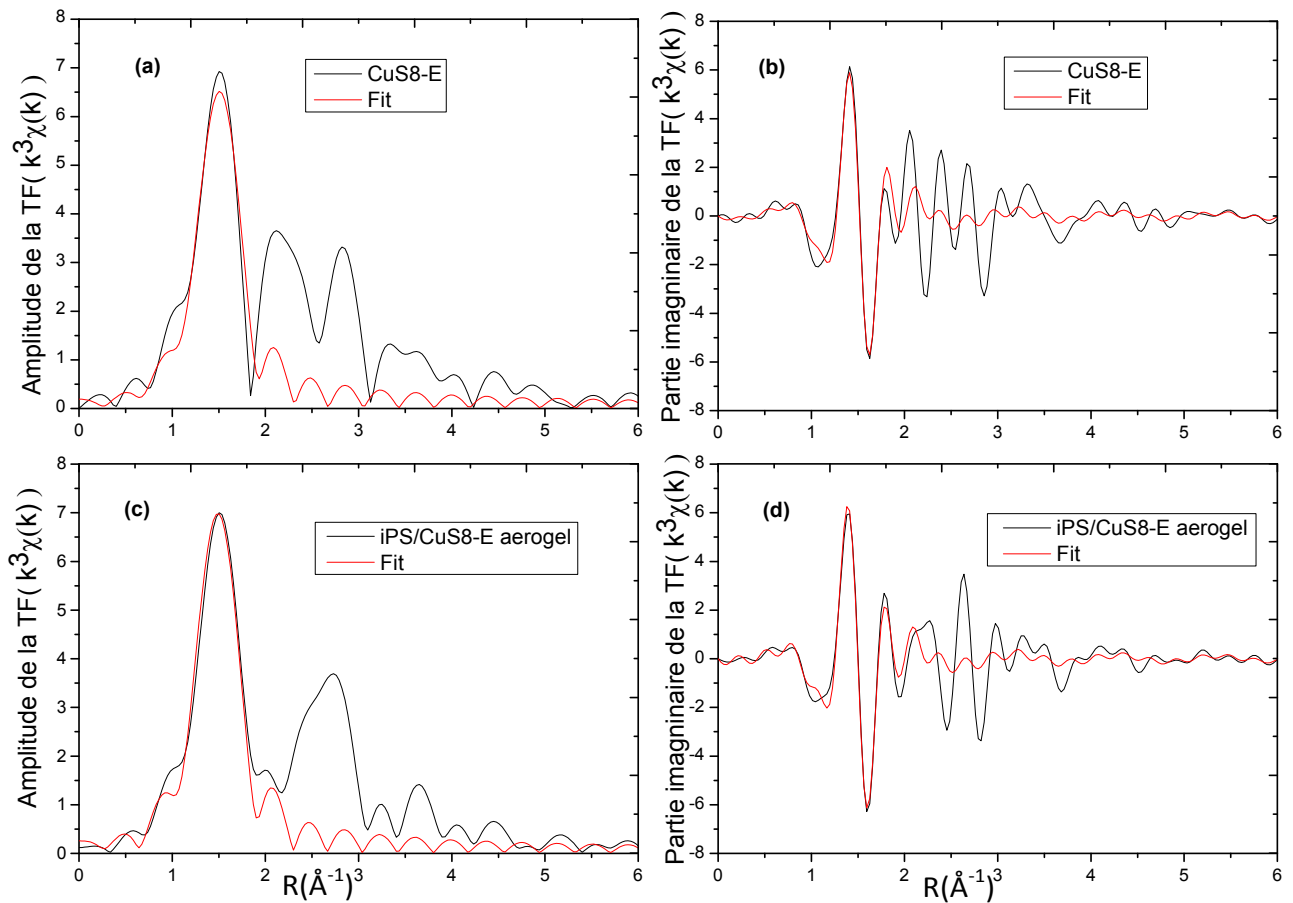
#### III.4.1. Analyse et ajustement des données EXAFS

Nous avons utilisé la spectroscopie EXAFS pour observer l'environnement local des atomes de cuivre au seuil K des molécules CuS8-R et CuS8-E en poudre et à l'état confiné dans l'iPS.

Les spectres EXAFS obtenus pour le CuS8-E en poudre et le CuS8 encapsulé dans l'iPS sont présentés sur la figure III.11 en utilisant une représentation  $k^3\chi(k)$  en fonction de  $k$ . Ces spectres sont issus de la procédure de traitement décrite dans le chapitre II. Les amplitudes des transformées de Fourier (TF) ( $k^3\chi(k)$ ) et leurs parties imaginaires sont montrées dans la figure III.12. Le signal de l'amplitude de la TF ( $k^3\chi(k)$ ) est une pseudo-fonction de distribution radiale composée de pics à des distances  $R_i$  relatives aux différentes couches de coordination autour du cuivre absorbeur. Les distances  $R_i$  observées sur ces spectres sont typiquement décalées d'environ 0.5 Å par rapport aux distances interatomiques réelles à cause d'un terme de déphasage dans la TF de l'équation de l'EXAFS qui n'a pas été pris en compte. Dans notre cas ce terme vaut 0.5Å. Pour extraire l'information concernant l'arrangement local autour du cuivre, les données sont ajustées aux modèles théoriques<sup>18</sup>.



**Fig. III.11:** représentation  $k^3\chi(k)$  vs.  $k$  des spectres EXAFS mesurés au seuil K du cuivre à  $T= 30K$ .



**Fig.III.12:** Comparaison des spectres expérimentaux et théoriques des amplitudes (a),(c) et parties imaginaires (b), (d) des transformées de Fourier du signal EXAFS  $k^3\chi$  à 14 kelvin, pour le CuS8-enant (a) (b) et pour l'hybride CuS8-E/iPS (c) et (d). Les ajustements théoriques correspondent au pic principal associé à la première sphère d'oxygènes autour du cuivre.

**L'ajustement des différentes sphères de coordination autour du cuivre** a été réalisé à l'aide du logiciel ARTEMIS, qui incorpore le code FEFF8<sup>19,20</sup> permettant de calculer l'arrangement structural local autour du cuivre par une approche de diffusion multiple et "onde courbe". Les paramètres structuraux<sup>a</sup> spécifiques de chaque sphère de coordination sont affinés (sphère par sphère) au paramètres calculés à l'aide de FEFF8 à partir d'un modèle de structure cristallographique connu. Comme la structure cristallographique de la molécule CuS8 n'est pas disponible, nous avons utilisé les paramètres électroniques extraits de la structure d'un complexe analogue au notre, à savoir l'hexanoate de bicuivre<sup>21</sup>.

Nous présentons dans la figure III.12 les ajustements des FT ( $k^3\chi(k)$ ), pour la première sphère de coordination de l'atome de cuivre du CuS8-E (massif) et de l'hybride CuS8E/iPS (en aérogel). Pour cet ajustement de la sphère des premiers voisins, nous avons procédé comme suit:

**1-** La transformée de Fourier(TF) dans l'espace R du signal  $k^3\chi(k)$  (fig.III.11) est calculée pour k variant de 3.5 à 16 Å<sup>-1</sup> pour les deux systèmes étudiés. Ainsi, nous avons obtenu les fonctions de distribution radiale (non corrigée du déplacement du pic) des différentes sphères de coordination autour de l'atome de cuivre absorbant (figure III.12-a, c).

**2-** Pour ajuster la première sphère de proches voisins, nous avons sélectionné une gamme de R entre 0.80 à 1.85 Å, afin de séparer les contributions de la première sphère Cu-O de l'ensemble du signal expérimental en utilisant une transformée de Fourier inverse (figure III.13). Le pic issu de la TF inverse vers l'espace des k correspond au signal EXAFS partiel de la première sphère de coordination Cu-O.

**3-** Nous avons effectué les ajustements de la première sphère de coordination filtrée du signal expérimental total avec le programme ARTEMIS en ajustant les quatre paramètres électronique<sup>b</sup> ( $\Delta E_0$ ,  $S_0^2$ ) et les paramètres structuraux ( $R_i$ ,  $\sigma_i^2$ ) pour le CuS8E. Une fois les paramètres électroniques  $\Delta E_0$ ,  $S_0^2$  sont obtenus pour le CuS8-E nous les fixons pour le système hybride CuS8E/iPS (voir tableau 3). Ainsi, pour ce dernier, il ne restera que les deux paramètres structuraux ( $R_i$ ,  $\sigma_i^2$ ) à ajuster. Dans tous les ajustements le nombre d'oxygènes voisins est fixé. Les quatre paramètres électroniques

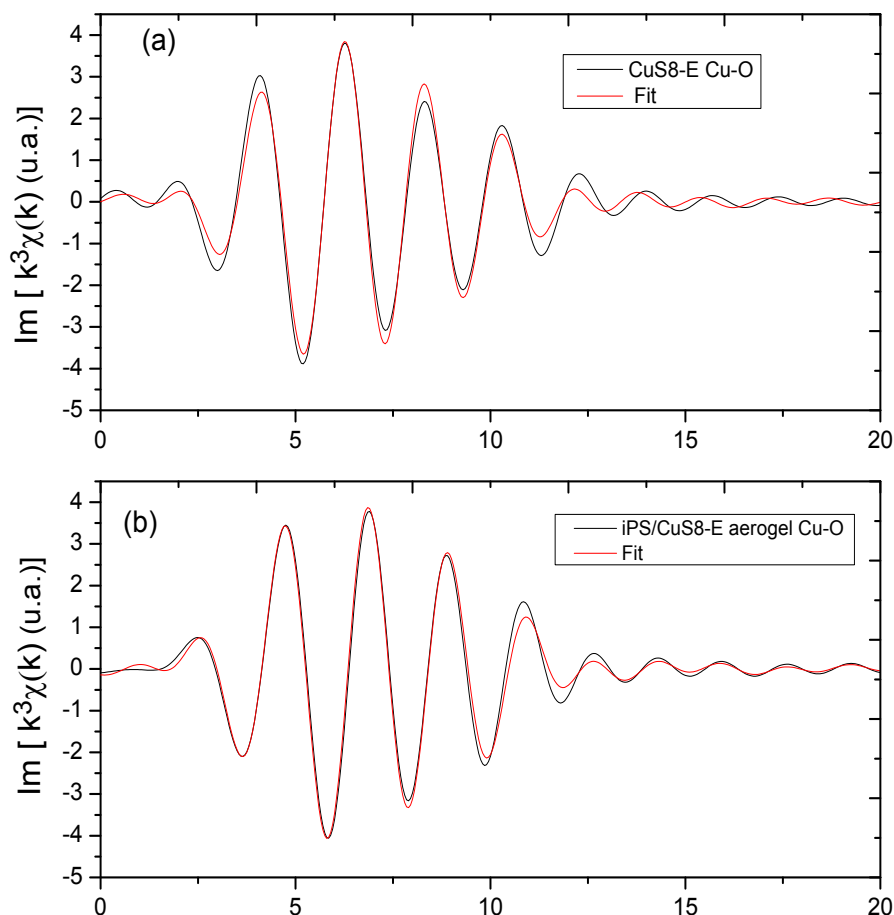
<sup>a</sup> Ces **paramètres structuraux** sont détaillés dans le chapitre II. En résumé :

$R_i$  est la distance entre l'absorbant (Cu dans notre cas) et les atomes diffuseurs de type i (mêmes Z atomique).  $R_{0i}$  est la distance utilisée dans le calcul théorique ajustable par  $\Delta R_i$  (le changement dans la longueur du chemin). Le nombre de chemins identiques ( $N_i$ ), le déplacement relative des atomes incluse dans le facteur de ( $\sigma_i^2$ ),).

<sup>b</sup> Les **paramètres électroniques**  $F_{\text{effi}}(k)$ ,  $\theta_i(k)$ , et  $\lambda(k)$  sont les amplitudes de diffusion effective, le déphasage total et le libre parcours moyen du photoélectron, respectivement. ( $\Delta E_0$ ) un déplacement en énergie par rapport au seuil et ( $S_0^2$ ) le facteur de réduction d'amplitude.

ajustés pour CuS8-E ( $\Delta E_0$ ,  $S_0^2$ ,  $R_i$ ,  $\sigma_i^2$ ) et les deux ( $R_i$ ,  $\sigma_i^2$ ) pour CuS8-E/iPS sont résumés pour la première sphère (0.8-1.85 Å) de voisins du cuivre dans le tableau 3 .

Les ajustements de la première sphère de proches voisins montrés sur la figure III.13, indiquent un très bon accord entre les distances du modèle envisagé<sup>21</sup> et les distances expérimentales du CuS8-E en poudre et du CuS8-E encapsulé dans l'iPS.



**Fig.II.13:** Transformées de Fourier inverses des signaux EXAFS filtrés de la première sphère d'oxygènes autour du cuivre pour le CuS8-E (a) et CuS8/iPS (b).

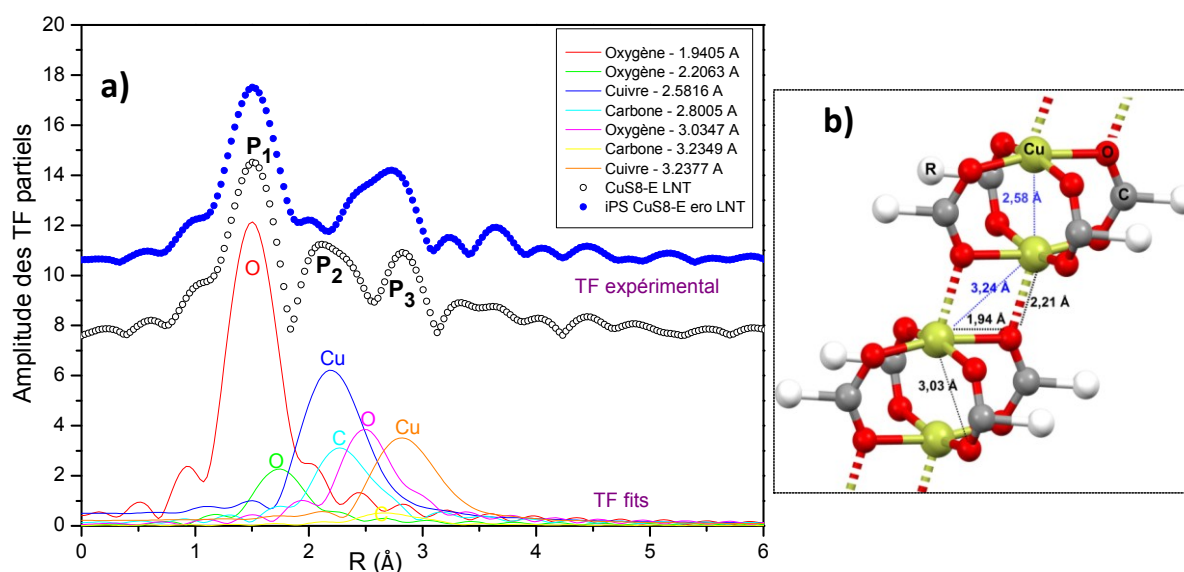
	$S_0^2$	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma_i^2$ (Å <sup>2</sup> )	E	$R_{Cu-O}$ (Å)	R%	$\chi^2$ réduit
CuS8E	0.8(1)	0(3)	0.003(1)	1.2E-3	1.95(1)	3.05	258
CuS8-E/iPS	0.8	0.15	0.004(2)	7.8 E-4	1.93(1)	1.18	223

**Tableau 3** paramètres structuraux obtenus de la procédure d'ajustement de la première sphère de voisins autour de cuivre, des spectres EXAFS au seuil Cu-K, de CuS8-E et CuS8-E/iPS.

### III.4.2. Discussion des résultats EXAFS:

La comparaison des spectres d'absorptions EXAFS (fig. III.11) du CuS8-E et du CuS8-E+iPS, montre une modification profonde de l'environnement local du cuivre après encapsulation. Les amplitudes des TF de ces oscillations EXAFS, donnent la distribution radiale des atomes autour du cuivre (figure III.12-a, c). Les ajustements aux modèles théoriques décrits plus haut, ont donné, pour chaque atome voisin du cuivre absorbeur, une distribution radiale partielle montrée sur la figure III.14.

Comme mentionné dans le premier chapitre, l'empilement des molécules carboxylates se réalise par interactions entre le cuivre et l'oxygène de la molécule voisine<sup>10</sup>, ce qui induit la formation de chaînes de bicuivre. Dans le modèle du complexe d'hexanoate du cuivre (utilisé pour nos ajustements)<sup>21</sup>, les sites du cuivre ont des oxygènes premiers proches voisins aux distances 0.194 nm (2 atomes), 0.197 nm et 0.202 nm. Les autres atomes proches voisins du cuivre sont les atomes d'oxygènes (à  $\sim 0.221$  nm inter, et  $\sim 0.303$  nm intra moléculaire), et les atomes de carbone (entre 0.280 nm et 0.293 nm et à 0.323 nm). Les contributions des atomes plus lointains ne sont pas détectées. En utilisant ces distances, les positions des pics ( $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ ) dans les pseudo-distributions radiales du CuS8-E en poudre (et même pour le CuS8 racémique, voir annexe A.III.2) sont assez bien reproduites (figure III.14). Ces positions de pics sont aussi en accord avec des travaux précédents de Abied et al<sup>22</sup>.



**Fig. III. 14 :** (a) Amplitudes des Transformées de Fourier (TF) du spectre d'absorption des rayons-X: (o) CuS8-E, (●) CuS8-E encapsulé. Les distributions radiales calculées pour chaque atomes sont données comme indiqué en insert. Un facteur de correction des positions des pics de 0,5Å doit être pris en compte. (b) schéma de la structure conclue pour le CuS8-E.

Nous confirmons donc que **le CuS8-E à l'état poudre** (idem pour le CuS8-racémique, voir annexe A.III.2) possède une structure à deux atomes de cuivre coordonnés par les quatre ligands pontants de 2-ethylhexanoates (voir schéma de la figure III.14-b), où chaque molécule de complexe bicuivre interagit avec son voisin par des liaisons faibles entre cuivre et oxygène Cu--O.

A l'**état encapsulé**, le premier pic principal associé au Cu--O plus proche voisin intramoléculaire n'est pas affecté par l'encapsulation. Les ajustements (résumés en tableau 3) montrent que les paramètres

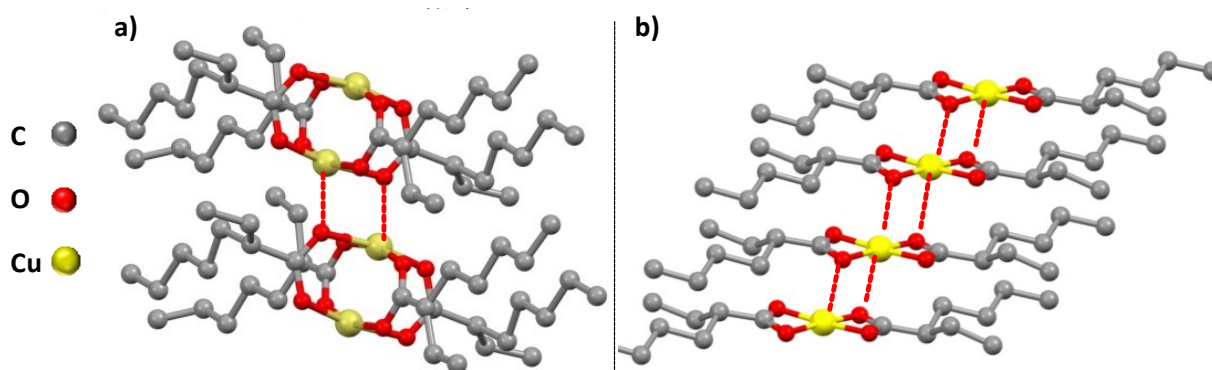
de la structure locale de cette première sphère de coordination sont similaires: avant encapsulation  $R_{Cu-O} = 1.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$  et après  $R_{Cu-O} = 1.93 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . En revanche, une modification drastique de l'arrangement local est observée dans les sphères de coordinations suivantes. Plus particulièrement, le pic correspondant dans le cas du CuS8-E en poudre à la distance entre cuivre intramoléculaire est altéré de façon très significative après encapsulation et une contribution nouvelle apparait, déplacée d'environ  $0.4 \text{ \AA}$  vers les grandes distances (figure III.14). Ce résultat suggère que la distance Cu-Cu intramoléculaire augmente après encapsulation. On peut noter que la distance Cu-Cu intermoléculaire semble diminuer légèrement ( $0.2 \text{ \AA}$ ) après encapsulation, ce qui est cohérent avec l'apparition d'un empilement des molécules en chaîne de spins linéaire comme suggéré dans la figure III.11.

Ainsi ces résultats de l'EXAFS indiquent qu'une modification significative de l'arrangement des molécules CuS8 a eu lieu à l'état encapsulé. Nous tenterons d'apporter une explication à cette modification au travers d'une analyse par spectroscopie infrarouge. L'origine de cette déformation de la « cage » du complexe de cuivre n'est pas encore comprise, mais elle est certainement à l'origine de la modification des propriétés magnétiques précédemment observées. Pour l'heure, deux effets peuvent être envisagés: les contraintes imposées par les chaînes de polymère autour des filaments de CuS8 sont susceptibles de déformer la structure de la cage de la molécule CuS8. Cette déformation peut avoir lieu soit par un étirement dans la direction Cu-Cu soit par un cisaillement dans les plans Cu-O4 par environ  $10^\circ$ . Par exemple, l'altération du plan CuO4 vers une structure pyramidale, peut faire l'effet. Autrement, un processus de cisaillement requis à chaque atome de cuivre de bouger dans des sens opposés par environ  $0.5 \text{ \AA}$ .

### III.5. Étude de la structure et de l'assemblage du complexe de bicuivre par spectroscopie Infrarouge:

#### III.5.1. Approche FTIR pour les complexes de bicuivre

A l'instar de l'EXAFS, la spectroscopie IR fournit des informations effectives sur l'ordre local, la coordination des molécules ainsi que leur méso-morphisme. Les molécules de carboxylates du bicuivre(II) sont connues pour avoir leurs deux atomes de cuivre coordonnés par les quatre ligands carboxylate « *bidentates pontants* » (figure.III.14-a). Une deuxième coordination, plus rare, correspond à des ligands « *bidentate chélatants* » chaque atome de cuivre (figure.III.14-b), le résultant dans ce cas sont des molécules monocuivre(II).

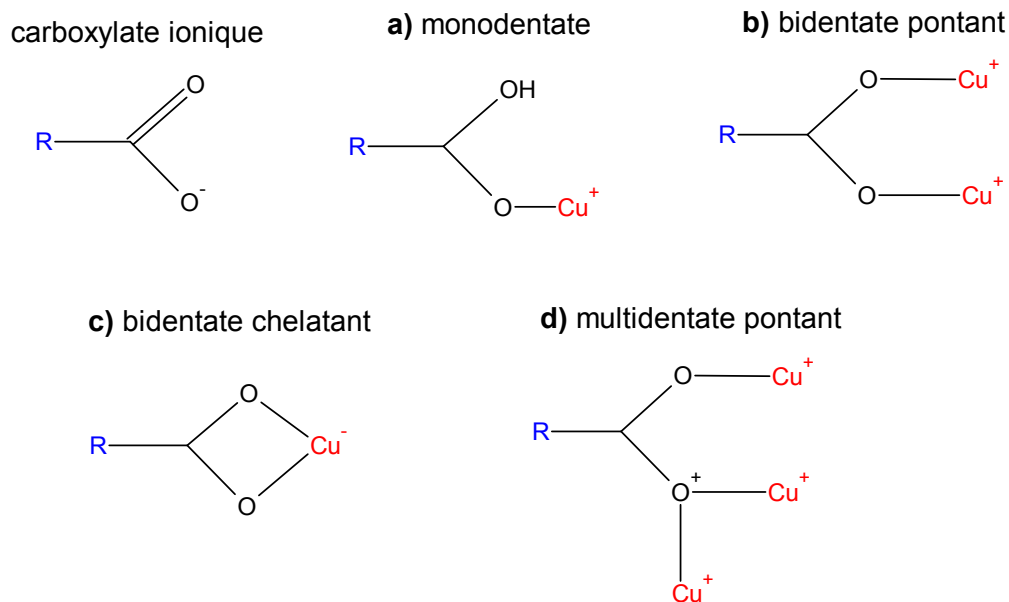


**Fig. III. 14:** Coordination de ligands 2-ethylhexaonate au cuivre(II), en (a) bidentate pontant (bicuivre) et (b) en bidentate chélatant (monocuivre). Les lignes discontinues montres l'assemblage des molécules par des faibles interactions Cu-O intermoléculaires.

Il est admis que, l'équilibre responsable de la coordination d'un ligand L au métal M:  $M+nL \rightleftharpoons ML_n$ , ayant pour produit des molécules au métal chélaté (figure III.15-c) est plus favorable que celui produisant un métal en coordination mono-dentate (figure. III.15-a). Ceci correspond à **l'effet chélate**<sup>23</sup>, justifié principalement par l'augmentation plus importante de l'entropie dans la formation de molécules chélates (bidentates ou polydentates) que les molécules monodentates. Néanmoins, notre cas avec les molécules CuS8 est plus subtil, car les ligands du monocuivre et du bicuivre ne sont pas des monodentates, mais toujours des bidentates qui sont chélatants dans un cas et pontants dans l'autre cas, ce qui fait que l'effet chélate doit être moins important.

En IR les modes de vibrations d'étirement (symétrique et antisymétrique) des groupements carboxylates ( $COO^-$ ) donnent des bandes dans la région  $1400-1650\text{cm}^{-1}$ . La séparation entre les bandes symétriques et antisymétriques ( $\Delta\nu_{COO} = \nu_{COO\text{as}} - \nu_{COO\text{s}}$ ), est largement utilisée dans la littérature<sup>24,25,26</sup> pour déterminer la force de liaison du ligand avec le métal et distinguer le type de coordination carbone-métal (figure.III.15). Typiquement, dans une coordination de ligands en *bidentate pontant*, le mode antisymétrique donne une bande vers  $1585\text{cm}^{-1}$ , alors que le mode symétrique produit une bande moins intense vers  $1425\text{cm}^{-1}$  (jusqu'à  $1416\text{cm}^{-1}$ ). Ce type de coordination produit une différence  $\Delta\nu_{COO}$  entre 150 et  $170\text{cm}^{-1}$ , tandis qu'une structure avec des ligands *bidentates chélatants* est caractérisée par  $\Delta\nu_{COO} \sim 100\text{cm}^{-1}$ .

Diverses coordinations existent entre ligands carboxylates et métaux de transition (figure III.15). Deacon<sup>24</sup> et d'autres<sup>27,28</sup>, ont établi à partir de données empiriques la diminution de  $\Delta\nu_{COO}$  selon la coordination ligand-métal dans l'ordre : **monodentate** ( $>200\text{cm}^{-1}$ ) > **ionique** ( $160-200\text{cm}^{-1}$ ) > **bidentate pontant** ( $150-170\text{cm}^{-1}$ ) > **bidentate chélatant** ( $\sim 100\text{cm}^{-1}$ ).



**Fig III.15:** différents types de coordination entre ions carboxylates et atomes de cuivre.

Typiquement le  $\Delta\nu_{COO}$  pour l'ion acétate est d'environ  $165\text{cm}^{-1}$ . Avec une coordination monodentate, la redistribution de la densité électronique de l'ion réduit l'équivalence des deux liaisons aux atomes d'oxygène. Ceci doit augmenter l'étirement  $\nu_{COO}$  asymétrique et diminuer le  $\nu_{COO}$  symétrique, ce qui fait que le  $\Delta\nu_{COO}$  augmente par rapport à son ion carboxylate libre. Par contre, une coordination chélaté de l'ion diminue le  $\nu_{COO}$  asymétrique et par conséquent le  $\Delta\nu_{COO}$ .

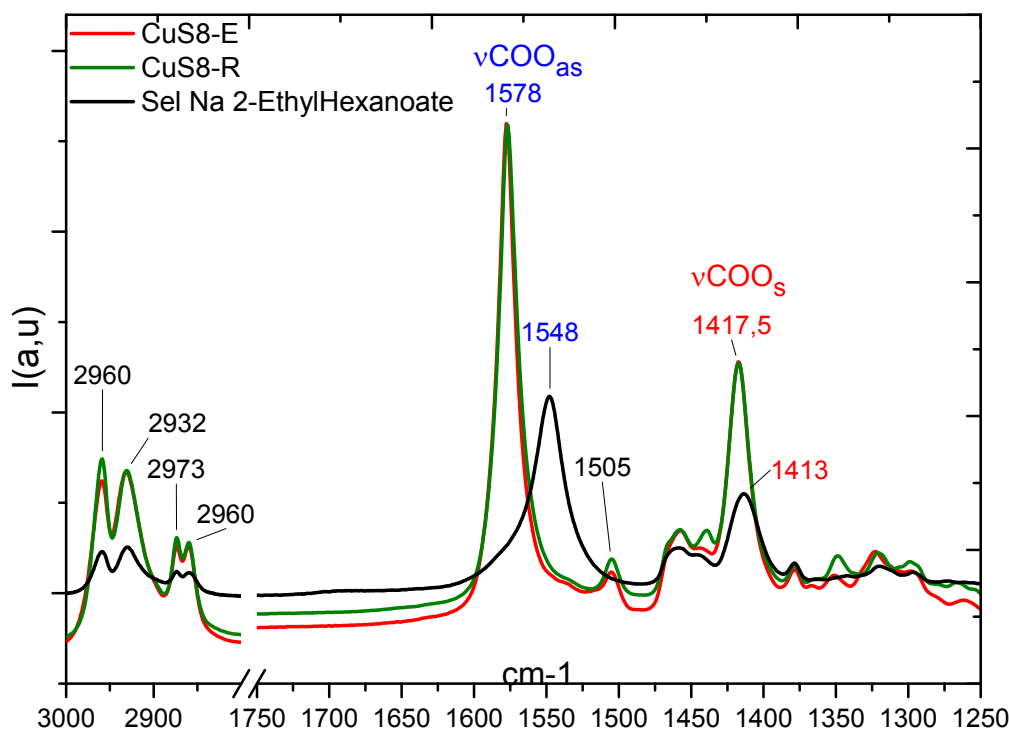
Finalement une coordination pontante des ligands aux ions métalliques diminuera le  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  par diminution des deux bandes  $\nu_{\text{COO}}$  symétrique et antisymétrique.

En se basant sur les données de la littérature des variations du  $\Delta\nu_{\text{COO}}$ , nous avons étudié l'évolution in situ en température des bandes du groupement carboxylate du CuS8, en solution dans la *trans*-décaldine, ensuite nous avons suivi le devenir de ces bandes dans le cas des molécules CuS8 encapsulées dans l'iPS. Nous devons garder à l'esprit que ces valeurs données pour la séparation  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  entre modes de vibration symétrique et antisymétrique sont mesurées sur des composés à l'état solide<sup>24,29</sup> contrairement à notre cas de CuS8 en solution. L'attribution des bandes repose donc sur l'hypothèse qu'elles sont valables en toutes circonstances.

### III.5.2. Résultats

Pour comprendre les différentes bandes IR de notre complexe CuS8 assemblé en solution ou encapsulé dans l'iPS, nous avons comparé dans un premier temps, les spectres des poudres de CuS8 issues de la synthèse avec l'ion libre  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$  de son sel de sodium. Ensuite, nous avons suivi en température les processus de formation et de fusion des filaments CuS8 dans la *trans*-décaldine et dans le gel de l'iPS/TD.

Les spectres IR des molécules CuS8 racémique et énantiomère, ainsi que l'ion 2-ethylhexanoate de sodium ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) sont présentés dans la figure III.16. Ces spectres IR peuvent être essentiellement examinés dans deux domaines de nombres d'onde:



**Fig. III.16** : spectres IR en ATR des poudres du bicuivre énantiomère (CuS8-E), racémique (CuS8-R) et du sel de sodium 2-ethylhexanoate.

- Le domaine comportant les **bandes entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$**  présente la signature caractéristique des modes d'élongation symétrique et antisymétrique des  $\text{CH}_2$ , à  $2860$  et  $2932\text{ cm}^{-1}$



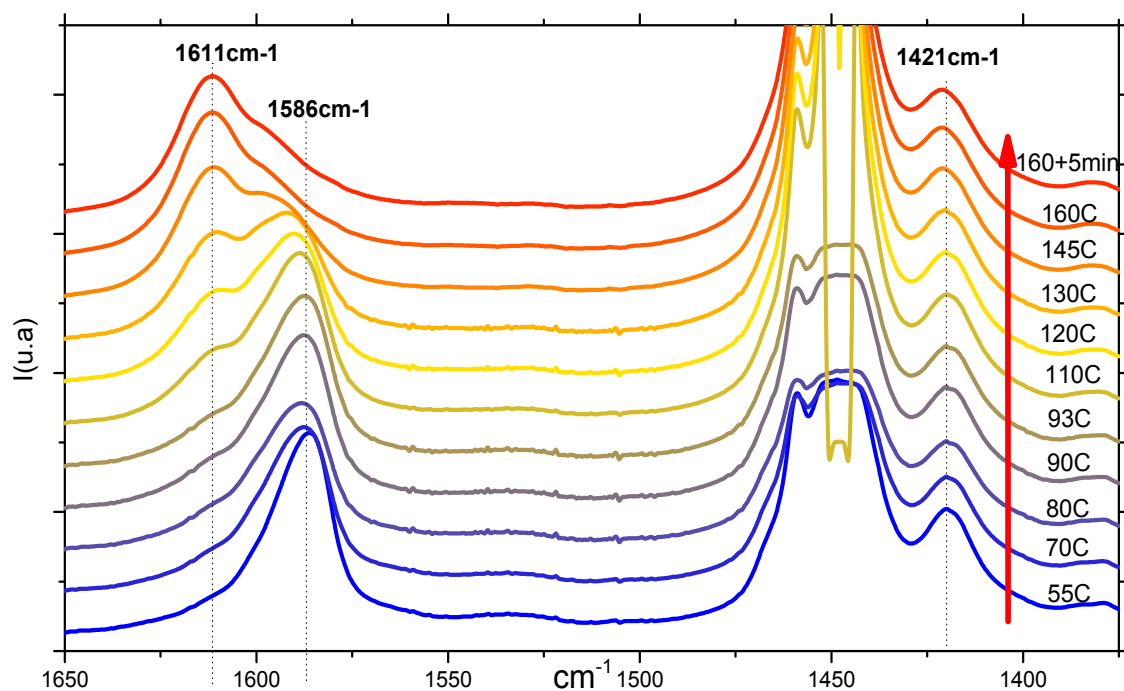
respectivement. Le rapport des intensités  $I_{2930}/I_{2850}$  est généralement utilisé pour qualifier l'arrangement et la conformation des chaînes alkyls<sup>30,31</sup>. Malheureusement ces informations sont occultées par les bandes saturées de la *trans*-décaline dans ce domaine de fréquences. C'est pour cela que dans la suite, pour la compréhension de l'assemblage des molécules CuS8 dans la *trans*-décaline, nous nous focaliserons sur le domaine des carboxylates (1350-1650 $\text{cm}^{-1}$ ) qui est peu influencé par le solvant.

- Les **bandes entre 1350  $\text{cm}^{-1}$  et 1650  $\text{cm}^{-1}$**  sont assignées essentiellement aux modes de vibrations du groupement carboxyle. Pour les molécules CuS8 racémiques et énantiomères nous remarquons que leurs spectres sont pratiquement identiques. Une bande intense de vibration d'étirement COO antisymétrique apparait à 1577 $\text{cm}^{-1}$  et une bande moins intense de l'étirement COO symétrique à 1417 $\text{cm}^{-1}$  en recouvrement avec les bandes de vibrations de cisaillement du polyméthylène  $\delta\text{CH}_2$  à 1445 et 1457 $\text{cm}^{-1}$ . La séparation résultante  $\Delta\nu = \nu\text{COOas} - \nu\text{COOs} = 1577 - 1417\text{cm}^{-1} = 160\text{cm}^{-1}$  relève typiquement d'une molécule bicuivre de ligands bidentates en coordination pontante. Quant à l'ion libre de **2-ethylhexanoate ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$ ) du sodium**, ses bandes à 1548 et 1413 $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux étirements  $\nu\text{COOs}$  et  $\nu\text{COOas}$  rapportés dans la littérature pour les ions carboxylates aliphatiques<sup>32</sup>. Après la substitution du sodium par un atome de cuivre, une liaison forte se réalise entre le cuivre et les ligands pontants qui se manifeste par un déplacement de  $\nu\text{COOs}$  et  $\nu\text{COOas}$  vers les hautes fréquences (à 1417 et 1578 $\text{cm}^{-1}$ , respectivement). En comparant le  $\Delta\nu\text{COO} = 1548\text{ cm}^{-1} - 1413\text{ cm}^{-1} = 135\text{ cm}^{-1}$  résultant avec celui de la molécule CuS8, nous constatons une différence des déplacements  $\Delta\nu\text{COO}$  de 25 $\text{cm}^{-1}$  après coordination des ligands avec le cuivre. En fait, le  $\Delta\nu$  pour l'ion 2-ethylhexanoate est plus grand que les valeurs connues pour une coordination des molécules chélates ( $\sim 100\text{cm}^{-1}$ ). Ceci indique que l'ion de sodium est faiblement coordonné par les ligands chélatant 2-ethylhexanoate qui ne sont pas « libres »<sup>26</sup> au sens propre.

Après avoir étudié la molécule CuS8 et l'ion 2-ethylhexanoate, nous avons entamé l'étude du **processus de formation des filaments supramoléculaires du CuS8 dans la *trans*-décaline:**

Nous avons préparé une solution de **4%CuS8-E/TD** par chauffage jusqu'à 160 °C ensuite trempé à -20°C pendant 30minutes. Les spectres IR obtenus lors du chauffage de cette solution sont présentés dans la figure III.17.

Les bandes aux fréquences  $< 1400\text{cm}^{-1}$  sont dominées essentiellement par les bandes de la *trans*-décaline (voir le spectre de la *trans*-décaline en annexe figure A. III.3). Fort heureusement la bande saturée vers 1450 $\text{cm}^{-1}$  de TD n'occulte pas complètement la bande d'étirement COO symétrique. Dans la suite de cette étude spectroscopique, nous nous intéressons uniquement aux bandes de vibrations du groupement carboxylate se situant entre 1650 et 1400 $\text{cm}^{-1}$ .

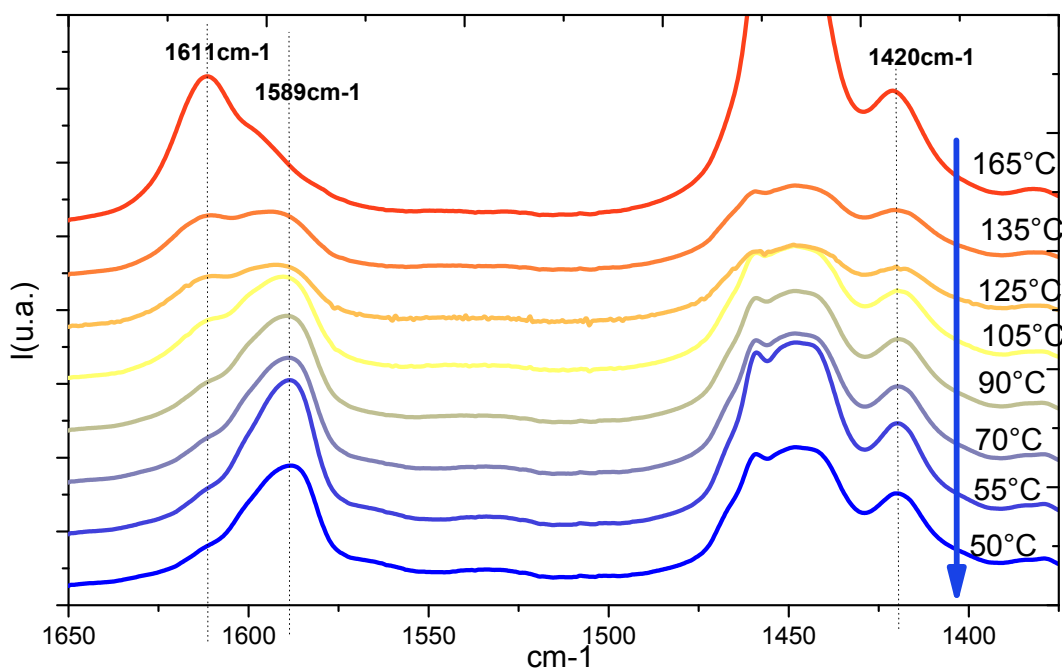


**Fig.III. 17** : spectres IR en chauffage de la solution 4%CuS8-E+TD préparée par trempé de 165 à  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Nous obtenons pour cette solution aux basses températures ( $30-90^{\circ}\text{C}$ ) une bande  $\nu\text{COO}$  symétrique à  $1421\text{cm}^{-1}$  (poudre à  $1417\text{cm}^{-1}$ ) et une bande  $\nu\text{COO}$  asymétrique à  $1586\text{cm}^{-1}$  (poudre à  $1577\text{cm}^{-1}$ ) d'où  $\Delta\nu\text{COO}=165\text{cm}^{-1}$ . Ainsi le  $\Delta\nu\text{COO}$  n'est pas significativement modifié par rapport à l'état poudre ( $\sim 160\text{cm}^{-1}$ ). Nous concluons qu'en solution, le CuS8-E est toujours en coordination *bidentate pontant*. Il est néanmoins important de noter que les positions des bandes  $\nu\text{COO}$  symétrique et antisymétrique ont augmenté respectivement de 6 et  $8\text{cm}^{-1}$  par rapport à l'état poudre. Ceci peut s'interpréter comme une modification de l'arrangement local différente des molécules CuS8-E en filaments dans la *trans*-décaldine par rapport aux cristaux de poudres.

En augmentant la température de  $95^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $160^{\circ}\text{C}$ , la bande à  $1586\text{cm}^{-1}$  se déplace au fur et à mesure vers  $1612\text{cm}^{-1}$  tandis que la bande à  $1421\text{cm}^{-1}$  reste relativement constante. A  $160^{\circ}\text{C}$  on observe donc une séparation importante entre les deux modes d'étirement  $\Delta\nu\text{COO}= \nu\text{COO}_{\text{as}} - \nu\text{COO}_{\text{s}}=191\text{cm}^{-1}$  qui signifie que les ligands 2-ethylhexanoate ne sont pas en simple coordination bidentate pontante. Cette séparation  $\Delta\nu\text{COO}$  rappelle celles obtenues sur les ligands ioniques<sup>24,26,28,33</sup> se situant entre  $160-200\text{cm}^{-1}$ . Dans notre cas de CuS8 dans la *trans*-décaldine, la possibilité d'avoir des ligands carboxylates non-coordinés (ioniques) est écartée vu le caractère apolaire de notre solvant. En fait, l'augmentation à  $160^{\circ}\text{C}$  de la séparation  $\Delta\nu=191\text{cm}^{-1}$  va dans le sens des bidentates pontants. Nous supposons alors qu'elle correspond à un multidentate (fig.15-d) de quelques molécules qui préfèrent être agrégées à haute température. Cette hypothèse n'est pas déraisonnable sachant qu'à  $160^{\circ}\text{C}$  la solution du CuS8-E/TD devient opaque (bleue très foncée), alors qu'elle était bleue transparente à la température ambiante. Ce qui pourrait signifier la formation à ces températures de petits agrégats qui diffusent la lumière.

Examinons maintenant le **refroidissement de la solution CuS8-E/TD** à 1°C/min à partir de 165°C. Globalement les spectres IR (figure III.18) de cette transformation montrent le processus d'auto-assemblage discuté plus haut. La bande à 1421cm<sup>-1</sup> assignée à l'étirement symétrique νCOOs reste constante, tandis que la bande d'étirement antisymétrique se trouvant à 1611cm<sup>-1</sup> à la température de 165°C se déplace vers 1589cm<sup>-1</sup> à mesure que la température diminue. Nous associons ce déplacement de bande à la transformation des espèces multidentates en molécules CuS8 en coordination bidentate et auto-assemblées en filaments.



**Fig.III. 18** : spectres IR en refroidissement à partir de 160°C de 4%CuS8-E+TD.

Vers 90°C le processus est terminé. Cependant nous pouvons toujours remarquer des épaulements à 160°C et à 50°C à droite du pic νCOOs à 1611cm<sup>-1</sup> et à gauche du pic 1589cm<sup>-1</sup>, respectivement, qui suggèrent qu'à 160°C des molécules CuS8-E persistent en coordination bidentate pontant et qu'à 50°C une proportion de ligands demeurent multidentates. Le déplacement  $\Delta\nu_{\text{COO}}=189\text{cm}^{-1}$  à 165°C diminue à basse température jusqu'à  $\Delta\nu_{\text{COO}}=169\text{cm}^{-1}$ . En laissant la solution vieillir à ces températures, les épaulements disparaissent et la largeur de ces bandes rétrécit.

Ces expériences de spectroscopie Infrarouge réalisées sur le CuS8-E ont été aussi reproduites sur le CuS8-R. Dans la figure III.19 nous montrons des spectres de la molécule **CuS8-R dans la trans-décaldine** en refroidissement à partir de 160°C par 1°C/min:

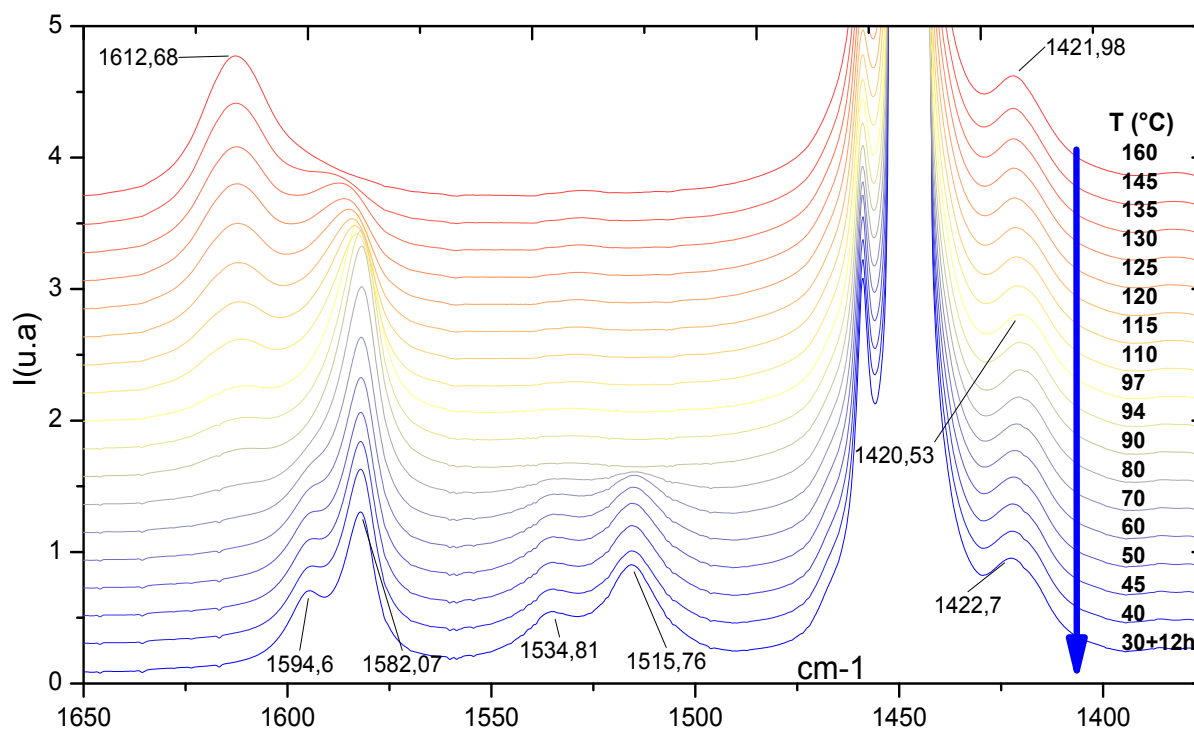


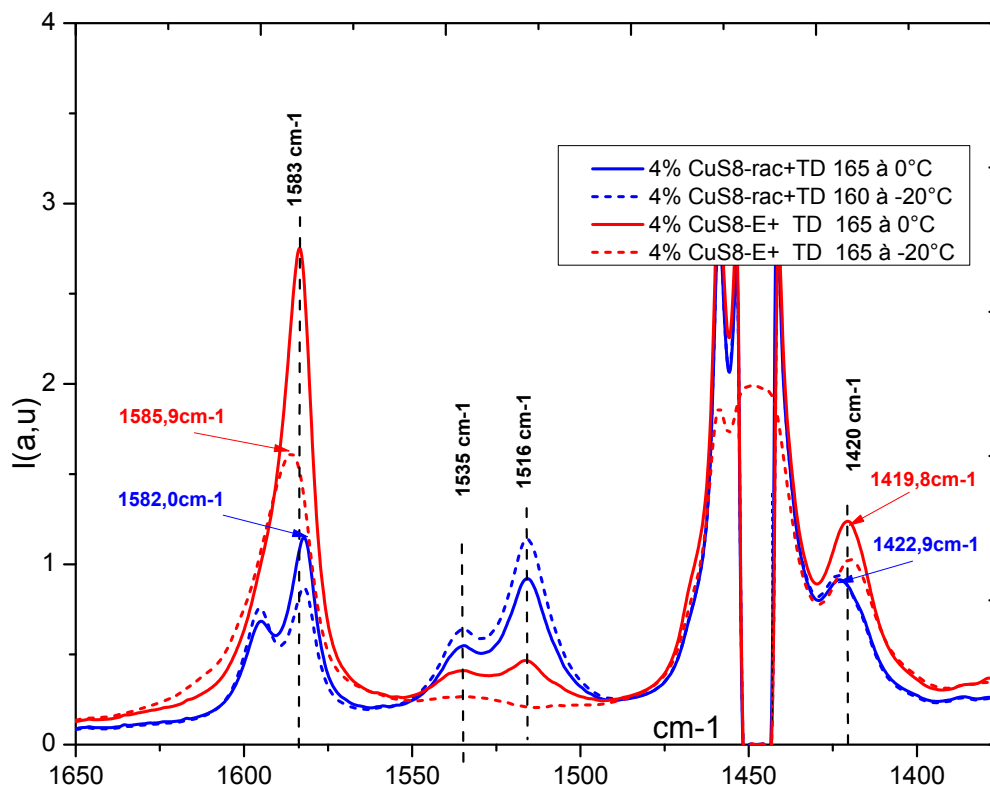
Fig.III. 19 : spectres IR en refroidissement à partir de 160°C de 4%CuS8-R+TD.

À 160°C les molécules du bicuivre racémique montrent des bandes de vibration COO symétrique à  $1422\text{cm}^{-1}$  et antisymétrique à  $1612\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont exactement les mêmes montrées par le complexe énantiomère (CuS8-E) dans les mêmes conditions.

Cependant en refroidissant jusqu'à l'ambiante, des spectres complexes avec des dédoublements de bandes sont observés. Ils sont dus, semble-t-il, à des couplages entre niveaux vibratoires (fondamentales et harmoniques) de type résonance de Fermi<sup>34(P75),35</sup>. La bande vers  $1582\text{cm}^{-1}$  de la vibration  $\nu\text{COO}$  antisymétrique correspond à un  $\Delta\nu\text{COO}=160\text{cm}^{-1}$  qui est typiquement associable à une coordination *bidentate pontant* des molécules CuS8-R. Par ailleurs, il conviendrait d'assigner<sup>36</sup> la bande vers  $1515\text{cm}^{-1}$ , avec  $\Delta\nu\text{COO} = 1515-1422\text{cm}^{-1}=93\text{cm}^{-1}$ , à la vibration  $\nu\text{COO}$  antisymétrique d'une molécule où le cuivre est par les ligands carboxylates (voir schéma figure III.14-b). En effet, il a été trouvé par Fausto et al<sup>36</sup> dans des molécules analogues au CuS8, que les molécules chélatées à un seul cuivre proviennent de la présence d'une mésophase cristal liquide dans le système. Dans notre cas de l'hybride CuS8-E/iPS, ces espèces chélatées de cuivre (II) sont responsables de la susceptibilité paramagnétique manifestée à basse température (proportion calculée~ 8%), en plus de la réponse antiferromagnétique des molécules bicuivre(II) (CuS8). Si nous revenons aux spectres de poudres présentées au début de cette étude (fig.III.16), nous remarquons une bande très faible vers  $1505\text{cm}^{-1}$ , qui indique aussi la présence de ces molécules monocuivre après synthèse. Leur proportion déduit de la réponse paramagnétique trouvée en SQUID est de 0.3%.

Nous concluons qu'en refroidissant lentement ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à partir de  $160^\circ\text{C}$  la solution CuS8-R produit une proportion de molécule chélatées (monocuivre) à l'inverse de la solution CuS8-E. Cela met en évidence une coordination en solution différente du cuivre aux ligands énantiomères et racémiques.

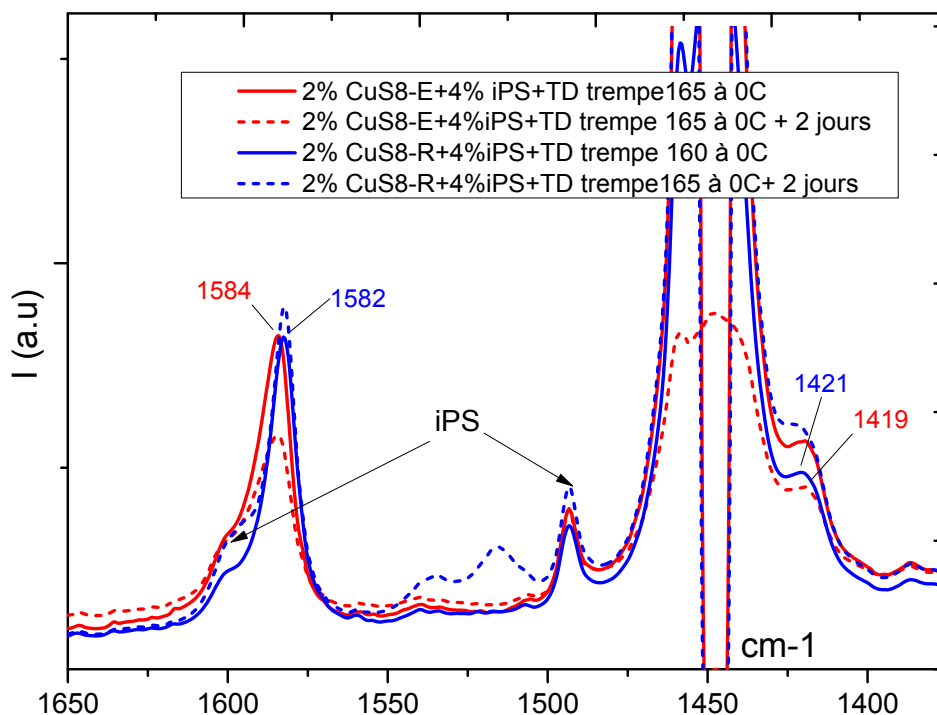
Par ailleurs, nous avons constaté pour le CuS8-E et le CuS8-R, que la formation de ces espèces chélatées est un processus très sensible aux conditions de trempe (température et temps). Quand on laisse vieillir les solutions (quelques heures pour le CuS8-rac et quelques jours pour CuS8-E), les bandes des molécules chélatées se manifestent à 1515 et à 1535 $\text{cm}^{-1}$  (voir figure III.20). Ces bandes croissent plus tôt et plus significativement pour le racémique que pour l'énantiomère. La formation de ces chélates de monocuivre se réalise pour le racémique très vite dans le temps et peu importe la température de la trempe. Quant au CuS8 énantiomère, les bandes 1515 et 1535 $\text{cm}^{-1}$  n'apparaissent pas directement après refroidissement mais seulement après quelques jours de vieillissement.



**Fig.III.20** : Spectres infrarouge des solutions préparées par différentes trempes (comme indiqué sur la légende). La solution CuS8-E/TD a été laissée en conditions ambiantes 2 jours et la solution CuS8-R/TD a été laissée ~ 3 heures.

#### Étude de l'encapsulation dans le polystyrène:

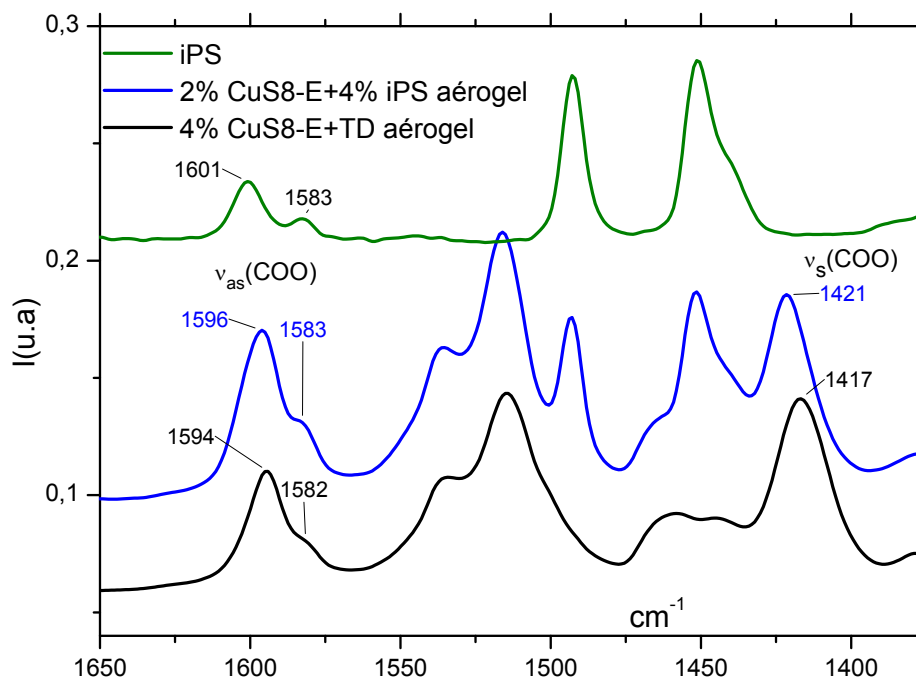
Afin de suivre le devenir de la molécule **CuS8 au sein du gel de l'iPS**, nous avons enregistré les spectres IR pour le 2% racémique ou énantiomère dans le gel de 4%iPS+*trans*-décaldine après différentes trempes. Les spectres obtenus sont présentés dans les figures III.21.



**Fig. III. 21:** spectres IR des solutions 2%CuS8+4%iPS+TD après trempe de 165°C à 0°C, ensuite laissée dans le temps.

La séparation entre bandes de vibrations des étirements symétriques et antisymétriques trouvée après encapsulation est de  $\Delta\nu_{\text{COO}}=165\text{cm}^{-1}$  pour le CuS8-E encapsulé et de  $161\text{cm}^{-1}$  pour le CuS8-R encapsulé. Ces valeurs correspondant aux molécules bicuivres (bidentates) ne changent pas dans le temps. Nous pouvons conclure qu'à l'état encapsulé les molécules CuS8 sont plus stables par rapport à l'état de solution. Par ailleurs, après quelques jours le CuS8-R+iPS montre des bandes vers  $1515\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des molécules de monocuivre chélate qui sont d'intensité faible comparée au CuS8/TD dans la figure III.20, tandis que ces bandes ne sont pas observées pour le CuS8-E+iPS.

Les échantillons étudiés jusqu'ici à l'état de solution ou gel, ont été repassés en **IR après séchage supercritique au CO<sub>2</sub>**: Nous présentons sur la figure III.22 les spectres obtenus après séchage de la solution 4%CuS8-E+TD et de l'hybride 2%CuS8-E+4%iPS+TD. Nous remarquons que les bandes à  $1515$  et  $1535\text{cm}^{-1}$  que nous avons assignées auparavant aux molécules monocuivre (chélates) apparaissent fortement après séchage. Ceci est en accord avec les résultats SQUID montrant environ 8% de monocuivre qui donnait un fort signal paramagnétique aux basses températures. Il est par contre difficile d'estimer leur proportion à partir de ces spectres IR sans connaître les coefficients d'extinction molaire exacts de ces molécules monocuivre. Notamment comme les spectres ont été recueillis en réflexion (ATR), qui ne sonde pas forcément tout le volume de l'échantillon mais uniquement une fine épaisseur, il se pourrait que les intensités soient faussées par l'inhomogénéité de surface de l'échantillon (CuS8-E non encapsulé).

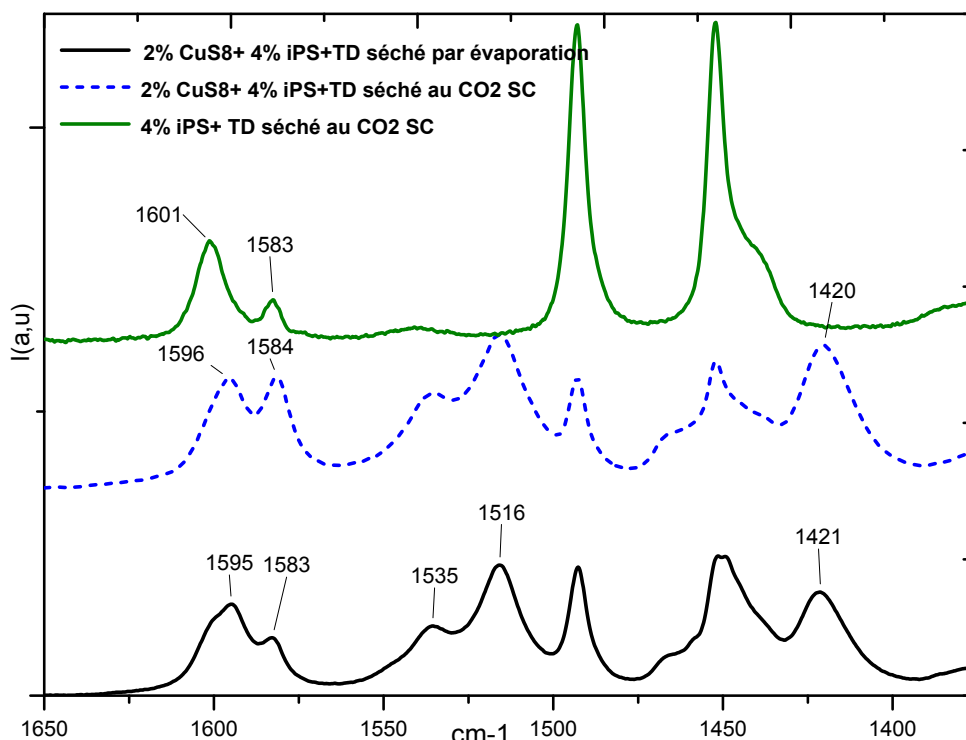


**Fig. III. 22:** comparaison des spectres IR après séchage par  $\text{CO}_2$  supercritique de l'hybride 2% CuS8-E+4%iPS/TD et du 4%CuS8-E/TD.

En fait, les bandes 1583 et 1596 sont difficiles à assigner comme l'iPS montre des bandes près de ces fréquences. La séparation  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  entre mode symétrique et antisymétrique reste toujours celle caractéristique des bidentates pontants. Cependant, la séparation  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  pour le CuS8-E ( $178 \text{ cm}^{-1}$ ) non encapsulé diminue après encapsulation à  $175 \text{ cm}^{-1}$ . Cette diminution de  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  indique clairement une modification de l'arrangement local des groupements carboxylates, ce qui donne un soutien de plus aux résultats EXAFS et SQUID de la modification de la structure moléculaire après encapsulation.

Une question légitime se pose: est-ce-que le changement des propriétés structurales et magnétiques des molécules CuS8 après encapsulation ne serait pas induit par le séchage au  $\text{CO}_2$ ? Pour répondre à cette question nous avons analysé en IR des échantillons réalisés par séchage par évaporation sous la hotte pendant plusieurs jours comparés aux aéro-gels issus du séchage supercritique. Nous avons conclu des spectres de la figure III.23 qu'il n'y a pas de différence entre les deux séchages. Néanmoins une bande apparaît vers  $1594 \text{ cm}^{-1}$ , qui n'existait pas à l'état gel est observée dans les deux cas.

En outre, rappelons que nous avons vérifié que le magnétisme du système CuS8 après séchage ne change que très légèrement par rapport à la poudre issue de la synthèse. Donc nous estimons que le séchage au CO<sub>2</sub> n'a pas d'effet sur la structure moléculaire.



**Fig. III. 23:** comparaison des spectres IR après séchage par évaporation et séchage par CO<sub>2</sub> supercritique.

**Discussion des résultats infrarouge:**

Nous résumons dans le tableau 4 les séparations  $\Delta\nu_{\text{COO}} = \text{COOas} - \text{COOs}$ , pour les deux complexes racémique et énantiomère, avant et après encapsulation et à différentes températures de tremp:

	conditions	COOs (cm <sup>-1</sup> )	COOas (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_{\text{COO}}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>CuS8-R poudre</b>	Après synthèse	1417	1578	160
<b>CuS8-E poudre</b>	Après synthèse	1417	1578	160
<b>4%CuS8-E/TD</b>	165 à 0°C	1420	1583	163
<b>4%CuS8-E/TD</b>	165 à -20°C	1420	1586	166
<b>4%CuS8-R/TD</b>	165 à 0°C	1423	1582	159
<b>4%CuS8-R/TD</b>	165 à -20°C	1423	1582	159



<b>2%CuS8E+4%iPS/TD</b>	165 à 0°C	1420	1584	164
<b>2%CuS8E+4%iPS/TD</b>	165 à -20°C	1419	1584	165
<b>2%CuS8R+4%iPS/TD</b>	165 à 0°C	1422	1582	160
<b>2%CuS8R+4%iPS/TD</b>	165 à -20°C	--	--	--

<b>CuS8-E aérogel</b>	160 à 0°C	1417	1594*	177
<b>CuS8E+iPS aérogel</b>	165 à 0°C	1420	1596*	176
<b>CuS8E+iPS aérogel</b>	165 à -20°C	1421	1595*	174

**Tableau 4:** bandes de vibrations d'étirement du groupement carboxylate pour les différents échantillons. (\*) Il est possible que ces bandes soient dues en partie à l'iPS.

Pour tous les échantillons, la tendance générale constatée est que le  $\Delta\nu\text{COO}$  ne change pratiquement pas avec la trempe à 0°C ou -20°C. En revanche, une différence du  $\Delta\nu\text{COO}$  est toujours remarquable entre molécule énantiomère et racémique. Les deux bandes symétrique ( $1417\text{cm}^{-1}$ ) et antisymétrique ( $1578\text{cm}^{-1}$ ) pour les molécules CuS8 à l'état poudre se déplacent vers les hautes fréquences une fois les molécules sont réassemblées dans le solvant. La séparation  $\Delta\nu\text{COO}$  trouvée après assemblage des molécules CuS8 dans la *trans*-décaline est d'environ  $5\text{cm}^{-1}$  plus grande dans la solution des molécules racémiques que les énantiomères. Certainement cette différence entre énantiomère et racémique provient de la chiralité des ligands formant ces molécules. Les ligands de la molécule racémique sont un mélange de forme droite (R) et gauche (S), tandis que la molécule énantiomère est formée uniquement de la forme (R).

Après séchage au  $\text{CO}_2$  le  $\Delta\nu\text{COO} \sim 175\text{ cm}^{-1}$  des molécules CuS8-E seules ou dans l'iPS, est très grand devant le  $\Delta\nu\text{COO} \sim 165\text{cm}^{-1}$  de l'état gel. Ceci dit, le  $\Delta\nu\text{COO}$  est toujours caractéristique des bidentates. La question qui reste posée est: est ce que cette différence  $\Delta\nu\text{COO}$  entre gel et aérogel de CuS8 encapsulé est en corrélation avec l'effet observé en magnétisme?

Par ailleurs, nous rappelons que de l'étude de diffusion des neutrons (SANS) nous avons démontré qu'une partie ( $\sim 1\%$ ) des filaments CuS8 restait libre. Cette partie pourrait cristalliser dans le temps, et donner probablement le signal des chélates (monocuivres).

### III.6. Conclusion partielle du système CuS8/iPS

Nous avons réalisé une étude approfondie des complexes de cuivre à l'état poudre et mélangés avec l'iPS. Les analyses thermiques ainsi que la diffusion des neutrons ont révélé que le système hybride CuS8/iPS est constitué de filaments monomoléculaires de CuS8 encapsulés dans les fibrilles de l'iPS par effet de nucléation hétérogène. Le magnétisme des molécules CuS8 après encapsulation se transforme d'un système antiferromagnétique avec échange uniquement intramoléculaire en un système présentant à la fois des interactions intra et intermoléculaires. Nous avons réussi à ajuster ce dernier système au modèle de chaîne d'Heisenberg de spins antiferromagnétiques avec un couplage inter/intramoléculaire alterné ( $\alpha=0.22$ ). Ceci ouvre la voie vers ajustement du gap des complexes métalliques via des processus physiques simples.

Les spectroscopies infrarouges et EXAFS ont mis en évidence la structure en bidentate pontant de la molécule CuS8 à l'état poudre. À l'état encapsulé et séché (aérogel) les spectres

d'absorption sont profondément modifiés. L'assignement du pic révélé en EXAFS après encapsulation vers 3.2Å n'était que qualitatif et reste discutable. Cependant, l'analyse des spectres d'absorption-X au seuil K (XANES) du cuivre pourrait apporter des réponses sur l'état d'oxydation du cuivre et la symétrie de coordination après encapsulation.

Par ailleurs, des questions restent ouvertes pour les résultats des spectroscopies IR et EXAFS. Il a été révélé néanmoins l'extrême richesse structurale de la molécule CuS<sub>8</sub> (poudre, gel, aérogel, encapsulé), ainsi l'environnement local des atomes de cuivre est très sensible aux conditions d'élaboration ce qui concorde avec l'aspect de «plasticité» de la sphère de coordination du cuivre rapporté dans la littérature<sup>26, 37</sup>.

**Références :**

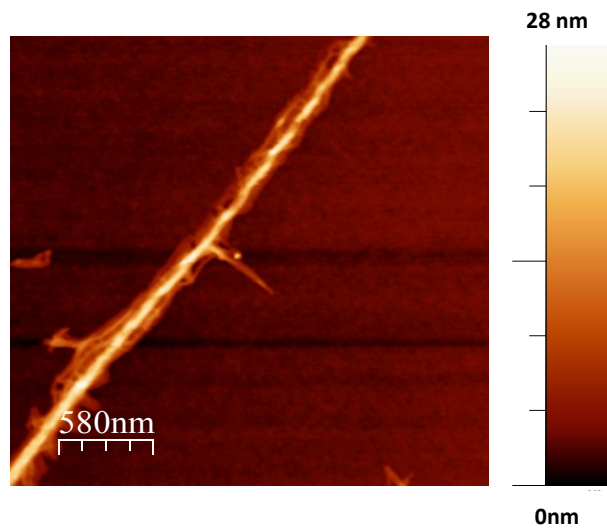
- (1) Guenet, J.-M.; Poux, S.; Thierry, A. *Macromol. Symp.* **2006**, *235* (1), 25–30.
- (2) Guenet, J.-M.; Poux, S.; Lopez, D.; Thierry, A.; Mathis, A.; Green, M. M.; Liu, W. *Macromol. Symp.* **2003**, *200* (1), 9–20.
- (3) Lopez, D.; Guenet, J.-M. *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.* **1999**, *12* (3), 405–411.
- (4) Akanni, M. S.; Okoh, E. K.; Burrows, H. D.; Ellis, H. A. *Thermochim. Acta* **1992**, *208*, 1–41.
- (5) Guenet, J.-M. *Polymer-Solvent Molecular Compounds*, 2008th ed.; Elsevier, 2010.
- (6) Oster, G.; Riley, D. P. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5* (2), 272–276.
- (7) Terech, P.; Schaffhauser, V.; Maldivi, P.; Guenet, J. M. *Europhys. Lett. EPL* **1992**, *17* (6), 515–521.
- (8) Saiani, A.; Guenet, J.-M. *Macromolecules* **1997**, *30* (4), 966–972.
- (9) Guenet, J.-M. *J. Phys. II* **1994**, *4* (7), 1077–1082.
- (10) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1952**, *214* (1119), 451–465.
- (11) Jotham, R. W.; Kettle, S. F. A.; Marks, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, No. 3, 428–438.
- (12) Johnston, D. C.; Kremer, R. K.; Troyer, M.; Wang, X.; Klümper, A.; Bud'ko, S. L.; Panchula, A. F.; Canfield, P. C. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (14), 9558–9606.
- (13) Bray, J.; Hart, H.; Interrante, L.; Jacobs, I.; Kasper, J.; Watkins, G.; Wee, S.; Bonner, J. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35* (11), 744–747.
- (14) Gatteschi, D. In *The Coordination Chemistry of Metalloenzymes*; Bertini, I., Drago, R. S., Luchinat, C., Eds.; NATO Advance Study Institutes Series; Springer Netherlands, 1983; pp 215–228.
- (15) Tomić, S.; Pinterić, M.; Ivek, T.; Sedlmeier, K.; Beyer, R.; Wu, D.; Schlueter, J. A.; Schweitzer, D.; Dressel, M. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25* (43), 436004.
- (16) Hall, J. W.; Marsh, W. E.; Weller, R. R.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (4), 1033–1037.
- (17) Chiari, B.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (6), 1172–1176.
- (18) Teo, B. K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*; Jørgensen, C. K., Lippert, M. F., Lippard, S. J., Margrave, J. L., Niedenzu, K., Nöth, H., Parry, R. W., Yamatera, H., Series Eds.; Inorganic Chemistry Concepts; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986; Vol. 9.
- (19) Newville, M.; Ravel, B.; Haskel, D.; Rehr, J. J.; Stern, E. A.; Yacoby, Y. *Phys. B Condens. Matter* **1995**, *208–209*, 154–156.
- (20) Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. J. *Phys. Rev. B* **1995**, *52* (4), 2995–3009.
- (21) Doyle, A.; Felcman, J.; do Prado Gambardella, M. T.; Verani, C. N.; Tristão, M. L. B. *Polyhedron* **2000**, *19* (26), 2621–2627.
- (22) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Dexpert, H.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C. *J. Phys.* **1988**, *49* (2), 345–352.

- (23) Dwyer, F. *Chelating Agents and Metal Chelates*; Elsevier, 2012.
- (24) Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33* (3), 227–250.
- (25) Greenwood, N. N. In *Vibrational spectra*; 1968.
- (26) Oomens, J.; Steill, J. D. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (15), 3281–3283.
- (27) Mishra, S.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (11), 1770–1787.
- (28) Nara, M.; Torii, H.; Tasumi, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (51), 19812–19817.
- (29) Zeleňák, V.; Vargová, Z.; Györyová, K. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *66* (2), 262–272.
- (30) Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (26), 5145–5150.
- (31) MacPhail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (3), 334–341.
- (32) Cabaniss, S. E.; McVey, I. F. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **1995**, *51* (13), 2385–2395.
- (33) Tan, K.; Nijem, N.; Canepa, P.; Gong, Q.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (16), 3153–3167.
- (34) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th Edition.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2005.
- (35) Ramos Moita, M. F.; Duarte, M. L. T. S.; Fausto, R. *Spectrosc. Lett.* **1994**, *27* (10), 1421–1430.
- (36) Moita, M. F. R.; Duarte, M. L. T. S.; Fausto, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90* (19), 2953–2960.
- (37) Gažo, J.; Bersuker, I. B.; Garaj, J.; Kabešová, M.; Kohout, J.; Langfelderová, H.; Melník, M.; Serator, M.; Valach, F. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *19* (3), 253–297.



# Chapitre IV

## SYSTÈME HYBRIDE DE POLYTHIOPHENE ET BHPB-10





## Chapitre IV

### Système hybride de polythiophènes et BHPB-10

Ce chapitre présente les résultats de la deuxième partie de cette thèse, concernant l'élaboration d'un système hybride original: "un nano-câble semi-conducteur gainé par un système auto-assemblé". Le cœur du câble est constitué de fibrilles de poly(3-alkyl-thiophène) (P3AT), un polymère conjugué et semi-conducteur, la gaine isolante étant formée par les molécules de BHPB-10 (figure 8), connues pour former des nanotubes lors de leur assemblage. Comme nous l'avons déjà expliqué, le but est d'emballoter des fibrilles d'un polymère conjugué ayant de bonnes propriétés de transport par des nanotubes de molécules organo-gélatrices.

Les polymères de type *poly(3-alkyl-thiophène)* (P3AT) forment des fibrilles très longues de l'ordre de 10-20nm de diamètre dans des solvants spécifiques, le plus souvent aromatiques tel que le xylène ou le benzène<sup>1</sup>. Les molécules organiques de 3.5-Bis-(5-hexylcarbamoyle-pentoxo)-benzoate de décyle (BHPB-10) s'auto-assemblent en rubans, hélices et nanotubes selon les solvants utilisés<sup>2</sup>. Le diamètre intérieur de ces nanotubes est d'environ 18nm, ce qui est du même ordre de grandeur que le diamètre des fibrilles des P3AT.

L'établissement du protocole expérimental d'élaboration du nano-hybride P3AT/BHPB-10 a nécessité différentes étapes successives:

- (i) Recherche du solvant favorable à la fois à la formation des fibrilles du polymère conjugué et des nanotubes du diamide.
- (ii) Examen des températures de formation des structures de chaque composant.
- (iii) Optimisation des conditions de l'emballotage pour la préparation du nano-hybride.

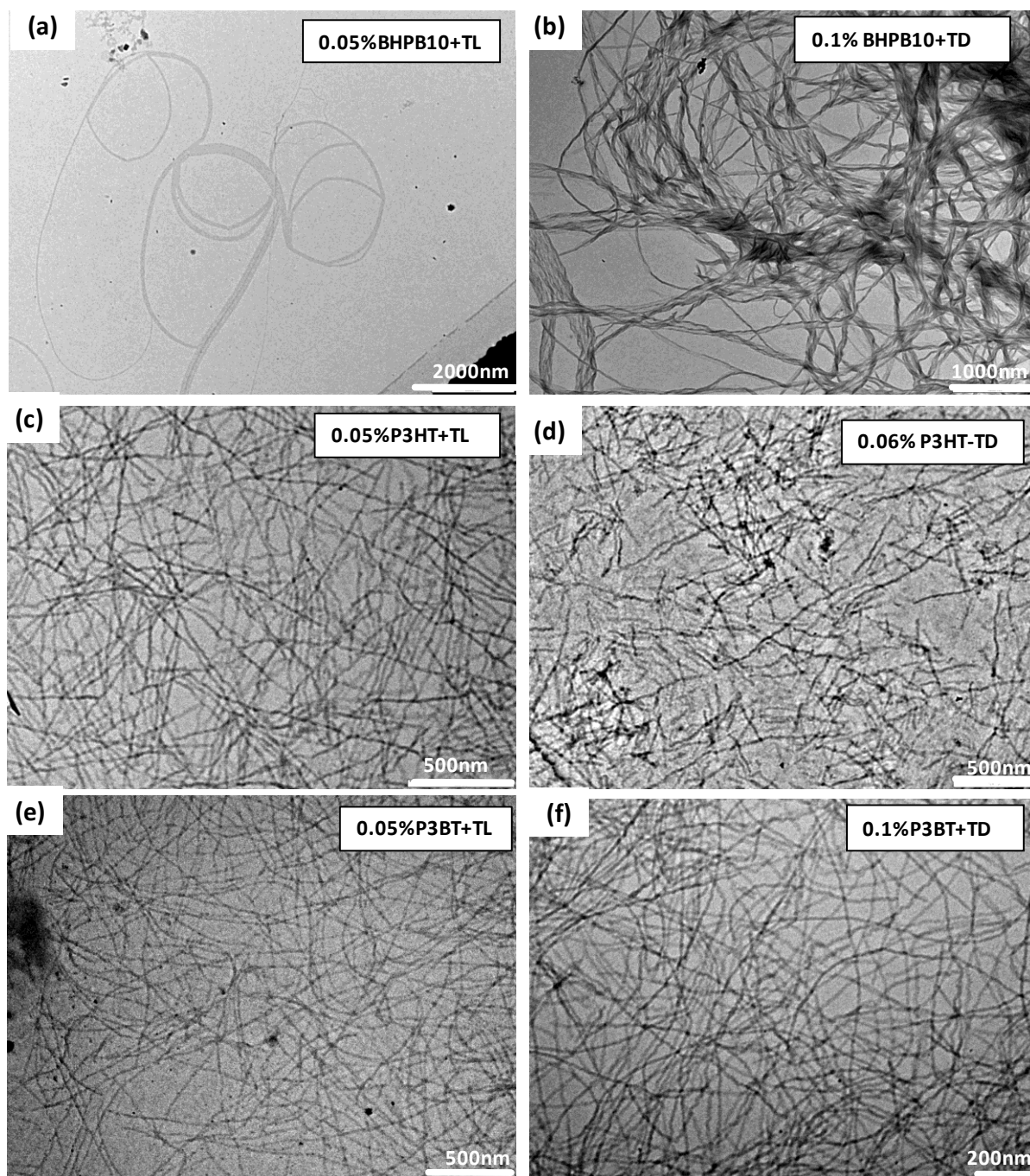
La structure et les propriétés du nanohybride ont ensuite été déterminées par différentes techniques.

#### IV.1. Choix des composés

La première étape dans notre démarche consiste à trouver le solvant dans lequel on forme à la fois des fibrilles du P3AT et des nanotubes de BHPB-10. Dans la littérature on trouve différents solvants qui ont été utilisés pour la formation des fibrilles de P3HT et les P3AT d'une façon générale<sup>1</sup>. Ils sont dans la plupart des cas des solvants aromatiques de type: benzène, toluène, xylène...etc. De plus Berson et al<sup>3,4</sup> ainsi que Malik et al<sup>6</sup>, ont montré que le solvant de choix pour la formation des fibrilles de P3HT, est le *p*-xylène. Malheureusement, les solvants contenant un noyau aromatique ne sont pas favorables pour la formation des nanotubes de BHPB-10<sup>2</sup>, ils sont donc écartés. Nous avons étudié plus particulièrement deux P3AT, le poly(3-hexylthiophène) ou P3HT et le poly(3-buthylthiophène) ou P3BT.

Afin de déterminer, le meilleur système pour obtenir des fibrilles nous avons utilisé le protocole suivant. En essayant différentes combinaisons entre matériau (P3BT ou P3HT et BHPB-10) et solvant (cyclohexane, tétraline, *trans*-décane, ...etc.) et à l'aide du microscope électronique en transmission nous avons observé les structures formées, après trempe d'au moins 24 h à 20°C de la solution isotrope. Le dépôt sur les grilles du TEM a été réalisé suivant les étapes décrites dans le chapitre II. La figure IV.1 montre des exemples d'images TEM, des structures fibrillaires obtenues.





**Fig.IV.1.** Images TEM, exemples des morphologies obtenues pour BHPB-10, P3HT et P3BT, dans la *trans*-décaldine(TD) et la tétraline(TL).

À l'issue de ces essais, deux solvants se sont avérés intéressants pour la formation des fibrilles des polymères: la tétraline (fig. IV.1-c -e) et la *trans*-décaldine (fig. IV.1-d-f). En comparant les fibrilles de P3BT et P3HT formées dans la TD, une différence remarquable est constatable en termes de longueur et d'homogénéité. Concernant la formation des fibrilles de P3HT, il est clair à partir des images TEM que les fibrilles formées dans la tétraline sont plus longues et plus régulières que celles formées dans la *trans*-décaldine. Néanmoins, dans la tétraline le BHPB-10 s'auto-assemble essentiellement en rubans plats, qui ne sont pas désirables pour l'emboîtement des fibrilles du

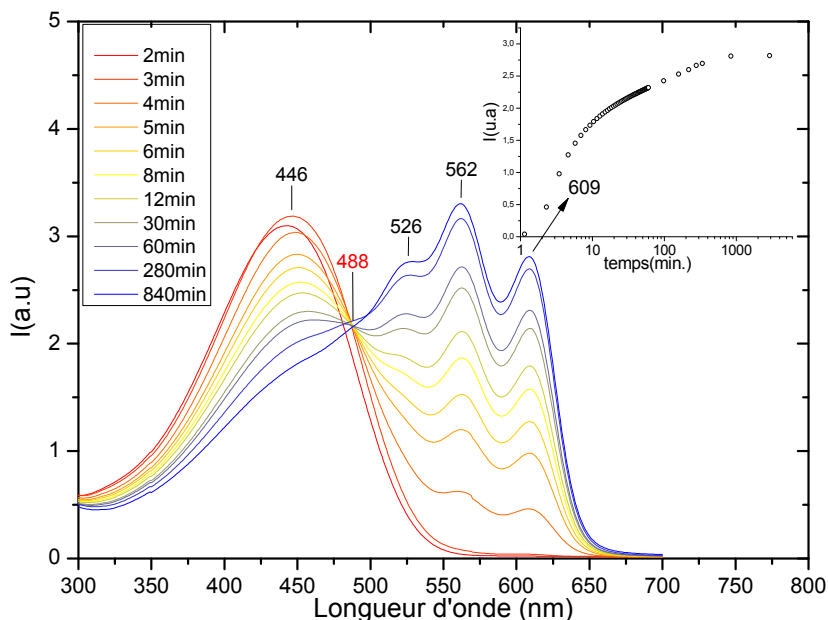
polymère. Contrairement au P3HT, les chaînes P3BT cristallisées dans la trans-décane forment des fibrilles très longues et de taille plus homogène dans la décane que dans la tétraline.

Nous avons conclu que le solvant compatible à la fois pour la formation des nanotubes de BHPB-10 et pour la cristallisation des polymères (P3HT, P3BT) en nanofibrilles est la trans-décane. Nous allons voir dans la suite les études de cristallisation des polymères P3HT et P3BT dans la TD. Dans une deuxième étape, nous exposons les caractérisations de leurs systèmes hybrides avec le BHPB-10.

#### IV.1.1. Système P3HT/trans-décane:

##### a- Cinétique de cristallisation

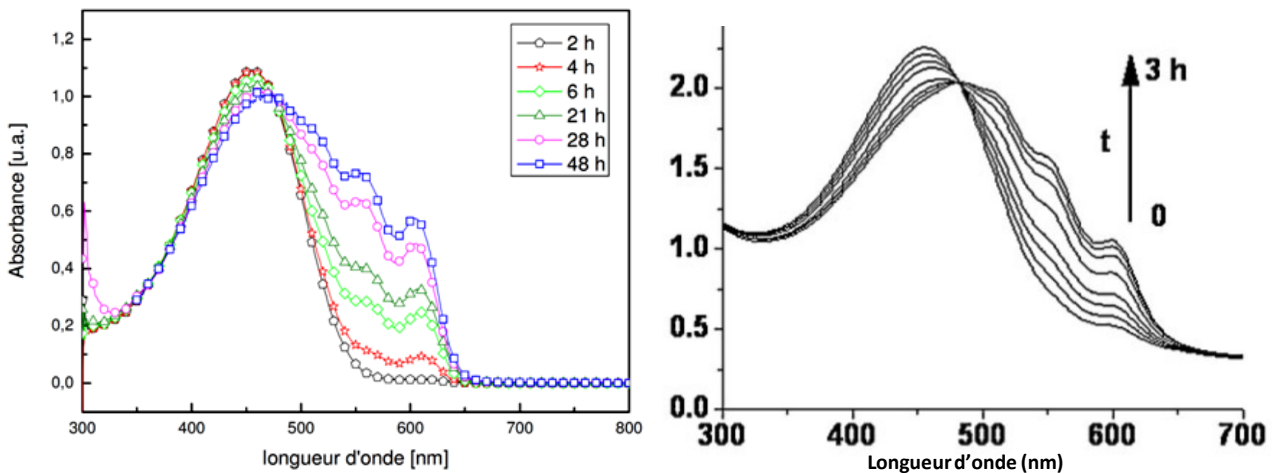
Nous avons étudié par spectroscopie UV-Vis les cinétiques de cristallisation et de fusion des chaînes du P3HT dans la trans-décane. À partir de 100°C, la solution orange et transparente est refroidie jusqu'à 20°C. Pendant cette étape de refroidissement nous avons enregistré en fonction du temps les spectres UV-Vis relatifs au processus de cristallisation. La figure IV. 2 montre un exemple de la cinétique de cristallisation d'une solution à 0.06%wt. P3HT.



**Fig.IV.2:** spectres UV-Vis de la cinétique de cristallisation de 0.06%P3HT+TD, pour un refroidissement de 100 vers 20°C. En insert évolution dans le temps du pic à 609nm.

À 100°C les chaînes de P3HT sont parfaitement solubilisées, ce qui donne un spectre UV avec une seule bande à 446 nm. Lors du refroidissement, cette bande disparaît au fur et à mesure que d'autres bandes émergent à  $\lambda = 526, 562$  et 609 nm. Ces bandes correspondent aux structures vibroniques des agrégats de chaînes de P3HT et sont par conséquent un indicateur de la formation de fibrilles. En outre, la présence d'un point isobestique à 488nm indique que le processus de cristallisation implique une transition directe, c'est à dire., sans passer par un état intermédiaire, des chaînes fondues ( $\lambda = 446\text{nm}$ ) aux fibrilles.

Du point de vue cinétique, nous pouvons remarquer que la cristallisation des chaînes de P3HT commence dès les premières minutes (insert dans la figure IV.1.3) et après environ 4 heures (pour cette concentration), la majorité des chaînes P3HT est cristallisée et la solution cesse d'évoluer. Il est important de noter que minimiser le temps nécessaire à la cristallisation des chaînes des P3AT est d'un grand intérêt pour des applications en opto-électronique<sup>4,7</sup>. Plus de 24 h sont nécessaires pour la cristallisation d'une partie des chaînes de P3HT dans le *p*-xylène (Berson et al<sup>4</sup>) et dans l'anisole (Liu et al<sup>7</sup>). Cependant, il a également été montré<sup>7</sup> qu'en présence de nanotubes de carbone, servant comme agent nucléant, la cristallisation se fait en 3 h.



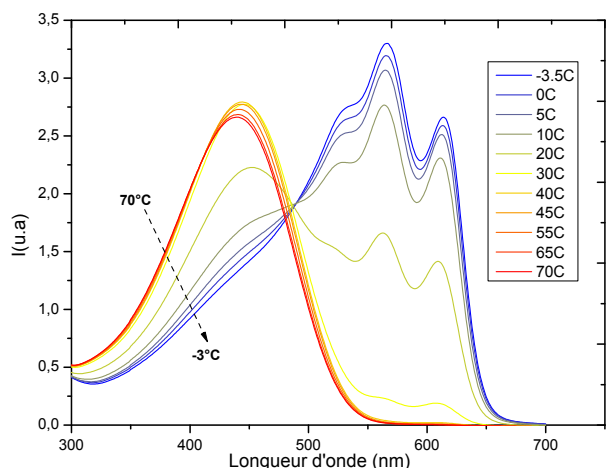
**Fig. IV.3:** Cristallisation du P3HT en fonction du temps: **(a)** dans le *p*-xylène (de Berson et al<sup>5</sup>) et **(b)** dans l'anisole en présence de nanotubes de carbone (de Liu et al.<sup>8</sup>). Solutions chauffées jusqu'à dissolution complète du P3HT et laissée évoluer à température ambiante.

Remarquons que pour ces deux études, à la fin de la cristallisation seulement une partie des chaînes P3HT est cristallisée, et une proportion considérable reste sous forme de chaînes fondues. En revanche, dans notre cas du P3HT avec la *trans*-décaldine et sans agent nucléant, la cristallisation est presque totale en quelques heures.

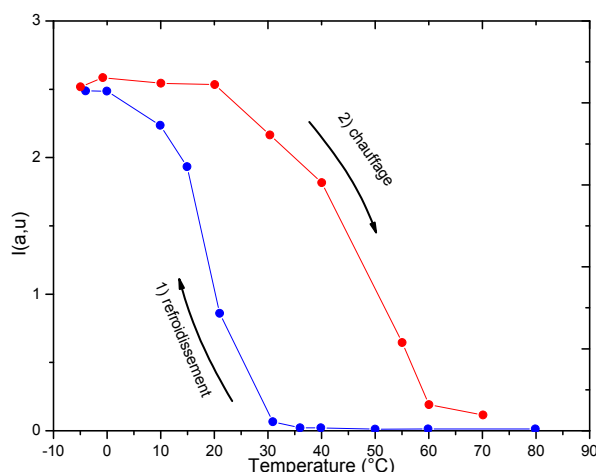
Par ailleurs, nous avons comparé ce pouvoir original de cristallisation de P3HT dans la *trans*-décaldine avec son solvant jumeau, à savoir la *cis*-décaldine (CD). Pratiquement les mêmes phénomènes de cristallisation ont été observés (détail dans annexe A.IV.1).

### b- Étude en température

Comme nous avons vu plus haut, le processus de cristallisation du P3HT présente un point isosbestique. Ceci suggère que cette cristallisation n'implique pas un phénomène de nucléation de premier ordre et c'est ce qui a rendu la détermination des points de fusion et de cristallisation des fibrilles P3HT difficile par DSC. C'est la raison pour laquelle nous avons recouru à une étude par spectroscopie UV-Vis, en température contrôlée. La solution est portée à 80°C ensuite refroidie à une température *T*, à laquelle un spectre est acquis. Avant d'enregistrer chaque spectre, la solution est stabilisée pendant 10 min. Le même protocole a été suivi pour la montée en température, à partir de -3°C.



**Fig.IV.4:** Spectres UV-Vis de 0,05%P3HT+TD, en refroidissement de 70 vers -3°C.



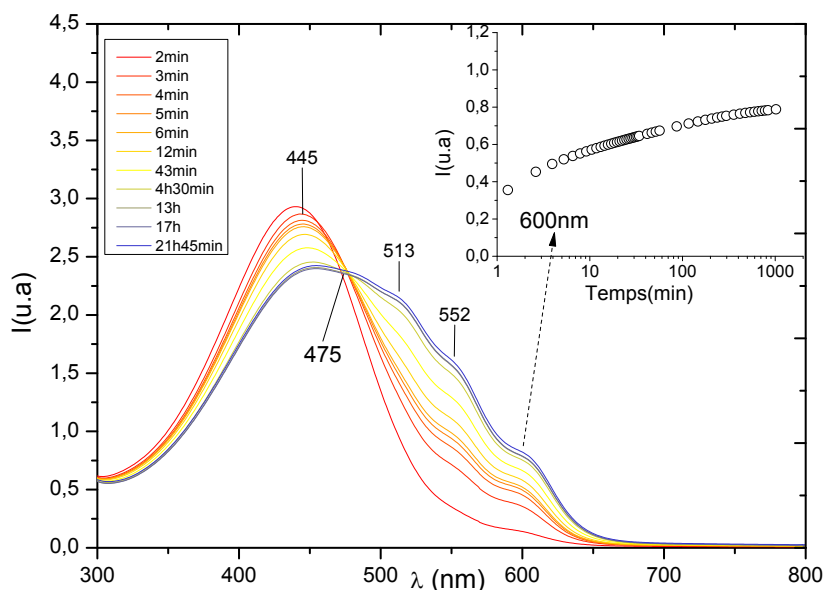
**Fig. IV.5:** pic à 609nm de 0,05% P3HT+TD en refroidissement de 80 vers -3°C ensuite chauffage de -3 jusqu'à 70°C.

Le suivi de l'évolution du pic à 609nm sur les spectres d'absorption (figure IV.4), nous a permis de tracer les courbes de cristallisation et de fusion des chaînes P3HT (0.05%wt.) en fonction de la température(Figure IV.5).Nous avons tiré à partir de ces courbes les températures de fusion et de cristallisation des fibrilles P3HT. En effet, l'intensité de la bande à 609nm diminue d'une façon drastique au-delà de 40°C, c'est cette température que nous considérons comme température de fusion des fibrilles. Lors du refroidissement, les chaînes commencent à cristalliser à partir de la température ambiante (~20°C), cristallisation qui est presque complète à 0°C comme l'indique la disparition de la bande à 446 nm.

Enfin, les courbes de chauffage et de refroidissement montre une hystérèse d'environ 20°C entre la température de fusion (40°C) et la température de cristallisation (20°C), ceci est pourrait indiquer que la cristallisation implique un processus de premier ordre (nucléation homogène).

#### IV.1.2. Système P3BT/trans-décaline

À l'instar du P3HT, nous avons étudié par spectroscopie UV-Vis la cinétique de cristallisation des chaînes d'une solution de 0.07%wt. P3BT/TD. La figure IV.6 montre les spectres UV de la cinétique de cristallisation, en refroidissant une solution homogène à partir de 100°C.

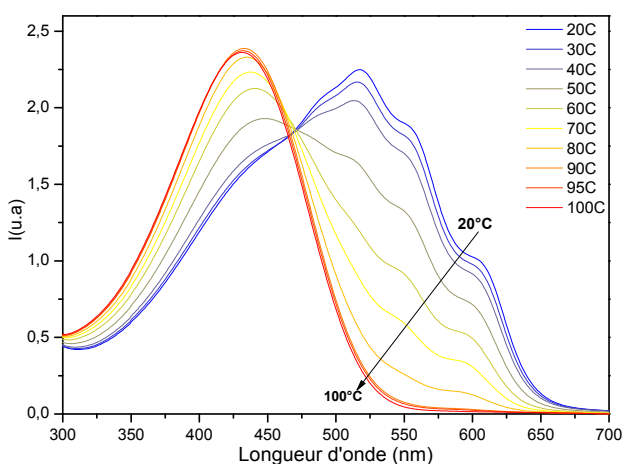


**Fig.IV.6:** spectres UV-Vis de la cinétique de cristallisation de 0.07%P3BT+TD, pour un refroidissement de 100 vers 20°C. En icon evolution dans le temps du pic à 600nm.

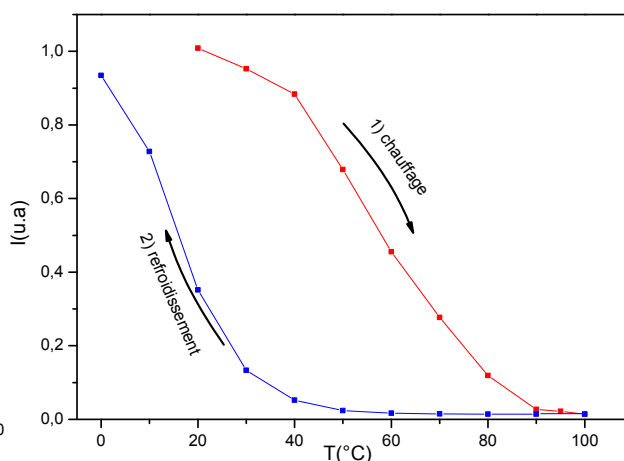
À l'état fondu, les chaînes de P3BT complètement dissoutes absorbent à 445nm. Au fur et à mesure que la température diminue, des bandes à 513, 552 et 600nm croissent au détriment de la bande à 445nm. Comme pour le P3HT, on observe un point isosbestique (vers 475nm), qui indique que le passage des chaînes fondues de P3BT (bande à 445nm) aux chaînes agrégées en fibrilles (513, 552 et 600nm) se fait sans passer par un état intermédiaire.

Ces résultats montrent que la trans-décane n'a pas le même effet de cristallisation sur le P3BT que pour le P3HT. En effet la solution de P3BT cristallise lentement et il faut au minimum un jour pour atteindre une saturation du processus de cristallisation (insert figure IV.6). En fin de ce processus, on constate qu'une partie des chaînes de P3BT a cristallisé sous forme de fibrilles tandis qu'une fraction du polymère reste dissoute sous forme de chaînes libres dans le solvant.

Pour la formation des systèmes hybrides (emmaillotage des fibrilles de P3BT formées dans la TD par des nanotubes de BHPB-10), il est crucial de connaître les températures de fusion de ces fibrilles. C'est pour cela que nous avons suivi en température l'évolution des fibrilles P3BT formées après 2 jours à 20°C à partir de la solution décrite précédemment refroidie de 100°C à 20°C. La figure IV.7, montre les spectres UV-Vis pour différentes températures.



**Fig.IV.7:** Spectres UV-Vis en chauffage d'une solution de 0.05% P3BT/TD, après 2 jours d'incubation à 20°C.



**Fig.IV.8:** pic à 604nm, 0,05% P3BT+TD en chauffage de 20 à 100°C ensuite en refroidissement de 100 jusqu'à 0°C.

Après 2 jours de cristallisation à 20°C, nous observons la présence à la fois de la bande spectrale liée aux chaînes non-cristallisées à 445nm et des bandes vibroniques à 513, 552 et 604 nm associées à la formation des fibrilles P3BT. Le suivi de l'intensité du pic à 604nm des chaînes cristallisées (Fig.IV.8), montre qu'à partir de 50°C les fibrilles P3BT commencent à fondre. À 70°C, la majorité des chaînes se trouve à l'état fondu. En refroidissement, une hystérèse d'environ 20°C est constatée entre les étapes de cristallisation et celle de fusion.

Bien que l'estimation des températures de fusion par UV ne soit pas très précise, nous pouvons néanmoins remarquer que la température de fusion des fibrilles P3BT (d'environ 50°C) est supérieure à celle des fibrilles P3HT (40°C). Ce résultat est essentiel en vue du choix du polymère qui composera l'hybride avec le BHPB-10.

### IV.1.3. Système BHPB-10/trans-décane

Il est important de considérer le comportement du BHPB-10 dans la trans-décane. L'étude UV en température d'un gel à 0.07% de BHPB-10 dans la trans-décane (figure IV. 9) montre que la bande d'absorption à 225nm se déplace à 207nm, et les bandes à 263 nm et 257 nm se transforment en une seule bande à 251 nm. Cette transformation, qui a lieu entre 50 et 55°C, est associée à la fusion du gel. De plus, la présence des points isosbestiques montre qu'il y a un équilibre entre molécules BHPB-10 isolées et leurs agrégats sous forme de nanotubes. Par ailleurs, l'étude dans le temps (Fig. IV.10.) de la formation des nanotubes BHPB-10, montre que le processus d'auto-assemblage des molécules BHPB-10 est très rapide, et s'achève en 2-3 minutes.

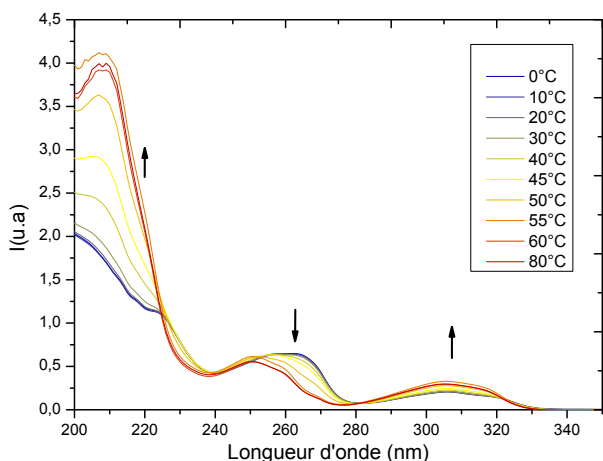


Fig. IV.9: Spectres UV de 0.07wt% BHPB/TD en chauffant, de 0°C à 80°C.

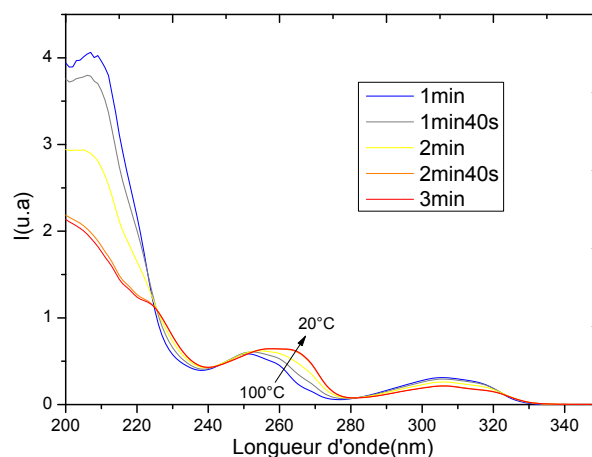


Fig. IV.10: Spectres UV de 0.07 wt% BHPB-10 / TD en refroidissement à partir de 100°C ( t=0 min).

La température de fusion (50-55°C) déterminée à l'aide des spectres UV-Vis (Fig. IV.9) est en accord avec le diagramme de phase du BHPB-10/TD réalisé par DSC<sup>8</sup>, indiquant que le gel BHPB-10 (0.1wt%) dans la trans-décane fond à 53°C.

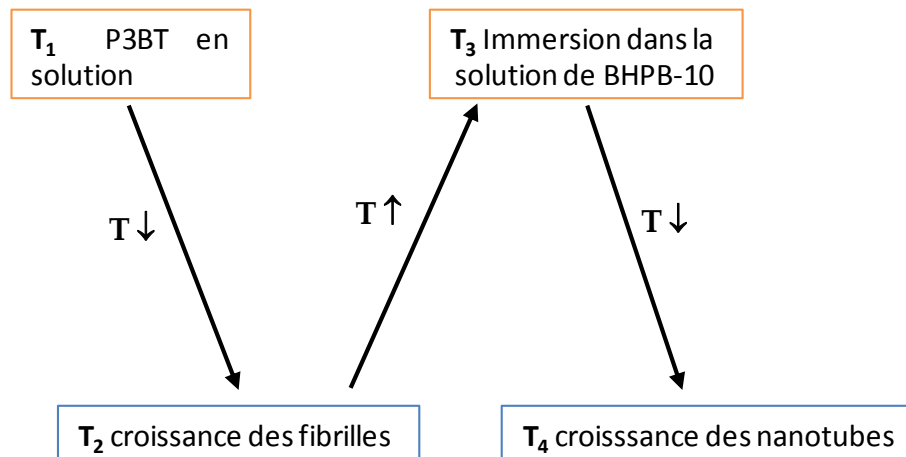
### IV.2. Systèmes hybrides P3BT+BHPB-10

L'élaboration de système hybride de fibrilles de polymères semi-conducteurs emmaillottées par les molécules BHPB-10, nécessite que ces dernières soient à l'état fondu alors que les fibrilles du polythiophène soient préalablement formées. Autrement dit, la température de fusion des fibrilles doit être supérieure à la température de fusion du BHPB-10. La spectroscopie UV-Vis a montré que pour des concentrations de l'ordre de 0.06%, la température de fusion des fibrilles P3BT est d'environ 10°C supérieure à celle des fibrilles du P3HT. Par ailleurs, nous avons vu par des études de TEM des systèmes binaires avec la trans-décane, que le P3BT forme de meilleures fibrilles comparé au P3HT, que ce soit en termes de longueur et d'homogénéité. Pour toutes ces raisons, nous avons centré nos efforts sur l'étude du système hybride P3BT+BHPB-10.

Afin de mettre en évidence la formation d'une structure fibrillaire de P3BT emmaillottée par les molécules auto-assemblées de BHPB, nous avons étudié ce système par spectroscopie UV-Vis, TEM, et par microscopie de champ proche à pointe conductrice (C-AFM).

### IV.2.1. Protocole d'emmaillotage des fibrilles du P3BT par molécules de BHPB-10

La stratégie adoptée pour l'élaboration de l'hybride P3BT+BHPB-10/TD, consiste à préparer les deux systèmes binaires : P3BT/TD et BHPB-10/TD séparément et à effectuer ensuite le mélange des deux, à une température à laquelle les molécules de BHPB-10 sont solubilisées et les chaînes de P3BT sont cristallisées en fibrilles, de sorte que les molécules BHPB-10 puissent diffuser autour des fibrilles. La solution ternaire a été trempée, à partir de cette température de mélange, jusqu'à 0°C. Nous pouvons schématiser ce protocole général d'emmaillotage comme suit:



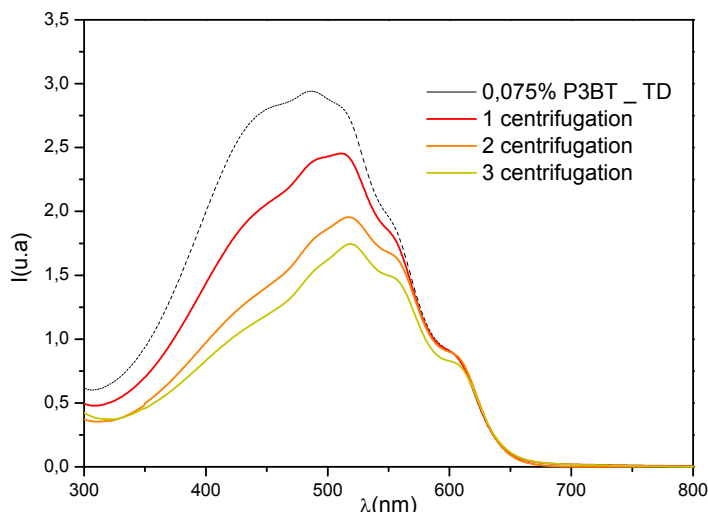
**Schéma** des étapes du protocole d'emmaillotage, avec  $T_{\text{fusion nanotubes}} > T_3 < T_{\text{fusion fibrilles}}$ .

Un contre-exemple de ce protocole est le cas où, nous préparons un mélange ternaire standard, c'est à dire en faisant fondre le polymère et les molécules en même temps à haute température et nous rabaissons la température de la solution à 0°C. D'après les cinétiques de cristallisation étudiées précédemment (Fig.IV.6 et Fig.IV.9), les nanotubes BHPB-10 s'auto-assemblent rapidement, contrairement aux fibrilles de P3BT qui, elles nécessitent au moins un jour pour leur formation. Il est alors évident que dans un tel mélange, les nanotubes du BHPB-10 vont se former plus tôt que les fibrilles de P3BT. Par conséquent une croissance de ces dernières sur les nanotubes BHPB-10 sera favorisée, donnant des structures de type shish kebab (voir section suivante de l'étude de morphologie) et un tel effet nucléant a été observé en UV-Vis et sera présenté plus loin (figure IV. 11 et 12).

Les spectres d'absorption UV-Vis de la cristallisation du P3BT (Fig.IV.7) ont montré qu'une partie des chaînes P3BT reste sous forme de chaînes libres dans la solution à côté de celles qui cristallisent sous forme de fibrilles. En effet, les chaînes non cristallisées sont essentiellement des chaînes courtes et celles cristallisées sont des chaînes longues.

En vu **d'optimiser les conditions d'élaboration des fibrilles de P3BT** par séparation des chaînes libres en solution des fibrilles, nous avons procédé par centrifugation. Pour cela, nous avons suivi le protocole de sélection de fibrilles, décrit par Berson et al.<sup>3</sup>. La solution de départ a une concentration de 0.2 à 0.5wt.% en P3BT, solubilisée à 110°C et laissée 24 h à 20°C pour s'assurer de la bonne formation des fibrilles. Une centrifugation est ensuite réalisée, à 1000 tr/min pendant 2h. À la fin de centrifugation, les fibrilles de P3BT décantent au fond du tube eppendorff, et le surnageant

contient les chaînes courtes en solution. Cette partie de la solution est remplacée par un volume équivalent de trans-décane pure. Le procédé est répété 3 fois.

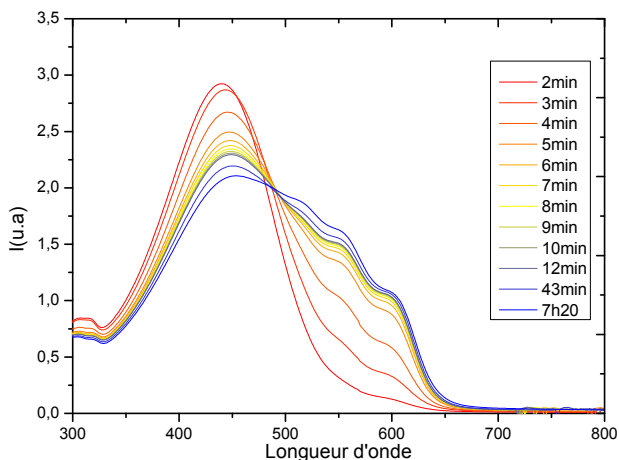


**Fig.IV.10:** Spectres d'absorption UV-Vis de: (----) 0.075 % P3BT/TD après cristallisation pendant 2jours; (—) après chaque centrifugation.

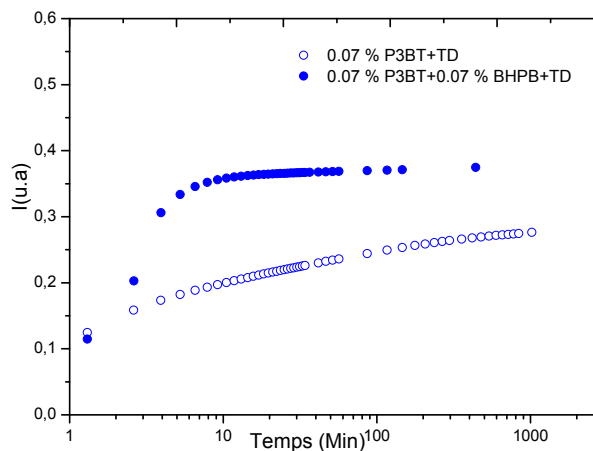
Nous avons analysé les solutions après chaque centrifugation par spectroscopie UV-Vis (figure I.V. 10). On observe ainsi une diminution du pic à 450 nm correspondant aux chaînes courtes non cristallisées et après 3 étapes de centrifugation, on estime que presque toutes les chaînes courtes ont été éliminées.

#### IV.2.2. Formation de l'hybride P3BT/BHPB-10

Nous avons suivi en UV-Vis l'évolution dans le temps, d'une solution de l'hybride (0.07%P3BT+0.07%BHPB/TD), refroidie à partir de 100°C (Fig. IV.11). Nous avons comparé les spectres obtenus pour la cinétique de l'hybride avec ceux présentés déjà pour le système binaire P3BT/TD (Fig. IV.6), ainsi nous avons présenté sur la figure IV.12 l'évolution du pic à 600nm avec et sans BHPB-10. L'accroissement de la bande à 600nm, indicateur de la cristallisation des chaînes P3BT, en présence du BHPB-10, est remarquablement plus rapide que pour le P3BT seul.



**Fig.IV.11:** Spectres UV-Vis de la cinétique de cristallisation de 0.07%P3BT+0.07%BHPB+TD, pour un refroidissement de 100 vers 20°C.



**Fig.IV.12:** Comparaison de l'évolution de la bande, d'absorption à 600nm (normalisée sur le pic 445nm), pour le P3BT/TD et P3BT+BHPB-10/TD.

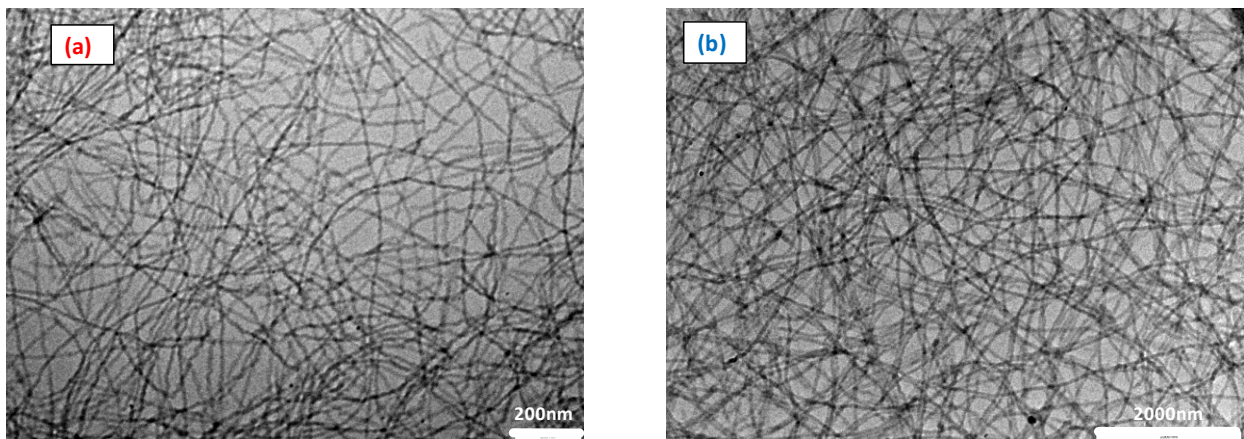


En effet, avec ajout de BHPB-10 à la solution P3BT, la cristallisation s'achève en moins de 10 minutes, au lieu de 1 à 2 jours pour le P3BT seul. Ceci est une évidence d'un effet nucléant du BHPB-10 sur les chaînes P3BT. Nous avons confirmé par AFM, la présence d'un tel effet nucléant, dans le cas de l'hybride préparé par simple mélange (voir section suivante).

#### IV.2.3. Structure et morphologie de l'hybride P3BT/BHPB-10

Nous avons étudié la morphologie de nos échantillons par des techniques de microscopies: électronique (**TEM**) et à force atomique AFM. Néanmoins, mettre en évidence la formation d'une structure fibrillaire coaxiale par ces deux techniques n'a pas été concluant. C'est pour cette raison que nous avons poussé cette étude, dans un deuxième temps, par l'étude de ces hybrides par C-AFM.

En suivant les différentes étapes du protocole d'emmaillotage, nous avons réalisé des mélanges de P3BT+BHPB-10. Les images de la figure IV.13 obtenues par microscopie électronique en transmission, montrent la formation de fibrilles dans le binaire P3BT/TD et l'hybride P3BT+BHPB-10/TD.

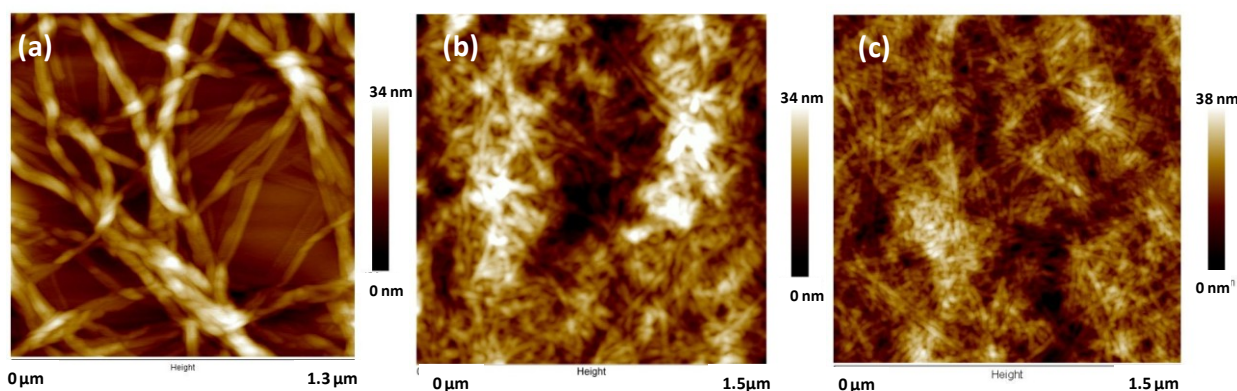


**Fig. IV.13:** Images de TEM de **(a)** 0.1%P3BT/TD et **(b)** 0.05%P3BT+0.05%BHPB-10/TD. **(c):** fit des distributions des diamètres mesurés des fibrilles P3BT et P3BT+BHPB-10.

La révélation de l'existence d'une structure fibrillaire emmaillotée par TEM, peut être déterminée par le contraste des deux matériaux composant cette structure. Les éléments chimiques à numéro atomique Z élevé, comme les métaux, ont un contraste en TEM plus élevé comparé aux matériaux organiques. Malheureusement dans notre cas, les atomes composant les deux matériaux BHPB-10 et P3BT étant très proches en numéro atomique moyen, il ne nous a pas été permis d'observer directement le cœur des fibrilles de l'hybride. Néanmoins, nous avons pu analyser de manière plus approfondie des images TEM des échantillons : 0.05%P3BT+0.05%BHPB-10+TD, 0.05%

P3BT et 0.1% P3BT, avec le programme CT-FIRE<sup>9</sup>, dédié à l'analyse quantitative d'images de fibres. Nous avons obtenu un diamètre moyen des fibrilles P3BT de  $12 \pm 2$  nm. Après croissance des nanotubes du BHPB-10 (figure IV.11-c) dans l'hybride, nous observons des diamètres de fibrilles de P3BT+BHPB-10 de  $14 \pm 2$  nm. Ce résultat est cohérent avec un processus d'emmaillotage des fibrilles P3BT par les molécules de BHPB-10.

Par **AFM** en mode contact intermittent (tapping), nous avons observé la morphologie du système hybride P3BT+BHPB-10+TD élaboré par le protocole d'emmaillotage ainsi que les deux systèmes binaires P3BT+TD et BHPB-10+TD élaboré également avec les conditions d'emmaillotage. L'image IV. 14-a montre des fagots de nanotubes et de rubans torsadés en hélices. Près de la surface du mica des rubans plats ou des plaques sont observés à cause du caractère hydrophile du mica.



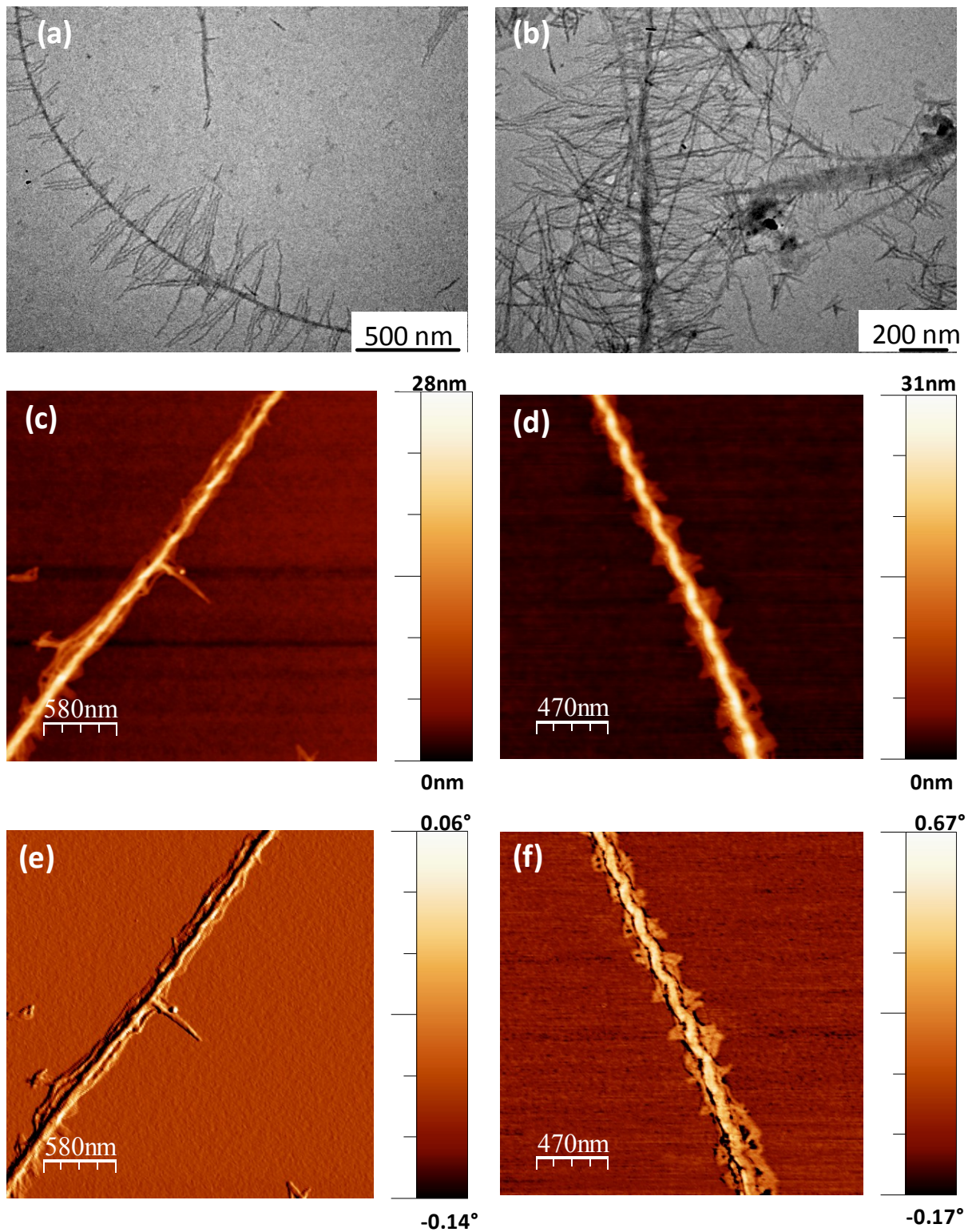
**Fig. IV. 14:** Image AFM de film sur mica, déposé à partir d'une solution chauffée à 65°C et trempée à 0°C de : (a) 0.04 %BHPB-10+TD, (b) 0.5 %P3BT+0.05 %BHPB/TD et (c) 0.5 %P3BT/TD.

Les fibrilles de P3BT observées sur l'image (c) de la figure IV. 14 ont une forme et des dimensions régulières à la différence de l'hybride P3BT+BHPB-10 (figure IV. 14-b) qui lui, montre un réseau de fibrilles de forme moins définie. Ceci pourrait être dû à l'emmaillotage des fibrilles P3BT par les molécules BHPB-10.

Nous avons d'un autre côté élaboré et observé des films d'un simple mélange de P3BT et BHPB-10 à 100°C, afin de comparer et mettre en évidence la différence avec l'hybride élaboré par le protocole d'emmaillotage. Des images TEM et AFM de ces mélanges à 100°C, sont montrées dans la figure IV.15. Comme déjà conclu de l'étude UV-Vis, les images AFM et TEM prouvent directement le phénomène de nucléation hétérogène qui a eu lieu entre P3BT et BHPB-10. En effet, lors du refroidissement les nanotubes de BHPB-10 se forment avant les fibrilles de P3BT, ainsi jouent le rôle d'un agent nucléant des chaînes P3BT le long du nanotube. D'autres images AFM et TEM sont présentées en annexe A.IV.2. Par ailleurs, diverses études ont montré la formation de structures en shish-kibab dans des polymères semi-cristallins<sup>10</sup>, notamment dans le polythiophènes en présence d'un agent nucléant<sup>7,11,12</sup>.

Malgré que ce phénomène de nucléation observé dans les mélanges à 100°C ne soit pas dans le sens que l'on désire, il démontre néanmoins l'existence d'une affinité entre les chaînes de P3BT et molécules de BHPB-10. Ceci suggère, dans le cas de l'hybride préparé par le protocole d'emmaillotage, un phénomène de nucléation dans le sens inverse, c'est à dire. de nucléation des molécules BHPB-10 sur les fibrilles de P3BT préformées.

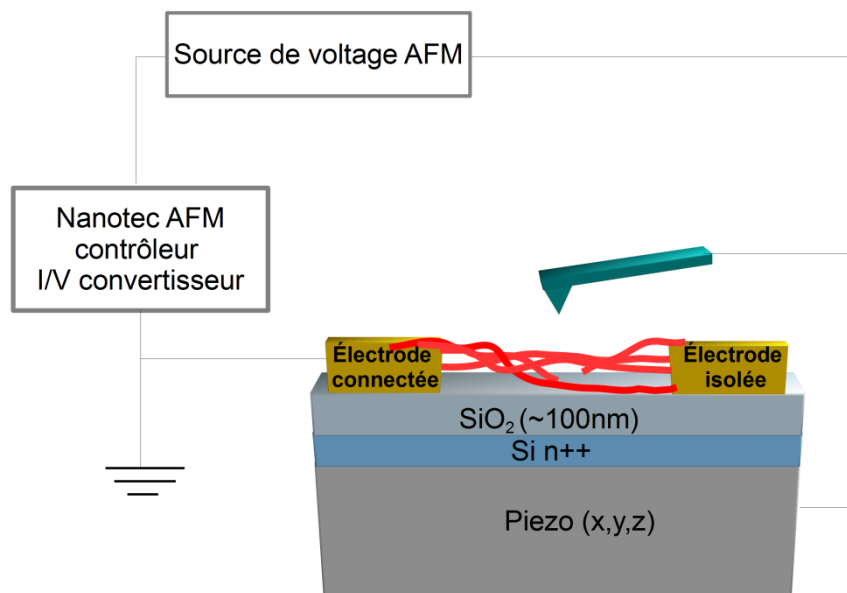
Il sort des études UV-Vis, TEM et AFM qu'un système hybride de P3BT +BHPB-10 est formé, néanmoins la confirmation ou infirmation de la formation de fibrilles emmaillotées n'est pour le moment pas possible. Pour apporter plus de détails sur la structure de l'hybride, nous l'avons étudié en C-AFM.



**Fig. IV. 15:** Images de structures en shish kibble, formées d'une solution de 0.07% P3BT+ 0.02% BHPB10-TD (image TEM a,b) et solution de 0.2 %P3BT+ 0.2%BHPB10+TD (images AFM de topographie c,d et de phase e,f). La solution est chauffée à 100°C et laissée quelque jours à 20°C.

#### IV.2.4. Propriétés par C-AFM de l'hybride P3BT/BHPB-10

Cette étude de microscopie à pointe conductrice (C-AFM en abrégé par la suite) a été réalisée au laboratoire SPrAM (UMR CEA-CNRS-UJF) de l'INAC au CEA de Grenoble en collaboration avec le Dr. Gijo Raj, post-doctorant au laboratoire SPrAM. En suivant le protocole d'emballage, nous avons préparé des échantillons du système hybride P3BT/BHPB en suspension dans la trans-décaline et comparé avec des témoins préparés à partir de systèmes binaires, de fibrilles de P3BT et nanotubes de BHPB-10 également en suspension dans la trans-décaline. Les différents systèmes étaient déposés par *spin-coating* sur des substrats de silicium comportant deux électrodes d'or. L'une de ces électrodes était connectée à la source de courant et à la terre, l'autre électrode étant isolée. Dans le chapitre II « Matériaux et méthodes », nous avons détaillé le protocole de préparation des échantillons. Un schéma de principe d'une expérience C-AFM sur les substrats à deux électrodes est donné en Figure IV.16.



**Fig. IV.16** : représentation schématique de l'expérience C-AFM sur substrat à deux électrodes.

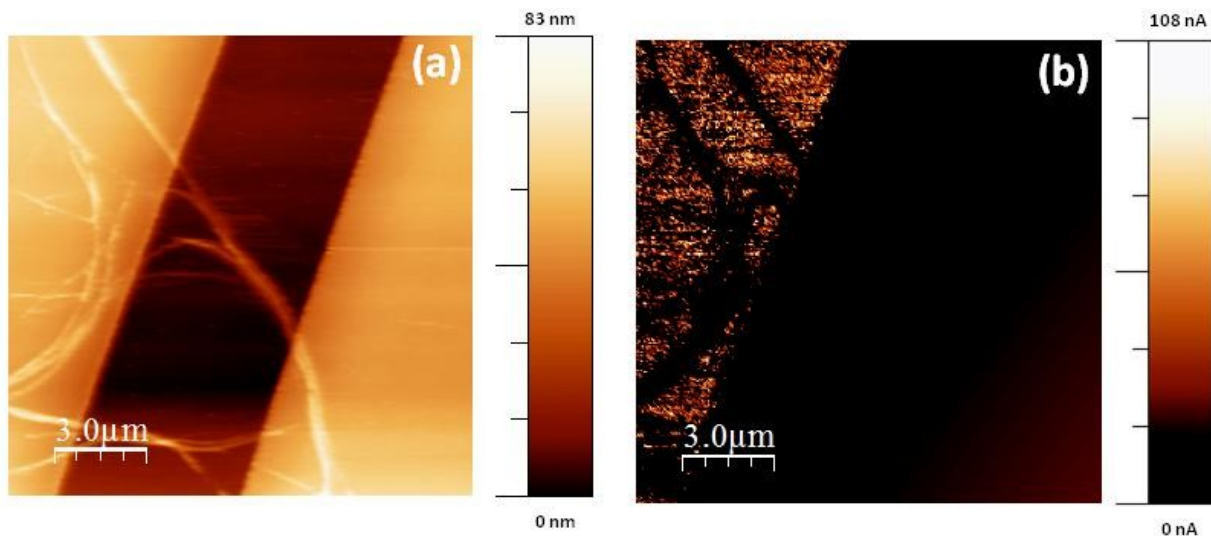
En tirant profit du caractère semi-conducteur du P3BT, nous avons tenté de révéler les détails la structure de l'hybride, entre les deux électrodes via ses propriétés de transport par deux approches complémentaires:

- sur un ensemble de fibrilles avec une large échelle d'observation (typiquement quelques  $\mu\text{m}$ ) en cartographie du courant;
- à l'échelle de la fibrille unique par la mesure des courbes de force-distance corrélée aux courbes  $I(V)$ .

#### IV.2.4.1. Cartographie de courant par C-AFM

L'objectif de cette expérience est de mesurer le passage du courant de l'électrode reliée à la terre à celle isolée à travers les fibrilles du système hybride P3BT+BHPB-10/TD. Pour ce faire, nous avons déposé, en suivant les étapes de préparation décrites dans le chapitre II, une goutte de la solution<sup>1</sup> de l'échantillon élaboré par le protocole d'emmaillotage. Dans la suite nous discuterons les images de topographie et du courant de chaque échantillon.

Le système BHPB-10/TD a d'abord été étudié seul par C-AFM, afin d'avoir un système de référence puisqu'à priori non-conducteur. Les images obtenues pour une solution de 0.05% BHPB-10 dans la trans-décaline sont présentées dans la figure. IV.17.



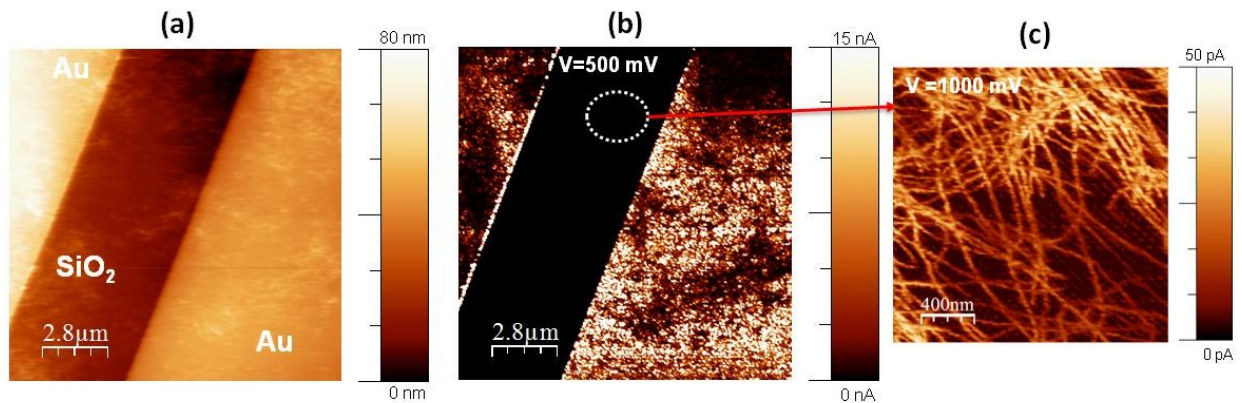
**Fig.IV. 16:** Images en C-AFM de BHPB-10 (0.05% wt /TD) déposé sur deux électrodes : (a) image en topographie; (b) cartographie du courant pour une tension pointe-échantillon de 1000mV.

Sur l'image de topographie (Fig. IV.17.a), nous pouvons observer sur les deux électrodes d'or et sur le canal en SiO<sub>2</sub> des agrégats des nanotubes BHPB-10. L'image correspondante en cartographie du courant (image b), montre un contraste de courant sur l'électrode à gauche qui est connectée à la source de courant, tandis qu'au niveau du canal et de l'autre électrode, aucun courant mesurable n'est obtenu. En effet sur l'électrode reliée à la terre, les zones claires correspondent au courant circulant de l'électrode d'or vers la pointe, et les zones sombres correspondent aux nanotubes BHPB-10, qui sont isolants.

Le système binaire P3BT/TD a également été étudié afin d'avoir la réponse du système semi-conducteur dans des conditions analogues. Les images C-AFM réalisées sur un film de 0.1% P3BT/TD, sont présentées en figure IV.18. En topographie (image a), malgré la faible résolution qui ne permet pas de distinguer la structure des fibrilles, nous observons que les deux électrodes ainsi que le canal

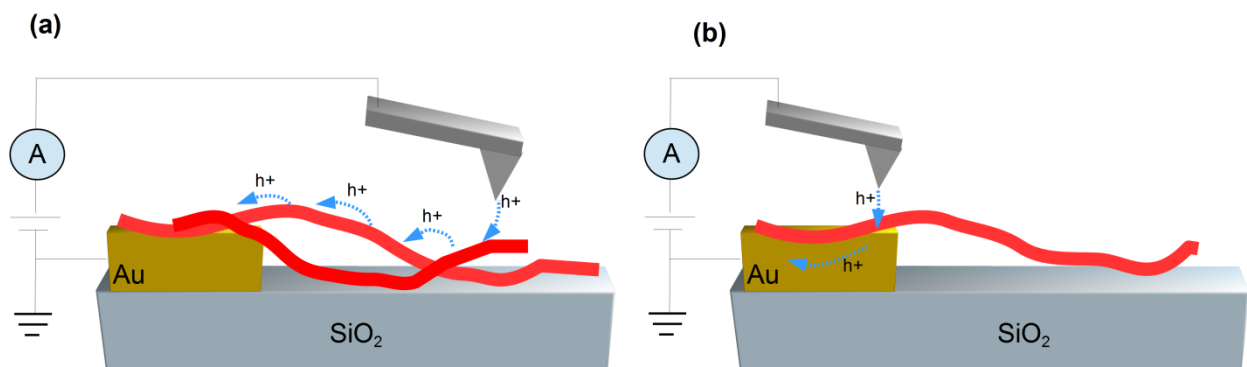
<sup>1</sup> Nous avons préféré travailler avec des faibles concentrations, que ce soit pour les systèmes binaires ou pour l'hybride BHPB-10+P3BT/TD, afin d'avoir un film fin et ne bloquant pas le passage du courant de l'électrode reliée à la terre .

sont bien couverts par le film de P3BT. Dans l'image associée en contraste de courant (image b), nous mesurons sur les deux électrodes, reliée à la terre et isolée, un courant de l'ordre de 10 nA pour une tension de polarisation de la pointe de 500mV. Le courant mesuré sur l'électrode isolée, est dû aux charges provenant de l'électrode reliée à la terre et passant par le réseau de fibrilles P3BT semi-conductrices dans le canal.



**Fig.IV. 17:** images en C-AFM de P3BT (0.1% wt /TD) déposé sur deux électrodes : (a) image en topographie; (b) cartographie du courant pour une tension pointe-échantillon de 500mV; (c) cartographie du courant dans le canal, pour une tension de 1000mV.

Dans le canal, une tension de polarisation de 1000 mV s'avère nécessaire pour mesurer un courant d'environ 50pA au niveau des fibrilles. Ce courant est de 2 à 3 ordres de grandeur plus faible que le courant mesuré sur les électrodes. Ceci pourrait s'expliquer, par le fait que le courant ressenti sur les électrodes d'or est induit par un transport de charges transversal, c'est à dire des charges qui se déplacent perpendiculairement depuis l'électrode vers la pointe C-AFM, en passant par les fibrilles (voir schéma de la Fig. IV.19). Dans ce cas, les chemins de percolation des charges sont réduits, de tel sorte que la résistance de contact P3BT-Pointe est déterminée par le diamètre des fibrilles P3BT (de l'ordre de ~5nm). Au contraire, dans le canal les charges circulent le long des fibrilles depuis l'électrode reliée à la terre pour rejoindre la pointe. Cette fois ci le chemin de percolation de charges est limité par la longueur des fibrilles P3BT (de l'ordre de ~10μm) et aussi par les connections interfibrilles.

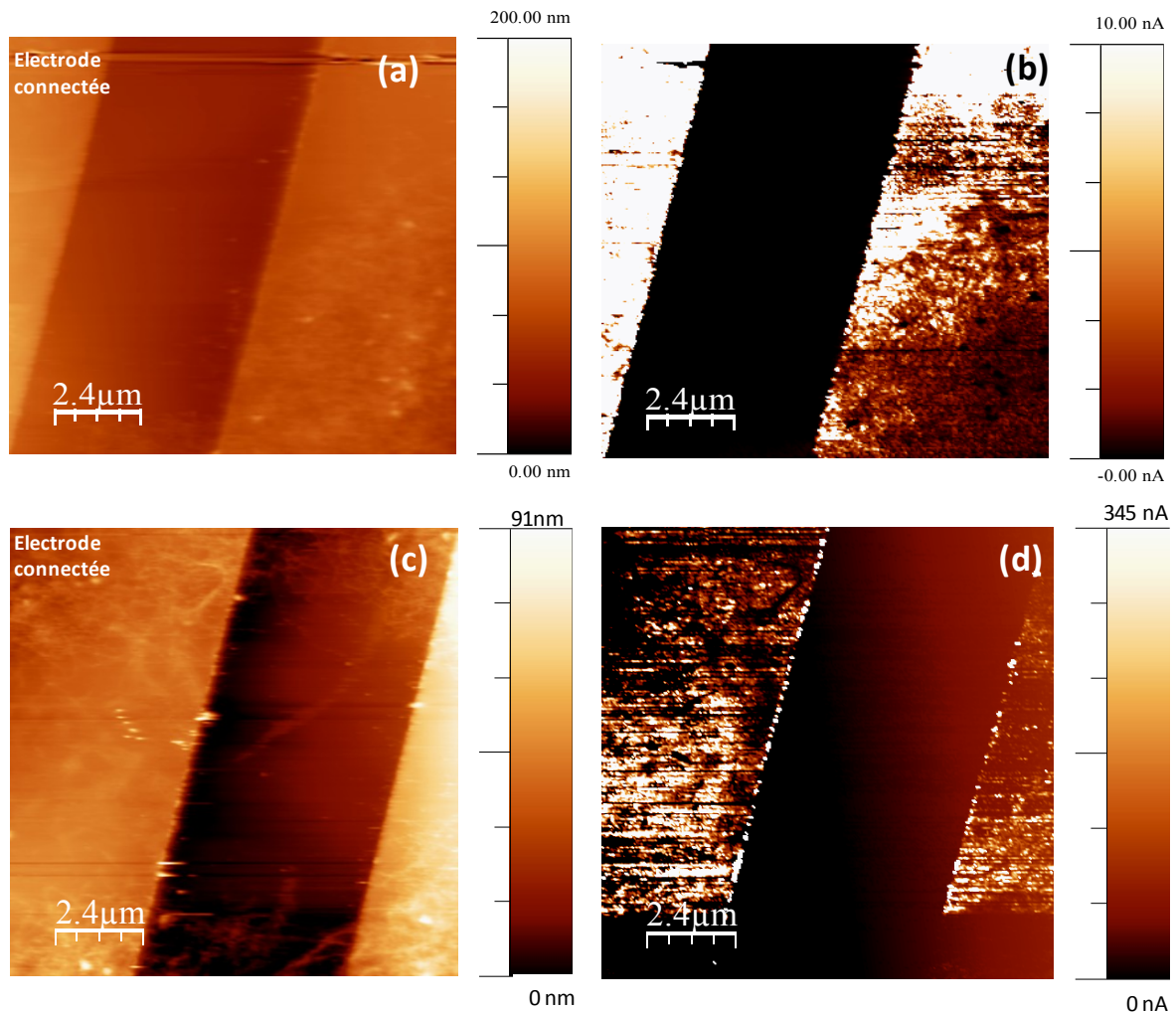


**Fig. IV.19 :** schémas du transport de charge des fibrilles en C-AFM. (a) mobilité longitudinale dans le canal et (b) mobilité transversale sur l'électrode.

Enfin le système **nanohybride P3BT+BHPB-10/TD** préparé selon le protocole d'emballage décrit plus haut (paragraphe IV.2.1) a été étudié par C-AFM pour 3 rapports de concentration :

- 0.05%P3BT+0.05%BHPB (1:1)
- 0.05%P3BT+0.2%BHPB (1:4)
- 0.05%P3BT+0.0125%BHPB (4:1)

Les résultats en C-AFM pour les trois concentrations sont comparables. Dans la figure IV.20 nous présentons un exemple des résultats obtenus pour l'échantillon hybride ayant un rapport P3BT: BHPB-10 de 1:1 et 1:4. Pour une tension de polarisation appliquée de 1000mV, un courant intense de l'ordre de 10 nA est mesuré au niveau des électrodes. Il est très faible voire nul dans le canal. Comme nous l'avons vu dans les études précédentes des systèmes binaires, le passage du courant vers l'électrode isolée ne peut être assuré que par le P3BT.



**Fig.IV. 20:** images en C-AFM de l'hybride sur deux électrodes. (a,b) solution de 0,05% P3BT + 0,2% BHPB-10 ; (c-d) solution 0,05% P3BT + 0,05% BHPB-10 . (a-c) images en topographie; (b-d) cartographies du courant pour une tension pointe-échantillon de 1000mV.

Si l'on suppose que les fibrilles P3BT sont enveloppées de bout à bout par les nanotubes BHPB-10, le courant ne devrait pas circuler jusqu'à l'électrode isolée ce qui est contraire aux

observations expérimentales. Ainsi un modèle d'emmaillotage parfait peut être écarté. Nous déduisons par voie de conséquence, que les fibrilles de P3BT conduisant le courant dans le système hybride, relèvent d'un des modèles suivants:

- 1- couverture partielle des fibrilles P3BT par les nanotubes des BHPB-10.
- 2- les fibrilles et les nanotubes sont contigus et forment un réseau imbriqué, de sorte qu'une fibre P3BT est entourée par plusieurs nanotubes.

Comme l'imagerie en C-AFM, a été conduite en mode contact, la résolution des images est faible et ne permet pas de distinguer les fibres. Cette limitation nous a contraint à cartographier le courant à de grandes échelles d'observation, de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ . Pour remédier à cela et préciser de quel type est notre hybride, nous avons réalisé une étude du courant à l'échelle de la fibrille unique.

#### **IV.2.4.2. Mesures de courbes de force-distance couplées aux courbes courant-tension**

Contrairement aux mesures précédentes de la cartographie du courant, réalisées en mode contact, les mesures des courbes de forces ont été réalisées en se basant sur des images de topographie de bonne résolution, acquises en mode de contact intermittent. Ces courbes représentent la force à laquelle la pointe AFM conductrice est assujettie au cours d'un rapprochement ou un éloignement de la surface de l'échantillon, en fonction du déplacement de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. Simultanément aux mesures de force et pour différentes profondeurs d'indentation de la fibrille, nous avons mesuré le courant électrique passant par la pointe AFM en fonction de la tension appliquée.

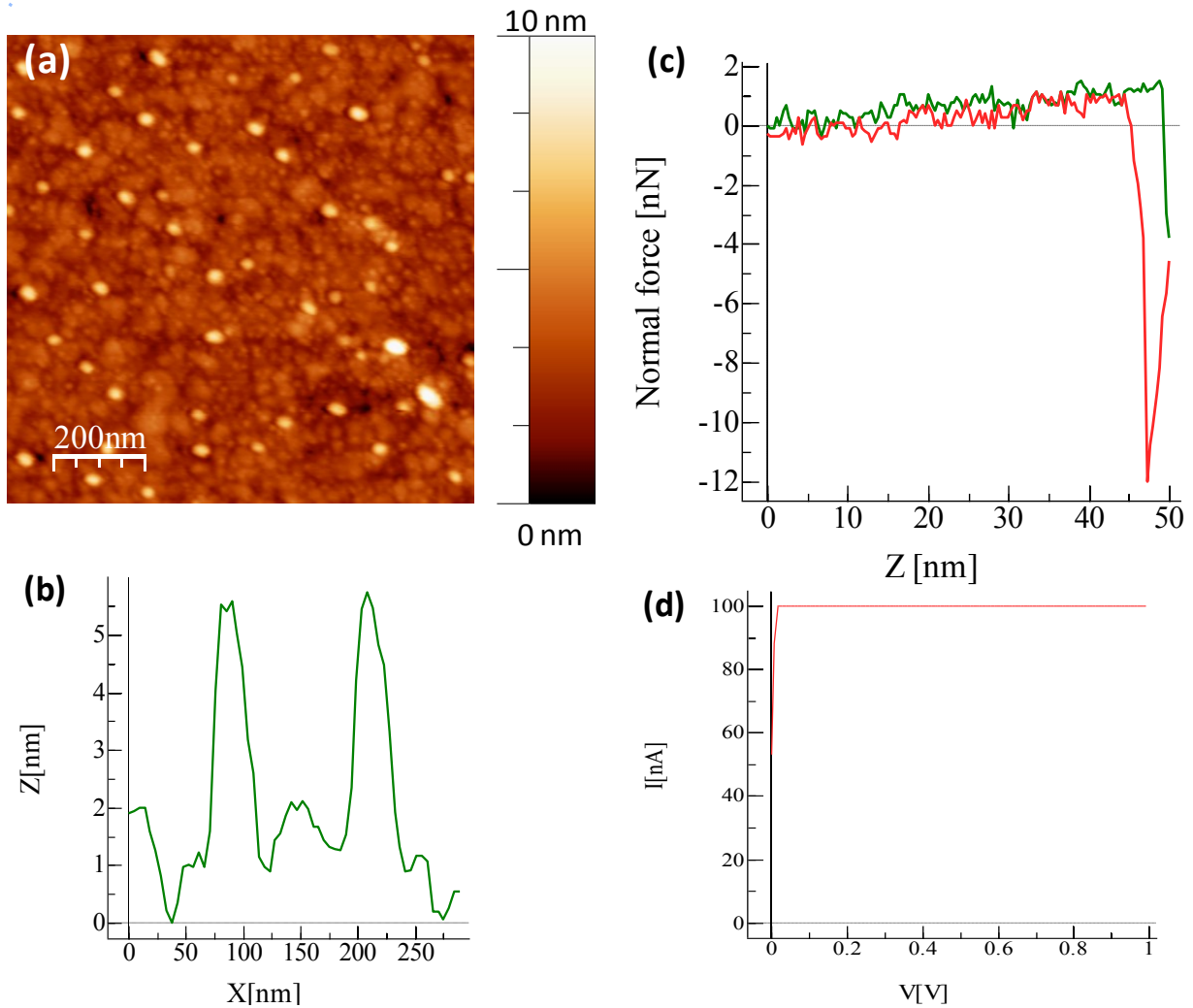
Dans cette expérience, les zones d'intérêt sondées sont proches de l'électrode connectée à la terre. Le courant passant dans la pointe est mesuré en balayant la tension de 0 à 1V. Le temps de cette mesure est fixé à 2 secondes à partir du moment où la pointe atteint l'éloignement maximal souhaité de l'échantillon. Nous adoptons dans la suite pour les courbes de force-distance la **couleur verte pour la courbe acquise en approche** de la surface et la **couleur rouge en retrait de la surface**.

En premier lieu, nous avons caractérisé une **électrode d'or**, reliée à la terre et à la source du courant et sans matériau déposé. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.21. Sur l'image de topographie (Fig. IV.21-a), on obtient une résolution nanométrique des images. De cette image, on déduit une rugosité<sup>2</sup> de la surface de 3.2nm.

---

<sup>2</sup> Il s'agit de la rugosité RMS (*root mean square*)





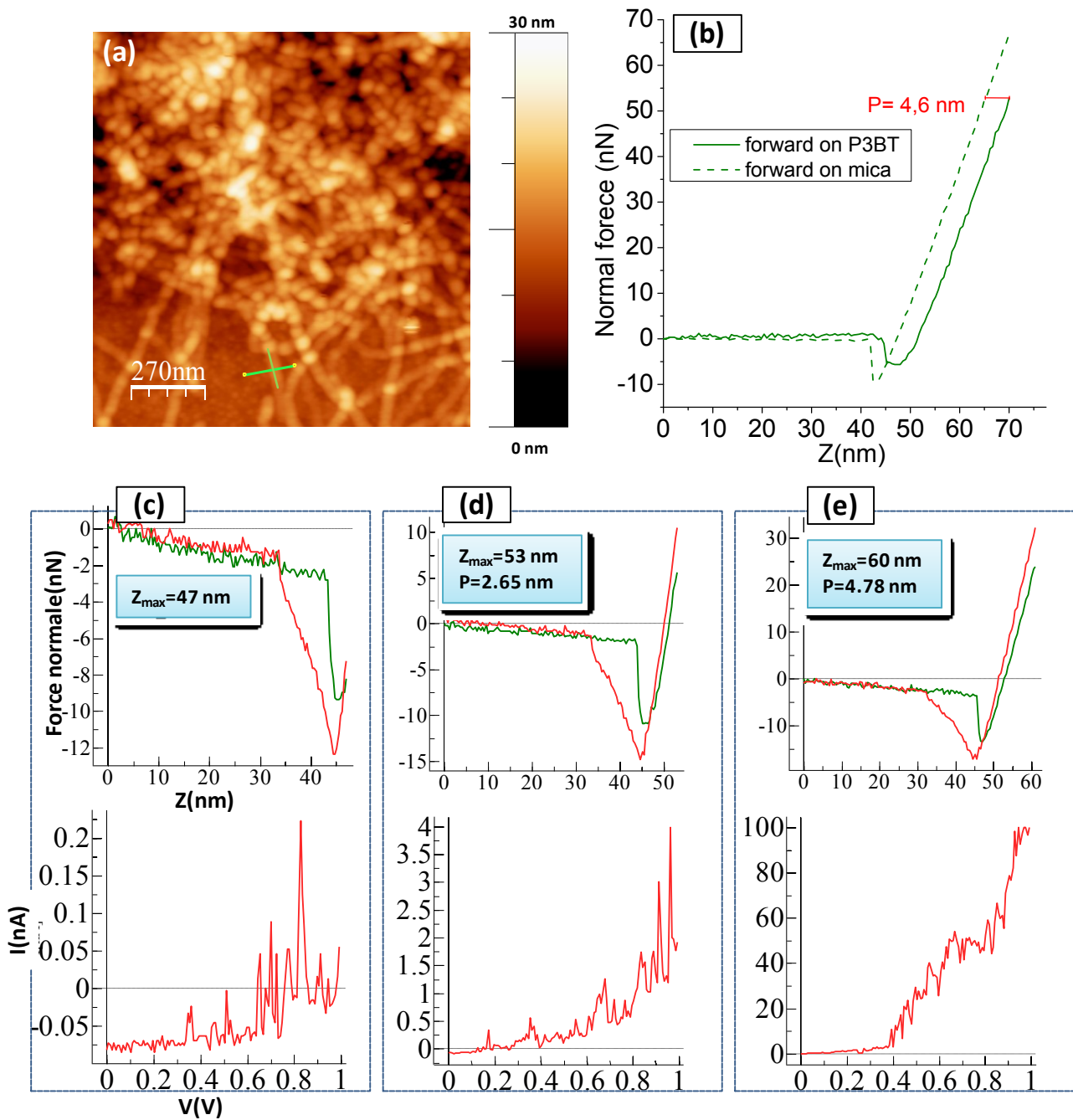
**Fig. IV.21:** (a) Image AFM sur l'électrode d'or connecté à la source, (b) profil de la rugosité de la surface d'or. (c) courbe  $f(z)$ , de force en fonction du déplacement. La courbe verte est acquise en approche de la surface et le courbe rouge en retrait de la surface (d) courbe  $I(V)$  correspondante.

En un point de l'image(a), la fonction force-déplacement réalisée en approchant la pointe (en vert), montre que pour des déplacements du cantilever inférieurs à 48 nm, la force normale est quasiment nulle. Au-delà de cette valeur, on observe un net décrochement dans la force normale correspondant au contact de la pointe brusquement attirée vers la surface de l'échantillon par les forces attractives. La courbe en rouge enregistrée lors de la phase de retrait de la pointe de la surface d'échantillon, manifeste un petit retard pour attraper la ligne de base, du fait des forces d'adhésion entre la pointe et la surface. En termes de courant mesuré nous constatons que, dès le premier contact pointe-surface, une variation linéaire de la caractéristique  $I(V)$  est mesurée. En effet la limite de détection du courant maximum, pour notre appareil est de 100 nA. Ce qui donne la courbe(b) de saturation rapide pour l'or, qui est un excellent conducteur et a un comportement ohmique.

Après avoir étudié l'électrode d'or qui nous sert de substrat pour nos hybrides, nous avons sondé ensuite les échantillons témoins (P3BT, BHPB-10) et finalement l'hybride.

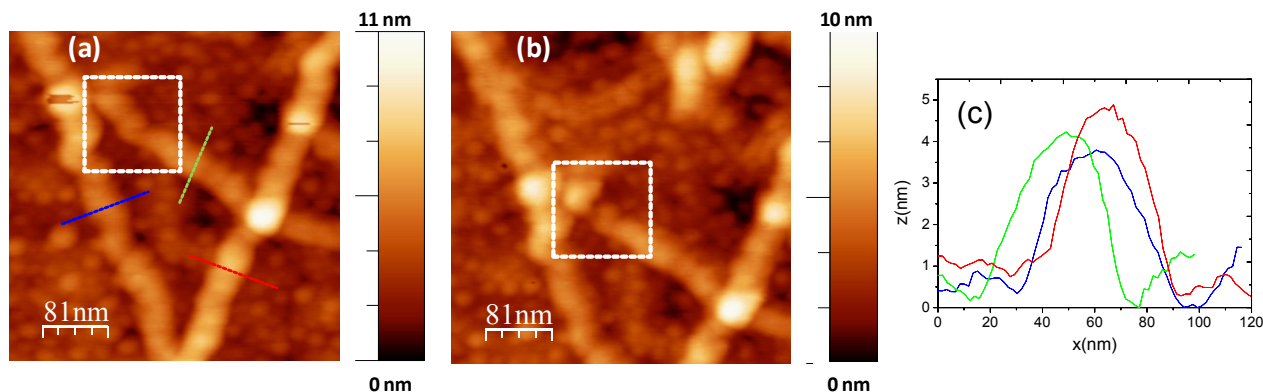
Les **fibrilles de P3BT** sont observées avec une bonne résolution dans l'image(a) de la figure IV.21. La calibration de la même pointe sur une surface de mica permet d'extraire la valeur effective de pénétration de la pointe dans la fibrille pour chaque déplacement (voir le principe de calibration de la pointe dans le Chapitre II). En c, e et g sont représentées les courbes de force sur une fibrille isolée. Nous avons obtenu ces courbes au niveau de la zone marquée par X dans l'image de topographie, pour différentes profondeurs d'indentation:

- Pour un déplacement de  $47\text{ nm}$ , la pointe est attirée par la surface de la fibrille P3BT et le courant associé lors du « saut » de contact de la pointe à la surface (courbe c, d). est non nul.
- Pour un déplacement de  $53\text{ nm}$ , nous calculons une distance de pénétration  $P=2.65\text{ nm}$  de la pointe dans la fibrille P3BT. La courbe  $I(V)$  correspondante avec sa variation exponentielle est typique des polymères semi-conducteurs (courbe e, f).
- Au-delà d'un déplacement de  $60\text{ nm}$ , la pointe pénètre avec  $P=4.78\text{ nm}$  dans la fibrille. Elle est par conséquent en contact direct avec l'électrode d'or (du moins une partie) et un courant élevé est mesuré. Cette pénétration tirée de la calibration correspond bien au diamètre des fibrilles P3BT ( $\sim 4-5\text{ nm}$ ) mesuré en image AFM de topographie (figure IV.23-c).
- Pour un déplacement de  $70\text{ nm}$  (le résultat n'est pas présenté sur la Fig. IV.22), une courbe de courant typique de l'électrode d'or est mesurée.



**Fig. IV.22:** (a) Image AFM de 0.05%P3BT/TD sur électrode d'or. (b), Pénétration (P) de la pointe dans la fibrille de P3BT, calculée de la calibration sur une surface de mica. (c, d et e) courbes  $f(z)$  et courbes  $I(V)$  correspondantes, pour différents déplacements,  $Z_{max}$ . Les courbes d'approche de surface sont en vert et de retrait en rouge. Les mesures sont réalisées dans l'endroit noté (+).

Après indentation de la fibrille par la pointe et réalisation des courbes d'approche-retrait, on peut observer en image de topographie que, dans certains cas, la fibrille a été endommagée à l'endroit sondé, figure IV.23. Ceci est un bon indicateur de la précision de la localisation des endroits sondés par nano-indentation.

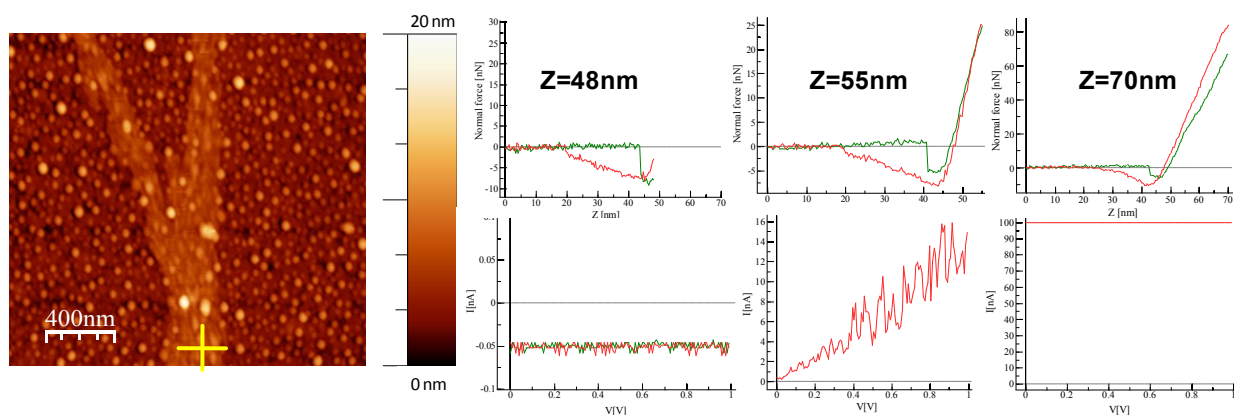


**Fig. IV.23:** Image AFM en mode contact intermittent de 0.05%P3BT/TD. (a) avant indentation ; (b) après indentation, la zone d'endommagement est marquée par le carré. (c) profils de topographie des lignes montré sur le l'image (a).

Sur l'image de la figure. IV.24 du **système BHPB-10/TD**, on peut observer un ruban large et isolé sur lequel ont été réalisés des mesures au point indiqué par (+). Remarquons tout d'abord que lors du retrait de la pointe, l'effet de la force d'adhésion pointe-BHPB-10 est notable comparée au cas d'un d'un contact pointe-or (Figure IV.21). En effet les forces d'adhésion de la pointe sur le BHPB-10, font que le cantilever ne regagne sa position d'équilibre qu'après environ 20nm, à l'inverse de son retrait de la surface d'or qui lui est presque immédiat (après quelque nanomètre).

Les mesures de force et du courant pour un déplacement de 48 nm, montrent que lors du "premier" contact avec la surface du BHPB-10, le courant mesuré est nul, au contraire du contact avec l'électrode d'or qui montre un courant typique d'un conducteur. La valeur légèrement négative est probablement due à la différence des niveaux de Fermi entre la pointe et de la surface.

Pour une valeur du déplacement de 55 nm, une partie de la pointe traverse le BHPB-10 et commence à détecter le courant de la surface d'or. Avec un déplacement de 70 nm la pointe est en



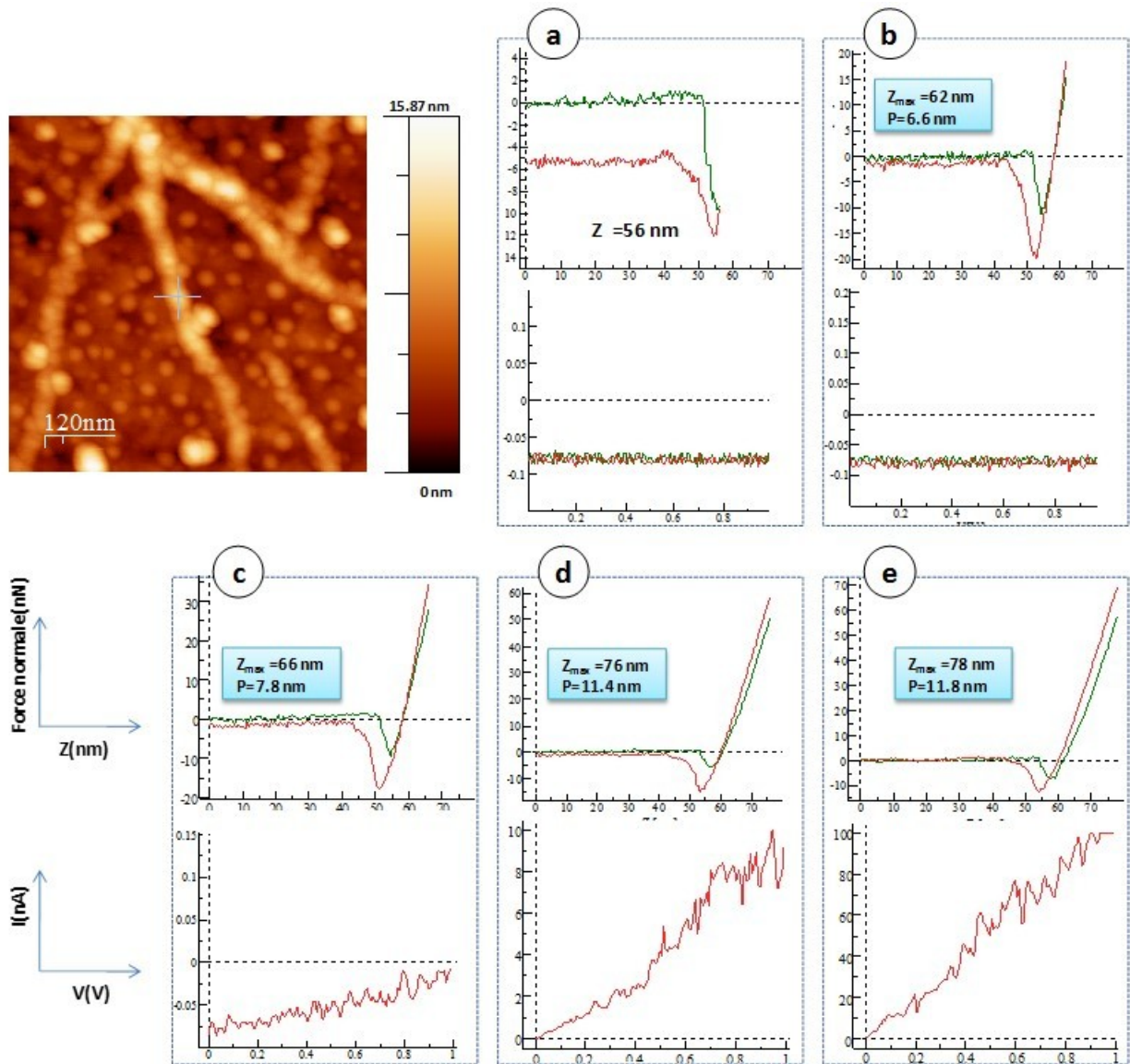
**Fig. IV.24:** A gauche Image AFM de 0.05%BHPB-10/TD. À droite les courbes  $f(z)$  en haut et les courbes  $I(V)$  correspondantes en bas, pour différents déplacements du piézo. Les mesures sont réalisées sur l'endroit noté (+).

contact avec la surface d'or et nous retrouvons le courant sur l'électrode d'or de de la figure IV.21 (d).

Nous avons ensuite étudié le **nano-hybride P3BT+BHPB-10/TD** pour trois rapports de concentration entre ses deux composants:

- 0.05%P3BT+0.05%BHPB (1:1)
- 0.05%P3BT+0.2%BHPB (1:4)
- 0.05%P3BT+0.0125%BHPB (4:1)

Nous discutons ici le rapport (1:4) P3BT:BHPB-10 dont les résultats sont présentés dans la figure IV.25. Quant aux autres concentrations, les résultats seront présentés en annexes (A.IV.3 et A.IV.4).



**Fig. IV. 25 :** (a-e) courbes de force-déplacement et courbes  $I(V)$  correspondantes du système hybride P3BT (0.05%) + BHPB (0.2%), pour différents déplacements du piézoélectrique(z). L'endroit sondé est annoté par (+) sur l'image de topographie.

Sur l'image de topographie, on observe la présence de fibrilles isolées pour cet hybride. Les petits agrégats sont typiques de la surface d'or et ont été déjà observés dans l'image de l'électrode d'or (figure IV.21.). Les courbes de force en fonction du déplacement du piézoélectrique, ont été mesurées en un point bien précis de la fibrille, indiqué par (+) sur l'image de la figure IV.25. Nous discutons cas par cas les différentes mesures du courant en indentations:

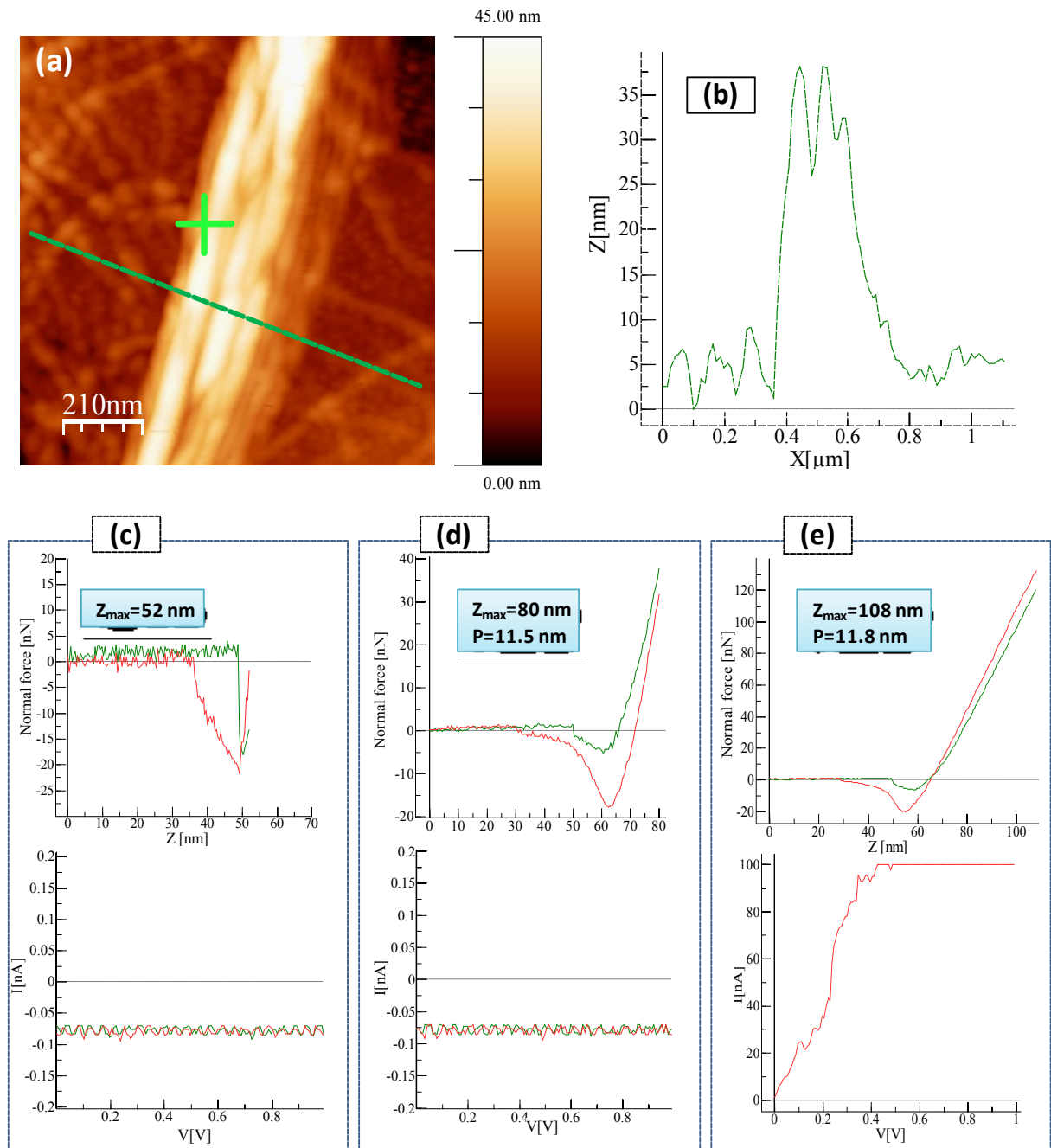
- (a)** Au contact de la pointe AFM avec la surface de la fibrille de l'hybride, le courant mesuré est nul, ce qui indique que la surface en question est isolante.
- (b)** Au-delà du contact, pour un déplacement  $Z = 62 \text{ nm}$ , la pointe s'enfonce dans la fibrille de l'hybride de  $P = 6.6 \text{ nm}$ . Aucun courant mesurable n'est obtenu.
- (c)** Après pénétration de la pointe AFM de  $7.8 \text{ nm}$  dans la fibrille de l'hybride, un faible courant commence à circuler. Ainsi la pointe est dans l'interface entre matériaux isolant (BHPB-10) et semi-conducteur (P3BT).
- (d)** Plus profond dans la fibrille à  $P = 11.4 \text{ nm}$ , un courant typique d'un semi-conducteur est mesuré. Ceci indique que la pointe est enfoncée dans le P3BT situé en dessous du BHPB-10 sondé à  $P = 6.6 \text{ nm}$ .
- (e)** Enfin, lors du contact avec l'électrode d'or, une réponse typique d'un métal est obtenue.

Ces résultats, comparés aux systèmes de référence P3BT/TD et BHPB-10/TD, démontrent directement que les fibrilles P3BT/BHPB-10 sont constituées d'un cœur semi-conducteur (P3BT) entouré d'une gaine isolante (BHPB-10) comme on l'attend pour un système emmaillotté. Ces résultats ont été reproduits sur une vingtaine de zones et de fibrilles de l'hybride pour les 3 rapports P3BT:BHPB-10 étudiés. Dans quelques exceptions, des fibrilles étaient conductrices en surface comme pour du P3BT seul.

Pour affirmer que l'hybride ne s'agit pas simplement de deux réseaux fibrillaires superposés, nous avons élaboré des échantillons avec dépôt épitaxial par spin-coating des fibrilles de P3BT (préformées) en suspension, ensuite du BHPB-10. L'image de topographie de la figure IV. 27 est réalisée sur l'électrode connectée à la terre. Le profilé indiqué par la droite sur l'image, montre clairement deux réseaux séparés, de fibrilles P3BT (hauteur de  $\sim 5 \text{ nm}$ ) au-dessous des nanotubes BHPB-10 (hauteur de  $\sim 30 \text{ nm}$ ). Les mesures de courbes  $F(Z)$  couplées aux courbes  $I(V)$  montrent:

- (c)** en zone du saut au contact de la pointe à la surface du BHPB-10 ( $Z_{\text{max}} = 52 \text{ nm}$ ), il n'y a pas de courant qui circule.
- (d)** jusqu'à un déplacement  $Z_{\text{max}} = 80 \text{ nm}$ , correspondant à une pénétration de  $11.5 \text{ nm}$ , le courant n'est toujours pas ressenti par la pointe
- (e)** au déplacement  $Z_{\text{max}} = 108 \text{ nm}$ , induisant une pénétration de la pointe de  $11.8 \text{ nm}$  dans le paquet de nanotubes de BHPB-10, une courbe  $I(V)$  linéaire est obtenue, ce qui indique que la pointe est en contact avec l'électrode d'or après traversée de tous le paquet du BHPB-10.

Cette expérience sur le film déposé par épitaxie de solutions de P3BT ensuite de BHPB-10, montre clairement que le processus d'emmaillotage des fibrilles P3BT n'est pas par simple adsorption de BHPB-10 sur la surface de P3BT mais plutôt processus impliquant une nucléation et croissance.



**Fig. IV. 26:** (a) Image AFM de film par dépôt épitaxial de 0.05%P3BT/TD ensuite de 0.05%BHPB-10/TD sur électrode d'or. (b), Profil de la ligne montrée sur l'image (a). (c, d et e) courbes  $f(z)$  et courbes  $I(V)$  correspondantes, pour différents déplacements,  $Z_{\max}$ . Les courbes d'approche de surface sont en vert et de retrait en rouge. Les mesures sont réalisées dans l'endroit noté (+).

#### IV.2.4.3. Conclusion des mesures C-AFM

L'AFM à pointe conductrice nous a permis de mesurer simultanément la topographie de la surface et de faire une cartographie du courant circulant entre la pointe et la zone sondée de l'échantillon. Les images réalisées en contraste de courant montrent le passage du courant à travers le matériau hybride de l'électrode reliée à la terre vers celle qui est isolée. Ceci est certainement dû à la proportion de fibrilles P3BT non-emmaillotées, ou bien des parties de la même fibrille P3BT demeurées nues. Par conséquent, l'emmaillotage dans le système hybride n'est pas parfait.

L'imagerie en courant est réalisée en mode contact, ce qui ne fournit pas assez de détails sur les fibrilles en image de topographie. Des paramètres pouvant varier d'un échantillon à un autre, tout comme les caractéristiques des pointes C-AFM (rayon de courbure de la pointe, constante de raideur), la force et la tension appliquées, ne nous ont pas permis une analyse quantitative des cartographies du courant passant dans l'hybride par rapport à celui passant dans le P3BT seul, ce qui aurait pu déterminé la proportion des fibrilles emmaillotées. En revanche, les mesures de la caractéristique  $I(V)$  couplée aux courbes force-déplacement, ont révélé une structure des fibrilles de l'hybride avec une surface isolante et un cœur semi-conducteur, que nous associons respectivement aux molécules BHPB-10 et aux fibrilles de P3BT.

#### IV.3. Conclusion partielle de l'étude des systèmes P3AT/BHPB-10

Du choix des matériaux jusqu'à la caractérisation de l'hybride P3BT/BHPB-10, de nombreux résultats sont conclus:

La trans-décaline, solvant peu utilisé dans la littérature avec les systèmes conjugués, relève d'un grand intérêt pour la cristallisation et la formation de fibrilles des deux polythiophènes P3BT et P3HT. Notamment, pour le P3HT qui réduit son temps de cristallisation d'un ordre de grandeur dans la trans-décaline (quelques heures).

Par microscopies (Optique, TEM et AFM), nous n'avons pas observé de séparation de phase dans les mélanges BHPB-10/P3BT. En outre, l'UV-Vis montre un effet nucléant entre les deux matériaux. Les analyses de ces différentes caractérisations ont été corroborées par les résultats du C-AFM, qui prouvent la réalisation d'un système de fibrilles de P3BT emmaillotées par des molécules assemblés du BHPB-10. Toutefois, à cause du caractère quasi-instantané du processus d'assemblage du BHPB-10 (observé en UV-vis), *un emmaillotage parfait* n'a pas pu avoir lieu, d'où la partie de fibrilles P3BT qui restait non-emmaillotée.

D'autre exemple de polythiophènes pourrait être emmailloté, une fois la température de fusion de ses fibrilles est au-dessus de celle du mélange binaire correspondant avec BHPB-10/TD. Ces températures sont contrôlables par les concentrations des matériaux (P3AT et BHPB-10) mais aussi par la masse moléculaire du polythiophène ou du BHPB (BHPB-8,..., BHPB-12).

Certainement une meilleure connaissance de la forme de la pointe (par exemple par détermination de ses dimensions exactes par MEB) et des constantes élastiques des matériaux étudiés, augmenterait la fiabilité des mesures quantitatives de force d'indentation et pourrait aboutir à un modèle de structure des fibrilles du nanohybride P3BT/BHPB-10.



**Références:**

- (1) Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; Berson, S.; Guillerez, S.; Douhéret, O.; Ruttens, B.; D'Haen, J.; Adriaensens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (30), 5424–5435.
- (2) Khan, A. N.; Nguyen, T.-T.-T.; Dobircau, L.; Schmutz, M.; Mesini, P. J.; Guenet, J.-M. *Langmuir* **2013**, *29* (52), 16127–16134.
- (3) Berson, S. M.-M. Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- (4) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (8), 1377–1384.
- (5) Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K. *Macromolecules* **2001**, *34* (2), 275–282.
- (6) Deberdt, F.; Berghmans, H. *Polymer* **1994**, *35* (8), 1694–1704.
- (7) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (16), 1387–1391.
- (8) Debarshi Dasgupta, Z. K. *Soft Matter* **2010**, *6* (15).
- (9) Bredfeldt, J. S.; Liu, Y.; Pehlke, C. A.; Conklin, M. W.; Szulczewski, J. M.; Inman, D. R.; Keely, P. J.; Nowak, R. D.; Mackie, T. R.; Eliceiri, K. W. *J. Biomed. Opt.* **2014**, *19* (1), 016007.
- (10) Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L.; Hsiao, B. S. *Polymer* **2005**, *46* (20), 8587–8623.
- (11) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (17), 2759–2766.
- (12) Kayunkid, N. Epitaxy of regioregular poly(3-hexylthiophene): from structure determination to the growth of highly oriented Shish-Kebab fibers. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg: 2009-....., France, 2012.
- (13) *Introduction to Frustrated Magnetism*; Lacroix, C., Mendels, P., Mila, F., Eds.; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 164.
- (14) Balents, L. *Nature* **2010**, *464* (7286), 199–208.
- (15) Yamaguchi, H.; Miyagai, H.; Shimokawa, T.; Iwase, K.; Ono, T.; Kono, Y.; Kase, N.; Araki, K.; Kittaka, S.; Sakakibara, T.; Kawakami, T.; Okunishi, K.; Hosokoshi, Y. *ArXiv14022743 Cond-Mat* **2014**.
- (16) Povarov, K. Y.; Lorenz, W. E. A.; Xiao, F.; Landee, C. P.; Krasnikova, Y.; Zheludev, A. *J. Magn. Mater.* **2014**, *370*, 62–67.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**



## Conclusion générale et perspectives:

Au cours de cette thèse, nous avons réussi à élaborer deux nouveaux matériaux fonctionnels de type nanocables à partir de polymères covalents (iPS, P3BT) et de polymères supramoléculaires auto-assemblés (CuS8, BHPB-10). Ces systèmes fibrillaires nano-hybrides ont été réalisés au moyen des processus purement physiques: l'auto-assemblage des molécules CuS8 et BHPB-10 d'un côté et la gélification/cristallisation des polymères iPS et P3BT, de l'autre côté. Ainsi l'approche de structuration des matériaux sur des niveaux hiérarchiques complexes, à partir de phénomènes physiques simples, a été vérifiée dans les deux sens : **(i)** un *polymère covalent* (iPS) gélifie par formation de réseau fibrillaire et *encapsule des molécules auto-assemblées*(CuS8) en filaments et inversement, **(ii)** des *molécules s'auto-assemblent* (BHPB-10) en nanotubes et emmaillotent des fibrilles du *polymère covalent* (P3BT) formées par cristallisation.

La fonctionnalité de ces deux matériaux hybrides provient du cœur du nano-câble: antiferromagnétique pour le nanohybride à base de CuS8 *(i)* et semi-conducteur dans le cas du nanohybride à base de P3BT *(ii)*.

Le complexe de cuivre CuS8-E à l'état encapsulé dans l'iPS présente un comportement magnétique différent par rapport à l'état poudre. Les mesures d'EXAFS ont montré que cette différence de comportement magnétique était reliée à l'empilement des molécules de complexe de cuivre (différent à l'état encapsulé qu'à l'état poudre). Ce dernier état bien décrit par le modèle d'un bimétal antiferromagnétique est connu avoir un «*gap de spin*». Nous avons démontré que la susceptibilité magnétique des molécules encapsulées est ajustable à un modèle de chaîne de spins antiferromagnétiques de couplage alterné. Dans ce modèle, le gap de spin est toujours présent et son annulation nécessite un couplage d'échange uniforme entre spins le long de la chaîne, c'est-à-dire une interaction entre spins de molécules successives dans la chaîne équivalente à l'interaction des spins dans la même molécule. Ceci n'est pas simplement réalisable vu le caractère très peu cristallin de l'hybride. D'ailleurs les systèmes «*sans gap de spin*» ne sont observés, à notre connaissance, que dans les systèmes cristallins.

Le gap de spin des systèmes antiferromagnétiques est directement impliqué dans les phénomènes exotiques du magnétisme frustré ou/et de la supraconductivité, manifestés par les systèmes quantiques à basses dimensions<sup>13,14</sup>. C'est pour cela que nous envisageons d'ajuster ce gap par changement des conditions d'élaboration. Une fois ces conditions d'ordre essentiellement thermodynamiques maîtrisées, nous devrions aboutir à une alternative simple d'*ajustement fin du gap de spin* via des processus physiques au lieu de l'approche faisant appel au génie chimique<sup>15,16</sup>. Ainsi des systèmes très prometteurs pour la recherche fondamentale ou applicative pourraient être élaborés.

Dans un deuxième temps, nous avons abordé le système ternaire P3BT/BHPB-10/solvant dans le but d'emmailloter le P3BT. Le C-AFM combiné aux mesures des courbes *force-distance* avec une profondeur d'indentation contrôlée, a permis de démontrer que l'encapsulation des fibrilles de P3BT par les molécules de BHPB-10 était faisable. Ce nano-câble hybride peut s'avérer utile pour la compréhension du transport de charge dans les polymères conjugués, voire apporter une nouvelle approche pour la préparation de matériaux photovoltaïques. La stratégie C-AFM adoptée utilisant les

courbes de *force-distance* combinées aux mesures  $I(V)$  s'est révélée une technique indispensable pour sonder les des matériaux hybrides isolant/conducteur.

Les deux prototypes de nano-câbles hybrides réalisés dans cette thèse, prouvent le concept de la structuration par approche «bottom-up» via des processus physiques et ouvrent des perspectives vers une ingénierie des systèmes hybrides. Il faut pour cela à la fois exploiter les affinités entre des composants de fonctionnalité ciblée et également contrôler les paramètres thermodynamiques gouvernant les processus physiques de formation de l'hybride.

La réalisation d'autres hybrides fonctionnels, voire multifonctionnels, est aussi envisageable. Par exemple le nanohybride P3BT emmailloté par le BHPB-10 pourrait porter une deuxième fonctionnalité par greffage sur la surface des nanotubes BHPB-10 d'une autre fonction<sup>17</sup>. De manière générale, la combinaison polymère/système auto-assemblé peut s'avérer une voie prometteuse pour la fabrication de matériaux fonctionnels.

**Références:**

- (1) Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; Berson, S.; Guillerez, S.; Douhéret, O.; Ruttens, B.; D'Haen, J.; Adriaensens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (30), 5424–5435.
- (2) Khan, A. N.; Nguyen, T.-T.-T.; Dobircau, L.; Schmutz, M.; Mesini, P. J.; Guenet, J.-M. *Langmuir* **2013**, *29* (52), 16127–16134.
- (3) Berson, S. M.-M. Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- (4) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (8), 1377–1384.
- (5) Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K. *Macromolecules* **2001**, *34* (2), 275–282.
- (6) Deberdt, F.; Berghmans, H. *Polymer* **1994**, *35* (8), 1694–1704.
- (7) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (16), 1387–1391.
- (8) Debarshi Dasgupta, Z. K. *Soft Matter* **2010**, *6* (15).
- (9) Bredfeldt, J. S.; Liu, Y.; Pehlke, C. A.; Conklin, M. W.; Szulczewski, J. M.; Inman, D. R.; Keely, P. J.; Nowak, R. D.; Mackie, T. R.; Eliceiri, K. W. *J. Biomed. Opt.* **2014**, *19* (1), 016007.
- (10) Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L.; Hsiao, B. S. *Polymer* **2005**, *46* (20), 8587–8623.
- (11) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (17), 2759–2766.
- (12) Kayunkid, N. Epitaxy of regioregular poly(3-hexylthiophene): from structure determination to the growth of highly oriented Shish-Kebab fibers. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, **2012**.
- (13) *Introduction to Frustrated Magnetism*; Lacroix, C., Mendels, P., Mila, F., Eds.; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 164.
- (14) Balents, L. *Nature* **2010**, *464* (7286), 199–208.
- (15) Yamaguchi, H.; Miyagai, H.; Shimokawa, T.; Iwase, K.; Ono, T.; Kono, Y.; Kase, N.; Araki, K.; Kittaka, S.; Sakakibara, T.; Kawakami, T.; Okunishi, K.; Hosokoshi, Y. *ArXiv14022743 Cond-Mat* **2014**.
- (16) Povarov, K. Y.; Lorenz, W. E. A.; Xiao, F.; Landee, C. P.; Krasnikova, Y.; Zheludev, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *370*, 62–67.
- (17) Nguyen, T.-T.-T.; Simon, F.-X.; Schmutz, M.; Mésini, P. J. *Chem. Commun.* **2009**, No. 23, 3457–3459.



# **ANNEXES**

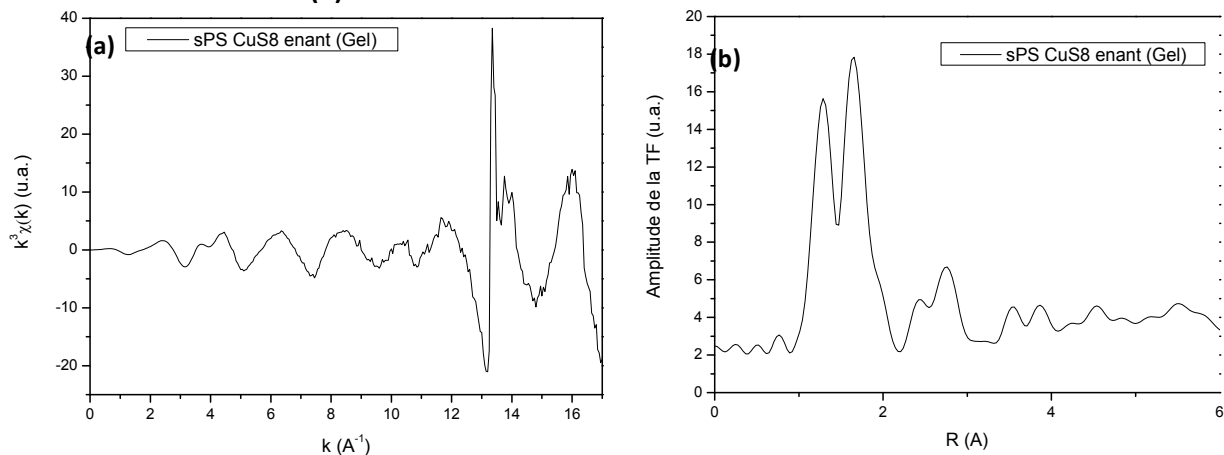




## Annexes:

### Annexe A.II.1.

Effet du seuil du Zinc à  $12.5\text{\AA}^{-1}$  sur le spectre d'absorption-X d'un gel de CuS8-E+sPS (a) et sur la pseudo-distribution radiale (b).



### Annexe A.II.2

Modèle de la chaîne d'Heisenberg de spins antiferromagnétiques à échange alterné: (pour les calculs analytiques détaillés voir <sup>1,2</sup> ou le livre d'Olivier Kahn<sup>3</sup>). L'expression de la susceptibilité est donnée par:

$$\chi_{HAF\ alter} = \frac{C}{T} (A + BX + CX^2) / (1 + DX + EX^2 + FX^3)$$

Avec  $X = -J/k_B T$ , et les paramètres A-F sont des séries de puissance du paramètre d'alternation  $\alpha = J_2/J_1$ .

Pour :  $0 \leq \alpha \leq 0.4$  :

$$A = 0.25$$

$$B = -0.062935 + 0.11376 \alpha$$

$$C = 0.0047778 - 0.033268 \alpha + 0.12742 \alpha^2 - 0.32918 \alpha^3 + 0.25203 \alpha^4$$

$$D = 0.053860 + 0.70960 \alpha$$

$$E = -0.00071302 - 0.10587 \alpha + 0.54883 \alpha^2 - 0.20603 \alpha^3$$

$$F = 0.047193 - 0.0083778 \alpha + 0.87256 \alpha^2 - 2.7098 \alpha^3 + 1.9798 \alpha^4$$

Et pour:  $0.4 \leq \alpha \leq 1$  :

$$A = 0.25$$

$$B = -0.068475 + 0.13194 \alpha$$

$$C = 0.0042563 - 0.031670 \alpha + 0.12278 \alpha^2 - 0.29943 \alpha^3 + 0.21814 \alpha^4$$

$$D = 0.035255 + 0.65210 \alpha$$

$$E = -0.00089418 - 0.10209 \alpha + 0.87155 \alpha^2 - 0.18472 \alpha^3$$

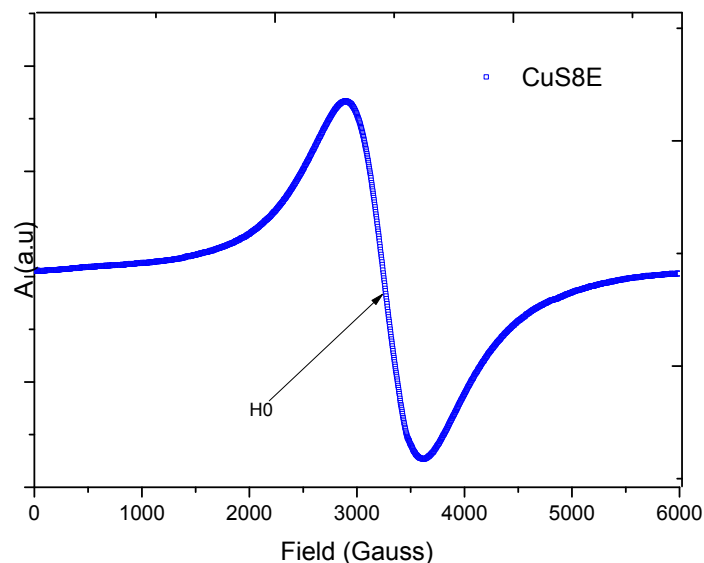
$$F = 0.045230 - 0.0081910 \alpha + 0.83234 \alpha^2 - 2.6181 \alpha^3 + 1.92813 \alpha^4$$

Nous avons utilisé dans nos ajustements l'expression suivante, insérée dans le logiciel Origin, qui est une approximation<sup>4</sup> des paramètres (A,B,..F) que nous avons:

$$\begin{aligned} \chi = & (\text{PARA} * 0.01 * \text{CC}/T) + (1 - 0.01 * (\text{PARA}) * (\text{CC}/T) * \exp(-(\text{Jk}/T) * (1 - 0.5 * \alpha - 2 * \\ & \alpha^2 + 1.5 * \alpha^3)) * (1 + (\text{Jk}/T) * (0.63427990 - 2.06777217 * \alpha - 0.70972219 * \alpha^2 + \\ & 4.89720885 * \alpha^3 - 2.80783223 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^2 * (0.18776962 - 2.84847225 * \alpha + \\ & 5.96899688 * \alpha^2 - 3.85145137 * \alpha^3 + 0.64055849 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^3 * (0.033603617 - \\ & 0.757981757 * \alpha + 4.137970390 * \alpha^2 - 6.100241386 * \alpha^3 + 2.701116573 * \alpha^4) \\ & + (\text{Jk}/T)^4 * (0.0038611069 + 0.5750352896 * \alpha - 2.3359243110 * \alpha^2 + 2.934083364 * \alpha^3 - \\ & 1.1756629304 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^5 * (0.00027331430 - 0.10724895512 * \alpha + 0.403 \\ & 45647304 * \alpha^2 - 0.48608843641 * \alpha^3 + 0.18972153852 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^6 * (0 + \\ & 0.00578123759 * \alpha - 0.02313572892 * \alpha^2 + 0.02892774508 * \alpha^3 - \\ & 0.01157325374 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^7 * (2.59870347\text{E}-7 * \alpha - 2.39236193\text{E}-7 * \alpha^2) * ((\text{Jk}/T) * (1 - \\ & \alpha)^{0.75} * (1 + \alpha)^{0.25} + 0.38658545 * \alpha * (1 - \alpha) - 0.20727806 * \alpha^2 * (1 - \\ & \alpha)^2)^4.69918784) / (1 + (\text{Jk}/T) * (-0.11572010 - 1.31777217 * \alpha + 1.29027781 * \alpha^2 + \\ & 3.39720885 * \alpha^3 - 2.80783223 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^2 * (0.08705969 - 1.44693321 * \alpha \\ & + 5.09401919 * \alpha^2 - 10.51861382 * \alpha^3 + 8.97655318 * \alpha^4 + 5.75312680 * \alpha^5 - \\ & 11.83647774 * \alpha^6 + 4.21174835 * \alpha^7) + (\text{Jk}/T)^3 * (0.00563137 + 0.65986015 * \alpha - \\ & 1.38069533 * \alpha^2 - 0.09849603 * \alpha^3 + 7.54214913 * \alpha^4 - 22.31810507 * \alpha^5 \\ & + 27.60773633 * \alpha^6 - 6.39966673 * \alpha^7 - 15.69691721 * \alpha^8 + 13.37035665 * \alpha^9 - \\ & 3.15881126 * \alpha^{10}) + (\text{Jk}/T)^4 * (0.0010408866 + 0.1008789796 * \alpha - 0.9188446197 * \alpha^2 \\ & + 1.6052570070 * \alpha^3 - 0.7511481272 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^5 * (0.0000683286 - 0.1410232710 * \alpha + \\ & 0.6939435034 * \alpha^2 - 0.9608700949 * \alpha^3 + 0.4106951428 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^6 * (0 + \\ & 0.0367159872 * \alpha - 0.1540749976 * \alpha^2 + 0.19826671 * \alpha^3 - 0.0806430233 * \alpha^4) + \\ & (\text{Jk}/T)^7 * (0 - 0.00314381636 * \alpha + 0.01140642324 * \alpha^2 - 0.01338139741 * \alpha^3 + \\ & 0.00511879053 * \alpha^4) + (\text{Jk}/T)^8 * (1.25124679\text{E}-7 * \alpha - 1.03824523\text{E}-7 * \alpha^2) * ((\text{Jk}/T) * (1 - \\ & \alpha)^{0.75} * (1 + \alpha)^{0.25} + 0.38658545 * \alpha * (1 - \alpha) - 0.20727806 * \alpha^2 * (1 - \\ & \alpha)^2))^3.55692695) \end{aligned}$$

**Annexe A.III. 1**

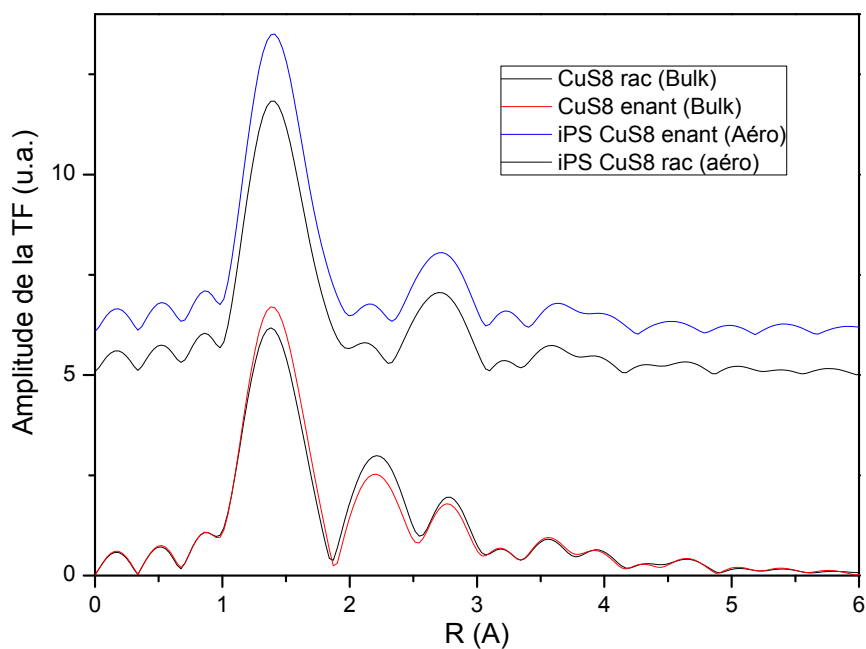
Spectre RPE du CuS8-E en poudre:



La mesure par RPE du facteur  $g$  a été réalisée avec la formule  $g=0.714484 \nu(\text{MHz})/H_0(\text{Gauss})$ .

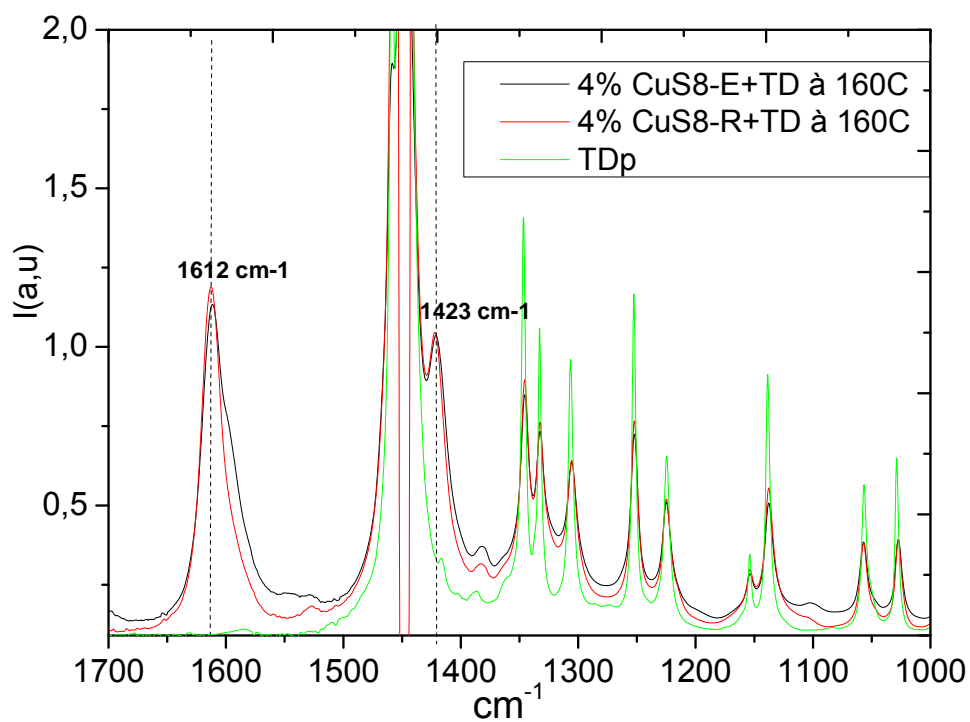
### Annexe A.III.2

Pseudo-distributions radiales des complexes énantiomère et racémique:



### Annexe A.III.3

Spectres Infrarouges de la trans-décaline comparé aux solutions du complexe du cuivre CuS8.



**Fig.A. III.2:** Spectres IR des solutions: 4%CuS8-E/TD, 4%CuS8-R/TDà 160°C et de la trans-décaline(TD) .

## Annexe. A.IV.1

Spectres d'absorption UV-Vis dans le temps de la solution 0.05%P3HT/Cis-décaline

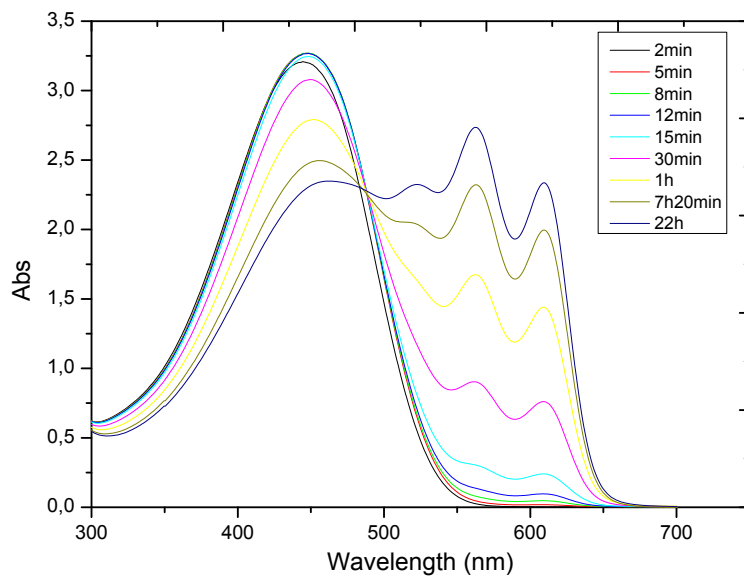


Fig.A.IV.1: Cinétique de cristallisation de 0.05%P3HT+Cis-Décalin

## Annexe A.IV.2

Structures en Shish-Kebab de l'hybride P3BT/BHPB-10

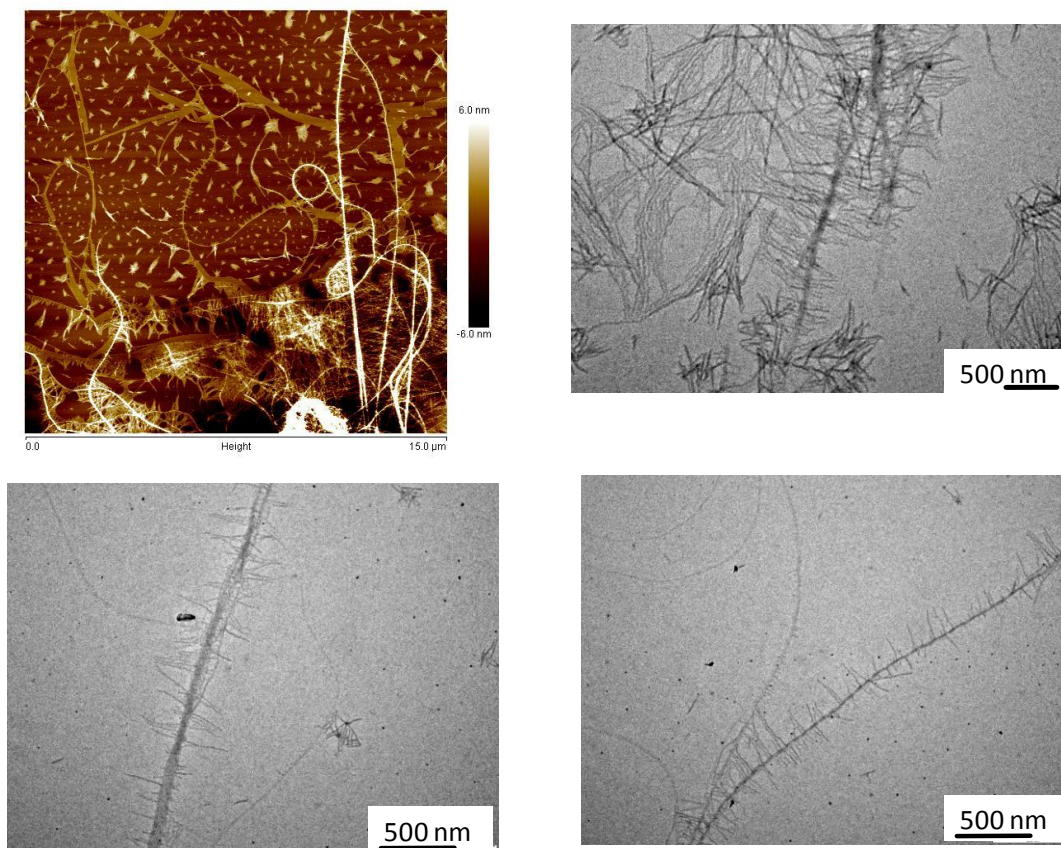
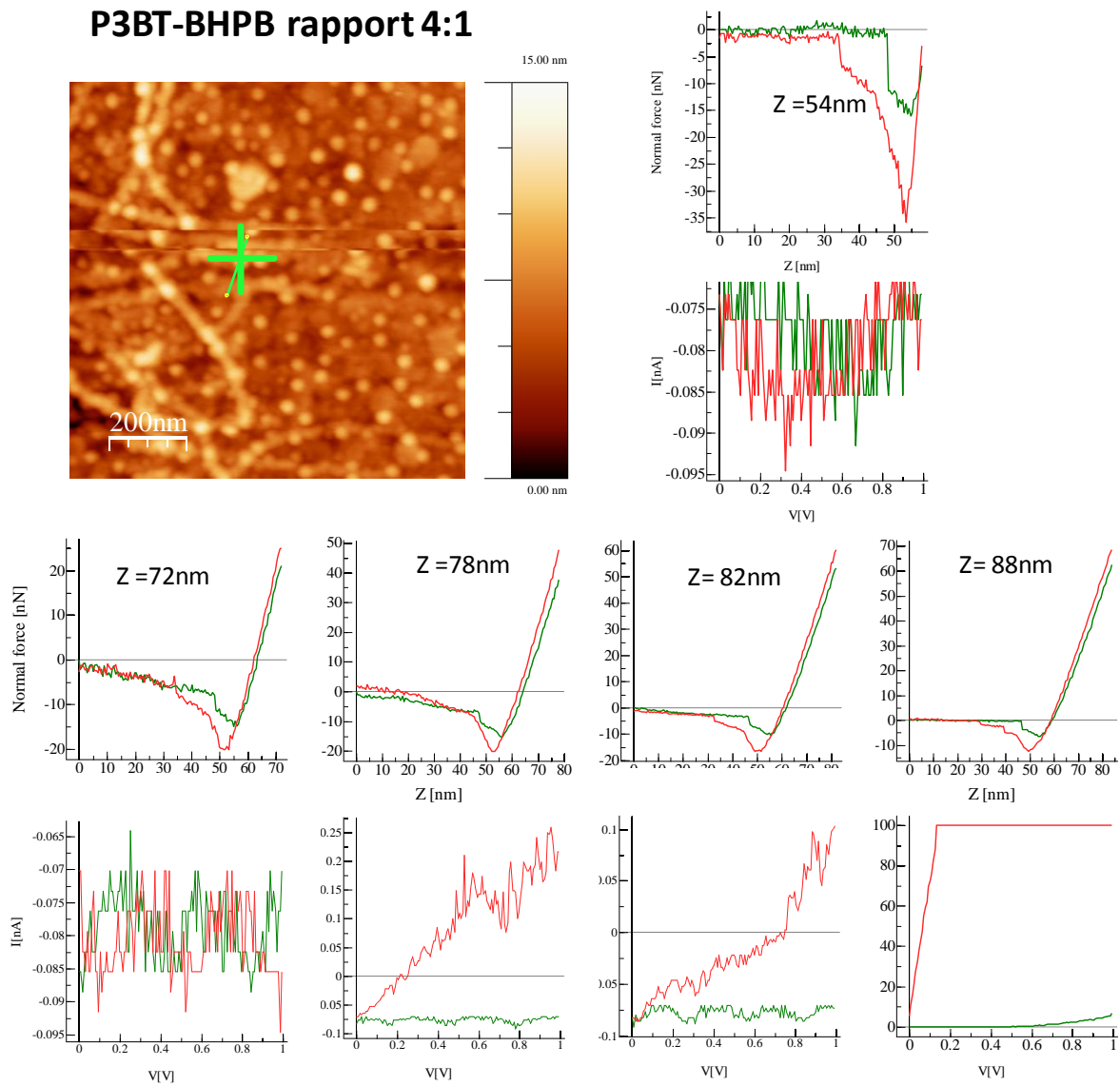


Fig.A.IV.2: Image AFM/TEM de structures en shish-kebab, formées d'une solution de P3BT+BHPB10/TD, refroidie de 100°C à l'ambiante et laissée quelques jours à 20°C.

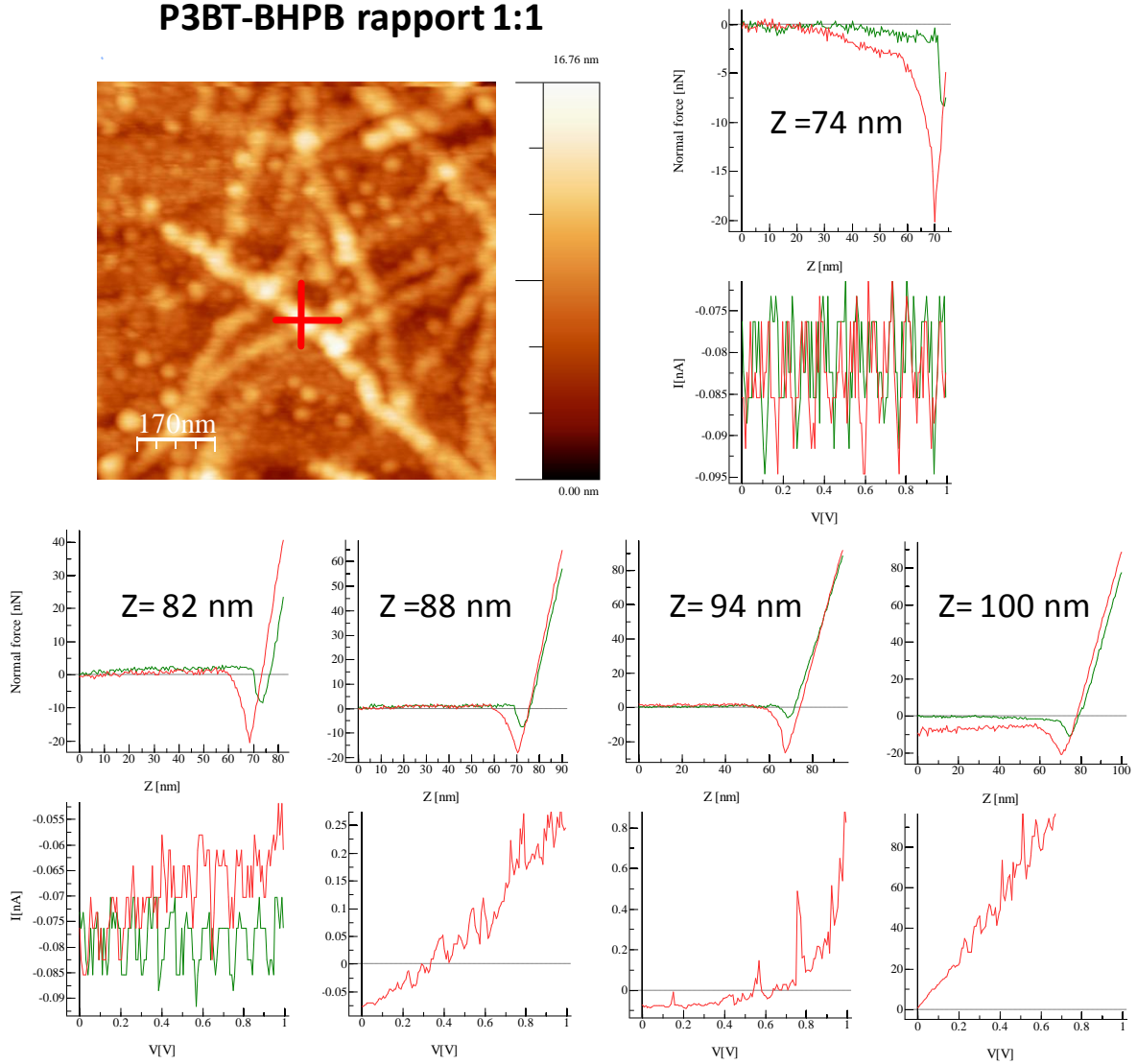
**Annexe A. IV.3:** Mesures de courbes de force-distance couplées aux courbes courant-tension, sur le système hydride P3BT (0.2%) + BHPB (0.05%).

À gauche image AFM en topographie de l'endroit sondé, annoté par (+) et Courbes de force-déplacement et courbes I(v) correspondantes pour différents déplacements du piézoélectrique (z).



**Annexe A. IV.4:** Mesures de courbes de force-distance couplées aux courbes courant-tension, sur le système hydride P3BT (0.05%) + BHPB (0.2%).

**P3BT-BHPB rapport 1:1**



**Références:**

- (1) Hall, J. W.; Marsh, W. E.; Weller, R. R.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (4), 1033–1037.
- (2) Chiari, B.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (6), 1172–1176.
- (3) Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH: New York, NY, 1993.
- (4) Landee, C. P.; Turnbull, M. M. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67* (3), 375–439.





## Élaboration et propriétés de matériaux hybrides polymères/systèmes auto-assemblés

### Résumé

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration de nanomatériaux hybrides de type nano-câbles fonctionnels, composés de polymères covalents et de molécules auto-assemblées. L'approche «bottom-up» adoptée repose sur des processus uniquement physiques, à savoir la nucléation hétérogène, la cristallisation et la gélification thermoréversible. Deux systèmes hybrides ont été élaborés et étudiés: le premier est composé de molécules de tetra-2-éthylhexanoate de bicuivre (CuS<sub>8</sub>) auto-assemblées en filaments, lesquels sont encapsulés au sein des fibrilles de polystyrène isotactique (iPS). Nous avons montré au travers de différentes études (DSC, DNPA, SQUID, EXAFS et IR-TF) que leur encapsulation permet non seulement de les stabiliser mais également de modifier leur comportement antiferromagnétique. Le deuxième système a consisté à des fibrilles de poly(alkylthiophène)s (P3AT), emmaillotées au moyen de molécules diamides (BHPB-10) capables de s'assembler en nanotubes. En plus des études de la morphologie et de la structuration par TEM et UV-Vis, nous avons étudié les propriétés de conductivité du système hybride P3BT/BHPB-10 en C-AFM. Nous avons montré qu'il est effectivement possible de réaliser des nano-câbles semi-conducteur gainés.

**Mots-clés:** nanomatériau hybride, nano-câble fonctionnel, polymère covalent, auto-assemblage, nucléation hétérogène, cristallisation, poly(alkylthiophène)s, nanotube diamide, EXAFS, C-AFM.

### Résumé en anglais

This thesis deals with new hybrid nanomaterials of functional nanocable-like structures, consisting of covalent polymers and self-assembled molecules. The «bottom-up» approach adopted for the elaboration is based only on physical processes such as heterogeneous nucleation, crystallization and thermoreversible gelation. This original approach allowed us to easily prepare two functional nanocables: the first consisted of bicopper tetra-2-ethylhexanoate (CuS<sub>8</sub>) molecules self-assembled on filaments which are encapsulated within isotactic polystyrene (iPS) fibrils. We proved throughout different studies (DSC, SANS, SQUID, EXAFS and FT-IR) that the encapsulation allows one to get stable filaments, and particularly to modify their antiferromagnetic behavior as well. The second system constituted of poly(alkylthiophene)s fibrilles (P3AT), sheathed by diamides molecules (BHPB-10) self-assembled on nanotubes. Besides the morphological and the structuration studies (TEM and UV-Vis), we investigated the conductivity of the hybrid system P3BT/BHPB-10 by C-AFM. Results showed the possibility to obtain sheathed semi-conducting nano-cables.

**Keywords:** hybrid nanomaterials, functional nanocable, covalent polymers, self-assembly, crystallization, heterogeneous nucleation, poly(alkylthiophene)s, diamide nanotube, EXAFS, C-AFM.