



HAL
open science

Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle colloïdale

Céline Hubert

► **To cite this version:**

Céline Hubert. Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle colloïdale. Autre. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0185 . tel-01923109

HAL Id: tel-01923109

<https://theses.hal.science/tel-01923109>

Submitted on 15 Nov 2018

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Céline HUBERT

**Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle
colloïdale**

Sous la direction de : Serge RAVAINÉ
(co-directeur : Adeline PERRO-MARRE)

Soutenue le 26 Octobre 2016

Membres du jury :

Mme ZAKRI Cécile	Professeur, Université de Bordeaux	Président du jury
Mme DELAITE Christelle	Professeur, Université de Haute-Alsace	Rapporteur
M. IN Martin	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M. CHASSENIEUX Christophe	Professeur, Université du Maine	Examineur

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés, sous la direction du Dr. Adeline Perro et du Pr. Serge Ravaine, au sein du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Je tiens à remercier dans un premier temps Messieurs les directeurs Philippe Richetti et Philippe Garrigues pour m'avoir accueillie au sein de ces deux laboratoires.

Je souhaite remercier Christelle Delaite et Martin In pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je souhaite également remercier Christophe Chassenieux pour avoir accepté d'examiner ces travaux. Enfin, je remercie Cécile Zakri pour avoir présidé ce jury de thèse. Je les remercie tout particulièrement pour l'intérêt porté à ce travail qui a permis d'aboutir à des remarques et des discussions enrichissantes.

Je remercie très sincèrement mes directeurs de thèse Adeline Perro et Serge Ravaine. Votre soutien, votre confiance et votre disponibilité m'ont permis d'avancer aussi bien scientifiquement qu'humainement au cours de ces trois années. Vous côtoyer fut extrêmement formateur et enrichissant.

Je remercie Etienne Duguet, Mona Treguer-Delapierre, Stéphane Mornet, Jérôme Majimel et Cyril Chomette pour leur collaboration au cours de ces trois années. Leur aide et leurs conseils ont toujours été essentiel.

Je remercie les différents services du CRPP qui nous permettent d'avancer au quotidien (services gestion, informatique, bibliothèque). Je remercie également Isabelle Ly, à la tête du service de microscopie électronique du CRPP, qui m'est venu en aide un très grand nombre de fois au cours de cette thèse. Je remercie également Christine Picard pour son aide en microscopie électronique à balayage.

Je remercie les membres du pôle de microscopie électronique de PLACAMAT : Sonia Gomez, Philippe Legros, Marion Gayot et François Weill pour leur aide, leurs conseils et leur bonne humeur lors des séances de microscopie.

Je remercie Stéphane Aguy, Romain Soulas et Amandine grâce à qui j'ai pu réaliser une séance de démonstration de microscopie électronique en milieu liquide. Cette journée à Grenoble fut riche d'expérimentations et de rencontres.

Je remercie les stagiaires que j'ai eu l'occasion d'encadrer et qui ont très largement contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit : Pierre-Etienne Rouet, Alexandra Madeira, Sophie Bernadet, Valentin Viguié, Guillaume Gallot et David Lansade.

Je remercie Nardine pour tous ces petits moments passés autour de sa magnifique collection de boules à neige.

Je remercie les non-permanents rencontrés au cours de cette thèse : Xuan, Vincent, Rafael, Kévin, Bosi, Armand, Florian, Maxime. Bien évidemment Hélène et Artem grâce à qui j'ai découvert les tomates russes marinées à l'aneth.

Je remercie le club des Petites Poulettes avec qui j'ai souffert dans la bonne humeur. Je présente mes excuses au coach, Ahmed, que j'ai menacé de jeter dans le lac.

Ces trois années de thèse ont été ponctuées de rencontres qui ont permis d'atténuer les petits coups de blues inévitables au cours de la préparation d'une thèse. Je souhaite donc également remercier ces personnes.

Je remercie Alexis de la Cotte pour m'avoir laissé exprimer mes talents de coiffeuse sur sa chevelure et pour toutes ses pauses où nous avons découverts un grand nombre de thés aux goûts très chimiques.

Je remercie Eric Schoentgen, très souvent nommé Racaille, que j'ai adoré héberger ces derniers mois. Merci pour ces réveils dans la bonne humeur au cours desquels tu t'es souvent déguisé en fantôme avec mon plaid orange (même si j'ai toujours trouvé ça un peu étrange).

Je remercie Pauline Anaclet, dont j'ai partagé le bureau, pour avoir supporté mes plantations d'avocat qui n'ont jamais poussé, les odeurs de mes infusions herbales et surtout pour son soutien sans faille et son écoute au cours de ces derniers mois de thèse riches en émotion.

Je remercie Sophie Bernadet pour les heures passées à la salle de sport au cours desquelles nous sommes toujours restées jolies et pour les lendemains et sur-lendemains où il nous était difficile de descendre les escaliers. Ces séances de sport risquent de me manquer.

Je remercie Pierre-Etienne Rouet pour tous les moments passés au laboratoire dans la joie et la bonne humeur qui ont, en particulier, rendu les jours de manipes ratées bien plus agréables.

Ces petites anecdotes sont trop courtes pour exprimer à quel point chacun d'entre vous a été important au cours de ces trois dernières années.

Je remercie ma famille et tout particulièrement mon frère et mes parents pour leur soutien et leur présence depuis plus de 27 ans ! Quelle ténacité, bravo à vous !

Enfin je remercie Christophe pour avoir dansé et chanté avec moi au labo, puis pour sa présence quotidienne si précieuse et pour toutes les aventures nous restant à vivre ...

Sommaire

Introduction générale	1
Références.....	4
Chapitre 1 : Synthèse et assemblage de particules à patchs, un état de l'art	5
1 Etudes théoriques	9
1.1 Particules à patchs surfaciques.....	9
1.2 Particules à patchs nodulaires	15
1.3 Particules à patchs cavitaires	17
2 Synthèse de particules à patchs	19
2.1 Synthèse de particules à patchs surfaciques	19
2.1.1 Particules sphériques	19
2.1.2 Particules non sphériques	21
2.2 Particules à patchs nodulaires	23
2.2.1 Coalescence	23
2.2.2 Confinement au sein d'une émulsion	23
2.2.3 Auto-assemblage de macromolécules	25
2.2.4 Nucléation de surface contrôlée	26
2.2.5 Microfluidique	27
2.3 Synthèse de particules à patchs cavitaires	28
3 Assemblage de particules à patchs	28
3.1 Assemblage par déplétion.....	29
3.2 Assemblage sous champ	30
3.3 Assemblage par effet hydrophobe.....	33
3.3.1 Assemblages 0D et 1D	33
3.3.2 Assemblage 1D	34
3.3.3 Assemblages 2D.....	37
3.3.4 Assemblages 3D.....	38

3.4	Assemblage par liaisons hydrogènes.....	39
3.4.1	Structures 0D et 1D.....	40
3.4.2	Assemblages 3D.....	41
4	Conclusion.....	43
	Références.....	45
 Chapitre 2 : Synthèse de molécules colloïdales hybrides silice/polystyrène		49
1	Synthèse de colloïdes hybrides silice/PS : état de l'art.....	51
1.1	Synthèse de germes de silice.....	52
1.2	Modification de surface des germes de silice	55
1.3	Polymérisation en émulsion du styrène	56
1.4	Paramètres importants pour le contrôle morphologique des molécules colloïdales hybrides silice/PS	60
1.4.1	Influence de la taille des germes de silice	60
1.4.2	Influence de la concentration en germes de silice.....	61
1.4.3	Influence de la nature du tensioactif	62
1.4.4	Influence du temps de réaction	63
1.4.5	Conclusion	63
2	Etude de l'influence de nouveaux paramètres sur la morphologie des particules hybrides	64
2.1	Influence de la concentration en styrène	67
2.2	Influence de l'agent de couplage.....	70
3	Synthèse de nouvelles molécules colloïdales.....	72
3.1	Contexte.....	72
3.2	Résultats obtenus.....	74
4	Conclusion.....	83
	Références.....	86
 Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de nanocages d'or		87
1	Résonance plasmon.....	89
2	Nanocages d'or : état de l'art	91

3	Synthèse de nanocages d'or présentant un nombre contrôlé d'ouvertures	95
3.1	Croissance du cœur de silice	95
3.2	Fonctionnalisation et greffage de nanoparticules d'or	98
3.3	Croissance d'une écorce d'or et dissolution des nodules de PS et du cœur de silice	101
3.4	Caractérisation des propriétés optiques des nanocages d'or.....	106
3.4.1	Mesures expérimentales des spectres d'extinction à l'échelle de la particule unique.....	106
3.4.2	Reconstruction 3D par tomographie électronique.....	108
3.4.3	Simulations des spectres d'extinction	110
4	Conclusion.....	113
	Références.....	119

Chapitre 4 : Assemblage de molécules colloïdales hybrides silice/PS..... 121

1	Régime de dissolution totale des nodules de PS	124
2	Régime de gonflement et dissolution partielle des nodules de PS.....	127
2.1	Cas des monopodes	128
2.2	Cas des bipodes	131
3	Caractérisation par microscopie électronique en voie liquide	135
4	Régime de non évolution des nodules de PS	136
5	Conclusion	137
	Références.....	141

Conclusion générale.....143

	Références.....	147
--	-----------------	-----

Annexes.....149

Introduction générale

Le début de la physico-chimie colloïdale est historiquement attribué à Thomas Graham qui utilisa pour la première fois le terme « colloïde » (provenant du mot grec kolla signifiant colle) afin de décrire une substance ne pouvant traverser une membrane semi-perméable^[1]. Depuis 1972, un colloïde est défini par l'IUPAC comme « un état de division de la matière impliquant que les molécules ou les particules dispersées dans un milieu ont au moins dans une direction une dimension comprise en 1 nm et 1 μm ^[2]. Dans ces systèmes colloïdaux les rapports surface/volume sont élevés ce qui leur confère des propriétés différentes des matériaux massifs qui suscitent l'intérêt de la communauté scientifique dans les domaines de la physique, de la chimie et de la biologie.

L'élaboration de matériaux fonctionnels via l'assemblage de particules est l'un des challenges dans le domaine de la physico-chimie des colloïdes. Ainsi, de nombreux groupes de recherche s'intéressent à la synthèse de colloïdes de forme et de fonctionnalité contrôlées afin de les utiliser comme des « briques » lors de la fabrication par auto-assemblage de nouveaux matériaux.

Depuis 1999, la collaboration entre le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) a permis de mettre en place des protocoles de synthèse robustes de colloïdes hybrides silice/polystyrène (PS) - constitués d'un cœur de silice entouré de nodules de PS - et de comprendre leurs mécanismes de formation grâce aux travaux de thèse successifs de Stéphane Reculosa^[3], Adeline Perro^[4], David Nguyen^[5] et Anthony Désert^[6].

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour but d'optimiser les protocoles de synthèse de colloïdes hybrides afin, dans un deuxième temps, de les utiliser comme moules lors de la synthèse de nanocages d'or de morphologie originale d'une part et d'étudier leur propriétés d'assemblage d'autre part.

Le premier chapitre de ce manuscrit est un état de l'art résumant les principales voies de synthèse et d'assemblage de particules de forme et de fonctionnalité de surface contrôlées répertoriées dans la littérature.

Le second chapitre concerne la synthèse de colloïdes hybrides silice/PS et l'étude de nouveaux paramètres expérimentaux afin d'étudier les limites du système réactionnel et de contrôler le plus rigoureusement possible leur morphologie.

Le chapitre trois s'intéresse à l'utilisation de colloïdes hybrides silice/PS comme moules afin de synthétiser des nanocages d'or. L'étude des propriétés optiques de ces dernières est également détaillée.

Enfin le chapitre quatre est dédié à l'étude de l'assemblage de colloïdes hybrides silice/PS induit par une modification de la composition du solvant. L'ajout d'un bon solvant des nodules de PS dans le but de créer des interactions inter-particulaires est décrit.

Références

- [1] T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1861**, 151, 183.
- [2] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 040577.
- [3] S. Reculosa, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 2807, **2004**.
- [4] A. Perro, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 3251, **2006**.
- [5] D. Nguyen, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 3715, **2008**.
- [6] A. Desert, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 4431, **2011**.

Chapitre 1 :
Synthèse et assemblage de
particules à patchs, un état de
l'art

Les particules colloïdales amorphes sont généralement sphériques. Ceci est dû à la minimisation de l'énergie de surface lors de leur formation. Elles possèdent donc un caractère isotrope qui engendre des interactions inter-particulaires non directionnelles et non sélectives. Les réseaux obtenus par auto-assemblage de ces particules sont donc exclusivement compacts.

En revanche, les molécules possèdent la capacité d'établir entre elles des interactions directionnelles et sélectives. Un des exemples qui l'illustre le mieux est celui des protéines qui s'assemblent spontanément en structures hautement symétriques, en particulier lors de la formation de virus. Les protéines sont une succession d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques, ceci définit leur structure primaire. Ils sont capables d'interagir les uns avec les autres via des liaisons hydrogènes, des ponts disulfures, des liaisons ioniques et des interactions hydrophobes. La structure secondaire des protéines est définie par leur capacité à se replier sur elles même en formant des hélices α et des feuillets β stabilisés par des liaisons hydrogènes. La structure tertiaire d'une protéine correspond à la création d'interactions entre hélices α et feuillets β . Enfin, l'assemblage de plusieurs protéines est appelé structure quaternaire (Figure 1).

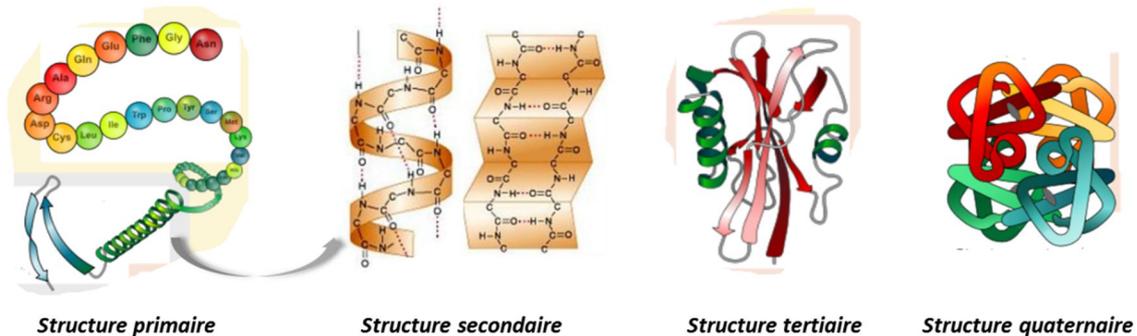
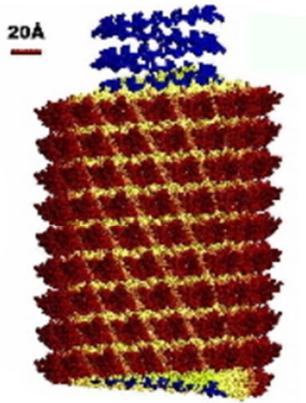
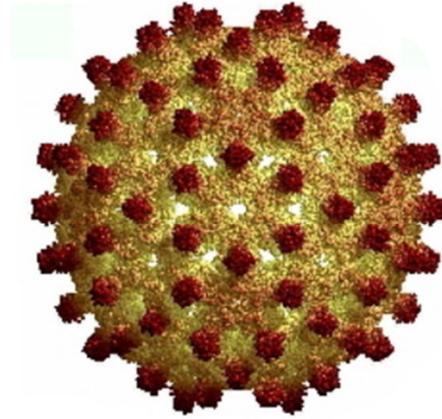


Figure 1 : Représentations schématiques des structures primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des protéines.

Certaines de ces protéines vont alors avoir la capacité de s'assembler spontanément pour former une capsid virale, protégeant le génome du virus. La grande variété des protéines et du matériel génétique viral impliqués dans ce phénomène permet la formation de particules virales de morphologies très variées. Par exemple, le virus de la mosaïque du tabac présente une structure hélicoïdale alors que le virus de l'hépatite présente une structure icosaédrique (Figure 2).



Virus de la mosaïque du tabac



Virus de l'hépatite

Figure 2 : A gauche : virus de la mosaïque du tabac de structure hélicoïdale et à droite : virus de l'hépatite de structure icosaédrique.

Depuis une quinzaine d'années, une thématique de recherche vise à reproduire à l'échelle colloïdale le comportement des liaisons intermoléculaires. De nombreux groupes de recherche ont pour but de trouver comment synthétiser des particules capables d'interagir entre elles via des interactions directionnelles et sélectives. Un type de particules susceptibles de développer de telles interactions sont les particules à patchs qui sont des particules présentant au moins une région de nature chimique différente (*i.e* le patch). Elles peuvent être classées en trois catégories (*Figure 3a*) :

- Les particules à patchs surfaciques où les patchs recouvrent une ou plusieurs parties de la surface des particules.
- Les particules à patchs nodulaires où les patchs se présentent sous la forme de nodules, ces particules sont communément appelées molécules colloïdales dans la communauté scientifique^[1].
- Les particules à patchs cavitaires où les patchs se présentent sous la forme de cavité.

De nombreux travaux numériques attestent de leur capacité à s'assembler de manière directionnelle et sélective. Quatre types d'assemblages peuvent être distingués :

- De petits agrégats contenant plusieurs particules (notés 0D).
- Les assemblages à 1 dimension (notés 1D) correspondent à une organisation des particules sous forme de chaînes.
- Les assemblages 2 dimensions (notés 2D) correspondent à une organisation régulière des particules s'étendant sur deux dimensions.

- Les assemblages 3 dimensions (notés 3D) correspondent à des réseaux de particules s'étendant dans les trois dimensions de l'espace.

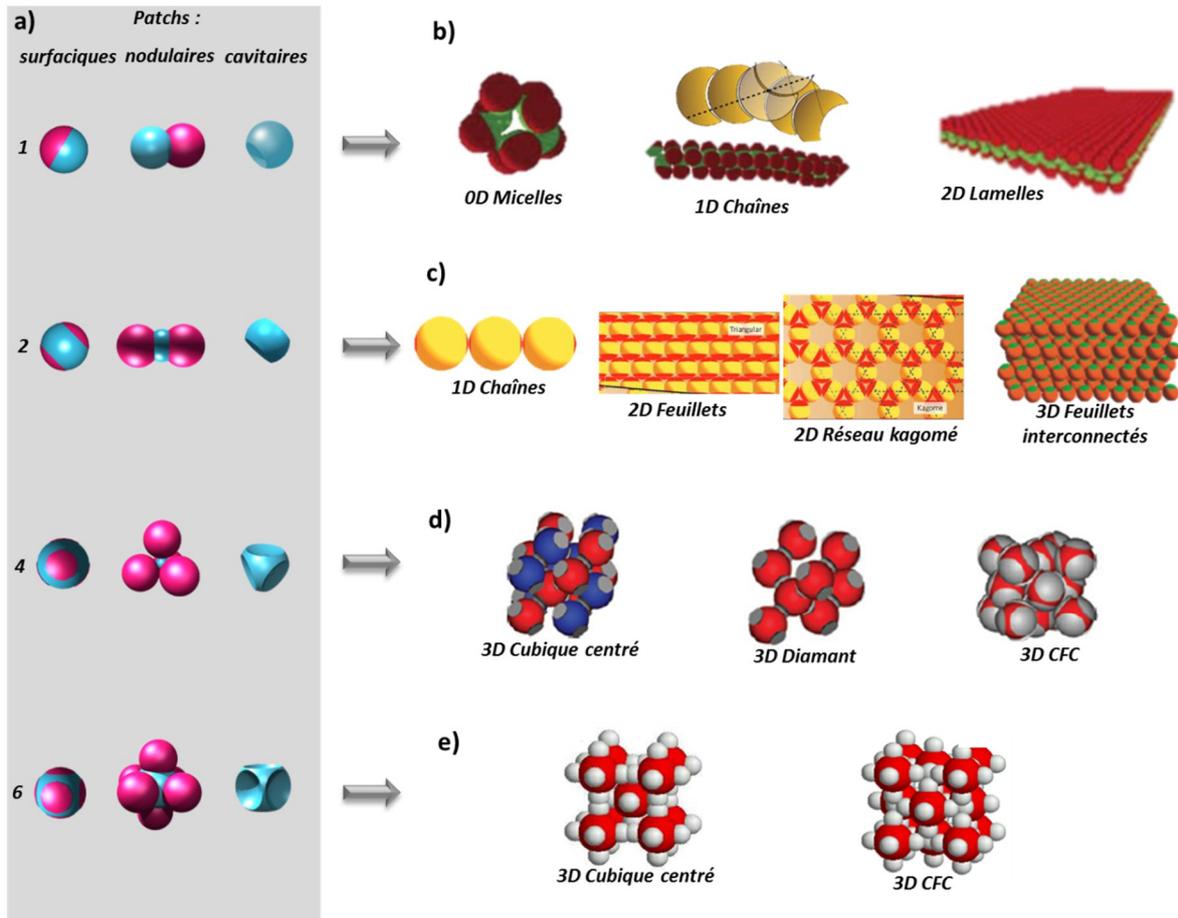


Figure 3 : a) Représentation schématique de particules présentant 1, 2, 4 et 6 (de haut en bas) patches surfaciques, nodulaires et cavitaires et simulations numériques de l'assemblage de particules à b) 1 patch en micelles, chaînes et en lamelles, c) 2 patches en chaînes, feuillets, réseau kagomé et feuillets interconnectés, d) 4 patches en réseau cubique centré (CC), diamant et cubique faces centrées (CFC), e) 6 patches en réseau CC, CFC et cubique simple (CS).

Nous pouvons noter, ici, que cette classification fait apparaître les particules présentant deux régions de nature chimique différente, communément appelées Janus, en référence au dieu romain.

1 Etudes théoriques

1.1 Particules à patches surfaciques

Sciortino et al.^[2-8] et Sun et al.^[9] ont publié plusieurs études théoriques afin de simuler l'assemblage de particules à patches surfaciques. Ces études sont basées sur le modèle « Kern-Frenkel » qui s'est révélé, durant ces dernières années, comme étant un outil prometteur pour

l'analyse des interactions entre particules à patches. Les origines de ce modèle proviennent des travaux de Bol^[10]. Dans ce modèle, les patches attractifs sont modélisés par un puits de potentiel carré directionnel combiné à un potentiel de répulsion de sphères dures^[11]. L'étude du processus d'assemblage est alors réalisée grâce à la méthode de simulation standard de Monte Carlo. Ils ont démontré que le paramètre déterminant pour la formation de structures organisées est le taux de recouvrement du patch surfacique défini numériquement par χ (Figure 4b). Les auteurs ont donc utilisé ce modèle pour l'étude de l'assemblage de particules présentant un, deux et quatre patches, comme nous le verrons par la suite.

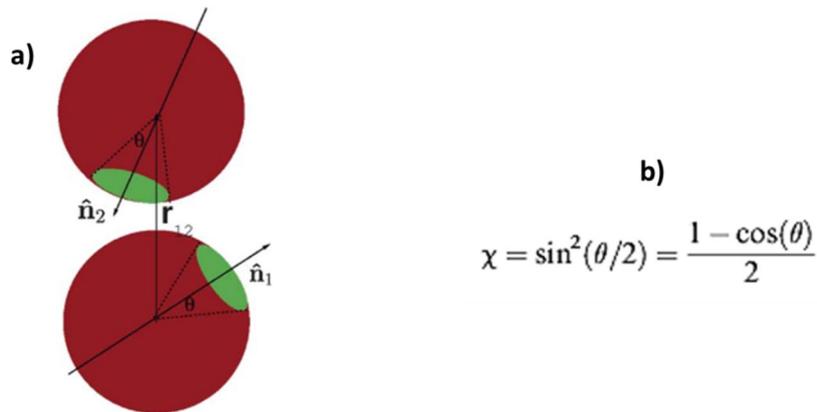


Figure 4 : a) Modèle des particules à un seul patch surfacique étudiées par Sciortino et al. La surface de chaque sphère est divisée en une partie attractive (en vert) et une partie répulsive (en rouge). Les vecteurs unitaires n_1 et n_2 indiquent la position du patch et le vecteur r_{12} joint les centres des deux particules. b) expression numérique du taux de recouvrement du patch surfacique, χ où θ est l'amplitude semi-angulaire du patch.^[6]

Ils ont ainsi montré que les particules Janus amphiphiles peuvent s'assembler en oligomères, en micelles, en tubes ou encore en lamelles selon la valeur du paramètre χ . Ils ont donc étudié les diagrammes de phases de ces particules Janus en fonction de χ , ρ la densité en particules et la température réduite $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ (où T est la température du système, k_B la constante de Boltzmann, et ϵ l'énergie potentielle du système à l'équilibre). Lorsque les particules présentent un χ égal à 0,4, celles-ci peuvent alors s'assembler spontanément sous forme de micelles, de lamelles et présentent également un domaine de percolation (Figure 5a). Lorsque χ est égal à 0,3 le domaine d'existence de la phase lamellaire devient alors inexistant et une phase où les particules s'assemblent sous forme de tube fait son apparition (Figure 5b). Lorsque χ est égal à 0,2, seule une phase micellaire est attendue (Figure 5c). Enfin, lorsque χ est égal à 0,1 les patches attractifs présentent une surface trop faible pour permettre la formation majoritaire d'assemblages à haut taux d'agrégation laissant alors la place à une nouvelle phase prépondérante : celle des oligomères (Figure 5d).

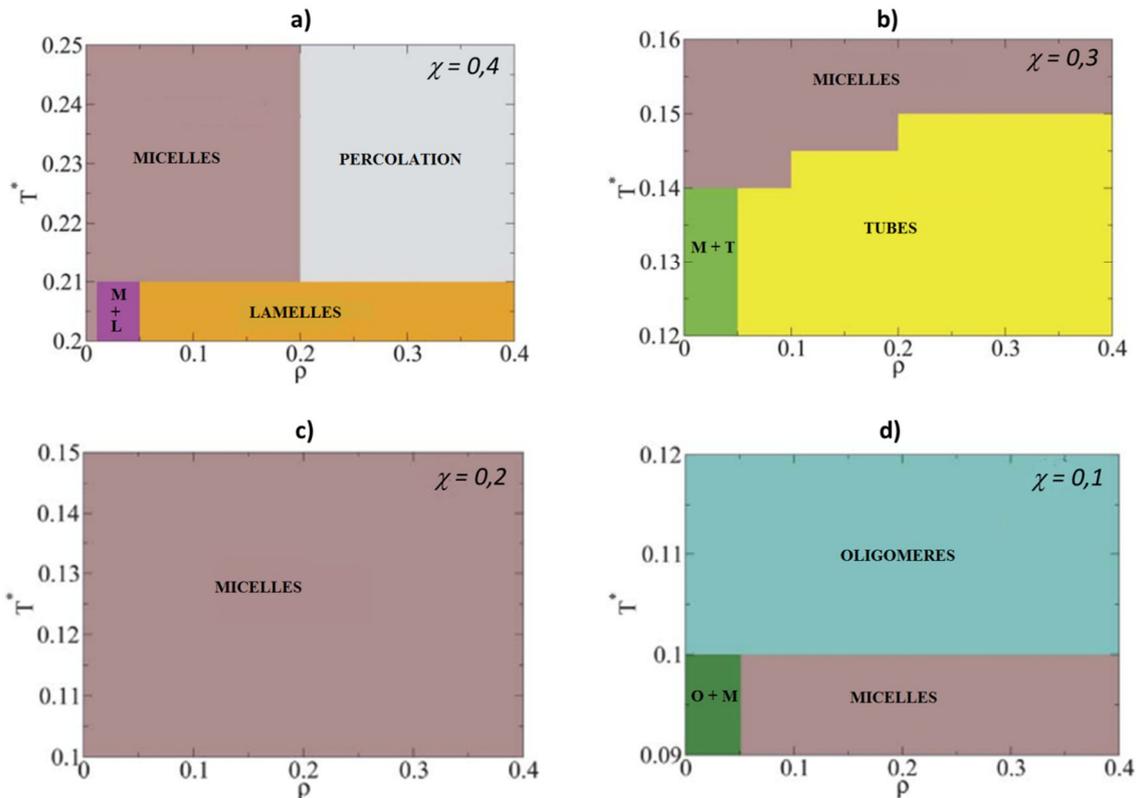


Figure 5 : Diagrammes de phases qualitatifs et théoriques de particules Janus amphiphiles lorsque $\chi = a) 0,4, b) 0,3, c) 0,2$ et $d) 0,1$.^[6]

Les études théoriques les plus complètes sur l'assemblage de particules à deux patches surfaciques sont incontestablement celles menées également par Sciortino et al.^[12-15]. Plus le taux de recouvrement (χ) du patch est important plus les particules pourront interagir avec un nombre important de particules (Figure 6). Lorsque χ est faible les particules ne peuvent établir qu'un seul contact par patch et peuvent donc former seulement des chaînes (Figure 7a). Lorsque χ prend des valeurs intermédiaires, le patch est suffisamment large pour établir deux contacts. Ceci a pour conséquence d'induire l'assemblage des particules en réseau kagomé (Figure 7b). Des valeurs élevées de χ autorisent un patch à établir plus de deux contacts (Figure 7c), ce qui conduit à la formation de feuillets interconnectés.

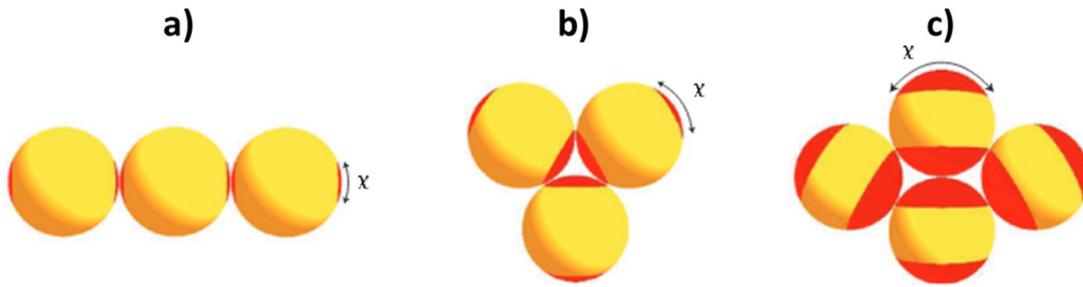


Figure 6 : Interactions entre particules à 2 patchs surfaciques lorsque les particules peuvent interagir avec : a) 2 particules voisines, b) 4 particules voisines et c) 6 particules voisines.^[12]

Ils ont ainsi étudié le diagramme de phases de particules à 2 patchs surfaciques en fonction de la pression du système et de la force d'interaction entre patchs. Celles-ci peuvent s'assembler en chaînes, en feuillets 2D, en un réseau kagomé et en feuillets 3D selon les conditions expérimentales (Figure 7).

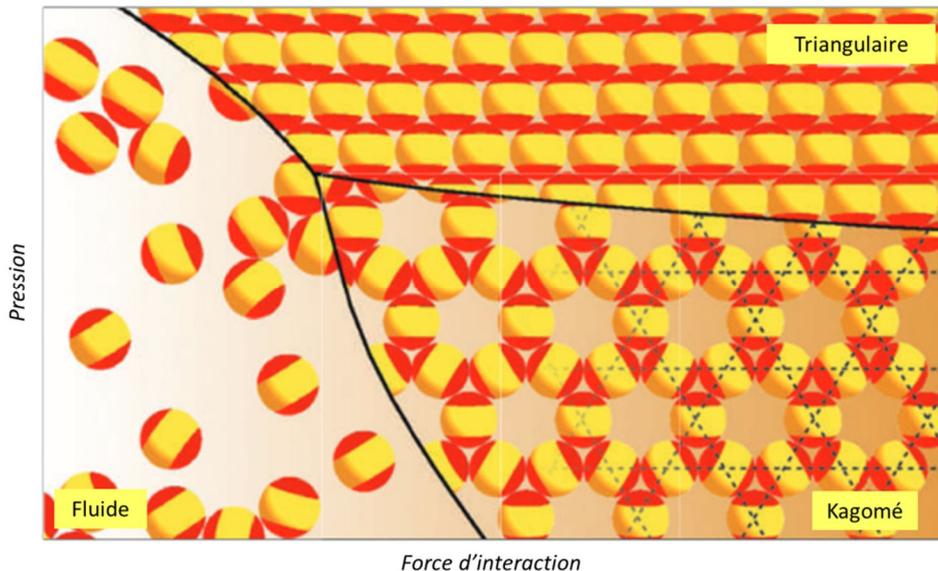


Figure 7 : Diagramme de phases de particules à 2 patchs surfaciques en fonction de la portée de l'interaction entre les patchs et de la pression du système.^[12]

Il est également intéressant de noter que Glotzer *et al.*^[16,17] ont également simulé, en utilisant un modèle à gros grains, l'assemblage de particules à 2 patchs en fonction de la température. Ils ont également mis en évidence la formation de chaînes à basse température.

L'assemblage tridimensionnel de particules le plus étudié est sans aucun doute celui de particules à 4 patchs répartis dans un environnement tétraédrique. En effet, Soukoulis *et al.*^[18] ont démontré numériquement que l'assemblage de particules colloïdales tétraédriques en une structure diamant pourrait conduire à la formation de cristaux photoniques à bande interdite complète. Les travaux numériques de Sciortino *et al.*^[19-21] utilisent le modèle de « Kern-

Frenkel ». Cette fois-ci, les particules sont modélisées par une sphère dure à la surface de laquelle sont localisés quatre sites attractifs dans un environnement tétraédrique. Les diagrammes de phases obtenus pour différents taux de recouvrement des patches, défini ici par la valeur $\cos\theta$ (Figure 4b), montrent l'existence de phases cubique faces centrées, cubique centrée et diamant (Figure 8) en fonction de la température réduite et de $\rho\sigma^3$ (où ρ est la densité en particules et σ le diamètre des particules). Cette étude montre principalement que les particules ne peuvent s'assembler en phase diamant seulement dans le cas où $\cos\theta = 0,9$ et sur un domaine d'existence très étroit (Figure 8a).

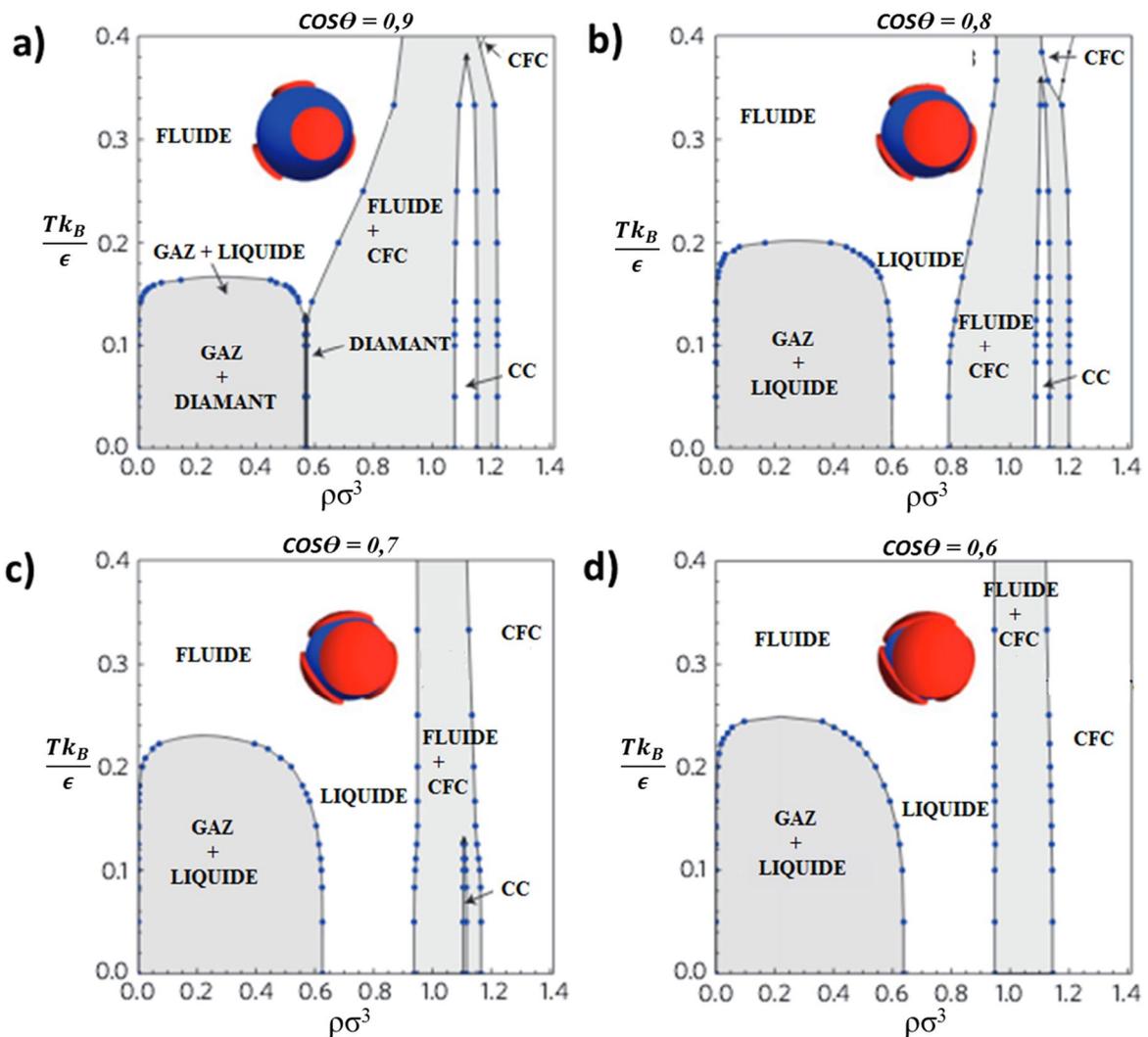


Figure 8 : Diagramme de phases de particules à 4 patches surfaciques lorsque $\cos\theta =$ a) 0,9, b) 0,8, c) 0,7 et d) 0,6.^[21]

Guo *et al.*^[22] se sont intéressés à l'étude numérique de l'assemblage de particules à 3, 4 et 6 patches surfaciques de deux types différents sous forme de structures hélicoïdales par une approche de type Monte Carlo. Le modèle utilisé a été proposé initialement par Morgan *et al.*^[23]. Celui-ci inclut une composante isotrope modélisant le potentiel attractif à courte

distance et le volume exclu de la sphère centrale. Les interactions directionnelles et spécifiques entre les patches sont décrites par une composante anisotrope. Les paramètres structuraux sont directement inspirés de ceux de molécules biologiques afin de reproduire les interactions spécifiques entre les protéines ou les molécules d'ADN, telles que des interactions hydrogènes. Les auteurs ont ainsi montré la faculté d'assemblage de particules à trois patches surfaciques, répartis à la surface d'une particule de manière à reproduire l'arrangement des paires de bases dans l'ADN (*Figure 9a*), sous forme de doubles hélices. Les particules à quatre patches surfaciques, dont deux patches sont situés aux pôles (*Figure 9b*, en bleu) et les deux autres sont sur le même hémisphère (*Figure 9b*, en vert), s'assemblent sous la forme de triples hélices. En revanche, les particules à quatre patches surfaciques présentant la même configuration mais où les patches situés sur le même hémisphère sont séparés par une distance plus importante forment des hélices simples (*Figure 9c*). Enfin les particules à six patches, répartis trois par trois sur un même hémisphère, s'assemblent sous forme d'hélices complexes de type Boerdijk-Coxeter (*Figure 9d*).

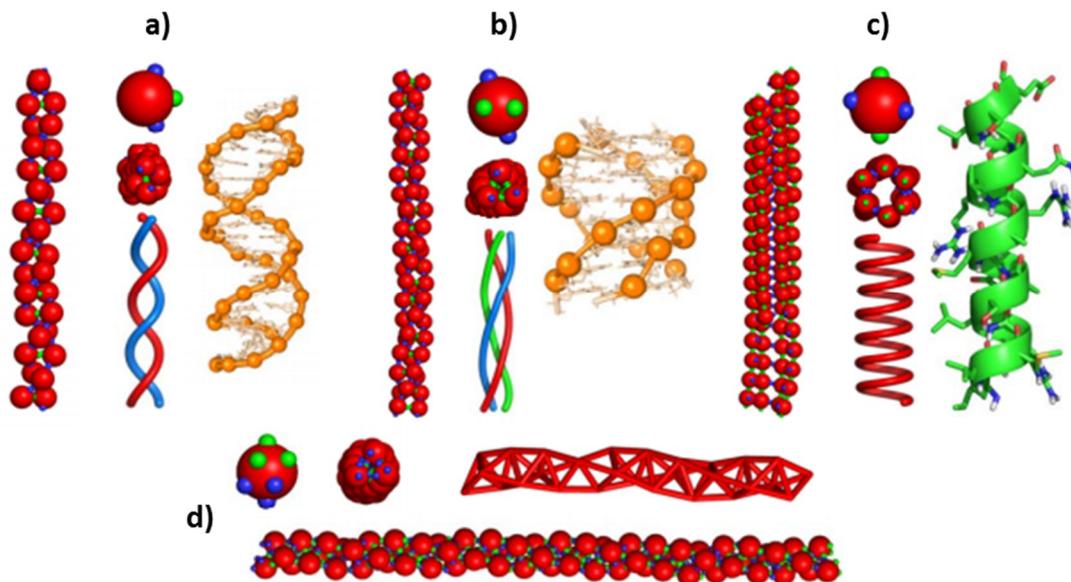


Figure 9 : Représentations schématiques de particules à patches surfaciques et de leur assemblage sous forme de structures hélicoïdales mimant le comportement de molécules biologiques. a) assemblage en double hélice de particules à 3 patches surfaciques de 2 natures différentes, b) et c) assemblage en triples et simples hélices de particules à 4 patches surfaciques de 2 natures différentes, d) assemblage hélice de type Boerdijk-Coxeter de particules à 6 patches surfaciques de 2 natures différentes.^[22]

1.2 Particules à patches nodulaires

Hatch *et al.*^[24-26] ont étudié théoriquement l'assemblage de particules à deux patches nodulaires selon la morphologie des particules. Les auteurs ont effectué des simulations de type Monte Carlo utilisant l'algorithme de Wang-Landau. Les particules à patches sont modélisées par une bille centrale attractive et deux billes périphériques répulsives. Lorsque ces structures ont une forme de « tête de Mickey » elles s'assemblent sous forme de tubes hélicoïdaux (*Figure 10a*). Lorsque les trois billes sont alignées sur le même axe, elles forment des feuilletts lors de leur assemblage (*Figure 10b*). Lorsque les sphères répulsives présentent un diamètre différent, les particules s'assemblent sous forme de micelles (*Figure 10c*).

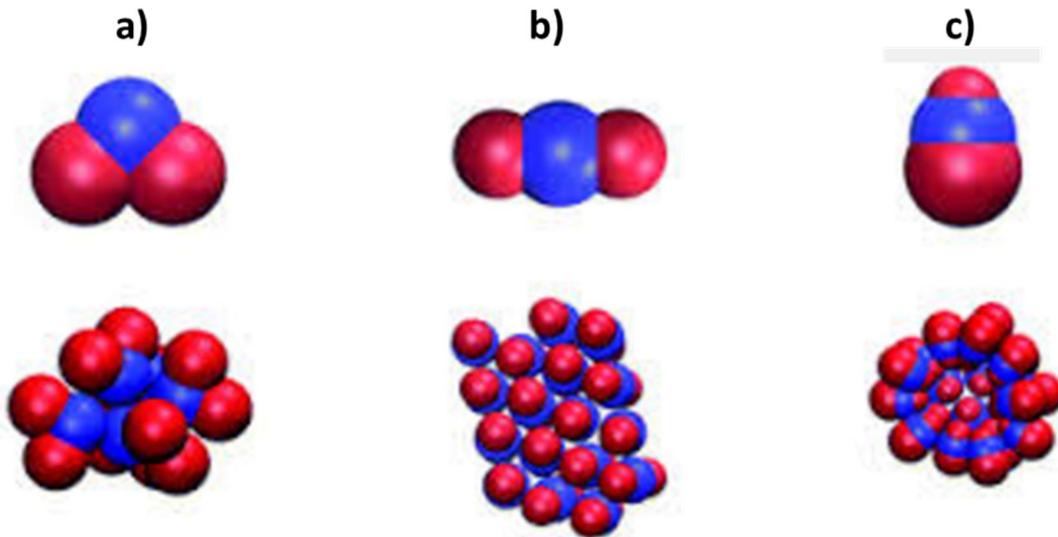


Figure 10 : Représentation schématique de particules à patches nodulaires présentant une sphère centrale attractive et deux sphères périphériques répulsives (en haut) et de leurs assemblages (en bas). a) tête de Mickey, b) les trois sphères sont alignées sur le même axe et c) les trois sphères sont alignées sur le même axe et les deux sphères répulsives ont un diamètre différent.^[24]

Sciortino *et al.*^[20] ont étudié numériquement l'assemblage de particules à 4 patches nodulaires. Les simulations réalisées sont de type Monte Carlo et sont basées sur la théorie « reference interaction site model » développée par Chandler et Andersen^[27] afin de généraliser la théorie de Ornstein-Zernike des fluides simples aux fluides moléculaires. Les particules sont modélisées par cinq sphères dures partiellement imbriquées les unes dans les autres, la première se trouvant au centre (*Figure 11, en rouge*) et les quatre autres décrivant un tétraèdre parfait (*Figure 11, en vert*). Chaque sites interagissent via un potentiel de répulsion de type « cœur dur », un potentiel d'interaction supplémentaire attractif à puits carré

est introduit entre les quatre sites décrivant les quatre patches nodulaires et le site central. Les résultats de cette étude mettent en évidence que les particules ont la capacité de s'assembler selon deux types d'arrangements à basse température. Le premier consiste en un arrangement, non compact, colinéaire de deux sphères centrales séparées par une sphère externe (*Figure 11a*). Le second arrangement, compact, est obtenu lorsque la distance entre deux sphères centrales atteint une valeur critique, ce qui permet l'interaction entre une sphère centrale et deux sphères externes (*Figure 11b*). Dans un assemblage de plus de deux particules, ces configurations sont statistiquement observées à basse température (*Figure 11c*). Plus la température diminue, plus la configuration compacte est la phase prédominante.

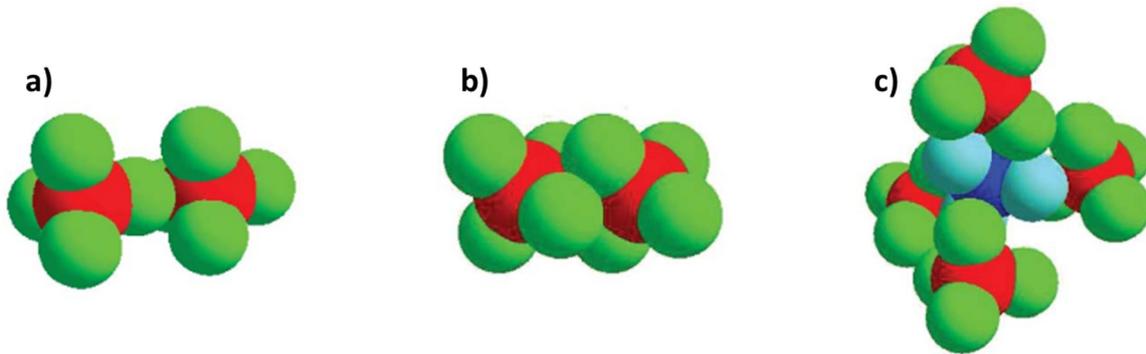


Figure 11 : Représentation de l'assemblage à basse température de a) 2 particules à 4 patches nodulaires où les 2 sphères centrales sont parallèles et séparées par une sphère externe, b) 2 particules à 4 patches nodulaires interagissant via 1 sphère centrale et 2 sphères externes et c) 4 particules à 4 patches nodulaires en interaction via, statistiquement, les deux configurations précédentes^[20].

Louis *et al.*^[28–30] ont étudié numériquement l'assemblage de particules à 6 patches nodulaires. Dans ce modèle, l'interaction entre deux particules est décrite par un potentiel présentant deux termes : le premier correspond au cœur répulsif isotrope et le second correspond aux patches et est un potentiel attractif dépendant de l'angle θ défini par la position centrale du patch et le centre de la particule (*Figure 12a*). Les auteurs ont montré que la structure de plus basse énergie est un cristal cubique simple mais n'est stable qu'à basse pression. Lorsque la pression augmente la phase cubique centrée puis la phase cubique faces centrées deviennent les plus stables. Lorsque la température augmente, les effets entropiques deviennent plus importants et la phase cubique faces centrées devient plus stable (*Figure 12b*).

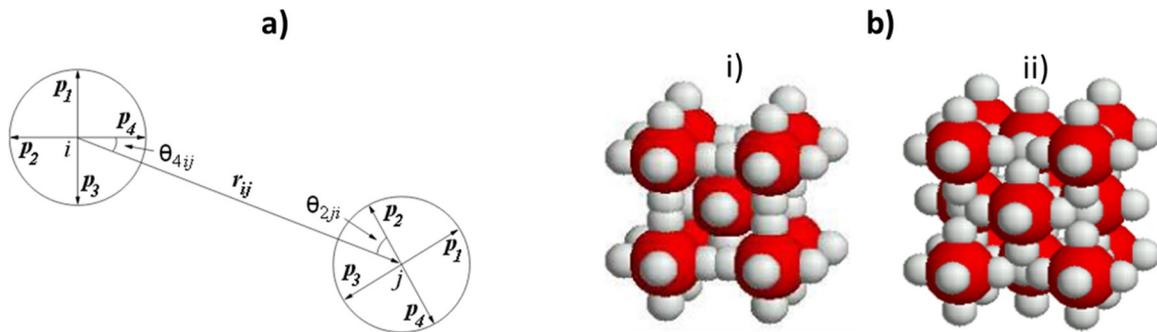


Figure 12 : a) Représentation schématique de la modélisation de particules à patches nodulaires par Louis *et al.* et b) motifs unitaires des structures i) cubiques centrées et ii) cubiques faces centrées.^[28]

1.3 Particules à patches cavitaires

Ashton *et al.*^[31–33] ont démontré numériquement la faculté de particules à un patch cavitaire en chaînes à s'assembler sous forme de chaînes via un phénomène de déplétion (Figure 3b). Pour cela, les auteurs ont utilisé les techniques de simulations de Monte Carlo répertoriées dans la littérature. Ils ont ainsi mis au point une variante de l'algorithme des « clusters géométriques »^[34]. Cet algorithme de Monte Carlo met à jour de grands groupes de particules (ou clusters) contenant des colloïdes et un déplétant interagissant les uns avec les autres. La forme des particules est modélisée en considérant une sphère dure de diamètre σ_1 à laquelle une sphère de même diamètre, dont le centre est situé à une distance d_c de la sphère originale, est retirée. La profondeur de la cavité est alors définie par la valeur $h = 1 - d_c / \sigma_1$ et est comprise entre 0,3 et 0,7. Le système contient $N = 60$ particules à un seul patch cavitaire dans une boîte de volume V , avec une densité numérique $\sigma = N / V = 0,2 \sigma_1^{-3}$. Les sphères dures modélisant le déplétant ont un diamètre $\sigma_s = 0,1\sigma_1$. Le ratio entre particules à patches et déplétant a été choisi afin d'être en adéquation avec les travaux expérimentaux de Sacanna *et al.*^[35]. Les auteurs ont donc étudié l'évolution de la longueur des chaînes en fonction de la profondeur de la cavité, h et de la fraction volumique en déplétant η_s^r . La longueur des chaînes est définie par $X = \sigma_L / \sigma$ où $\sigma_L = N_L / V$ avec N_L , le nombre moyen de sites disponibles pour interagir avec un autre (c'est-à-dire qui n'est pas déjà lié à une autre particule). Ainsi, dans un système où les particules ne sont pas liées les unes avec les autres X est égal à 1. En revanche, lorsque le système est composé de longues chaînes de particules $X = 0$. Les résultats de cette étude mettent en avant que la formation de chaînes de particules est favorisée lorsque la profondeur de la cavité augmente, car celle-ci implique une meilleure

complémentarité des particules. La formation de chaînes est également favorisée lorsque la densité en déplaçant augmente mais cette tendance est nettement moins forte (*Figure 13*).

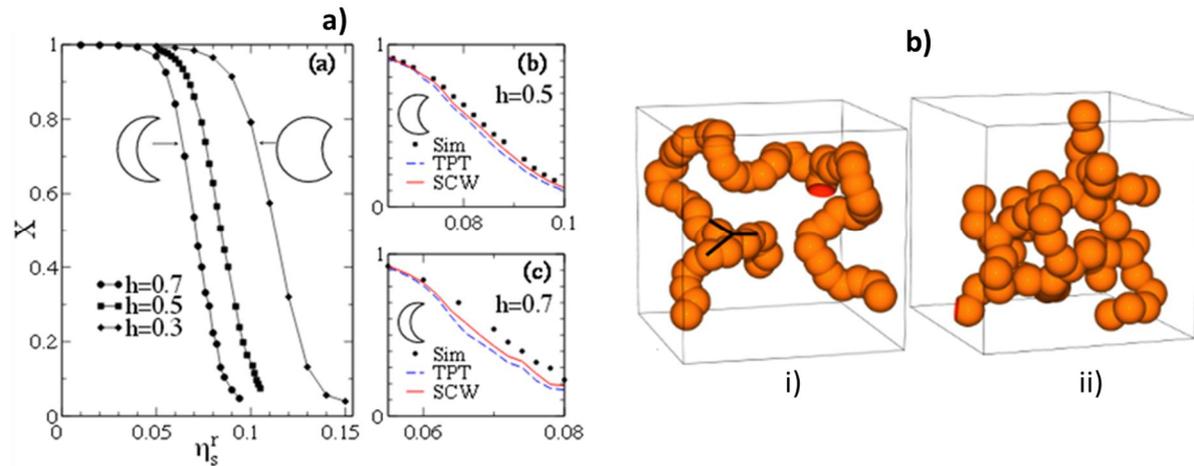


Figure 13 : Résultats des simulations de Monte Carlo d'assemblages de particules à un seul patch cavitaire : a) évolution de X en fonction de η_s^r et h et b) aperçus des assemblages pour $X < 0,1$: i) lorsque $h = 0,5$ et $\eta_s^r = 0,105$, le système est composé de deux grandes chaînes et ii) lorsque $h = 0,3$ et $\eta_s^r = 0,14$, le système est composé d'un réseau interconnecté de chaînes.^[31]

Glotzer *et al.*^[36] ont étudié numériquement l'assemblage de particules à patches cavitaires. Les auteurs se sont basés sur l'observation générale, issue de nombreux travaux théoriques, que les particules facettées ont tendance à aligner leurs facettes afin de maximiser l'entropie du système donnant naissance à des structures organisées^[37,38]. Les auteurs se sont inspirés des travaux de Damasceno *et al.*^[38,39] qui ont rationalisé cette tendance en mettant en évidence l'existence de « forces entropiques directionnelles » entre sphères dures. Ces forces ne sont pas intrinsèques aux particules mais résultent de leur comportement collectif en milieu concentré. Les auteurs ont considéré un taux de facettage (α) égal à 0 dans le cas d'une sphère parfaite et égal à 1 dans le cas d'un tétraèdre et d'un cube parfait, pour l'étude de particules à 4 et 6 patches cavitaires, respectivement. Les simulations sont réalisées grâce à un algorithme de type Monte Carlo. Celles-ci mettent en évidence les domaines d'existence des phases cubique faces centrées, cubique centrée, quasi-cristal et diamant lors de l'assemblage de particules à 4 patches cavitaires (*Figure 14a*). Les interactions entre particules à 6 patches cavitaires permettent de définir les domaines d'existence de phases cubique faces centrées et cubique simple (*Figure 14b*).

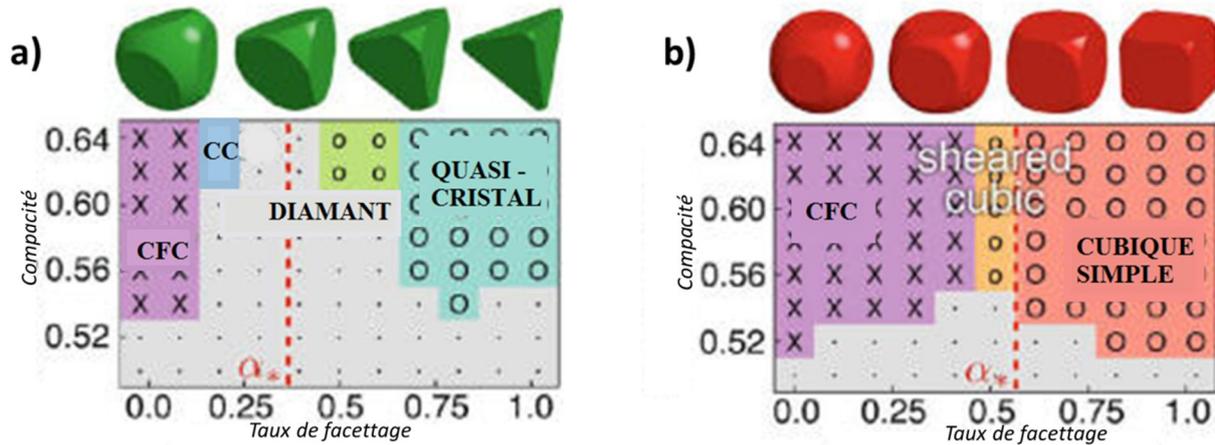


Figure 14 : Diagrammes de phases en fonction du taux de facettage et de la compacité de particules présentant : a) 4 patches cavitaires et b) 6 patches cavitaires.^[36]

2 Synthèse de particules à patches

Cette partie du manuscrit s'intéresse aux voies de synthèse de particules à patches. Celle-ci se fera en trois parties. Nous décrirons successivement les voies de synthèse de particules à patches surfaciques, puis celles de particules à patches nodulaires et enfin celles de particules à patches cavitaires.

2.1 Synthèse de particules à patches surfaciques

2.1.1 Particules sphériques

La synthèse de particules à patches de surface a essentiellement été rapportée pour la synthèse de particules à un seul patch. Une des voies de synthèse repose sur le masquage partiel à une interface de particules sphériques^[40,41]. Celui-ci peut se faire à une interface solide-liquide^[42], à l'interface solide-air^[43-46], à l'interface air-liquide^[47] ou à l'interface liquide-liquide^[48,49] (Figure 15).

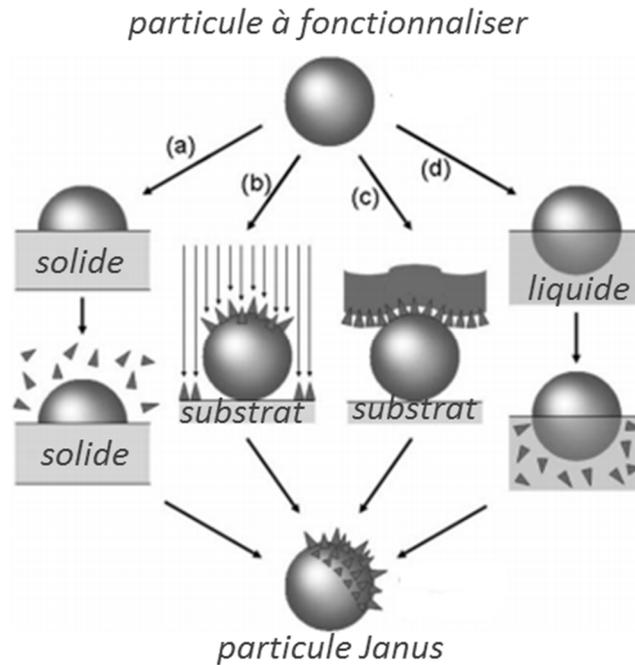


Figure 15 : Représentation schématique des voies de synthèse de particules Janus à une interface a) air-solide ou liquide-solide, b) et c) air-solide et d) air-liquide ou liquide-liquide. Référence^[40].

Le masquage à une interface air-solide est celui qui permet le meilleur contrôle de la morphologie des patches^[43,45,50–52]. Kretzschmar *et al.*^[45] ont ainsi utilisé une technique basée sur le dépôt d'or en phase vapeur pour modifier la surface de particules de PS de 2,4 μm de diamètre, disposées en monocouche (*Figure 16a*). Les morphologies des patches métalliques déposés sont contrôlées en jouant sur l'angle de dépôt θ et sur l'angle d'orientation de la monocouche de particules par rapport à la source α , défini par l'angle formé entre une droite colinéaire à l'axe y et un côté (non perpendiculaire) de l'hexagone dont les sommets sont définis par les centres de six particules de PS (*Figure 16a*). Les auteurs ont ainsi obtenu des particules de PS micrométriques Janus dont la morphologie du patch est aisément contrôlée (*Figure 16b*).

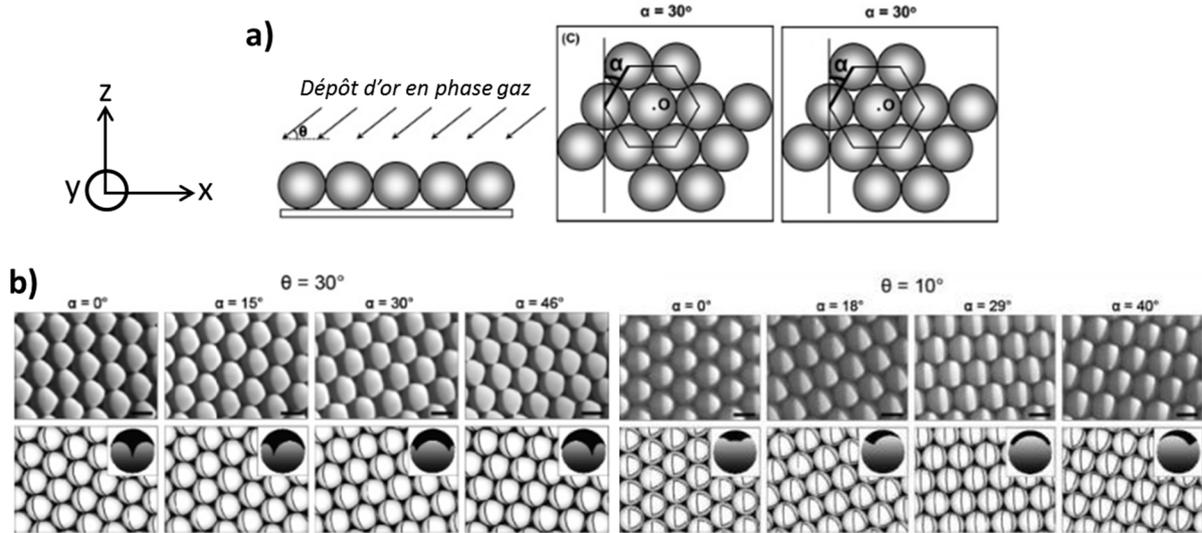


Figure 16 : a) Schéma de principe de modification de surface de particules par dépôt en incidence rasante en fonction de l'angle de dépôt θ et de l'orientation de la monocouche par rapport à la source α . b) Clichés MEB de particules de PS présentant en surface des patches d'or de morphologie diverse selon les angles θ et α . Echelle : $2 \mu\text{m}$. Référence^[45].

2.1.2 Particules non sphériques

Stein et al.^[53] ont synthétisé des particules tétraédriques à quatre patches. La *Figure 17a* illustre la voie de synthèse utilisée. Lors d'une première étape de la silice est infiltrée par voie sol-gel au sein de cristaux colloïdaux de billes de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), de structure cubique face centrée (CFC) (*Figure 17b*). Après dissolution des particules de PMMA dans le toluène, une réplique inverse de silice est obtenue (*Figure 17c*). La surface de la silice est alors fonctionnalisée par l'hexadecyltriméthoxysilane, puis la silice est cassée en briques élémentaires sous vive agitation pendant 48h en présence de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS). Cette étape provoque la formation d'une grande majorité de tétrapodes dont les extrémités sont fonctionnalisées par des fonctions thiols, permettant le greffage spécifique de nanoparticules d'or (*Figure 17 d et e*).

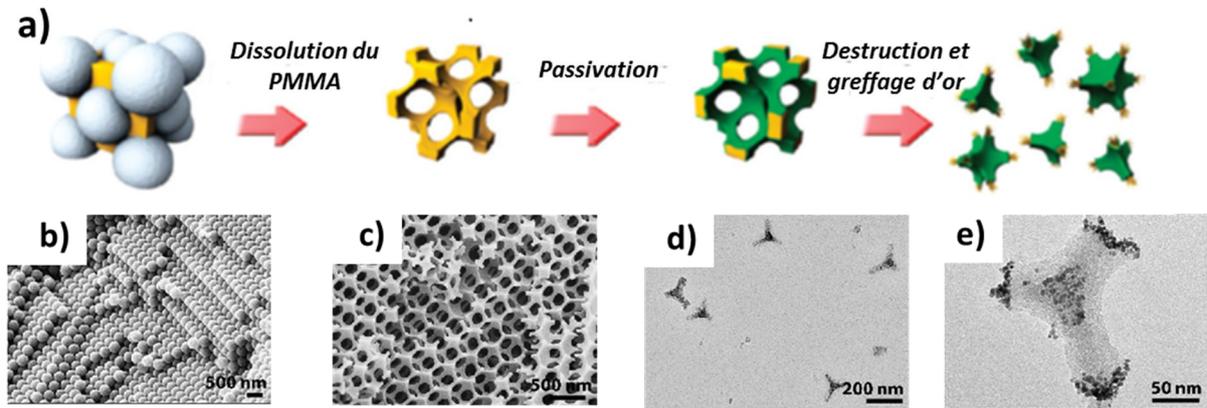


Figure 17 : a) Schéma représentatif de la synthèse de particules tétraédriques à patches de surface, b) cliché MEB d'un cristal colloïdal de billes de PMMA de structure CFC, c) cliché MEB de la réplique de silice du cristal colloïdal, d) cliché MET des tétrapodes avant greffage des nanoparticules d'or, e) cliché MET des tétrapodes finaux dont les extrémités sont décorées de nanoparticules d'or.^[53]

Jana et al.^[54] ont rapporté la synthèse de grandes quantités de nanobâtonnets d'or (Figure 18a) en présence d'un tensioactif, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) (Figure 18b), qui s'adsorbe préférentiellement sur les faces (100), favorisant ainsi la croissance des particules selon les faces (111). Les faces latérales des bâtonnets finaux sont donc recouvertes de molécules de CTAB (Figure 18c) qui jouent le rôle d'agent de protection. Ceci a ensuite permis à Kumacheva *et al.*^[55] de fonctionnaliser seulement les extrémités des nanobâtonnets via le greffage covalent de chaînes de PS terminées par des groupements thiols (Figure 18c). L'avantage de cette voie est la synthèse de grandes quantités de particules à patches de surface.

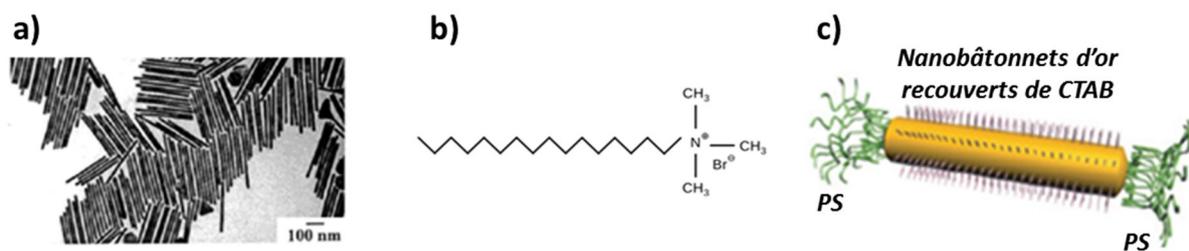


Figure 18 : a) cliché MET de nanobâtonnets d'or.^[54] b) formule développée du CTAB, c) représentation schématique des nanobâtonnets à patches, en jaune : or, en rouge : molécules de CTAB sur les faces latérales, en vert : PS sur les extrémités.^[55]

2.2 Particules à patches nodulaires

2.2.1 Coalescence

Kraft *et al.*^[56-58] ont développé une stratégie originale de synthèse de particules polymères à patches nodulaires. Ce procédé consiste à mettre en présence des particules polymère faiblement réticulées et du styrène sous agitation. Ce dernier gonfle les particules. Une élévation de la température à 80°C engendre une séparation de phase du monomère prisonnier des particules réticulées, qui présentent alors une protrusion liquide en surface. Le milieu réactionnel est mis sous agitation durant plusieurs jours, afin de favoriser les collisions entre particules et la coalescence des protrusions liquides (*Figure 19a*). Enfin, la polymérisation de ces dernières permet d'obtenir des molécules colloïdales présentant de 1 à 6 patches nodulaires (*Figure 19b*). La morphologie de ces molécules colloïdales peut être contrôlée en jouant sur la taille des particules de départ, l'hydrophobie de leur surface, la nature et la quantité de monomère par rapport à celle des particules.

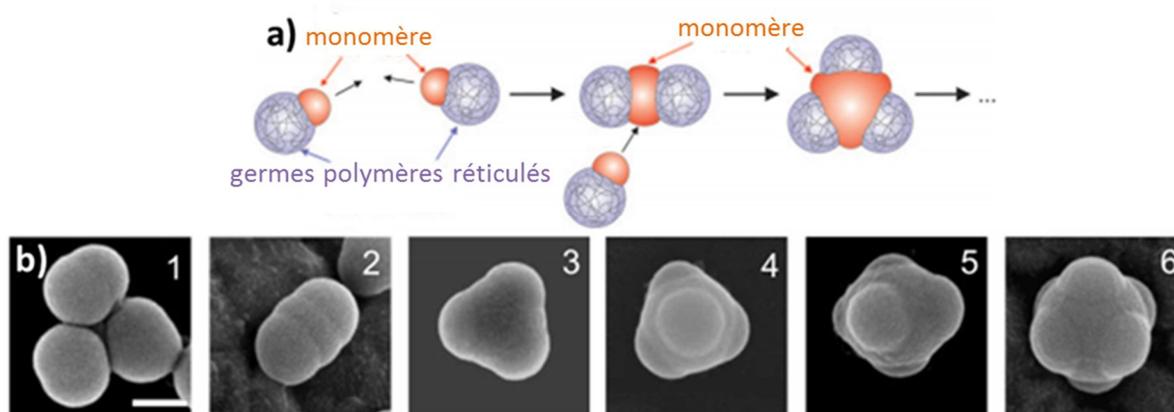


Figure 19 : a) Schéma de principe de la synthèse de particules à patches par coalescence de protrusions liquides et b) Clichés MEB de particules polymères présentant de 1 à 6 patches nodulaires (de gauche à droite). Echelle : 200 nm. Référence ^[59].

2.2.2 Confinement au sein d'une émulsion

Pine *et al.*^[60-66] ont mis au point un procédé d'émulsification de microsphères hydrophobes dispersées au sein d'une phase huileuse contenant des nanoparticules de nature chimique différente, en les mélangeant à une solution aqueuse contenant un tensioactif. Les particules hydrophobes se placent alors à l'interface eau-huile. L'évaporation de la phase huileuse génère des clusters stables mais de morphologie variable, due à la polydispersité en

taille des gouttes d'émulsion (*Figure 20a*). Ces clusters sont composés d'un nombre variable de microparticules (*Figure 20b*) ou, le cas échéant, d'un « cœur » de nanoparticules entouré d'un nombre variable de microparticules (*Figure 20c*). Ce procédé a également été repris en améliorant la monodispersité en taille des gouttes, ce qui a permis l'obtention d'un mélange de clusters composés au maximum de quatre microparticules. La morphologie des molécules colloïdales ainsi obtenues est dépendante du nombre de particules à l'interface des gouttes, de la quantité de second composé et de l'affinité entre les types de particules.

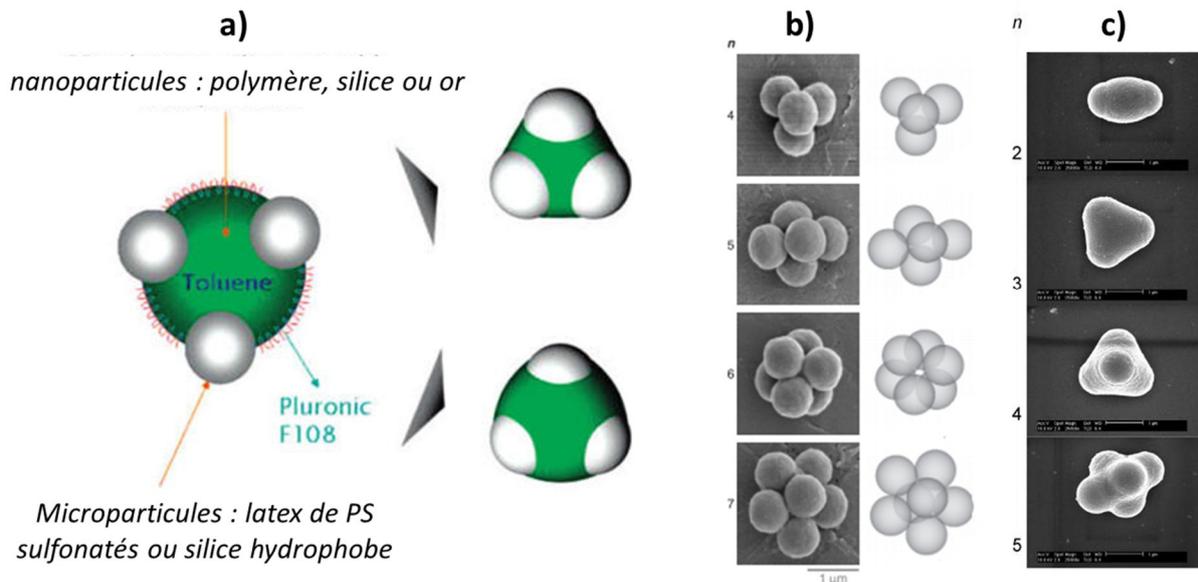


Figure 20 : a) Schéma de principe de la synthèse de particules à patches par confinement au sein d'une émulsion. Référence^[63], b) particules à patches composées d'un nombre variable de microparticules de PS réticulées. Référence^[60], c) particules à patches composées d'un « cœur » de nanoparticules de silice entouré d'un nombre variable de microparticules de PS réticulées. Echelle : 1 μm. Référence^[63].

Yang *et al.*^[67] ont quant à eux synthétisé des émulsions de Pickering dont la phase dispersée, une huile photodurcissable (ETPTA), est stabilisée par des particules de PS micrométriques. Ces gouttes sont ensuite cassées par ultrasonication. Le système est ensuite exposé à un rayonnement ultraviolet (UV) afin de solidifier la structure des entités générées de manière quasi-instantanée (*Figure 21a*). Les particules à patches obtenues présentent un cœur d'ETPTA entouré de un à sept latex de PS (*Figure 21b*). L'avantage de cette technique est que le temps de synthèse est considérablement réduit puisque la dernière étape de formation des clusters dure quelques secondes, contre une à plusieurs heures pour la voie décrite précédemment à cause de la lente évaporation du solvant. La morphologie des particules obtenues est dépendante du volume des gouttes et des propriétés de surface des particules de PS.

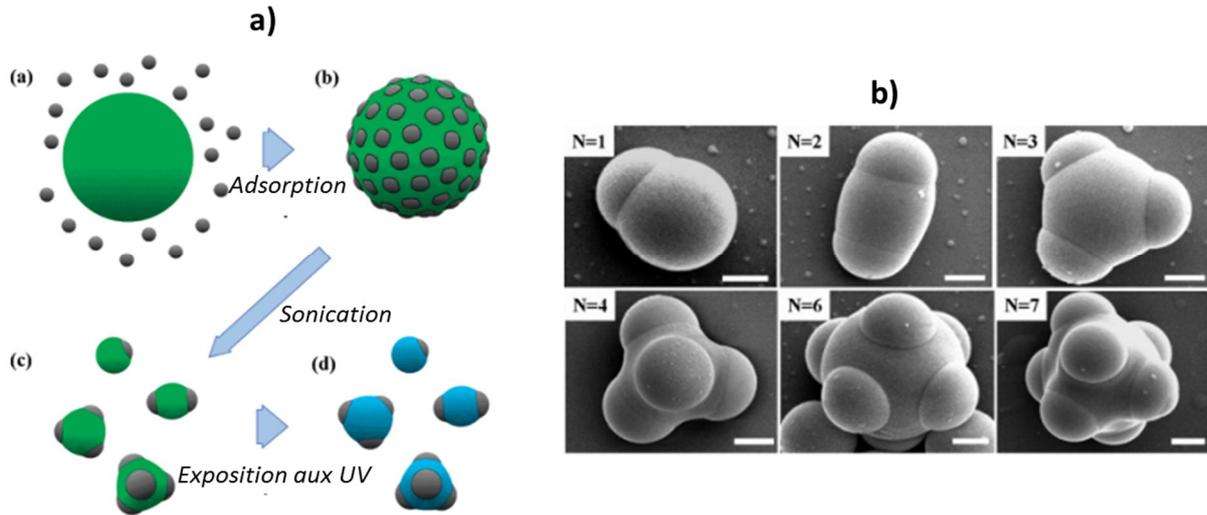


Figure 21 : a) représentation schématique de la synthèse de particules à patches nodulaires par rupture d'une émulsion de Pickering et b) Clichés MEB des particules synthétisées composées d'un cœur d'ETPTA et de 1 à 7 nodules de PS. Echelle : 1 μ m. Référence^[67].

Les techniques de synthèse de molécules colloïdales par coalescence et confinement au sein d'une émulsion ont l'avantage d'être réalisées en solution, elles permettent donc la synthèse de grandes quantités de particules. Cependant, ces techniques ne permettent pas un bon contrôle du rendement en morphologie. En effet, des particules présentant un nombre de patches variable sont obtenues en fin de synthèse.

2.2.3 Auto-assemblage de macromolécules

L'auto-assemblage de copolymères à blocs est une voie développée par Muller *et al.*^[68-73] pour synthétiser des particules organiques à patches^[74]. Une grande variété de particules de morphologie originale a ainsi été obtenue via l'auto-assemblage d'homopolymères et/ou de copolymères à blocs. La stratégie adoptée consiste à mettre en solution les copolymères dans un mauvais solvant pour le bloc central, le polybutadiène. Ceci donne alors lieu à des micelles composées d'un cœur de polybutadiène et d'une couronne hybride composée des deux polymères extérieurs. La dernière étape consiste à dialyser la suspension dans un mauvais solvant pour les polymères externes, ceci permet leur séparation de phase et donc la formation de patches. La nature des polymères et leur longueur de chaînes permet alors de contrôler la morphologie des particules synthétisées. Les auteurs ont, entre autres, synthétisé des molécules colloïdales trivalentes et bivalentes (*Figure 22*).

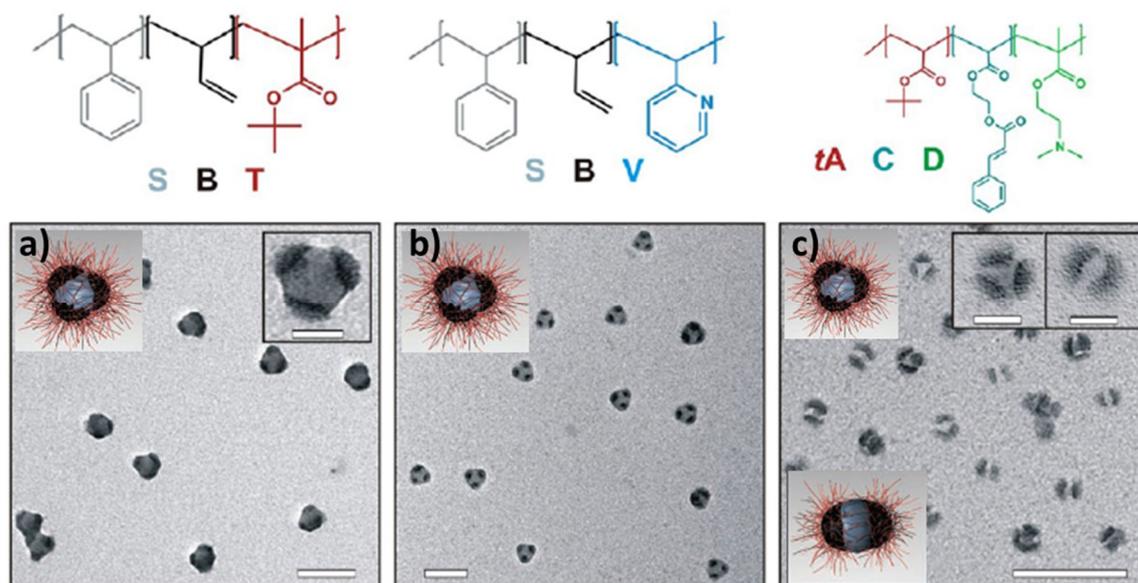


Figure 22 : Auto-assemblage de copolymères à blocs pour la synthèse de particules à a) 3 patches via un copolymère triblocs S-B-T, b) à 3 patches via un copolymère triblocs S-B-V et c) à 2 et 3 patches via un copolymère triblocs tA-C-D. S = polystyrène, B = polybutadiène, T = poly(*tert*-butyl methacrylate), D = poly(2-(diméthylamino)éthyl methacrylate), C = poly(2-cinnamoylox-yéthyl acrylate), tA = poly(*tert*-butyl acrylate. Echelle : 100 nm et 25 nm en médaillon. Référence^[73].

Tout comme les techniques précédentes, l'auto-assemblage de copolymères à blocs permet la synthèse de grandes quantités de particules. Cette technique présente également l'avantage de permettre le contrôle de la morphologie des objets synthétisés.

2.2.4 Nucléation de surface contrôlée

Perro et al.^[75,76] ont synthétisé de grandes quantités de particules hybrides PS-silice, par polymérisation en émulsion du styrène en présence de particules colloïdales de silice préalablement fonctionnalisées par du méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) (Figure 23a). En faisant varier la concentration et la taille des particules de silice, les auteurs ont réussi à synthétiser des particules hybrides possédant un cœur de silice décoré de particules de PS et présentant des morphologies variées de type haltère, triangle, tétrapode ou encore hexapode (Figure 23b). L'avantage de cette voie est la production en grande quantité (à l'échelle du gramme) de particules à patches nodulaires avec un fort rendement morphologique (pouvant aller jusqu'à 80 %) au cours d'une seule et même synthèse.

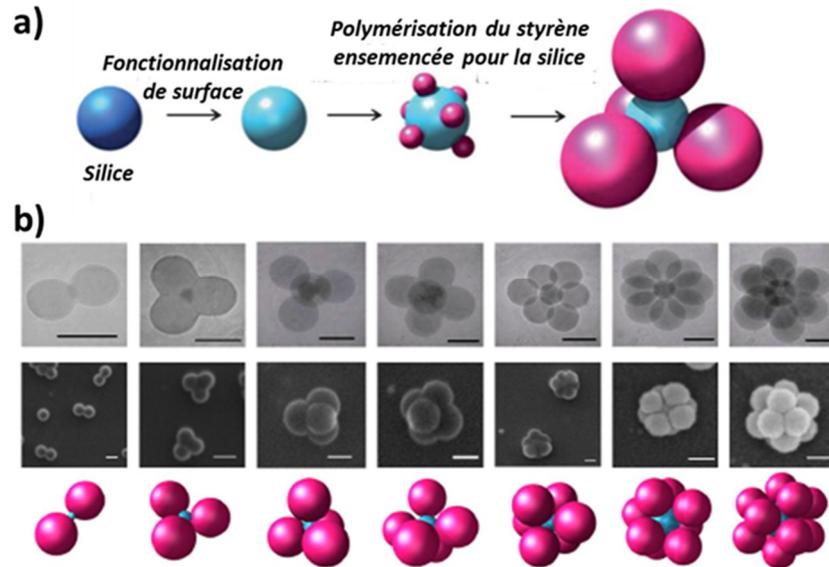


Figure 23 : a) Représentation schématique de la stratégie de synthèse de particules à patches nodulaires silice/PS par polymérisation en émulsion ensemencée et b) clichés MET et MEB des colloïdes hybrides silice/PS à 2, 3, 4, 5, 6, 8 et 12 patches nodulaires synthétisés. Référence^[73].

2.2.5 Microfluidique

La microfluidique est une technique très utilisée pour la synthèse de particules sphériques multicompartimentées^[78-87]. Kumacheva *et al.*^[79] ont mis au point un dispositif dans lequel des gouttelettes bi ou triphasiques de monomères non-miscibles contenant un amorceur photochimique sont polymérisées par irradiation UV (Figure 24a). Les particules obtenues peuvent présenter deux ou trois patches et leur taille est de l'ordre de 100 μm (Figure 24b).

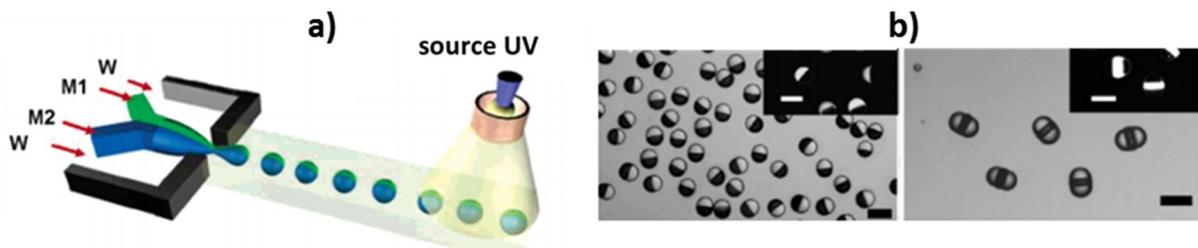


Figure 24 : a) Schéma de principe du dispositif de microfluidique et photopolymérisation de Kumacheva *et al.* pour la synthèse de particules b) bi- (à gauche) et tri-compartimentées (à droite). Echelle 100 μm . Référence^[79].

2.3 Synthèse de particules à patches cavitaires

Les voies développées dans la littérature pour la synthèse de particules présentant des patches cavitaires reposent toutes sur l'utilisation de particules hybrides comme précurseurs, dont une des parties constitutives est éliminée par dissolution dans un bon solvant. Pine et *al.*^[35,63,88] ont publié une voie de synthèse de microparticules polymères à patches cavitaires. Leur stratégie de synthèse utilise des particules hybrides constituées d'un cœur polymère entouré d'un nombre variable de microparticules de silice qui vont alors servir de masque sacrificiel lors leur dissolution par l'acide fluorhydrique afin d'obtenir des particules concaves de polymère (*Figure 25*). Le même groupe de recherche a également synthétisé des particules concaves de silice et d'or.

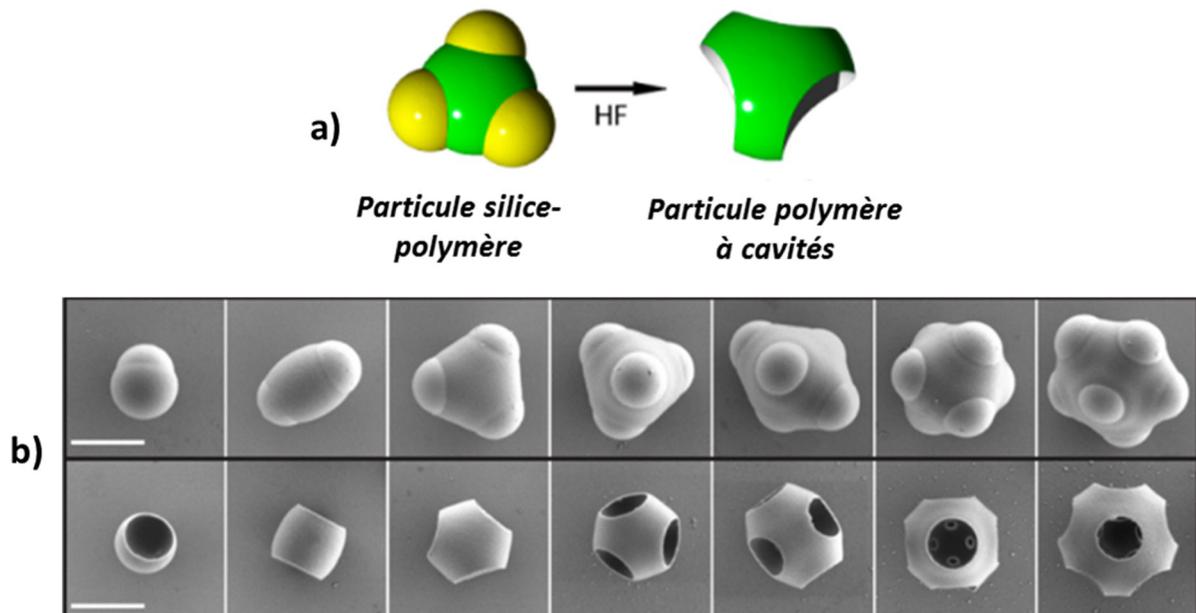


Figure 25 : a) Schéma de principe de la synthèse de particules à patches cavitaires via l'utilisation de particules à patches nodulaires comme précurseurs, b) En haut : particules à patches nodulaires composées d'une partie centrale polymère et de particules de silice en périphérie, en bas : particules polymères à patches cavitaires obtenues après dissolution des particules de silice. Echelle : 1 μm . Référence^[88].

3 Assemblage de particules à patches

Nous pouvons distinguer trois grandes voies d'assemblage dirigé de particules à patches : l'assemblage par déplétion, par interactions hydrophobes et par liaisons hydrogène. Chacune d'elles fera l'objet d'un paragraphe.

3.1 Assemblage par déplétion

Les forces de déplétion ont été très étudiées par Sacanna *et al.*^[35,88–90] afin de contrôler l'assemblage de particules présentant des cavités. Dans ce cas, les forces entre particules sont de nature entropique et sont gérées par un déplétant, étant soit des macromolécules en solution soit des nanoparticules en suspension. Dans un tel système, chaque particule est entourée d'une zone d'exclusion d'épaisseur r_d qui correspond au rayon du déplétant. Cette zone d'exclusion n'est pas accessible au déplétant car son centre de masse ne peut pas approcher la surface des particules de plus de r_d (Figure 26a). Lorsque deux particules entrent en contact, leurs zones d'exclusion se recouvrent, ce qui augmente le volume exclu au déplétant. Lorsque le déplétant se comporte comme un gaz parfait, l'entropie du déplétant augmente ce qui réduit l'énergie libre du système $\Delta F \approx k_B T n_d \Delta V$, où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, n_d est la concentration en nombre en déplétant et ΔV est le volume exclu. Les particules sont alors comprimées les unes contre les autres par la pression osmotique créée par le déplétant (Figure 26a). La configuration à l'équilibre est alors donnée par la maximisation du volume exclu (ΔV_{max}), ce qui permet de contrôler l'assemblage de particules, en particulier si celles-ci sont de formes complémentaires (Figure 26b).

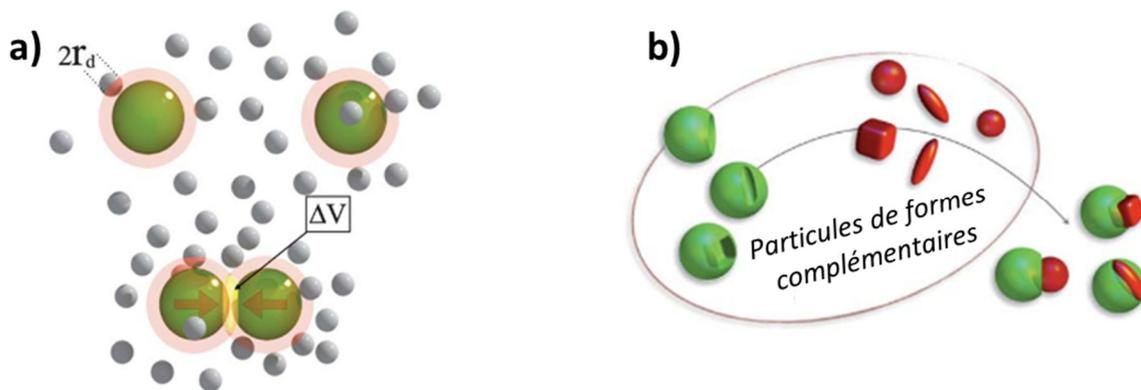


Figure 26 : a) Le déplétant (sphères grises) ne peut pas occuper le volume exclu autour des particules (zones rouges). Lorsque les particules entrent en contact, le volume exclu (en jaune) au déplétant augmente. b) en présence d'un déplétant, des colloïdes de formes complémentaires peuvent s'assembler. Référence^[90].

Sacanna *et al.*^[35,88] a rapporté la synthèse de clusters 0 D par déplétion. Des particules présentant une fossette s'associent à une microparticule polymère. De la même façon, des particules possédant 2, 3, 4 et 5 fossettes s'associent respectivement à 2, 3, 4 et 5 particules polymère (Figure 27).

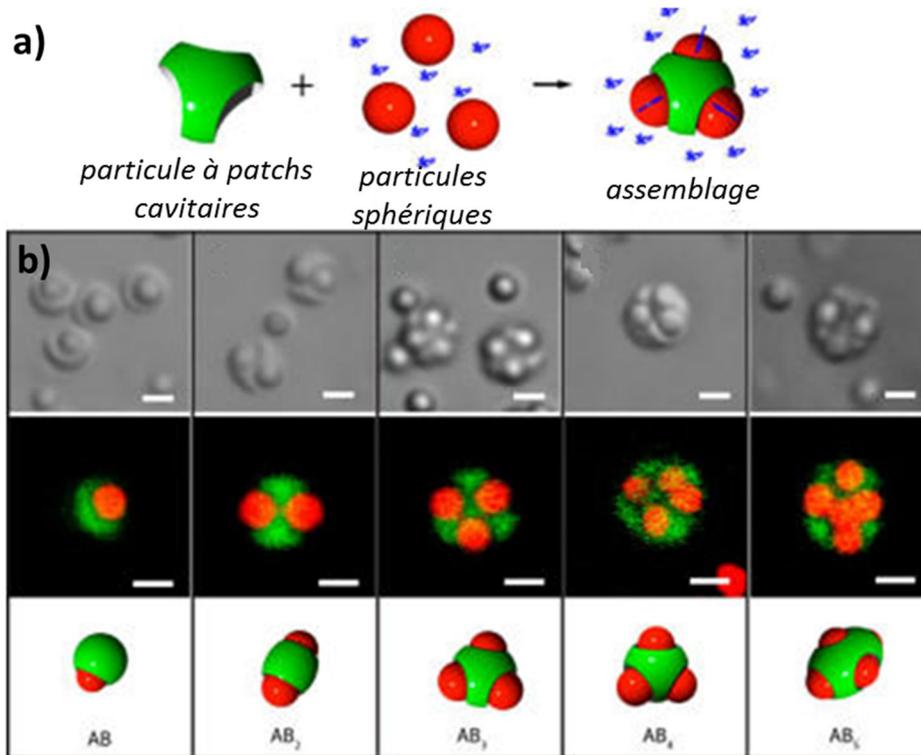


Figure 27 : a) Schéma de principe de l'assemblage de particules à patches cavitaires et de microsphères par déplétion et b) microscopie optique (en haut), de fluorescence (en bas) et schémas de l'assemblage par déplétion de particules à 1, 2, 3, 4 et 5 cavités avec respectivement 1, 2, 3, 4 et 5 particules polymères. Echelle : 1 μm . Références^[38].

Dans une étude antérieure, le même groupe^[35] a publié l'assemblage par déplétion de particules polymères à une seule cavité (Figure 28a). Les forces attractives de déplétion entre ces particules mènent à la formation de chaînes (Figure 28b).

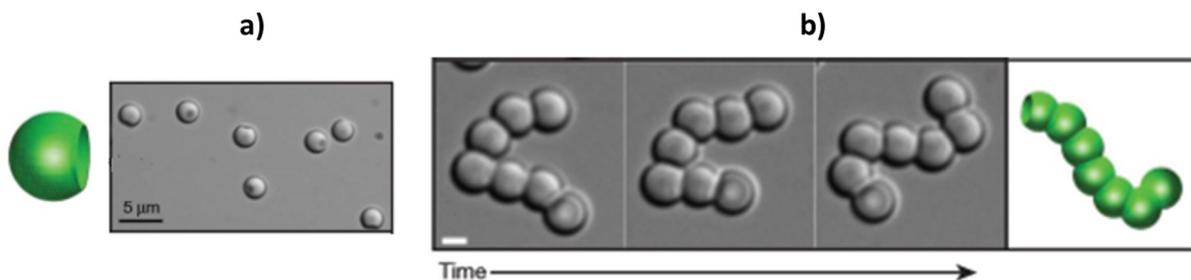


Figure 28 : a) Particules polymères à une cavité, b) Assemblage par déplétion de particules à une cavité sous la forme de chaînes, Echelle : 2 μm . Références^[35].

3.2 Assemblage sous champ

L'assemblage de particules sous champ fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche. Les particules impliquées sont essentiellement des particules à un seul patch. Les assemblages obtenus sont donc de type 0D et 1D.

Gangwal *et al.*^[52] ont étudié l'assemblage sous champ électrique de particules Janus de PS micrométriques possédant un hémisphère recouvert d'une couche d'or. Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'une plaque de verre sur laquelle deux électrodes d'or parallèles ont été déposées par dépôt en phase vapeur, un anneau hydrophobe étant placé entre les deux électrodes afin de créer un « enclos ». Les particules forment des réseaux de chaînes en deux ou trois dimensions (*Figure 29*), selon l'intensité du champ électrique appliqué et sa fréquence.

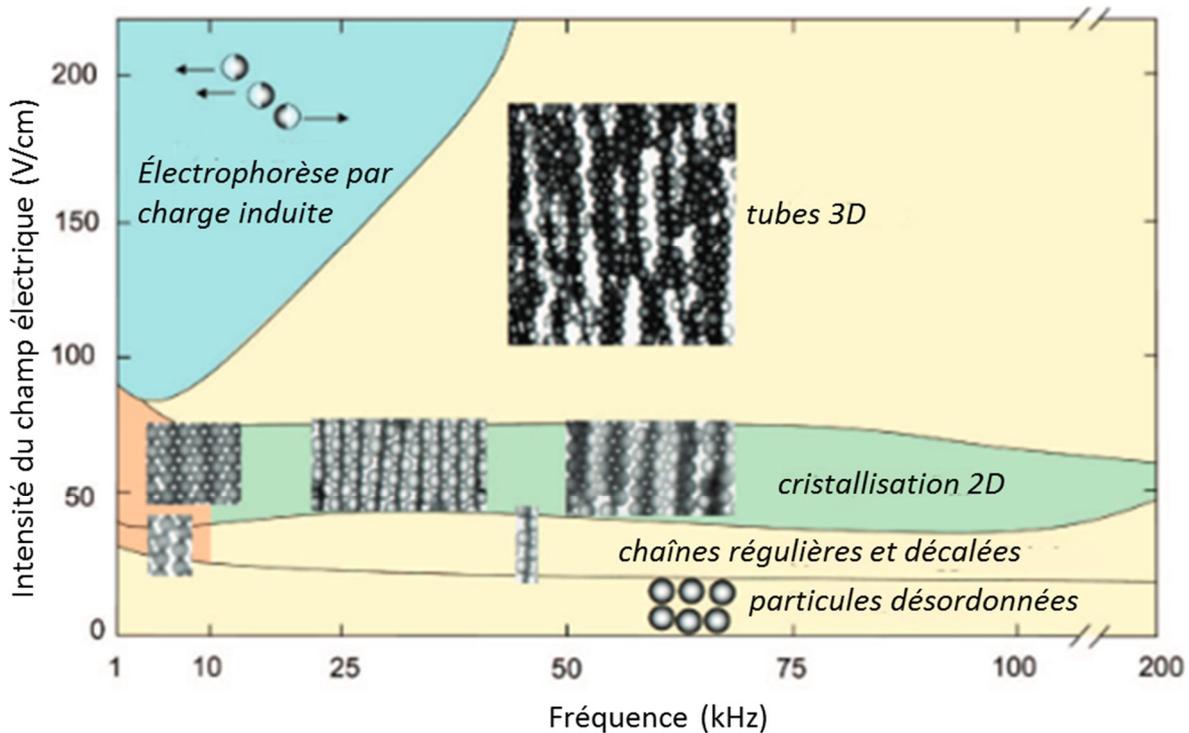


Figure 29 : Diagramme de phases de particules Janus sous champ électrique en fonction de l'intensité du champ électrique et de sa fréquence. Référence^[52].

Smoukov *et al.*^[51] ont étudié le comportement, sous champ magnétique, de particules Janus magnétiques, préparées par dépôt de fer en phase vapeur sur une monocouche de particules de PS de 4 μm de diamètre (*Figure 30a*). Ils ont montré que l'assemblage des particules est dépendant de l'épaisseur de la couche de fer. En effet, les particules présentant une couche de fer de 8 nm d'épaisseur s'assemblent en doubles chaînes (*Figure 30b*), alors que l'assemblage de particules possédant une couche de fer de 34 nm d'épaisseur conduit à la formation de chaînes décalées (*Figure 30c*).

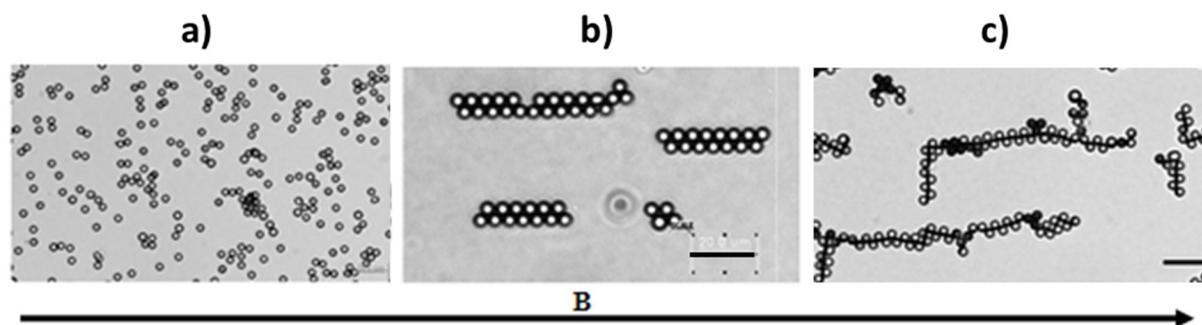


Figure 30 : Particules Janus PS-fer Janus présentant une couche de fer de 8 nm d'épaisseur a) avant l'application d'un champ magnétique ; b) assemblées en doubles chaînes via l'application d'un champ de 0,15 T et c) Particules Janus présentant une couche de fer de 34 nm d'épaisseur assemblées en chaînes décalées via l'application d'un champ de 0,15 T. Barre d'échelle : 20 μm . Référence^[51].

Sacanna *et al.*^[91] ont publié l'assemblage de particules à un patch magnétique. A faible concentration en particules et forte concentration en sel, celles-ci forment de petits clusters lors de l'arrêt du champ magnétique (*Figure 31a*) sous l'action de forces magnéostatiques entre patchs. En revanche, l'application d'un champ magnétique suffisamment puissant et perpendiculaire à l'axe de la lamelle d'observation force les dipôles magnétiques à changer leur orientation, induisant une rotation des particules et la dissociation des clusters. Ceci crée des dipôles adjacents parallèles qui se repoussent. A forte concentration en particules et sous champ magnétique plus faible que précédemment, celles-ci s'organisent en chaînes (*Figure 31b*).

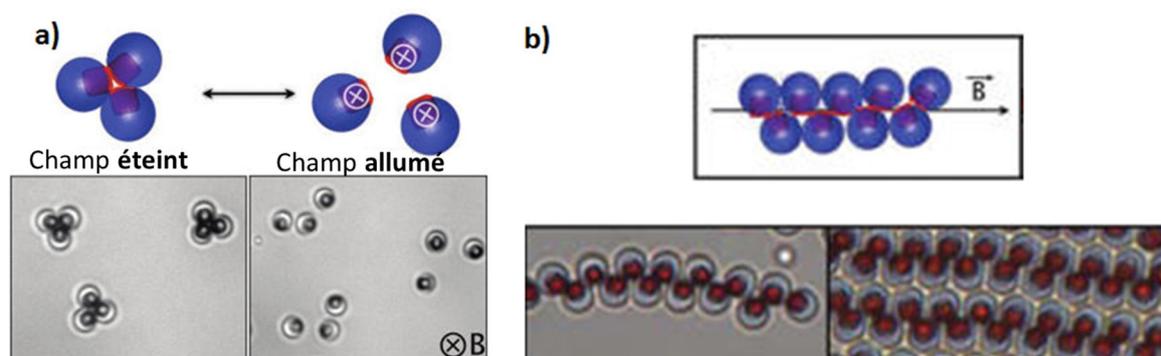


Figure 31 : Assemblage de particules à un patch magnétique sous la forme de a) clusters de trois entités lors de l'arrêt du champ magnétique et séparation des particules lorsque le champ magnétique appliqué est suffisamment puissant et b) chaînes à forte concentration en particules et sous champ magnétique plus faible. Référence^[91].

Bibette *et al.*^[64] ont étudié le comportement sous champ magnétique de particules de silice présentant un patch d'oxyde de fer, synthétisées par confinement au sein d'une émulsion. Les entités constituées d'une sphère de silice et d'un patch d'oxyde de fer (*Figure*

32b) ainsi que les particules constituées de deux sphères de silice séparées par un patch d'oxyde de fer sous forme d'anneau (*Figure 32c*) s'assemblent pour former des chaînes. En revanche, les entités constituées de deux particules de silice de différentes tailles séparées par un anneau magnétique forme des structures hélicoïdales (*Figure 32d*). L'assemblage est dirigé par l'intensité du champ magnétique appliqué et par la géométrie des particules à patches.

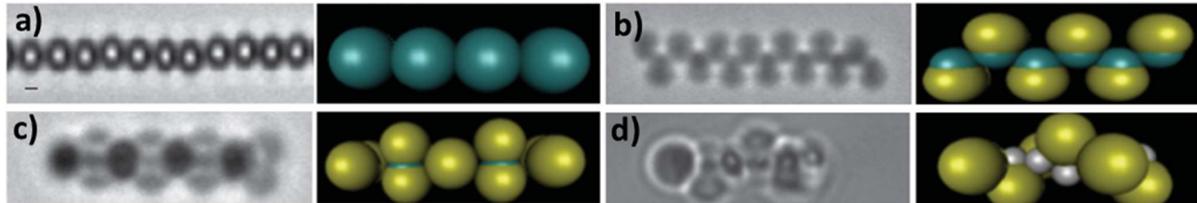


Figure 32 : Clichés de microscopie optique et représentation schématique a) de l'assemblage de particules sphériques de Fe_2O_3 b) et c) de l'assemblage de particules à patches en chaînes décalées (billes de silice de $1\mu m$ en jaune et patch de Fe_2O_3 en bleu) d) de l'assemblage de particules à patches en hélice (en jaune silice de $2\mu m$, en gris silice de $1\mu m$, l'anneau de Fe_2O_3 n'est pas visible sur le schéma). Echelle : $1\mu m$. Référence^[64].

3.3 Assemblage par effet hydrophobe

3.3.1 Assemblages 0D et 1D

Doyle *et al.*^[92] ont synthétisé par microfluidique des particules amphiphiles d'une centaine de micromètres composées d'une partie hydrophile de poly(éthylène glycol) et d'un patch hydrophobe de poly(tri(méthylolpropane)triacylate). Ils ont ensuite étudié leur auto-assemblage dans un milieu diphasique eau/huile. Les assemblages observés sont de types micelles sphériques ou micelles tubulaires (*Figure 33*), selon la morphologie des particules amphiphiles car celle-ci joue directement sur le rayon de courbure de l'interface eau/huile. Ainsi, les particules avec une large partie hydrophile et une petite composante hydrophobe forment des assemblages sphériques (*Figure 33a*) alors que celles possédant petite partie hydrophile et une grande partie hydrophobe forment des assemblages de type micelles tubulaires (*Figure 33b*).

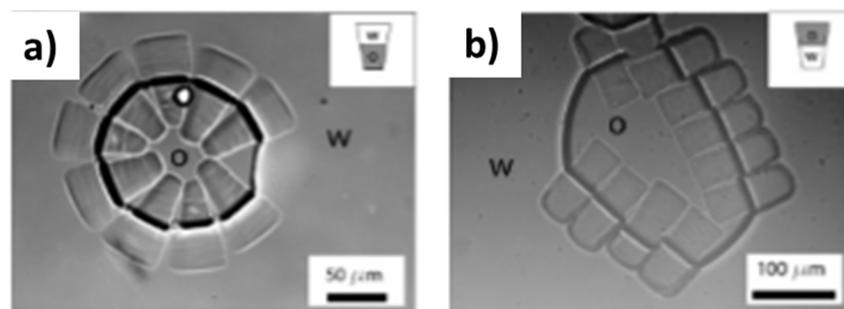


Figure 33 : Auto-assemblage de particules à patches à caractère amphiphile en a) micelles sphériques et b) micelles tubulaires. Référence^[92].

Granick *et al.*^[93,94] ont étudié l'auto-assemblage en milieu aqueux de particules Janus de 1 µm de diamètre possédant un hémisphère hydrophobe et un hémisphère hydrophile chargé négativement, synthétisées par modification de surface à une interface air-solide. Plus l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les parties hydrophiles par ajout de sel est fort, plus les interactions attractives entre parties hydrophobes sont dominantes. A force ionique nulle les particules sont isolées (*Figure 34a*). Lorsque celle-ci est de 1 mM les auteurs observent la formation de clusters 0D (*Figure 34b*). Enfin, à force ionique élevée les particules forment des chaînes de longueur variable (*Figure 34c*).

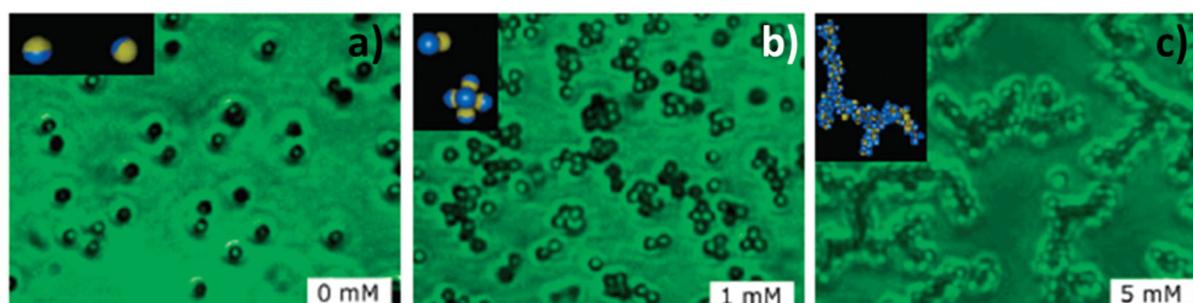


Figure 34 : Images d'épifluorescence et simulation de type Monte Carlo de l'assemblage de particules Janus amphiphiles de 1 µm de diamètre a) dans l'eau distillée, b) pour une concentration en KNO_3 de 1mM, c) pour une concentration en KNO_3 de 5 mM. Référence^[93].

3.3.2 Assemblage 1D

Kumecheva *et al.*^[95] ont étudié l'assemblage de nanobâtonnets d'or dont les extrémités sont fonctionnalisées par des chaînes de PS greffées (*Figure 35a*). Leur auto-assemblage a ensuite été étudié en faisant varier les quantités relatives de chaque solvant au sein de mélanges DMF/eau et DMF/THF/eau. Ainsi, les auteurs ont observé la formation d'anneaux (*Figure 35b*), de chaînes linéaires (*Figure 35 c*), et de fagots (*Figure 35 d*). Les auteurs ont démontré en outre qu'un paramètre déterminant la morphologie des assemblages est la

distance entre les extrémités des nanobâtonnets d'or, celle-ci augmentant lorsque la quantité d'eau au sein de la solution augmente.

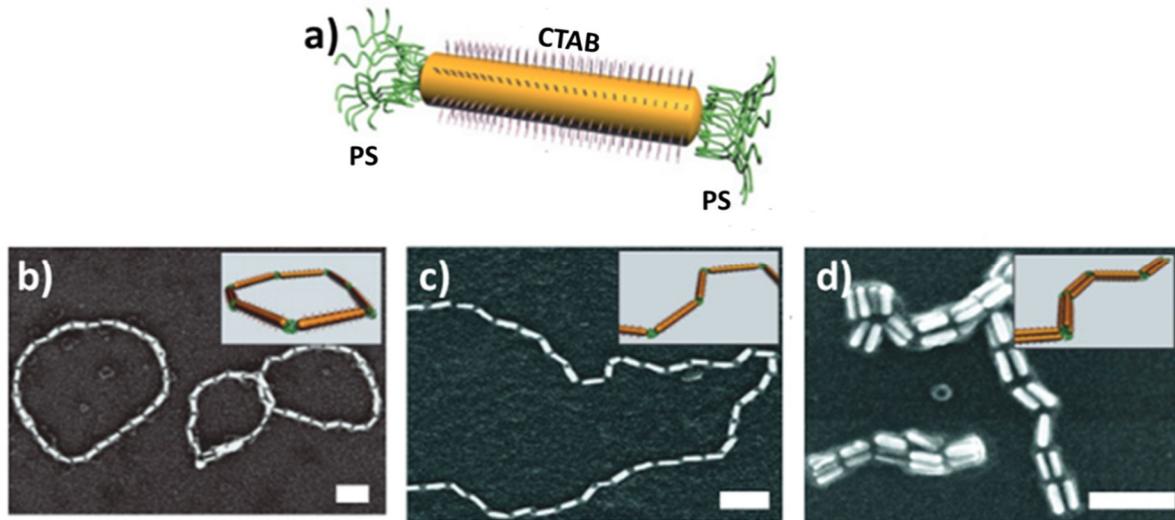


Figure 35 : a) Bâtonnet d'or fonctionnalisé aux extrémités par des chaînes de PS et stabilisé par des molécules de CTAB sur les faces latérales ; assemblage de bâtonnets en b) anneaux, c) chaînes et d) fagots. Echelle : 100 nm. Référence^[55].

Muller *et al.*^[69] ont étudié l'assemblage de particules à deux et trois patches, synthétisées par auto-assemblage de copolymères à blocs. Les polymères utilisés sont des copolymères triblocs SBM (polystyrène-polybutadiène-polytertbutylméthacrylate) et SDM (polystyrène-poly(3-butenyl(dodecyl)sulfane)-polytertbutylméthacrylate) pour la synthèse de particules respectivement à deux et trois patches (*Figure 36 a et b*). La stratégie consiste à disperser, dans un premier temps, les chaînes polymères dans un mauvais solvant pour les blocs B et D (*Figure 36 b*) afin de synthétiser des particules à un et deux patches. La suspension est, dans un second temps, dialysée contre un mauvais solvant pour le bloc S (*Figure 36 c*) afin de réaliser l'auto-assemblage des particules à patches.

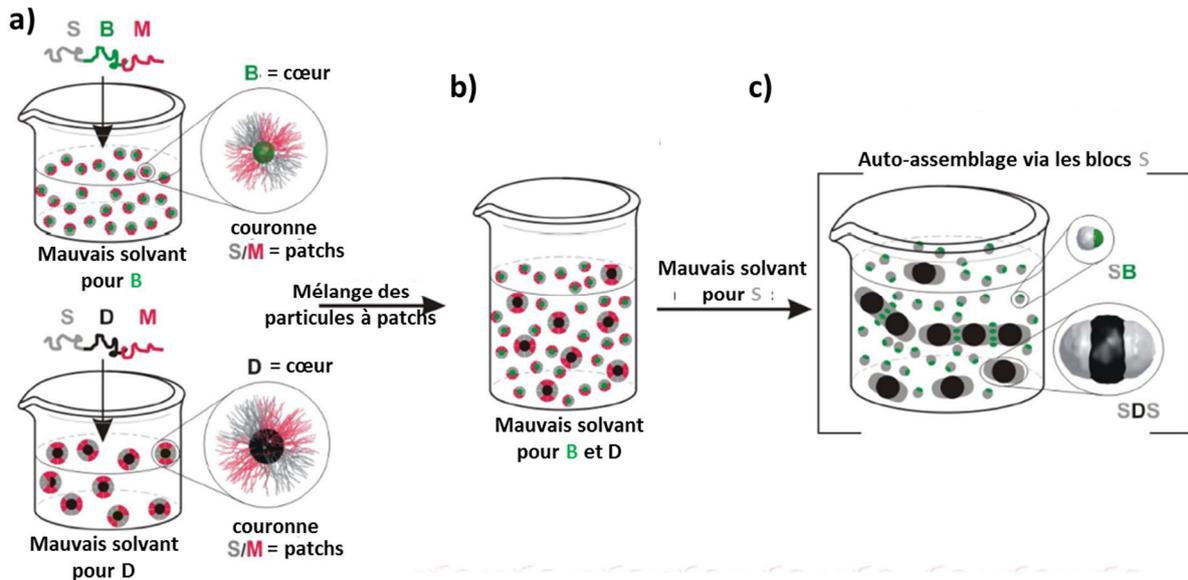


Figure 36 : Représentation schématique de a) et b) la stratégie de synthèse de particules à patches par auto-assemblage de copolymères à blocs et c) et de leur auto-assemblage en chaînes. Référence⁶⁹.

Il en résulte alors l'agrégation contrôlée des particules à patches via la création d'interactions entre les blocs de PS. Les particules à un seul patch s'auto-assemblent en clusters (*Figure 37 à gauche*). Le co-assemblage de particules à un et deux patches induit la formation de chaînes dont les zones de contacts sont décorées de particules à un seul patch (*Figure 37 au milieu*). Enfin, l'auto-assemblage de particules à deux patches conduit à la formation de chaînes (*Figure 37 à droite*).

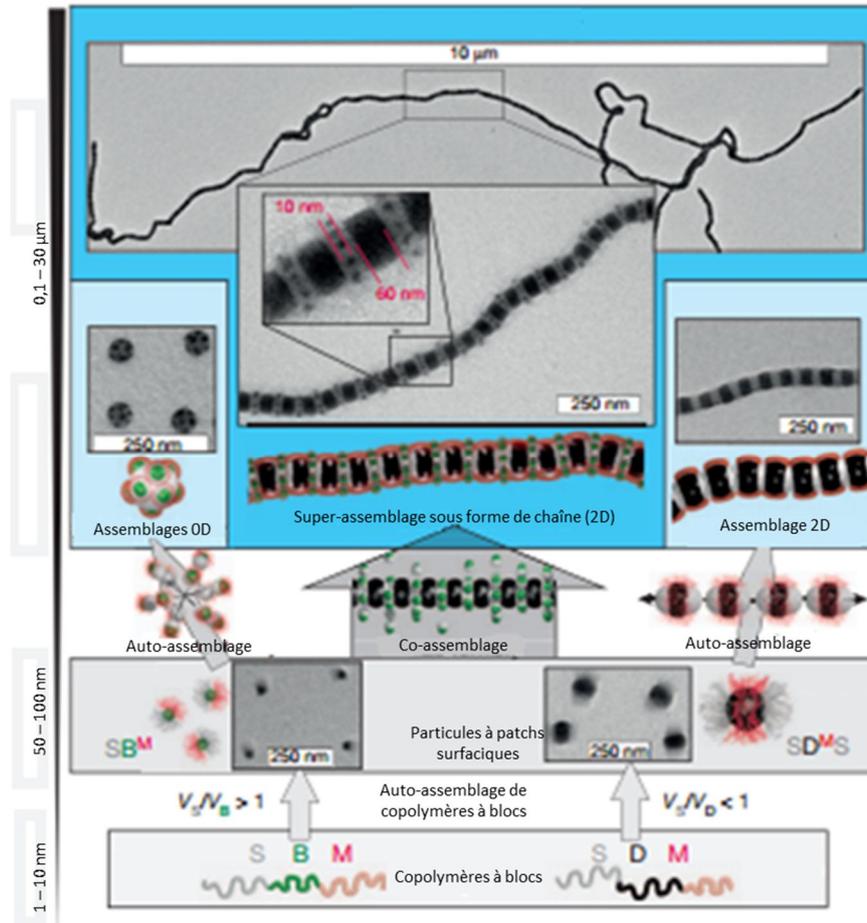


Figure 37 : Clichés MET et représentation schématique de : à gauche) particules à un seul patch et leur auto-assemblage en structures 0D ; au centre) l’auto-assemblage de particules à 1 et 2 patches en chaînes ; à droite) particules à deux patches et leur auto-assemblage en chaînes 1D. Référence^[69].

3.3.3 Assemblages 2D

Granick *et al.*^[96] ont étudié l’assemblage de latex micrométriques présentant deux pôles hydrophobes synthétisés par dépôt d’or en incidence rasante. Grâce aux études théoriques de Sciortino *et al.*^[121], les auteurs ont pu moduler la taille des patches de telle sorte à autoriser que chaque patchs puissent interagir avec deux particules voisines. Dans l’eau distillée, les répulsions électrostatiques entre les parties hydrophiles dominant. Le système est laissé au repos pour permettre la sédimentation des particules. L’ajout de sel diminue, par effet d’écrantage, les répulsions électrostatiques et les attractions hydrophobes deviennent alors prédominantes (*Figure 38a*), permettant aux particules de s’organiser sous la forme d’un réseau non compact de type kagomé (*Figure 38b*).

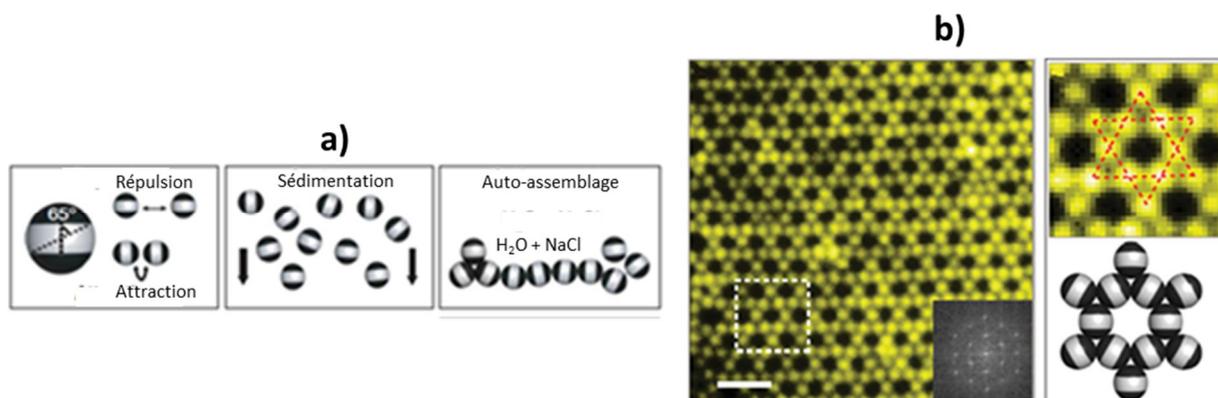


Figure 38 : a) Schéma de principe de l'assemblage de particules à 2 patches surfaciques par interactions hydrophobes grâce au contrôle de la force ionique du milieu et b) image de microscopie à épifluorescence de leur auto-assemblage en un réseau kagomé. Echelle : 4 μm . Référence^[96].

3.3.4 Assemblages 3D

Rycenga *et al.*^[97] ont étudié l'auto-assemblage dans l'eau de nanocubes d'argent possédant un nombre contrôlé de faces hydrophiles et hydrophobes. Ces particules ont été réalisées par masquage partiel des faces à une interface solide-air et par greffage de monocouches d'octadécane-thiol (ODT) hydrophobes et d'acide mercaptohexadécanoïque (MHA) hydrophiles. L'assemblage des nanocubes dépend alors directement du nombre de faces hydrophobes et hydrophiles et de leurs positions relatives. Les nanocubes possédant une face hydrophobe et cinq faces hydrophiles s'agrègent en dimères (*Figure 39b*). Les cubes possédant deux faces parallèles hydrophobes et les autres hydrophiles forment des trimères (*Figure 39c*) et ceux présentant deux faces opposées hydrophiles s'assemblent en feuillets bidimensionnels (*Figure 39d*). L'auto-assemblage de nanocubes dont toutes les faces sont recouvertes d'ODT conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de type cubique faces centrées (*Figure 39f*).

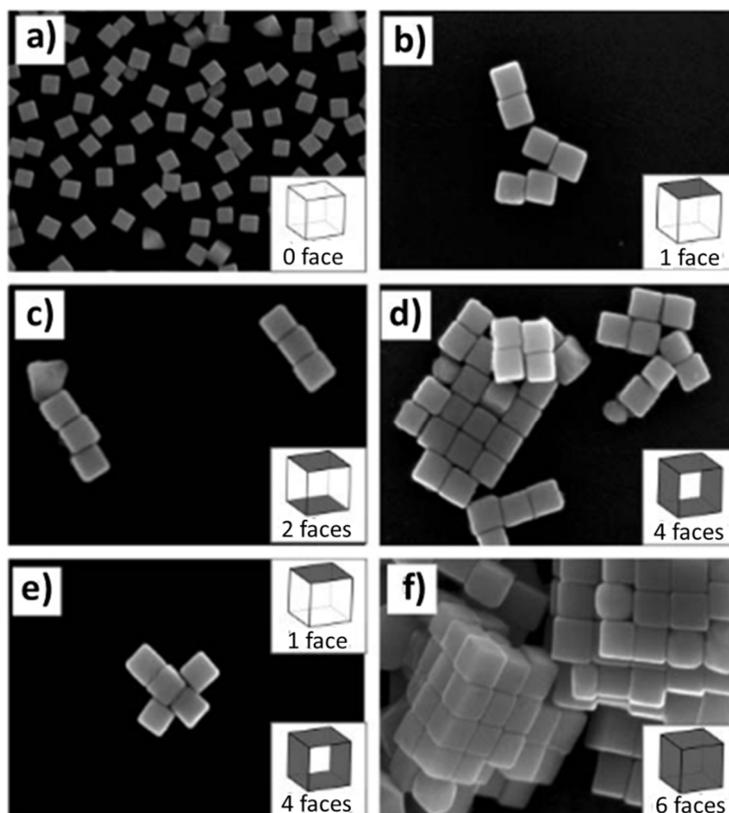


Figure 39 : Clichés MEB de nanocubes d'argent a) non fonctionnalisés, b) assemblés deux par deux, c) assemblés trois par trois, d) assemblés en feuillets, e) assemblés en T et f) en réseau 3D compact. Le nombre de faces rendues hydrophobes est indiqué en bas à droite de chaque cliché. Taille d'un cube : 97 nm. Référence¹⁹⁷.

3.4 Assemblage par liaisons hydrogènes

Les exemples dans la littérature d'assemblages de particules par liaisons hydrogènes sont dans la grande majorité des cas basés sur la complémentarité de brins d'ADN. En effet, l'ADN est constitué par une succession d'acides aminés tels que l'adénine, qui interagit spécifiquement avec la thymidine ou la cytosine, qui interagit spécifiquement avec la guanine, en formant des liaisons hydrogènes entre leurs groupements amine et alcool (Figure 40).

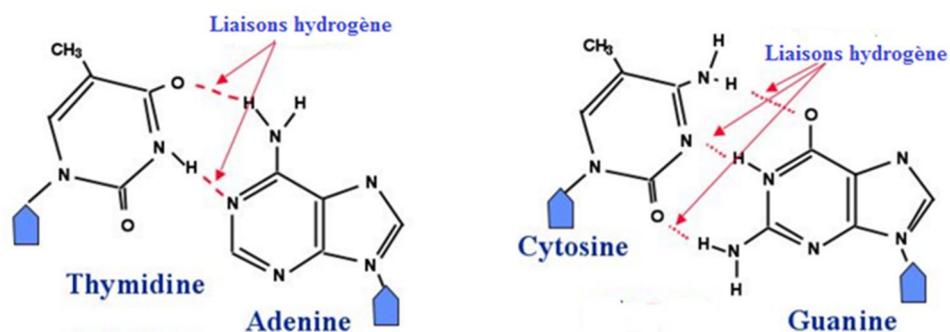


Figure 40 : Interactions spécifiques entre l'adénine et la thymidine et entre la cytosine et la guanine par la création de liaisons hydrogène.

3.4.1 Structures 0D et 1D

Pine *et al.*^[65] ont fonctionnalisé sélectivement les patches de particules à patches nodulaires, synthétisées par confinement au sein d'une émulsion, par des groupements biotines puis par des brins d'ADN (*Figure 41a*). L'assemblage des particules est alors induit par la complémentarité des brins d'ADN. L'assemblage de particules à un seul patch mène à la formation de dimères. L'interaction entre une particule à trois (/quatre) patches et trois (/quatre) particules à un seul patch forme des clusters 0D. L'assemblage de particules présentant deux patches différents permet d'obtenir des chaînes (*Figure 41b*). Enfin, les interactions entre une particule à deux patches et deux particules à un seul patch permettent de reproduire à l'échelle colloïdale les configurations cis et trans d'alcènes moléculaires (*Figure 41c*).

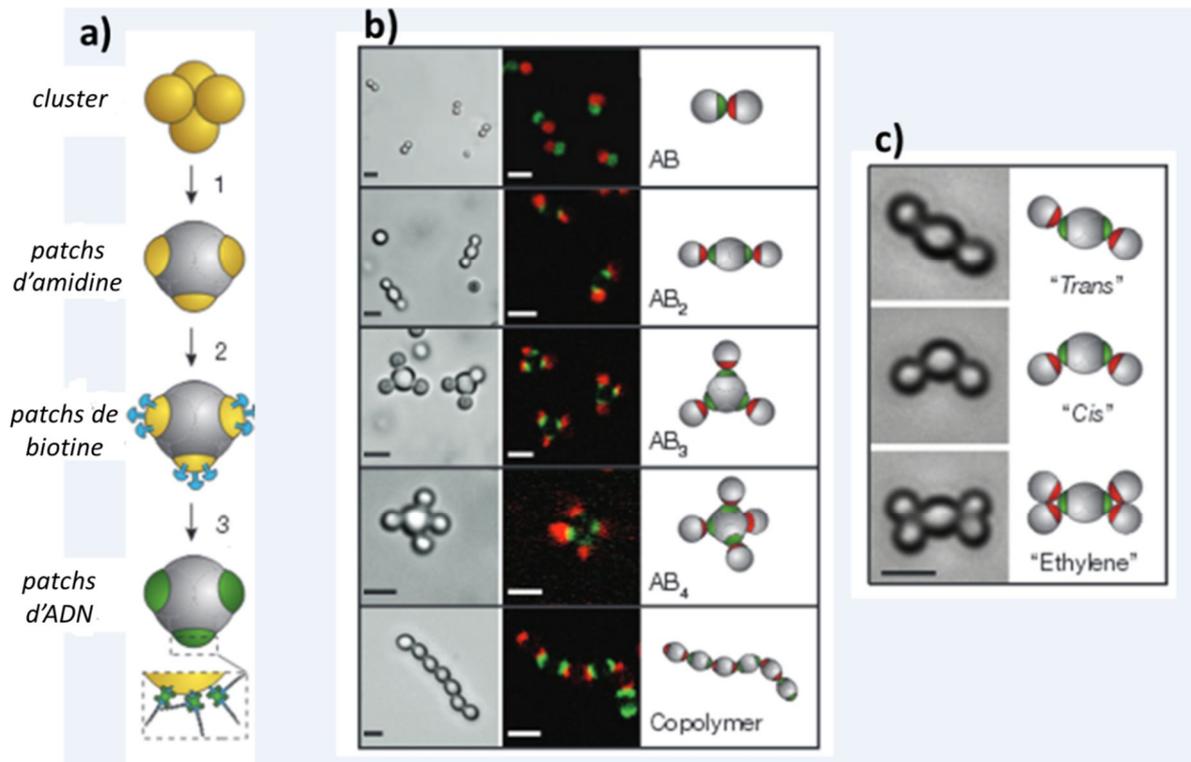


Figure 41 : a) Schéma de principe de la fonctionnalisation par des brins d'ADN de particules à patches nodulaires et images de microscopies optique et de fluorescence de leur assemblage en b) et c) clusters ou chaînes. Echelle : 2 µm. Référence^[65].

3.4.2 Assemblages 3D

Gang *et al.*^[98] ont récemment publié une voie de synthèse de nanostructures tétraédriques puis les ont assemblées en phases cubique faces centrées et diamant. Le procédé de synthèse repose sur l'utilisation d'un origami d'ADN comme moule^[99,100]. La mise en présence d'un génome du bactériophage M13 circulaire et de brins d'ADN linéaires, dont une fraction est terminée par des fonctions différentes (en vert et rouge sur la *Figure 42*), donne naissance à des cages tétraédriques présentant des fonctionnalités distinctes à leurs sommets et sur leurs parois internes (*Figure 42 à gauche*). Celles-ci peuvent alors être utilisées pour y emprisonner une nanoparticule d'or fonctionnalisée en surface par des brins d'ADN complémentaires.

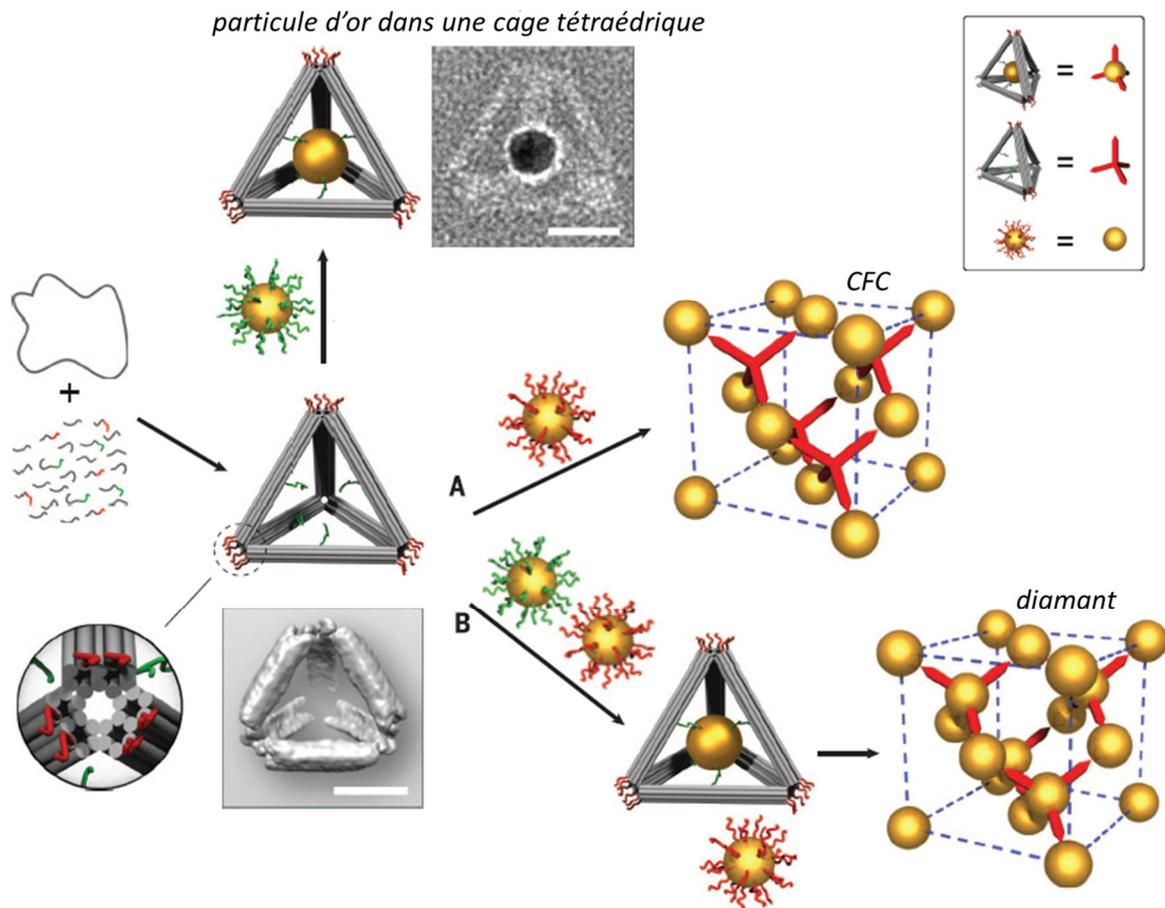


Figure 42 : Représentation schématique de la stratégie développée par Gang et al. pour l'assemblage de nanoparticules d'or en phases diamant et CFC via l'utilisation d'un origami d'ADN comme moule. Référence⁶⁹.

Deux voies d'assemblage peuvent ont été explorées. La première voie est celle où les cages peuvent interagir avec des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des brins d'ADN complémentaires à ceux présents aux sommets des cages pour donner des structures de type CFC (Figure 42, voie A). La seconde voie implique des cages remplies d'une particule d'or et dont les sommets interagissent comme précédemment avec d'autres nanoparticules d'or, ceci permet alors d'assembler les nanoparticules d'or en phase diamant (Figure 42, voie B).

La formation des phases CFC (Figure 43 a, b et f) et diamant (Figure 43 c, d et g) a été confirmée par cryo-STEM et SAXS (Figure 43 e).

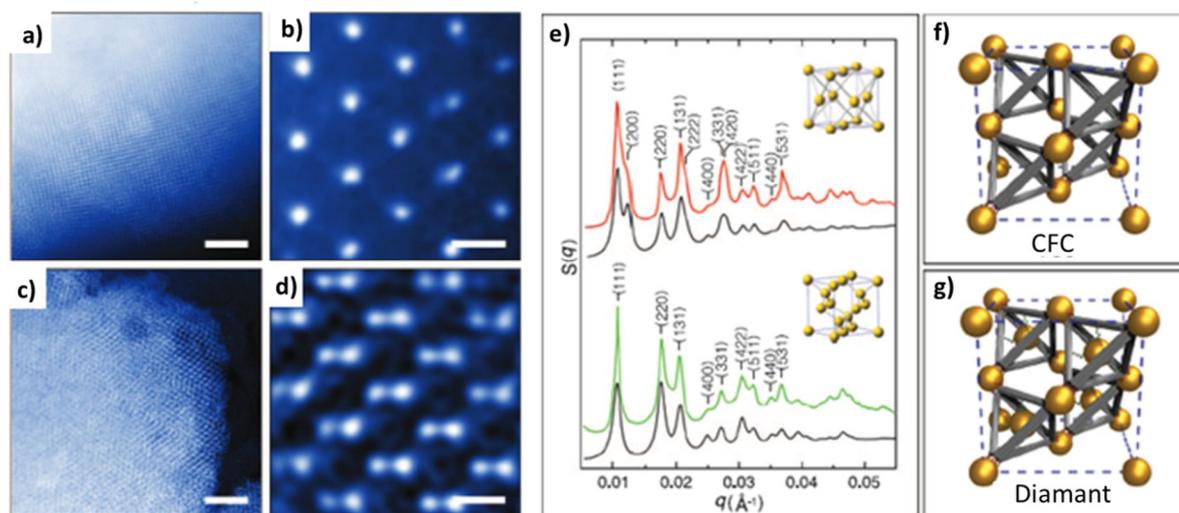


Figure 43 : Clichés de cryo-STEM d'assemblages de nanoparticules d'or en a) et b) réseau cubique faces centrées, c) et d) réseau diamant. Echelles : a), c) 500 nm, b), d) 50 nm. e) Diffractogrammes expérimentaux (en rouge et vert) et théoriques (en noir) des phases CFC et diamant, respectivement en haut et en bas. Représentations schématiques des nanoparticules d'or assemblées en phases f) CFC et g) diamant. Référence^[98].

4 Conclusion

Il existe de nombreuses voies de synthèse de particules à patches. Celles-ci peuvent être classées en trois catégories : les particules à patches surfaciques, nodulaires et cavitaires. Les voies de synthèse en solution sont les plus pertinentes, pour la création de matériaux, car elles permettent la synthèse de grandes quantités de particules. Cependant ces techniques de synthèse ne permettent pas toujours un bon contrôle du nombre de patches.

Les voies d'assemblage répertoriées dans la littérature mettent en jeu différents types d'interactions telles que : les forces de déplétion, les interactions hydrophobes et les liaisons hydrogènes. L'assemblage de particules à un seul patch a été très étudié dans la littérature aussi bien numériquement qu'expérimentalement. Quelques exemples d'assemblages bi- et tri-dimensionnels de particules, en particulier en phases kagomé et diamant, ont été rapportés. Cependant de nombreux efforts restent encore à faire pour la synthèse de matériaux fonctionnels via l'assemblage dirigé de particules à patches.

La stratégie développée au cours de cette thèse repose sur la synthèse, par nucléation contrôlée de surface, de colloïdes hybrides silice/PS. Les travaux de thèse successifs de Stéphane Reculosa^[101], Adeline Perro^[102], David Nguyen^[103] et Anthony Désert^[104] ont

permis de mettre en place des protocoles de synthèse robustes permettant de synthétiser en grandes quantités des particules à patchs nodulaires composées d'un cœur de silice et d'un nombre contrôlé de nodules de PS en surface (*Figure 23*). Ceci en fait d'excellents candidats pour étudier leur assemblage dirigé sous la forme de structures à 0, 1, 2 ou 3 dimensions et pour la fabrication de nouvelles particules de morphologie originale.

Références

- [1] A. van Blaaderen, *Science* **2003**, *301*, 470.
- [2] F. Sciortino, A. Giacometti, G. Pastore, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 237801.
- [3] Z. Preisler, T. Vissers, F. Smallenburg, G. Munaò, F. Sciortino, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9540.
- [4] Z. Preisler, T. Vissers, G. Munaò, F. Smallenburg, F. Sciortino, *Soft Matter* **2014**, *10*, 5121.
- [5] T. Vissers, F. Smallenburg, G. Munaò, Z. Preisler, F. Sciortino, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 144902.
- [6] G. Munaò, Z. Preisler, T. Vissers, F. Smallenburg, F. Sciortino, *Soft Matter* **2013**, *9*, 2652.
- [7] T. Vissers, Z. Preisler, F. Smallenburg, M. Dijkstra, F. Sciortino, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 164505.
- [8] A. Giacometti, C. Gögelein, F. Lado, F. Sciortino, S. Ferrari, G. Pastore, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 094104.
- [9] Q.-Z. Zou, Z.-W. Li, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, *Nanoscale* **2016**, *8*, 4070.
- [10] W. Bol, *Mol. Phys.* **1982**, *45*, 605.
- [11] D. F. Norbert Kern, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9882.
- [12] F. Romano, F. Sciortino, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 171.
- [13] A. Giacometti, F. Lado, J. Largo, G. Pastore, F. Sciortino, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 174110.
- [14] F. Romano, F. Sciortino, *Soft Matter* **2011**, *7*, 5799.
- [15] X. Mao, Q. Chen, S. Granick, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 217.
- [16] S. C. Glotzer, *Science* **2004**, *306*, 419.
- [17] Zhang, S. C. Glotzer, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1407.
- [18] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3152.
- [19] F. Romano, E. Sanz, F. Sciortino, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 184501.
- [20] G. Munaó, D. Costa, F. Sciortino, C. Caccamo, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194502.
- [21] F. Smallenburg, F. Sciortino, *Nat. Phys.* **2013**, *9*, 554.
- [22] R. Guo, J. Mao, X.-M. Xie, L.-T. Yan, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7021.
- [23] J. W. R. Morgan, D. Chakrabarti, N. Dorsaz, D. J. Wales, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1246.
- [24] H. W. Hatch, S.-Y. Yang, J. Mittal, V. K. Shen, *Soft Matter* **2016**, *12*, 4170.
- [25] H. W. Hatch, J. Mittal, V. K. Shen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 164901.
- [26] G. Avvisati, M. Dijkstra, *Soft Matter* **2015**, *11*, 8432.
- [27] D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1930.
- [28] E. G. Noya, C. Vega, J. P. K. Doye, A. A. Louis, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 054501.
- [29] J. P. K. Doye, A. A. Louis, I.-C. Lin, L. R. Allen, E. G. Noya, A. W. Wilber, H. C. Kok, R. Lyus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2197.
- [30] A. W. Wilber, J. P. K. Doye, A. A. Louis, E. G. Noya, M. A. Miller, P. Wong, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 085106.
- [31] D. J. Ashton, R. L. Jack, N. B. Wilding, *Soft Matter* **2013**, *9*, 9661.
- [32] D. J. Ashton, R. L. Jack, N. B. Wilding, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 237801.
- [33] D. J. Ashton, S. J. Ivell, R. P. A. Dullens, R. L. Jack, N. B. Wilding, D. G. A. L. Aarts, *Soft Matter* **2015**, *11*, 6089.
- [34] J. Liu, E. Luijten, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 035504.
- [35] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, D. J. Pine, *Nature* **2010**, *464*, 575.
- [36] G. Van Anders, N. K. Ahmed, R. Smith, M. Engel, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2014**, *8*, 931.

- [37] A. Haji-Akbari, M. Engel, A. S. Keys, X. Zheng, R. G. Petschek, P. Palfy-Muhoray, S. C. Glotzer, *Nature* **2009**, 462, 773.
- [38] P. F. Damasceno, M. Engel, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2012**, 6, 609.
- [39] P. F. Damasceno, M. Engel, S. C. Glotzer, *Science* **2012**, 337, 453.
- [40] A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3745.
- [41] D. Rodríguez-Fernández, L. M. Liz-Marzán, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, 30, 46.
- [42] J.-Q. Cui, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2006**, 22, 8281.
- [43] Z. He, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2013**, 29, 15755.
- [44] Z. He, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2012**, 28, 9915.
- [45] A. B. Pawar, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2008**, 24, 355.
- [46] A. B. Pawar, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2009**, 25, 9057.
- [47] L. Petit, J.-P. Manaud, C. Mingotaud, S. Ravaine, E. Duguet, *Mater. Lett.* **2001**, 51, 478.
- [48] L. Hong, S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2006**, 22, 9495.
- [49] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, S. Ravaine, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, 332, 57.
- [50] Z. He, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2012**, 28, 9915.
- [51] S. K. Smoukov, S. Gangwal, M. Marquez, O. D. Velev, *Soft Matter* **2009**, 5, 1285.
- [52] S. Gangwal, O. J. Cayre, O. D. Velev, *Langmuir* **2008**, 24, 13312.
- [53] F. Li, W. C. Yoo, M. B. Beernink, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18548.
- [54] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4065.
- [55] Z. Nie, D. Fava, E. Kumacheva, S. Zou, G. C. Walker, M. Rubinstein, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 609.
- [56] Q. Chen, E. Diesel, J. K. Whitmer, S. C. Bae, E. Luijten, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7725.
- [57] D. J. Kraft, J. Hilhorst, M. A. P. Heinen, M. J. Hoogenraad, B. Luigjes, W. K. Kegel, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 7175.
- [58] D. J. Kraft, J. Groenewold, W. K. Kegel, *Soft Matter* **2009**, 5, 3823.
- [59] D. J. Kraft, W. S. Vlug, C. M. van Kats, A. van Blaaderen, A. Imhof, W. K. Kegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1182.
- [60] V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, D. J. Pine, *Science* **2003**, 301, 483.
- [61] G.-R. Yi, V. N. Manoharan, E. Michel, M. T. Elsesser, S.-M. Yang, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1204.
- [62] Y.-S. Cho, G.-R. Yi, J.-M. Lim, S.-H. Kim, V. N. Manoharan, D. J. Pine, S.-M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15968.
- [63] Y.-S. Cho, G.-R. Yi, S.-H. Kim, S.-J. Jeon, M. T. Elsesser, H. K. Yu, S.-M. Yang, D. J. Pine, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3183.
- [64] D. Zerrouki, J. Baudry, D. Pine, P. Chaikin, J. Bibette, *Nature* **2008**, 455, 380.
- [65] Y. Wang, Y. Wang, D. R. Breed, V. N. Manoharan, L. Feng, A. D. Hollingsworth, M. Weck, D. J. Pine, *Nature* **2012**, 491, 51.
- [66] Y. Wang, A. D. Hollingsworth, S. K. Yang, S. Patel, D. J. Pine, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14064.
- [67] S.-H. Kim, G.-R. Yi, K. H. Kim, S.-M. Yang, *Langmuir* **2008**, 24, 2365.
- [68] T. Higuchi, A. Tajima, K. Motoyoshi, H. Yabu, M. Shimomura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5125.
- [69] A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbbling, F. H. Schacher, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Nature* **2013**, 503, 247.
- [70] B. Fang, A. Walther, A. Wolf, Y. Xu, J. Yuan, A. H. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2877.

- [71] F. Schacher, A. Walther, M. Ruppel, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3540.
- [72] A. H. Gröschel, F. H. Schacher, H. Schmalz, O. V. Borisov, E. B. Zhulina, A. Walther, A. H. E. Müller, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 710.
- [73] A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbbling, J. Schmelz, A. Hanisch, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13850.
- [74] A. H. Gröschel, A. H. E. Müller, *Nanoscale* **2015**, *7*, 11841.
- [75] A. Perro, E. Duguet, O. Lambert, J.-C. Taveau, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 367.
- [76] A. Désert, I. Chaduc, S. Fouilloux, J.-C. Taveau, O. Lambert, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, A. Thill, O. Spalla, S. Ravaine, et al., *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1130.
- [77] J.-W. Kim, R. J. Larsen, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2005.
- [78] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 759.
- [79] Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9408.
- [80] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6796.
- [81] S. Bhaskar, C. T. Gibson, M. Yoshida, H. Nandivada, X. Deng, N. H. Voelcker, J. Lahann, *Small* **2011**, *7*, 812.
- [82] K.-H. Roh, M. Yoshida, J. Lahann, *Mater. Werkst.* **2007**, *38*, 1008.
- [83] S. Hwang, K.-H. Roh, D. W. Lim, G. Wang, C. Uher, J. Lahann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11894.
- [84] W. Lv, K. J. Lee, S. Hwang, T.-H. Park, F. Zhang, J. Lahann, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 936.
- [85] J. Yoon, A. Kota, S. Bhaskar, A. Tuteja, J. Lahann, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11281.
- [86] S. Rahmani, S. Saha, H. Durmaz, A. Donini, A. C. Misra, J. Yoon, J. Lahann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2332–2338.
- [87] S. Bhaskar, J. Hitt, S.-W. L. Chang, J. Lahann, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2009**, *48*, 4589–4593.
- [88] Y. Wang, Y. Wang, X. Zheng, G.-R. Yi, S. Sacanna, D. J. Pine, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6866.
- [89] S. Sacanna, D. J. Pine, G.-R. Yi, *Soft Matter* **2013**, *9*, 8096.
- [90] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, L. Rossi, D. J. Pine, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1631.
- [91] S. Sacanna, L. Rossi, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6112.
- [92] D. Dendukuri, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Langmuir* **2007**, *23*, 4669.
- [93] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Langmuir* **2008**, *24*, 621.
- [94] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2510.
- [95] S. Park, J.-H. Lim, S.-W. Chung, C. A. Mirkin, *Science* **2004**, *303*, 348.
- [96] Q. Chen, S. C. Bae, S. Granick, *Nature* **2011**, *469*, 381.
- [97] M. Rycenga, J. M. McLellan, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2416.
- [98] W. Liu, M. Tagawa, H. L. Xin, T. Wang, H. Emamy, H. Li, K. G. Yager, F. W. Starr, A. V. Tkachenko, O. Gang, *Science* **2016**, *351*, 582.
- [99] P. W. K. Rothmund, *Nature* **2006**, *440*, 297.
- [100] S. M. Douglas, H. Dietz, T. Liedl, B. Högberg, F. Graf, W. M. Shih, *Nature* **2009**, *459*, 414.
- [101] S. Reculosa, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 2807, **2004**.
- [102] A. Perro, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 3251, **2006**.
- [103] D. Nguyen, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 3715, **2008**.
- [104] A. Desert, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 4431, **2011**.

Chapitre 2 :
Synthèse de molécules colloïdales
hybrides silice/polystyrène

1 Synthèse de colloïdes hybrides silice/PS : état de l'art

Le terme « molécule colloïdale » a été employé pour la première fois en 2003 par Alfons Van Blaaderen^[1] afin de décrire des particules mimant la forme et la fonctionnalité des molécules. De telles particules ont été nommées « particules à patchs nodulaires » dans le chapitre 1 de ce manuscrit. De nombreuses voies de synthèse de molécules colloïdales ont été rapportées dans la littérature scientifique. Même si la majorité de ces voies de synthèse permettent la fabrication de grandes quantités de particules, le nombre de patchs n'est pas contrôlé et un même lot donne naissance à des lots de particules polydisperses en morphologie.

Les travaux de thèse successifs de Stéphane Reculosa^[2], Adeline Perro^[3], David Nguyen^[4] et Anthony Désert^[5] ont permis de mettre au point un protocole de synthèse de grandes quantités de molécules colloïdales hybrides silice/PS à haut rendement en morphologie. Au cours de ce manuscrit, ces colloïdes hybrides seront également nommés multipodes.

La synthèse de ces objets se déroule en 3 étapes : la synthèse de particules de silice, leur modification de surface et enfin leur utilisation en tant que germes lors de la polymérisation en émulsion du styrène (*Figure 1*).

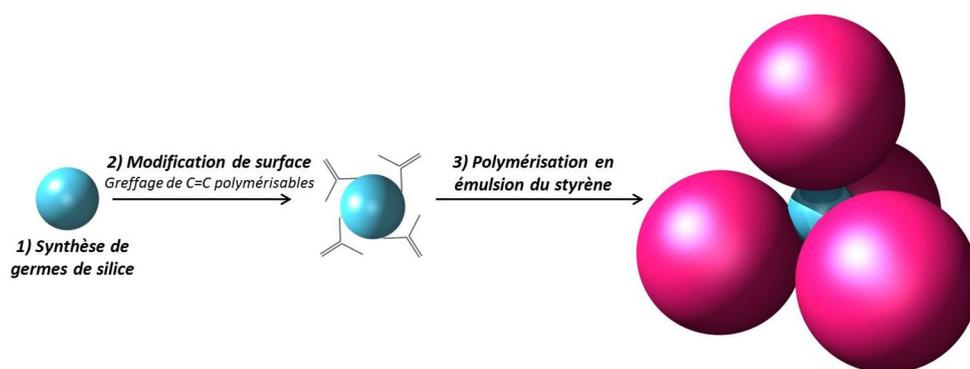


Figure 1 : Schéma de principe de la synthèse de colloïdes hybrides silice/PS par polymérisation en émulsion du styrène ensemencée par des particules de silice fonctionnalisées.

1.1 Synthèse de germes de silice

La voie sol-gel

La voie sol-gel a été découverte dès 1845 par J.J. Ebelmen qui a rapporté « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le principe du procédé sol-gel est basé sur la succession de réactions d'hydrolyse-polycondensation d'alcoxydes métalliques ou de sels métalliques à température et pression modérées afin de synthétiser des réseaux d'oxydes (Figure 2). La voie sol-gel s'apparente donc à une polymérisation d'espèces inorganiques.

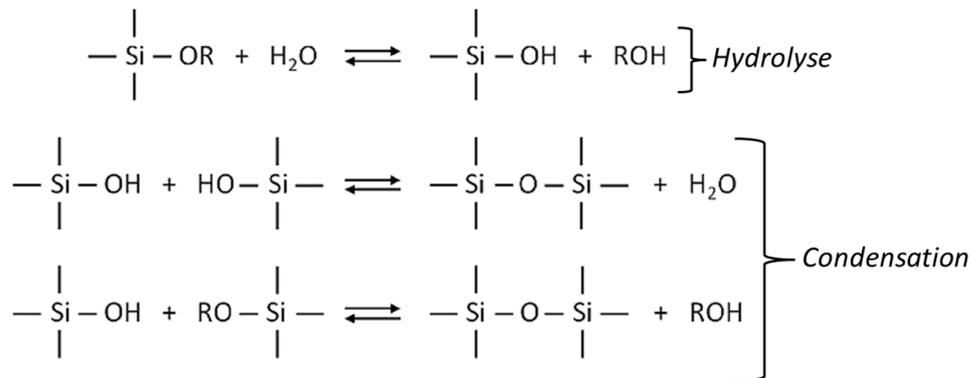


Figure 2 : Réactions successives d'hydrolyse-polycondensation d'un alcoxyasilane pour la synthèse de silice par voie sol-gel.

Le système est donc dans un premier temps dans un état liquide constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de monomères partiellement hydrolysés. Cette suspension est appelée « sol ». Dans un second temps, après le temps de gel (t_g), le système est constitué d'un réseau d'oxydes gonflés par le solvant. Cet état est appelé « gel ». L'existence de ces deux états rend possible la synthèse de matériaux très divers tels que des aérogels, des xérogels ou encore des suspensions colloïdales. Le contrôle des paramètres expérimentaux permet de contrôler la nature du matériau obtenu. Un milieu acide ou un milieu basique en présence de sel conduit à la formation de gels. En revanche, un milieu basique sans sel permet d'obtenir des suspensions colloïdales. De plus, le choix de précurseurs moléculaires étant très vaste, la nature des matériaux obtenus peut être facilement contrôlée. Ils peuvent par exemple être à base d'aluminium, d'étain, de nickel, de silicium, de titane, de zirconium, etc.

Dans le but de synthétiser des germes de silice de taille calibrée, leur synthèse est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, des pré-germes de petite taille ($D_{\text{moyen}} = 25$

nm) sont synthétisés. Ils servent alors de germes lors d'une étape de recroissance afin d'ajuster leur taille.

Le protocole de synthèse des pré-germes est directement inspiré des travaux de Hartlen *et al.*^[6] et met en jeu un milieu diphasique (Figure 3a). La phase aqueuse est une solution d'un acide aminé, la L-arginine (Figure 3b), qui permet de réaliser la synthèse à un pH basique (pH = 9) et de limiter la vitesse d'hydrolyse. Le TEOS constituant la phase organique, il ne peut s'hydrolyser qu'à l'interface avec la phase aqueuse. Le diamètre et l'indice de polydispersité de pré-germes obtenus sont mesurés par analyse statistique des clichés MET (Figure 4a).

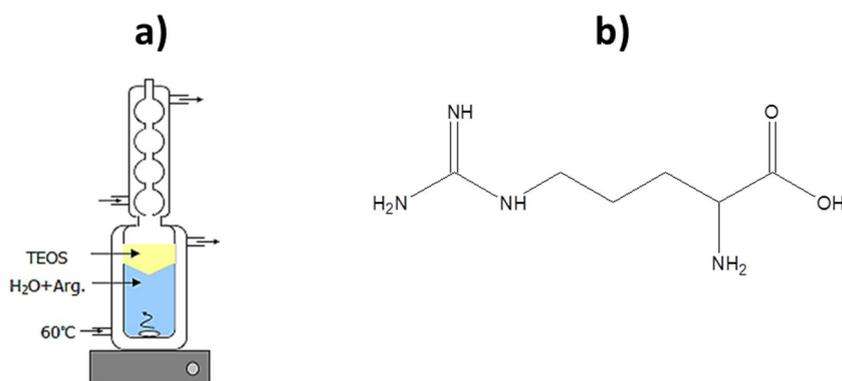


Figure 3 : a) Schéma du montage utilisé pour la synthèse des pré-germes de silice en milieu diphasique et b) formule développée de la molécule de L-arginine.

Protocole – Synthèse de pré-germes de silice

Dans un vial double paroi de 150 mL surmonté d'un réfrigérant sont introduits 100 mL d'une solution aqueuse de L-arginine à 6 mM. Le système est mis sous agitation modérée et porté à 60 °C. Lorsque la température est stabilisée l'agitation est coupée et 10 mL de TEOS sont ajoutés. Le système est mis sous légère agitation afin de créer un léger vortex pour homogénéiser la phase aqueuse tout en évitant les mouvements de perturbation pouvant former des gouttelettes de phase organique dans la phase aqueuse. La réaction est poursuivie pendant 3 jours jusqu'à disparition complète de la phase organique.

Une étape de recroissance des pré-germes de silice est nécessaire afin de synthétiser des germes de silice de taille calibrée pour la synthèse des multipodes hybrides par polymérisation en émulsionensemencée. Cette étape est réalisée selon le procédé dit « Stöber », c'est-à-dire en milieu hydroalcoolique rendu basique par de l'ammoniaque. Ce

procédé, qui est le plus couramment utilisé aujourd'hui pour la synthèse de particules de silice, a été rapporté pour la première fois en 1968 par Stöber, Fink et Bohn lors de la synthèse de particules sphériques de silice de taille contrôlée et homogène allant de 100 nm à 2 μm ^[7]. Afin d'assurer la croissance de la silice en surface des pré-germes et éviter la nucléation secondaire de particules de silice en solution, le TEOS est ajouté au goutte à goutte à l'aide d'un pousse-seringue. Tout comme précédemment, l'analyse statistique des clichés MET permet d'obtenir le diamètre et l'indice de polydispersité des particules (*Figure 4b*). Nous pouvons noter que les indices de polydispersité sont très bons, ce qui, d'après les travaux de thèse précédents, est un paramètre important pour l'obtention de hauts rendements morphologiques lors de la synthèse des particules hybrides silice/PS.

Protocole – Synthèse de germes de silice par croissance ensemencée.

455 mL d'éthanol absolu, 35 mL d'ammoniaque et 10 mL de suspension de pré-germes (V_{SiO_2}) de concentration C_{SiO_2} déterminée par extrait sec sont introduits dans un ballon de 1L. Le volume de TEOS (V_{TEOS}) calculé grâce à l'équation ci-dessous est ajouté à l'aide d'un pousse-seringue à une vitesse de 0,5 mL/h.

$$V_{\text{TEOS}} = \frac{M_{\text{TEOS}} \cdot \rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} \cdot \rho_{\text{TEOS}}} C_{\text{SiO}_2} \cdot V_{\text{SiO}_2} \frac{\pi}{6} (D_f^3 - D_i^3)$$

où M_{TEOS} est la masse molaire du TEOS, ρ_{TEOS} la masse volumique du TEOS, M_{SiO_2} la masse molaire de la silice, ρ_{SiO_2} la masse volumique de la silice, D_i le diamètre des pré-germes de silice et D_f la diamètre final des germes de silice^[5].

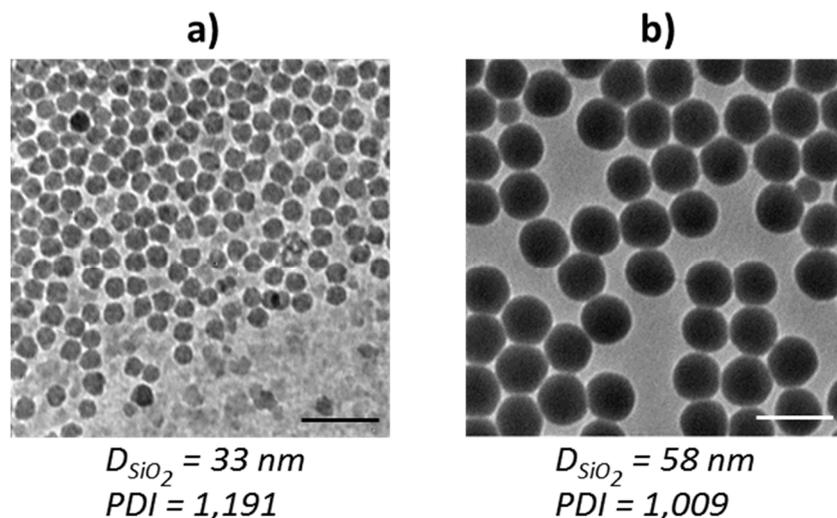


Figure 4 : Clichés MET de a) pré-germes de silice synthétisés en milieu diphasique et b) germes de silice après croissance des pré-germes en milieu Stöber. Barre d'échelle : 100nm.

1.2 Modification de surface des germes de silice

L'étape de modification de surface des germes de silice, afin d'accroître leur affinité pour les composés organiques, a été étudiée lors des travaux successifs de Stéphane Reculusa^[2], Adeline Perro^[3], David Nguyen^[4] et Anthony Désert^[5]. Trois agents fonctionnalisants ont été étudiés : un macromonomère, le polyéthylène glycol (PEG) terminé par un groupement méthacrylate (*Figure 5a*) et deux organosilanes : le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) (*Figure 5b*) et le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) (*Figure 5c*). Il a été montré que l'utilisation du macromonomère ne permet pas d'assurer une bonne tenue mécanique des latex de PS à la surface des particules de silice, ceux-ci étant liés physiquement et non chimiquement. Nous nous sommes basés sur une fonctionnalisation par le MMS à raison de 0,5 fonctions/nm² qui correspond à une fonctionnalisation optimale d'après les travaux d'Anthony Désert.^[8]

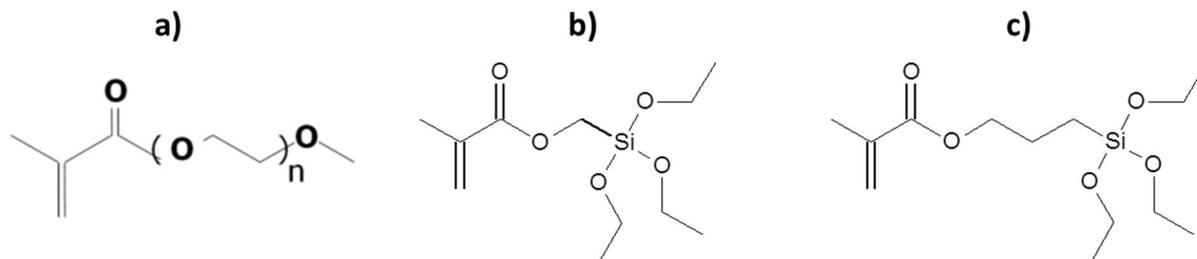


Figure 5 : Agents de couplage pour la fonctionnalisation des particules de silice utilisées lors de la polymérisation ensemencée du styrène : a) polyoxyéthylène monométhyléther méthacrylate $n \sim 350$, b) méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) et c) méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS).

Protocole – Modification de surface des germes de silice

Un volume V_{SiO_2} de la suspension de germes de silice de taille D_{SiO_2} et de concentration C_{SiO_2} est introduit dans un ballon de volume adéquat équipé d'un réfrigérant. Un volume de MMS, V_{MMS} , calculé à l'aide de la relation ci-dessous est ajouté. Le système est agité vivement à température ambiante pendant 3 heures puis à 90 °C pendant 1 heure. L'ammoniaque et une partie de l'éthanol sont éliminés à l'évaporateur rotatif. La suspension est finalement dialysée contre de l'eau ultrapure jusqu'à l'obtention d'un milieu aqueux dont le pH est proche de 6.

$$V_{MMS} = \frac{6 \cdot \tau_{MMS} \cdot M_{MMS} \cdot V_{SiO_2} \cdot C_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2} \cdot \rho_{MMS} \cdot D_{SiO_2} \cdot N_a}$$

où τ_{MMS} est le taux de greffage du MMS, M_{MMS} la masse molaire du MMS, ρ_{MMS} la masse volumique du MMS et ρ_{SiO_2} la masse volumique de la silice^[5].

1.3 Polymérisation en émulsion du styrène

La technique de polymérisation en émulsion du styrène est une technique de polymérisation radicalaire en milieu hétérogène permettant de synthétiser des particules de taille comprise entre 0,05 μm et 5 μm . Les ingrédients sont : l'eau comme milieu dispersant, un tensioactif, un amorceur hydrosoluble et le monomère. Le monomère se partage entre des micro-gouttelettes réservoirs, des micelles de tensioactif et la phase aqueuse dans laquelle une faible proportion du monomère est soluble (*Figure 6a*). La décomposition thermique de l'amorceur provoque la formation dans la phase aqueuse de centres actifs, des radicaux libres, qui sont rapidement captés par les micelles où a lieu la polymérisation du monomère (*Figure 6b*). Ainsi, les micelles se transforment progressivement en particules de polymère par diffusion du monomère depuis les gouttelettes réservoirs (*Figure 6c*).

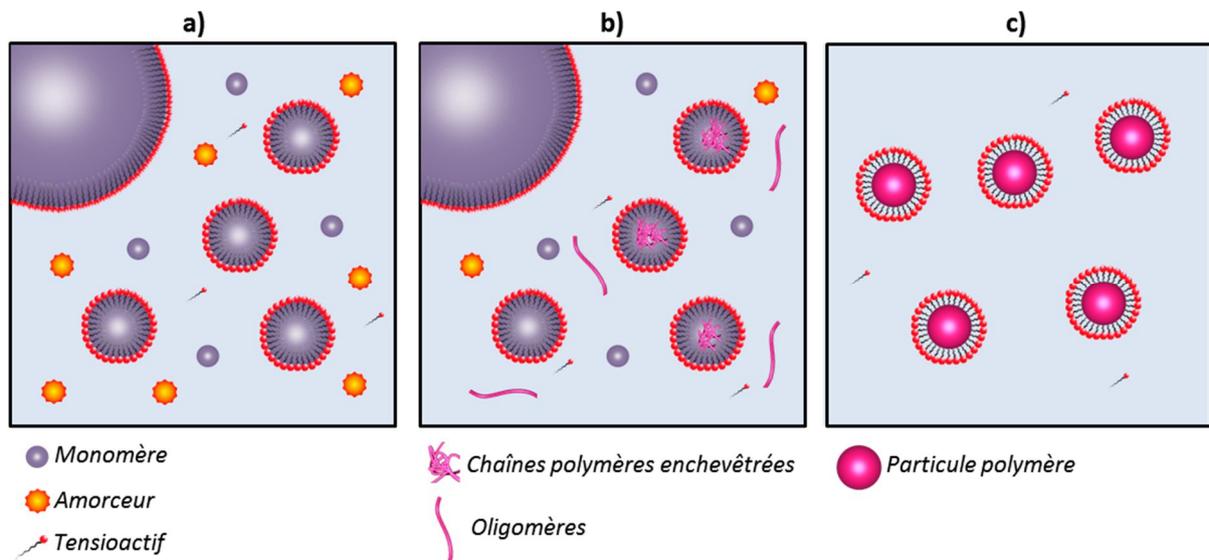


Figure 6 : Représentation schématique d'une polymérisation en émulsion à a) l'état initial, b) l'état intermédiaire et c) l'état final.

La polymérisation radicalaire est une polymérisation dite en chaîne au cours de laquelle un centre actif, ici un radical libre (R^\bullet), est transféré sur une unité monomère (M). Elle est décrite en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison (*Figure 7*). Comme nous le verrons par la suite, les vitesses de réaction jouent un rôle important pour le contrôle du nombre de nodules de PS lors de la polymérisation du styrèneensemencée par des germes de silice.

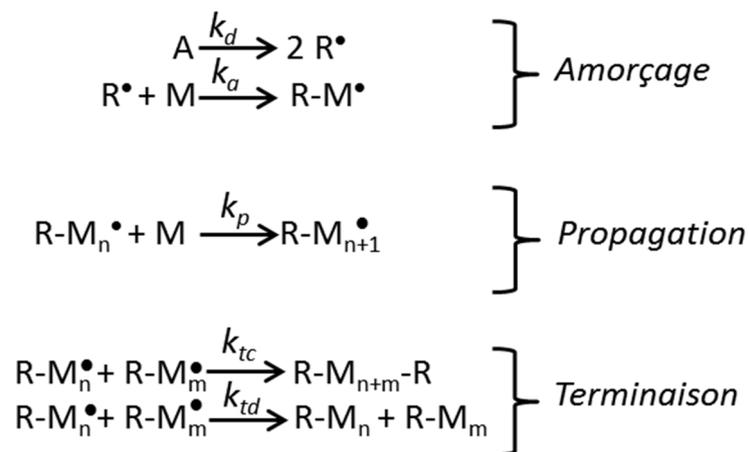


Figure 7 : Equations bilans des principales étapes d'une polymérisation radicalaire : amorçage, propagation, terminaison. Légende : n et m sont des entiers correspondant au nombre d'unités monomères.

- Lors de la première étape : l'amorçage, les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur réagissent avec une unité monomère pour donner un radical monomère. En faisant l'hypothèse de l'état stationnaire, la vitesse d'amorçage (R_a) est donnée par :

$$R_a = k_a[R^\bullet][M] = 2fk_d[A] \quad (1)$$

où k_a est la constante de vitesse d'amorçage, k_d est la constante de vitesse de dissociation de l'amorceur, f la fraction des radicaux efficaces, $[R^\bullet]$ la concentration en radicaux libres, $[M]$ la concentration initiale en monomère et $[A]$ la concentration en amorceur.

- Au cours de l'étape de propagation, les radicaux monomères formés réagissent successivement avec des unités monomères formant des oligomères, puis des chaînes polymères actives. La vitesse de propagation (R_p) est définie par :

$$R_p = k_p[M][RM_n^\bullet] \quad (2)$$

où k_p est la constante de vitesse de propagation et $[RM_n^\bullet]$ la concentration de chaînes polymères en croissance.

- L'étape de terminaison consiste en la rencontre de chaînes polymères actives pour former une nouvelle chaîne polymère inactive par combinaison ou pour former deux chaînes polymères inactives par dismutation. La vitesse de terminaison (R_t) est :

$$R_t = k_t[RM_n^\bullet]^2 \text{ (avec } k_t = k_{tc} + k_{td}) \quad (3)$$

où k_{tc} est la constante de vitesse de terminaison par recombinaison et k_{td} est la constante de vitesse de terminaison par dismutation.

A la fin des années 1940, Harkins^[9-11] puis Smith et Ewart^[12,13] ont été les premiers à réaliser des travaux afin de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la formation des particules polymères. Depuis, celle-ci est conventionnellement séparée en trois étapes (*Figure 8*) :

- Etape I : Nucléation des particules (0 à 10 % du taux de conversion). La formation de radicaux libres par décomposition thermique de l'amorceur entraîne la formation d'oligomères puis de particules polymères dont le nombre et la taille augmentent. La

nucléation cesse lorsque la quasi-totalité des molécules de tensioactif couvre la surface des particules formées.

- Etape II : Période stationnaire (10 à 50 % du taux de conversion). Au cours de cette étape, le monomère diffuse depuis les gouttelettes vers les particules polymères. La polymérisation se déroule exclusivement dans les particules gonflées de monomère avec une vitesse constante. Ceci correspond à l'étape de croissance des particules. Cette étape se termine avec la disparition des gouttelettes de monomère.

- Etape III : Fin de la polymérisation (50 à 100 % du taux de conversion). La polymérisation se poursuit dans les particules jusqu'à épuisement complet du monomère.

La vitesse de polymérisation correspond à la vitesse globale de consommation du monomère et est donc définie par les réactions successives de propagation. Elle s'obtient en faisant l'hypothèse de l'état stationnaire, c'est-à-dire en égalant les vitesses d'amorçage et de terminaison :

$$R_p = \frac{-d(M)}{dt} = k_p[M](2f[A]k_d/k_t)^{1/2} \quad (4)$$

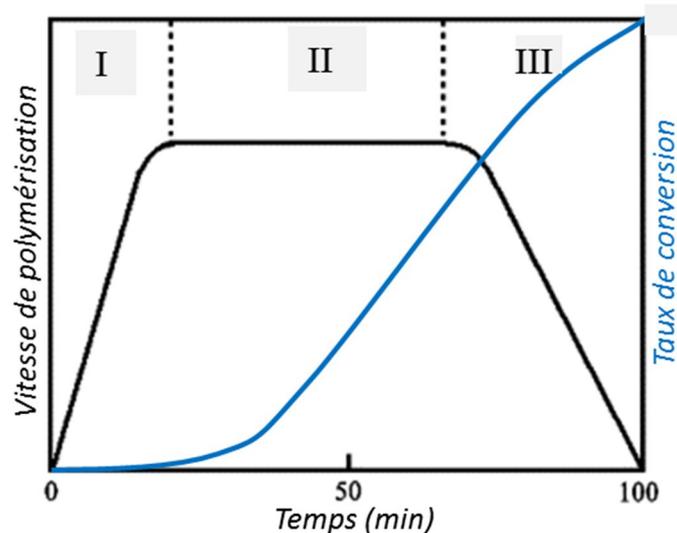


Figure 8 : Profil type de l'évolution de la vitesse de polymérisation (en noir) et du taux de conversion (en bleu) en fonction du temps de polymérisation du styrène.^[14]

Protocole – Polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par des germes de silice

Dans un ballon tricol de 250 mL, équipé d'un réfrigérant, sont introduits, pour des proportions massiques en tensioactifs NP30/SDS égales à $X/(1-X)$:

$$V_{NP30} = X \text{ mL d'une solution de NP30 à } 150 \text{ g/L}$$

$$V_{SDS} = 7,5(1-X) \text{ mL d'une solution de SDS à } 20 \text{ g/L}$$

V_{SiO_2} d'une suspension de germes de silice fonctionnalisés

Un volume d'eau tel que le volume total soit de 50 mL

La suspension est dégazée pendant 1 heure sous flux d'azote et agitée modérément sous agitation magnétique. Puis une masse de styrène ($m_{\text{styrène}}$) est ajoutée à l'aide d'une seringue puis le système est mis sous vive agitation pendant 30 min. Le système est porté à 70°C. 1 mL d'une solution aqueuse de persulfate de sodium à 25 g/L préalablement dégazée est ajouté à l'aide d'une seringue. La réaction est arrêtée 6 heures après l'ajout de l'amorceur.

1.4 Paramètres importants pour le contrôle morphologique des molécules colloïdales hybrides silice/PS

1.4.1 Influence de la taille des germes de silice

Les travaux de thèse d'Adeline Perro^[3,15] ont permis de mettre en évidence que le diamètre des germes de silice est un paramètre important pour le contrôle du nombre de nodules de polystyrène pouvant croître à leur surface (*Figure 11a*). En effet plus ce diamètre augmente plus le nombre de latex de polystyrène au sein des particules colloïdales hybrides augmente. Les résultats expérimentaux obtenus ont été interprétés à l'aide d'un modèle d'assemblage de sphères parfaites inspiré des travaux de Battye *et al.*^[16] Ce modèle consiste à minimiser l'énergie de l'assemblage en considérant deux termes ; le premier décrit l'attraction des nodules de PS par le germe central et le second la répulsion entre les nodules de PS :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^n |y_i|^2 - \sum_i^n \sum_{j < i} y_{ij} \quad (5)$$

où n est le nombre de nodules de PS, y_i = position du nodule de PS i et y_{ij} la distance centre à centre entre le nodule de PS i et le nodule de PS j .

Le modèle permet de relier le diamètre D_{SiO_2} des germes des particules de silice au nombre maximal de nodules de PS, N_{PS/SiO_2} , pouvant exister à leur surface par l'équation :

$$D_{SiO_2} = K \left(\frac{2N_{PS/SiO_2}}{3} - \frac{1}{2N_{PS/SiO_2}} \right) \quad (6)$$

Anthony Désert a confirmé cette dépendance et a notamment démontré qu'une polymérisation en présence de germes de silice de i) 54 nm de diamètre donne majoritairement des tétrapodes (*Figure 9a*), ii) 85 nm donne des hexapodes (*Figure 9b*), iii) 110 nm donne des octopodes (*Figure 9c*), iv) 123 nm donne des nonapodes (*Figure 9d*) et v) 146 nm donne des dodécapodes (*Figure 9e*).

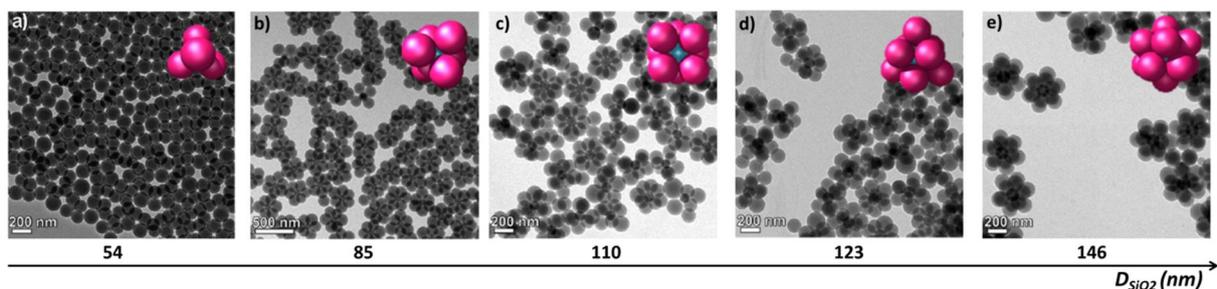


Figure 9 : Influence du diamètre des germes de silice sur la morphologie des colloïdes hybrides silice/PS synthétisés lorsque a) $D_{SiO_2} = 54$ nm et $N_{SiO_2} = 1,8.10^{16}$ (synthèse de tétrapodes), b) $D_{SiO_2} = 85$ nm et $N_{SiO_2} = 7,3.10^{15}$ (synthèse d'hexapodes), c) $D_{SiO_2} = 110$ nm et $N_{SiO_2} = 5,2.10^{15}$ (synthèse d'octopodes), d) $D_{SiO_2} = 123$ nm et $N_{SiO_2} = 3,7.10^{15}$ (synthèse de nonapodes) et e) $D_{SiO_2} = 146$ nm et $N_{SiO_2} = 2,5.10^{15}$ (synthèse de dodécapodes). Conditions expérimentales : NP30/SDS = 95/5, $[Na_2S_2O_4] = 0,46$ g/L, $[Styrène] = 89$ g/L, $d_{MMS} = 0,5$ molécules/nm².

1.4.2 Influence de la concentration en germes de silice

Les travaux de thèse de Stéphane Reculusa^[2,17] ont montré l'importance du contrôle du nombre de germes de silice par rapport à celui des nodules de PS (*Figure 11b*). Il a en particulier montré qu'une polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par des germes de silice dont le diamètre varie de 50 à 150 nm conduit, lorsque le ratio N_{PS}/N_{SiO_2} est égal à un, à une majorité de particules hybrides de type monopode (constituées d'un germe de silice possédant un nodule de PS à sa surface). En revanche, lorsque ce ratio est ajusté à 250 et en présence de germes de silice de diamètre allant de 300 à 1000 nm les particules hybrides synthétisées sont dites de type framboise car elles présentent un cœur de silice décoré d'un grand nombre de nodules de PS.

Cependant, le ratio N_{PS}/N_{SiO_2} ne peut pas à lui seul expliquer ce phénomène. En effet, Adeline Perro^[3] a mené une étude qui a mis en évidence une dépendance linéaire entre la concentration de latex de PS synthétisés et la concentration de particules de silice introduites. Ceci met en avant un effet stabilisant des particules de silice lors de la croissance des nodules de PS.

1.4.3 Influence de la nature du tensioactif

L'influence de la nature du tensioactif été étudiée au cours des travaux de thèse d'Anthony Désert^[5]. Il a montré que la substitution d'une partie du tensioactif non ionique (le synperonic NP30) par un tensioactif ionique (le sodium dodécyl sulfate (SDS)), avait pour effet d'une part d'accroître la vitesse de polymérisation et une meilleure stabilisation des latex de PS d'autre part, ceux-ci étant formés en plus grand nombre et étant plus petits à la fin de la réaction pour une même quantité initiale de styrène (Figure 11c). Ainsi, toutes choses étant égales par ailleurs, la diminution du pourcentage massique de SDS de 5 % à 1 % permet de passer de colloïdes hybrides de type tétrapodes à tripodes (Figure 10).

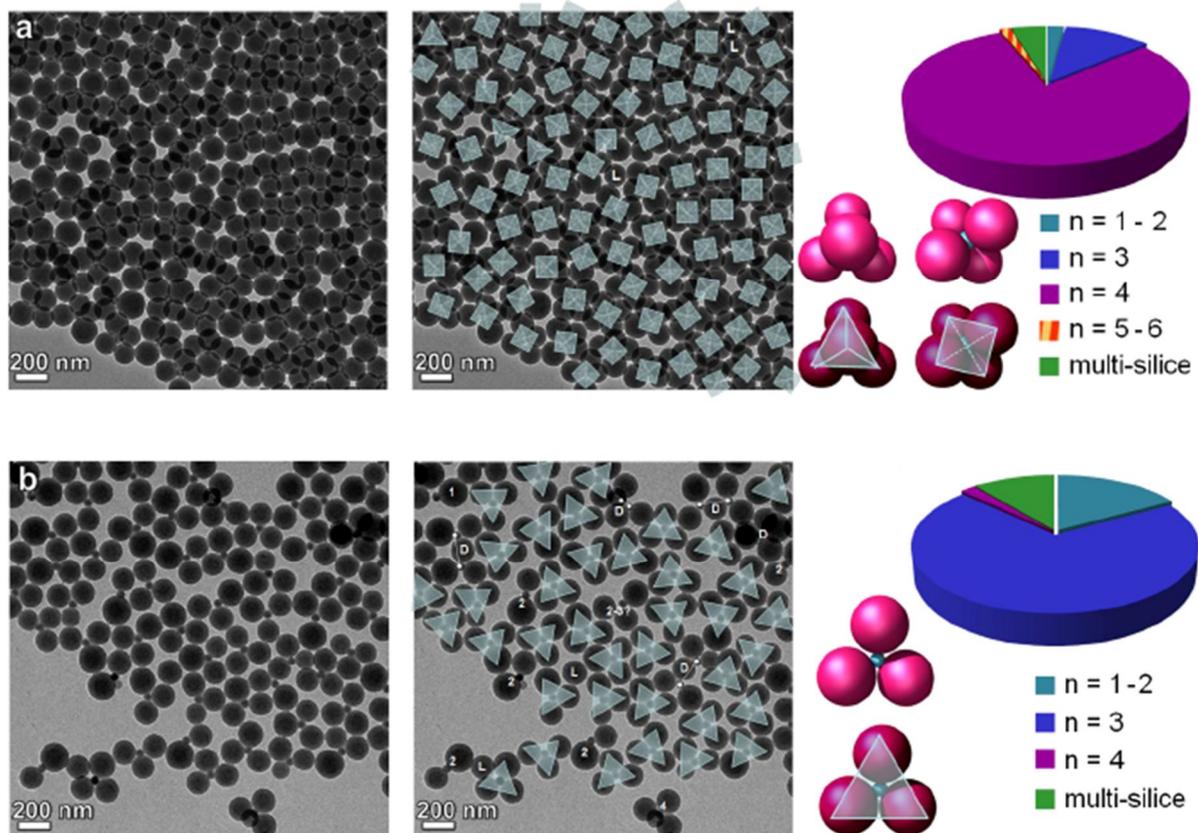


Figure 10 : Clichés MET et rendements morphologiques de la synthèse de colloïdes hybrides silice/PS où le pourcentage de SDS est de : a) 5% et b) 1%. Conditions expérimentales : $D_{SiO_2} = 55$ nm, $[Styrène] = 89$ g/L, $[Na_2S_2O_8] = 0,46$ g/L, $[SiO_2] = 1,8 \cdot 10^{16}$ part/L, $d_{nms} = 0,5$ molécules/nm², % massique NP30 = 95 et 99 % respectivement.

1.4.4 Influence du temps de réaction

Au cours de ses travaux de thèse, David Nguyen^[4,18] a étudié par cryo-tomographie la cinétique de formation de particules hybrides silice/PS de type octopode. Pour cela, des échantillons de suspensions de particules hybrides ont été prélevés après 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 120 minutes de réaction. Afin de stopper la réaction, une solution d'hydroquinone est ajoutée aux suspensions prélevées. Les particules sont ensuite déposées sur une grille de carbone puis gelées à -170°C dans l'éthane puis observées par cryo-microscopie électronique. Cette étude met en avant qu'à faible temps de réaction (inférieur à 30 min), les germes de silice présentent en surface de 10 à 15 nodules de PS de petite dimension répartis de manière aléatoire. Après 30 minutes de réaction, des particules composées d'un germe de silice et de 7 à 8 nodules de PS sont fréquemment observées. Puis, jusqu'à la fin de la polymérisation, les nodules de PS se réarrangent pour adopter la géométrie d'un polyèdre régulier.

1.4.5 Conclusion

En résumé, les travaux de thèse précédents ont permis de mettre en avant plusieurs paramètres expérimentaux permettant le contrôle de la morphologie des hybrides silice/PS synthétisés. L'augmentation de la taille des germes de silice (*Figure 11a*), celle du rapport N_{PS}/N_{SiO_2} (*Figure 11b*) et celle de la concentration en SDS (*Figure 11c*) ont pour effet d'augmenter le nombre de nodules de PS en surface d'un germe de silice.

Le temps de réaction est également un paramètre important pour le contrôle de la morphologie des colloïdes hybrides. En début de réaction, les germes de silice présentent un grand nombre de nodules de PS en surface. Celui-ci diminue au cours de l'avancement de la réaction jusqu'à l'obtention d'une structure géométrique régulière (*Figure 11d*).

Enfin, l'état de surface des germes de silice est un paramètre critique. Plus le taux de recouvrement des germes de silice par un agent de couplage est important, plus l'affinité des nodules de PS pour le germe central est importante (*Figure 11e*).

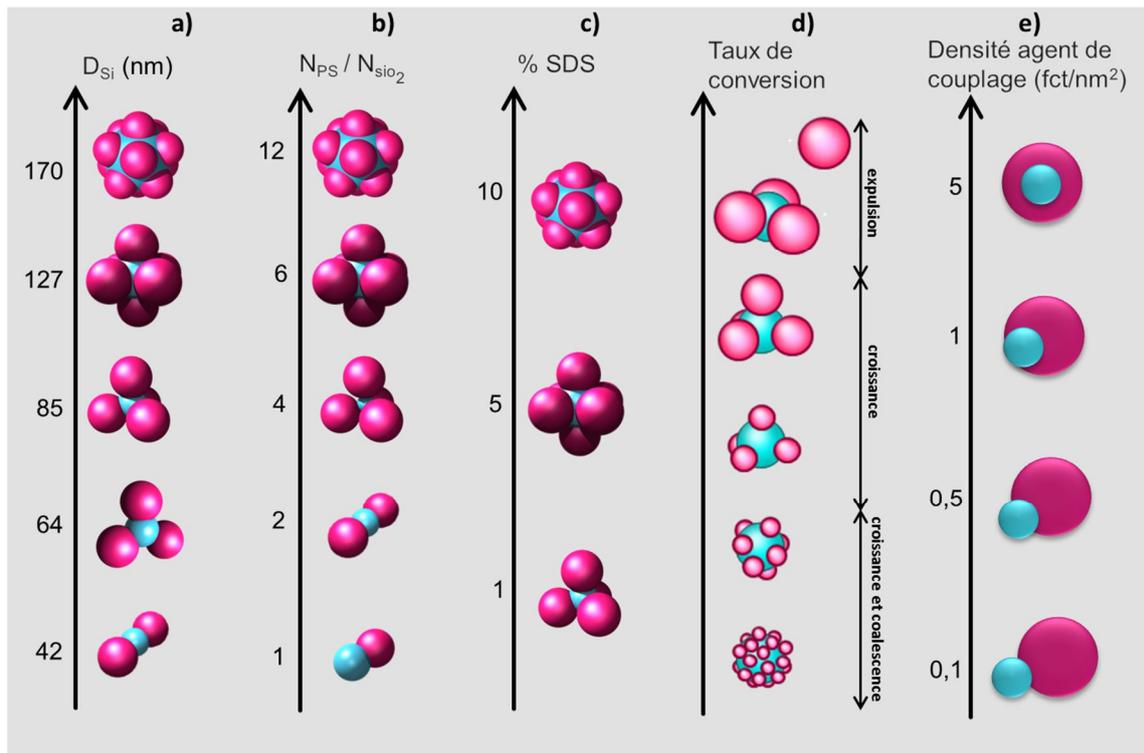


Figure 11 : Schéma représentatif de l'influence a) du diamètre des germes de silice, b) du rapport N_{PS}/N_{SiO_2} , c) de la concentration en tensioactif ionique (SDS), d) du taux de conversion du monomère et e) du taux de fonctionnalisation des germes de silice sur la morphologie des molécules colloïdales hybrides synthétisées par polymérisation en émulsion du styrène ensemencée.

2 Etude de l'influence de nouveaux paramètres sur la morphologie des particules hybrides

Afin de disposer de nouveaux leviers pour le contrôle morphologique des particules hybrides silice/PS et donc synthétiser de nouvelles molécules colloïdales nous nous sommes intéressés à l'influence de deux nouveaux paramètres : la concentration initiale en styrène et la nature de l'agent de couplage. Nous avons donc mené plusieurs séries d'expériences, en ne faisant varier qu'un seul de ces deux paramètres, couplées à une étude numérique permettant de modéliser la croissance des nodules de PS en surface des germes de silice, développée par Antoine Thill du Commissariat à l'énergie atomique (CEA).^[19,20]

Le modèle utilisé est basé sur des considérations géométriques et est capable de prédire la morphologie finale des particules hybrides silice/PS.

Une des hypothèses principales de ce modèle est que la nucléation des latex de PS est purement hétérogène, c'est-à-dire qu'elle a lieu exclusivement en surface des germes de

silice. Suite à l'augmentation de la taille des nucléi de PS au cours de leur croissance, ceux-ci entrent en contact. Ce phénomène peut induire trois comportements différents régis par des probabilités (Figure 12) :

- La répulsion entre nodules de PS, qui induit leur déplacement à la surface du germe de silice, est reliée à une probabilité P_p .

Les deux scénarios suivants sont envisageables avec la probabilité $1-P_p$ ou lorsque la répulsion entre nodules n'est plus autorisée par des considérations géométriques :

- La coalescence entre nodules de PS, qui induit la formation d'un nodule de PS de plus gros volume, est reliée à une probabilité P_c .
- L'expulsion d'un nodule de PS par un autre, est reliée à une probabilité $1-P_c$.

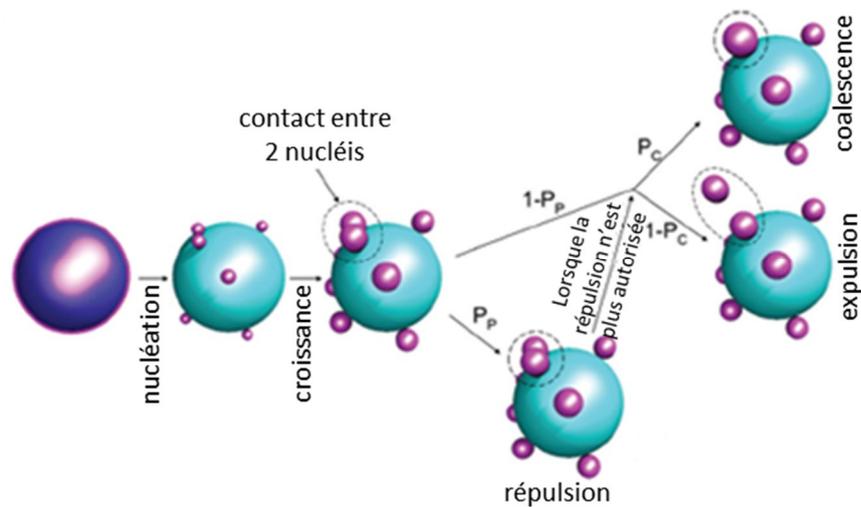


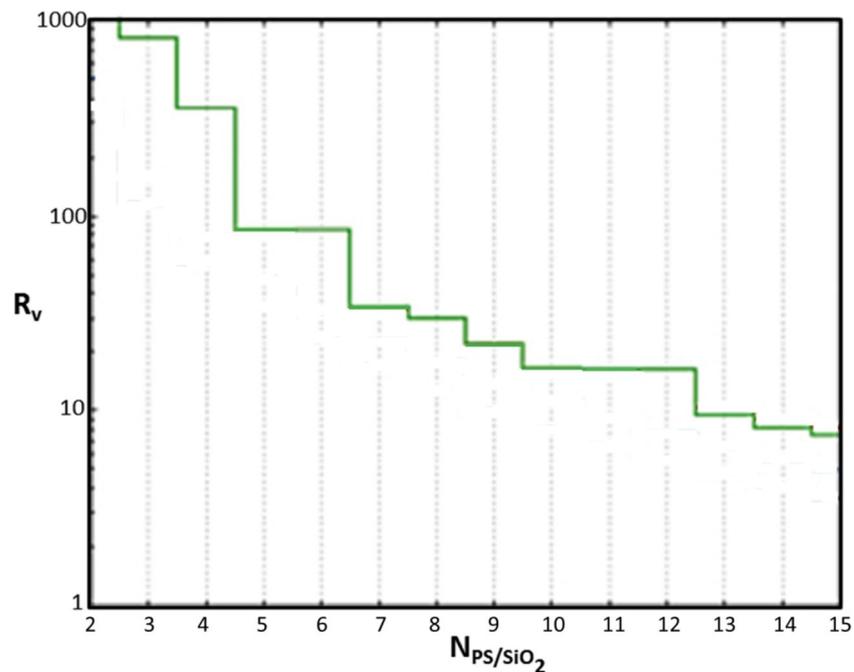
Figure 12 : Schéma représentatif du modèle de croissance des nucléi de PS en surface d'un germe de silice développé par Antoine Thill.

Le modèle étant basé sur des considérations géométriques (les particules adoptent des conformations géométriques régulières à la fin de la polymérisation) il est donc pertinent d'introduire le rapport volumique, R_v , qui est défini comme étant le rapport entre les volumes des nodules de PS et celui du germe de silice :

$$R_v^{local} = \frac{N \cdot D_{PS}^3}{D_{SiO_2}^3} \quad (7)$$

où N est le nombre de nodules de PS, D_{PS} le diamètre des nodules de PS, et D_{SiO_2} le diamètre du germe de silice.

Ces considérations ont permis de calculer les limites géométriques du système, dans le cas où $P_p = 1$ et $P_c = 0$. Les R_v maximums, pour lesquels les nodules de polystyrène sont tous en contact, ont ainsi été calculés pour chaque morphologie de particules hybrides silice/PS (*Figure 13*). Les résultats démontrent que les domaines d'existence des tétrapodes et des hexapodes sont les plus grands. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus expérimentalement.^[8,20]



de PS libre a initialement nucléé et démarré sa croissance en surface d'un germe de silice), alors la plus petite particule de PS libre, de diamètre D_{PS}^{libre} , observée en microscopie électronique provient de l'expulsion d'un nodule de PS approchant de la limite géométrique. Si l'on considère de plus que la vitesse de croissance n'est pas influencée par le fait que les nodules de PS soient attachés ou non à la surface du germe de silice, le nombre de nucléi initiaux (N_{PS}^0) de PS peut alors être estimé par la relation suivante :

$$N_{PS}^0 = R_v^{global} \cdot \left(\frac{D_{SiO_2}}{D_{PS}^{libre}}\right)^3 \quad (9)$$

Les paramètres variables sont : le rapport volumique (R_v^{global}), le nombre de nucléi, la probabilité de répulsion (P_p) et la probabilité de coalescence (P_c). Le taux de nucléation a été estimé grâce aux résultats obtenus après 15 min de réaction par Stéphane Reculusa^[2] et confirmé par Taveau *et al*^[18] et est fixé à 10^{-4} nucléis/nm². Un scénario issu du modèle est considéré en accord avec les résultats expérimentaux lorsque leurs N_{PS}^0 et les rendements finaux en morphologies sont comparables. Les probabilités P_p et P_c donnent alors des indications sur les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la formation des molécules colloïdales hybrides.

2.1 Influence de la concentration en styrène

Les travaux menés afin d'étudier l'influence de la concentration en styrène sur la morphologie des molécules colloïdales hybrides silice/PS ont été réalisés en utilisant des particules de silice de 56 nm fonctionnalisées par le MMS à un taux nominal de 0,5 molécules/nm². Le temps de réaction a été de 6 heures.

Ces expériences mettent en avant que plus la concentration initiale en styrène est faible plus le taux de conversion final est faible (*Tableau 1*). Ceci peut être expliqué par le fait que, d'après l'*Equation 4*, la diminution de la concentration en monomère entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation et donc, à temps de réaction égaux, une diminution du taux de conversion final.

	S1	Simulation S1	S2	Simulation S2	S3	Simulation S3
Dsi (nm)	56	-	56	-	56	-
Nsi (part/L)	$1,8.10^{16}$	-	$1,8.10^{16}$	-	$1,8.10^{16}$	-
Taux de conversion (%)	77	-	61	-	43	-
R_{vexp}/R_{vlocal}	41/60	-	18/23	-	12/9	-
SDS/NP30	95/5	-	95/5	-	95/5	-
Fonctionnalisation	0,5 MMS/nm ²	-	0,5 MMS/nm ²	-	0,5 MMS/nm ²	-
[Styrène] (g/L)	89	-	54	-	45	-
[Na₂S₂O₈] (g/L)	0,46	-	0,46	-	0,46	-
Pp	-	-	-	0,95	-	0,95
Pc	-	-	-	0,1	-	0,4
% Bipodes	2	-	-	-	8	-
% Tripodes	8	-	-	-	-	-
% Tétrapodes	82	-	23	12	-	-
% Pentapodes	6	-	11	23	-	-
% Hexapodes	2	-	65	38	27	6
% Heptapodes	-	-	1	18	-	11
% Octopodes	-	-	-	6	65	24
% Nonapodes	-	-	-	2	-	20
% Décapodes	-	-	-	1	-	18
% Dodecapodes	-	-	-	-	-	13
% multisilice	-	-	-	-	-	8
Dps (nm)*	133	-	85	65	58	52
D_{PS} libres* (nm)	120	-	76	-	47	51
Prop de dégobés %	-	-	-	44	-	29
N nucléis	4	-	9	11	20	15

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et paramètres utilisés lors des études numériques afin d'étudier l'influence de la nature de la concentration en styrène sur la morphologie des molécules colloïdales hybrides silice/PS. *Déterminés par analyse statistique des clichés de MET.

Par ailleurs, la diminution de la quantité de styrène a pour conséquence :

- La diminution du diamètre moyen des nodules de PS, calculé par analyse statistique des clichés MET (*Figure 14 en rouge*).
- L'augmentation de la concentration en latex de PS, calculée par la méthode des extraits secs (*Figure 14 en bleu*).

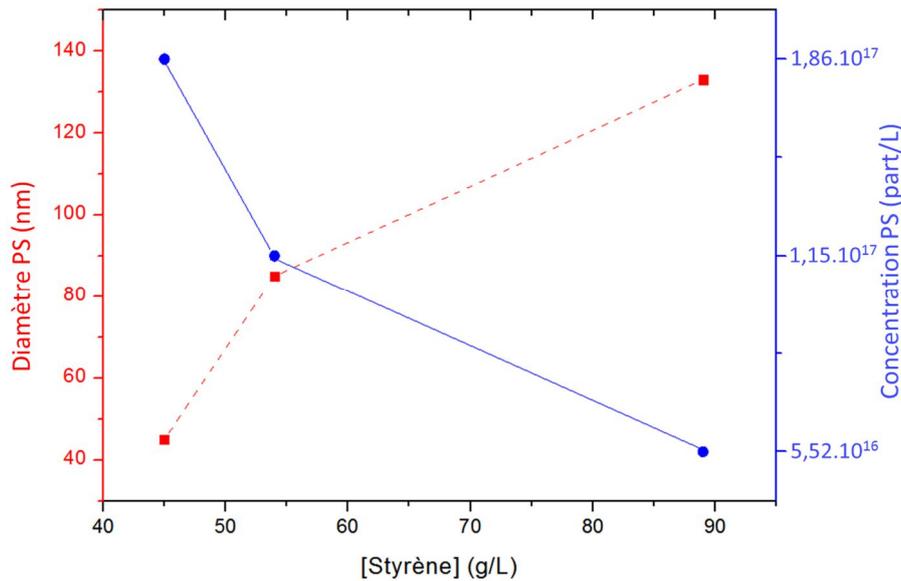


Figure 14 : Evolution du diamètre (en rouge) des nodules de PS et de leur concentration (en bleu) en fonction de la concentration initiale en styrène.

Ceci a donc une conséquence directe sur la morphologie des particules hybrides silice/PS obtenues. Ainsi plus la concentration en styrène est faible, plus le nombre de nodules de PS en surface d'un germe de silice est important (*Figure 15*).

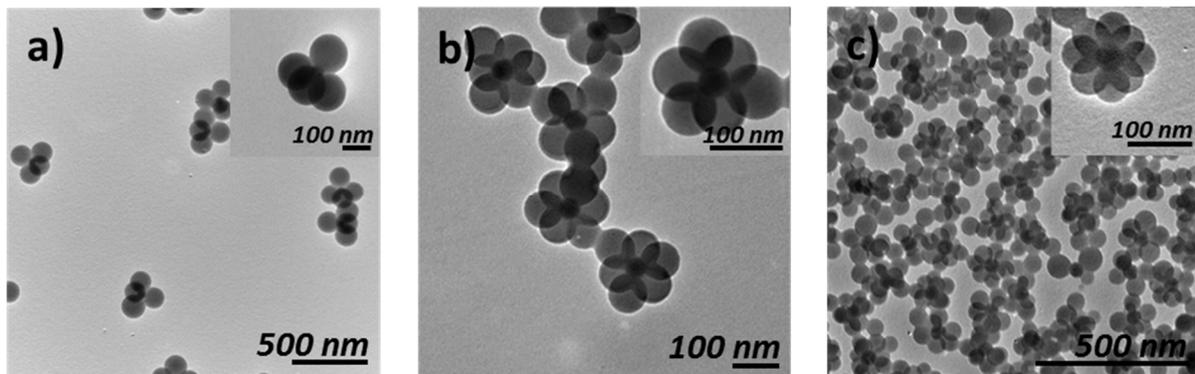


Figure 15 : Clichés MET à faible et fort grossissement de colloïdes hybrides silice/PS de type a) Tétrapode (expérience S1) lorsque [Styrène] = 89 g/L, b) Hexapode (expérience S2) lorsque [Styrène] = 54 g/L et c) Octopodes (expérience S3) lorsque [Styrène] = 45 g/L.

Nous avons simulé les expériences S2 et S3 à l'aide du modèle d'Antoine Thill. En effet, les données expérimentales obtenues pour une polymérisation contenant 89 g/L de styrène montrent que le nombre de nucléi de PS est égal au nombre final de nodules de PS en surface des germes de silice. Dans ce cas, le modèle n'est plus pertinent. Bien que nous n'ayons pas pu trouver de scénarios dont les rendements morphologiques sont similaires à ceux obtenus expérimentalement, nous avons retenu ceux présentant des morphologies majoritaires

identiques afin d'exploiter les résultats (*Tableau 1*). Ces résultats montrent qu'une diminution de la concentration initiale en styrène a pour conséquence :

- L'augmentation du nombre de nucléi initiaux de PS en surface des germes de silice. Ceci s'explique par le fait que, toutes choses étant égales par ailleurs, le rapport tensioactif-monomère est augmenté.
- La probabilité de répulsion P_p reste constante alors que celle de coalescence P_c diminue. Ceci s'explique par la diminution du taux de conversion du monomère, qui entraîne une augmentation de la concentration en monomère résiduel. Celui-ci gonfle alors les nodules de PS, abaissant leur température de transition vitreuse T_g , ce qui les rend plus collants.

2.2 Influence de l'agent de couplage

Nous nous sommes intéressés, dans un second temps, à l'influence de la nature de l'agent de couplage sur le nombre de latex de PS créés en surface des germes de silice. Les polymérisations ont étéensemencées par des particules de silice de 85 nm de diamètre. Le taux nominal de fonctionnalisation est de 0,5 molécules/nm². Seule la nature de l'agent de couplage varie d'une expérience à l'autre (*Tableau 2*).

Les résultats expérimentaux mettent en avant que la fonctionnalisation des germes de silice par le MPS augmente le diamètre des nodules de PS présents à la surface et diminue leur concentration.

	A1	Simulation A1	A2	Simulation A2
Dsi (nm)	85	-	85	-
Nsi (part/L)	$7,3 \cdot 10^{15}$	-	$7,3 \cdot 10^{15}$	-
Taux de conversion (%)	75	-	75	-
$R_{\text{vexp}}/R_{\text{vlocal}}$	28/14	-	28/27	-
SDS/NP30	95/5	-	95/5	-
Fonctionnalisation	0,5 MPS/nm²	-	0,5 MMS/nm²	-
[Styrène] (g/L)	89	-	89	-
[Na ₂ S ₂ O ₈] (g/L)	0,46	-	0,46	-
Pp	-	0,5	-	0,98
Pc	-	1	-	1
% Monopodes	91	46	-	-
% Bipodes	-	54	-	-
% Tripodes	-	-	-	-
% Tétrapodes	-	-	2	-
% Pentapodes	-	-	2	12
% Hexapodes	-	-	96	32
% Heptapodes	-	-	-	27
% Octopodes	-	-	-	29
% multisilice	9	-	-	-
Dps (nm)	223	222	140	135
D PS libres (nm)	222	-	125	-
Prop de dégobés (%)	-	0	-	0
N nucléis	2	2	9	11

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et paramètres utilisés lors des études numériques afin d'étudier de la nature de l'agent de couplage sur la morphologie des hybrides silice/PS synthétisés.

Les clichés MET des lots obtenus montrent qu'une fonctionnalisation des germes de silice par le MPS permet de synthétiser des multipodes de type monopode (*Figure 16a*) alors qu'une fonctionnalisation par le MMS permet d'obtenir des hexapodes (*Figure 16b*).

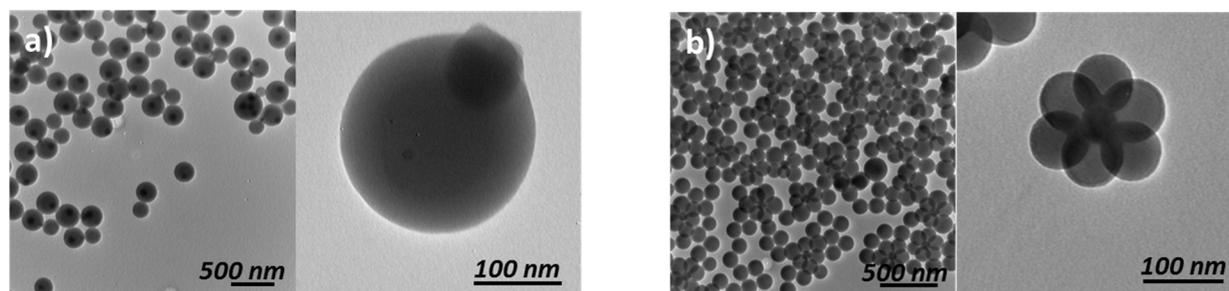


Figure 16 : Clichés MET à faible (à gauche) et fort (à droite) grossissement de colloïdes hybrides silice/PS de type a) Monopodes (expérience A1) lorsque les germes de silice sont fonctionnalisés par le MPS et b) Hexapodes (expérience A2) lorsque les germes de silice sont fonctionnalisés par le MMS.

Le MPS possède sur sa chaîne carbonée deux carbones de plus que le MMS. Les germes de silice fonctionnalisés par le MPS présentent donc un caractère hydrophobe légèrement plus marqué que les germes fonctionnalisés par le MMS. Ceci modifie donc l'angle de contact entre le PS et la silice. Tout comme lors de l'étude de l'influence de la concentration initiale en styrène nous avons comparé les résultats expérimentaux et numériques afin de mieux comprendre le système. Les rendements morphologiques expérimentaux et théoriques sont éloignés mais les populations majoritaires sont les mêmes (*Tableau 2*).

Les résultats des simulations montrent qu'une fonctionnalisation par le MPS plutôt que par le MMS a pour conséquence :

- Une diminution du nombre de nucléi initiaux pouvant être expliquée par l'augmentation de l'affinité des germes de silice pour le styrène et les premières chaînes en croissance. Lors de l'étape de nucléation, l'angle de contact formé entre la silice et le PS est plus faible.
- Une diminution de la probabilité de répulsion P_p . Ceci traduit une diminution de la mobilité des chaînes puis des nodules de PS à la surface des germes de silice du fait de leur plus grande affinité pour la surface des germes de silice. La probabilité de coalescence P_c reste constante.

3 Synthèse de nouvelles molécules colloïdales

3.1 Contexte

A l'échelle atomique, au sein d'une même famille chimique, par exemple la colonne 14 du tableau périodique, les atomes de carbone, silicium, germanium, étain et plomb ont une taille croissante (*Tableau 3*) ($R_C < R_{Si} < R_{Ge} < R_{Sn} < R_{Pb}$). Ces atomes sont les éléments centraux de molécules pouvant être décrites par le formalisme de Gillespie par la formule AX_n (où A est l'atome central et X sont les atomes liés par n doublets liants). Parmi les molécules répertoriées dans les bases de données telles que SciFinder les molécules de type AX_4 sont bien évidemment les plus courantes mais des intermédiaires réactionnels de type AX_n^{n+} (où n = 1 ou 2) et des complexes de formule chimique AX_6 sont également répertoriés.

Afin d'élargir le panel de molécules colloïdales pouvant être synthétisées par polymérisation en émulsion, nous nous sommes intéressés à reproduire à l'échelle colloïdale les molécules ayant pour atome central un élément de la colonne 14, en jouant sur les différents paramètres

expérimentaux présentés précédemment. Nous nous sommes donc focalisés sur la synthèse de particules hybrides composées d'un germe central de silice de taille croissante (*Tableau 3*) (celui-ci étant l'analogue à l'échelle colloïdale des atomes de carbone, silicium, germanium, étain et plomb) et de 2, 3, 4 et 6 nodules de PS à sa surface (ceux-ci étant les analogues des atomes liés par un doublet liant à l'atome central). Dans la suite de ce manuscrit, ces particules seront donc nommées respectivement molécules colloïdales de type AX2, AX3, AX4 et AX6.

Les expériences réalisées à partir des particules de silice de 55 nm et 85 nm, représentant respectivement les atomes de silicium et de plomb, ont été basées sur les protocoles mis en place par Anthony Désert au cours de sa thèse^[5]. Celles à partir de particules de silice de 45 nm de diamètre, représentant l'atome de carbone, sont inspirées de résultats obtenus par Adeline Perro^[3] (*Tableau 3*).

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Rayon atomique (R_a)	0,7 Å	1,1 Å	1,25 Å	1,45 Å	1,8 Å
Rayon particule (R_p)	45 ± 5 nm	55 ± 2 nm	65 ± 2 nm	75 ± 2 nm	85 ± 2 nm

Tableau 3 : Rayons atomiques des éléments de la colonne 14 de la table périodique et taille des particules de silice mimant ceux-ci à l'échelle particulaire.

Nous avons donc mené une étude en faisant varier systématiquement chacun des paramètres expérimentaux séparément. Ainsi, pour une taille de germe de silice et une concentration en germes de silice fixées, les conditions expérimentales suivantes ont toutes été explorées :

- Rapport massique en tensioactifs NP30/SDS : 100/0, 99/1, 98/2, 95/5
- Concentration initiale en styrène : 109 g/L, 89 g/L, 72 g/L, 54 g/L
- Nature de l'agent de couplage : MMS et MPS

Nous présenterons ici seulement les protocoles expérimentaux pertinents pour cette étude, c'est-à-dire ceux permettant une synthèse optimale (en terme de rendements morphologiques) de particules hybrides composées de deux, trois, quatre et six nodules de PS.

3.2 Résultats obtenus

Dans un souci de clarté, les expériences réalisées sont détaillées pour une taille de germe de silice fixée.

Diamètre des germes de silice : $D_{SiO_2} = 45 \text{ nm}$

L'étude globale des synthèses de particules hybrides possédant un cœur de silice de 45 nm de diamètre montre que la concentration initiale en styrène est un paramètre important pour le contrôle du nombre de nodules de PS (Tableau 4).

	AX2	AX3	AX4	AX6
Conditions expérimentales				
Dsi (nm)	45	45	45	45
Nsi (part/L)	$2,3 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{16}$
Fonctionnalisation	0,5 PEG/nm ²	0,5 MMS/nm ²	0,5 MMS/nm ²	0,5 MMS/nm ²
[Styrène] (g/L)	89	96	89	58
Taux de conversion (%)	75	60	68	46
NP30/SDS	100/0	95/5	95/5	95/5
[Na₂S₂O₈] (g/L)	0,46	0,46	0,46	0,46
R_{vexp}/R_{vlocal}	162	156/96	164/170	72/31
Rendements morphologiques				
% Bipodes	62	30	5	-
% Tripodes	17	37	21	3
% Tétrapodes	21	29	70	30
% Pentapodes	-	-	2	7
% Hexapodes	-	-	2	45
% Nanopades	-	-	-	10
% multisilice	-	4	-	5
Dps (nm)	-	127	140	70

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées et des résultats obtenus lors de la synthèse de colloïdes silice/PS mimant des molécules ayant pour atome central le carbone.

Une polymérisation en émulsion du styrène (à 89 g/L)ensemencée par des germes de silice de 45 nm de diamètre conduit préférentiellement à la synthèse de tétrapodes (Tableau 4, colonne AX4 et Figure 17c) avec un rendement en morphologie de 70 %. Une augmentation de la concentration en styrène (à 96 g/L) permet de synthétiser des colloïdes silice/PS de type tripode (Tableau 4, colonne AX3 et Figure 17b) avec un rendement de 37 %. En revanche,

une diminution de la concentration en styrène (à 58 g/L) permet de synthétiser des particules de type hexapode (Tableau 4, colonne AX6 et Figure 17d) avec un rendement de 45 %.

Le protocole de synthèse de particules hybrides de type bipode (Tableau 4, colonne AX2 et Figure 17a), établi lors des travaux de thèse d'Adeline Perro, est plus difficilement interprétable. En effet, nous notons que par rapport à la synthèse des tripodes (Tableau 4, colonne AX3 et Figure 17b), il faut diminuer la concentration en germes de silice, la concentration en SDS et la concentration initiale en styrène. Ceci semble indiquer que la diminution de la concentration en SDS, qui permet d'expliquer la diminution du nombre de nodules de PS en surface des germes de silice, soit le paramètre prépondérant lors de cette synthèse. La nature de l'agent de couplage utilisé, le PEG, qui présente un caractère plus hydrophobe que le MMS, peut également permettre d'expliquer l'obtention de bipodes.

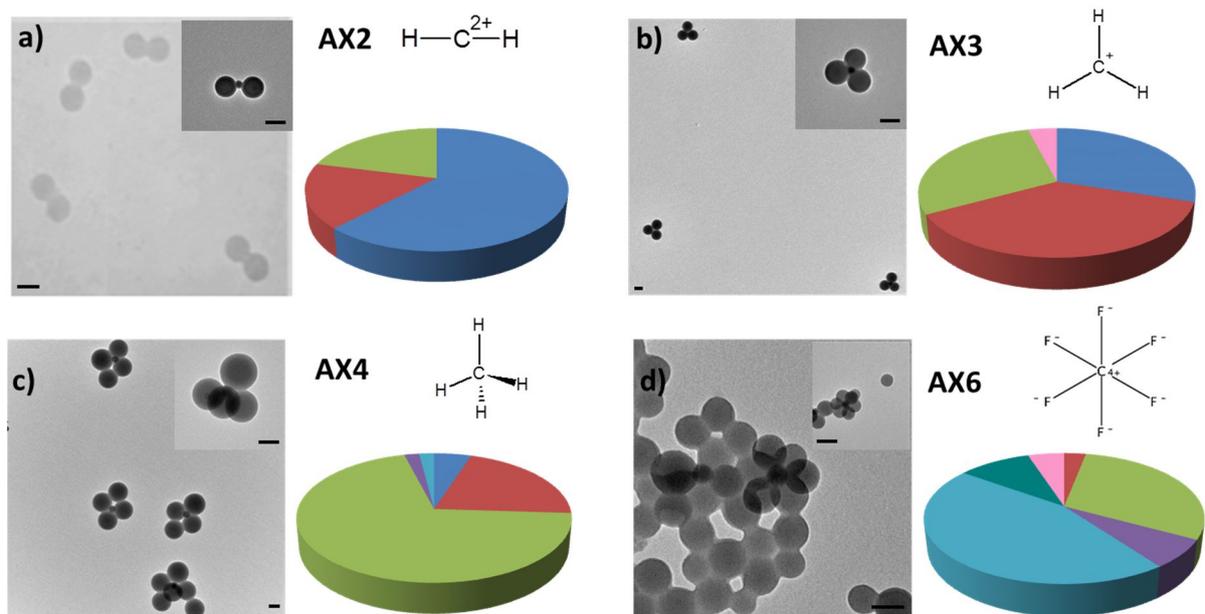


Figure 17 : Clichés MET des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules de type AX2, AX3, AX4 et AX6 ayant pour atome central le carbone et analyse statistique des rendements morphologiques. N_{PS/SiO_2} : ■ 2 ■ 3 ■ 4 ■ 5 ■ 6 ■ 9 ■ Multi-silices . Barres d'échelle : à faible grandissement = 500 nm et à fort grandissement = 100 nm.

Diamètre des germes de silice : $D_{SiO_2} = 55$ nm

Les travaux réalisés à partir de germes de silice de 55 nm de diamètre mettent en avant la nécessité de moduler la nature de l'agent de couplage, le ratio des quantités massiques de tensioactif ionique / tensioactif non ionique et la concentration en styrène (Tableau 5). Les

résultats sont en accord avec les tendances évoquées précédemment. L'obtention de colloïdes hybrides possédant n nodules de PS présente l'avantage de nécessiter la variation d'un seul et unique paramètre par rapport au protocole de synthèse de particules à n-1 nodules de PS.

	AX2	AX3	AX4	AX6
Conditions expérimentales				
Dsi (nm)	55	55	55	55
Nsi (part/L)	$1,8 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{16}$
[Styrène] (g/L)	89	89	89	54
Taux de conversion (%)	74	99	77	61
NP30/SDS	99/1	99/1	95/5	95/5
Fonctionnalisation	0,5 MPS/nm ²	0,5 MMS/nm ²	0,5 MMS/nm ²	0,5MMS/nm ²
[Na₂S₂O₈] (g/L)	0,46	0,46	0,46	0,46
R_{vexp}/R_{vlocal}	40/81	53/85	41/56	18/21
Rendements morphologiques				
% Bipodes	83	12	2	-
% Tripodes	15	77	8	-
% Tétrapodes	2	11	82	23
% Pentapodes	-	-	6	11
% Hexapodes	-	-	2	65
% Heptapodes	-	-	-	1
Dps (nm)	190	169	133	85

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées et des résultats obtenus lors de la synthèse de colloïdes silice/PS mimant des molécules ayant pour atome central le silicium.

Ainsi, toutes choses étant égales par ailleurs, la fonctionnalisation des germes par le MPS permet de synthétiser des particules hybrides de type bipode (*i.e* molécules colloïdales de type AX2) avec un rendement morphologique de 83 % (*Figure 18a*) alors qu'une fonctionnalisation par le MMS permet de synthétiser des particules de type tripode (*i.e* molécules colloïdales de type AX3) avec un rendement morphologique de 77 % (*Figure 18b*).

Par rapport à la synthèse de particules de type tripode, celle de particules de type tétrapode (avec un rendement morphologique de 82 %) nécessite l'augmentation de la concentration en SDS (*Figure 18c*).

Enfin, la synthèse de particules hybrides de type hexapode (*Figure 18d*) (*i.e* molécules colloïdales de type AX6) avec un rendement morphologique de 65 % est réalisée grâce à la diminution de la concentration initiale en styrène, par rapport au protocole permettant la synthèse des tétrapodes.

En résumé, l'évolution de la morphologie des colloïdes hybrides silice/PS en fonction des paramètres expérimentaux est en accord avec les résultats présentés précédemment.

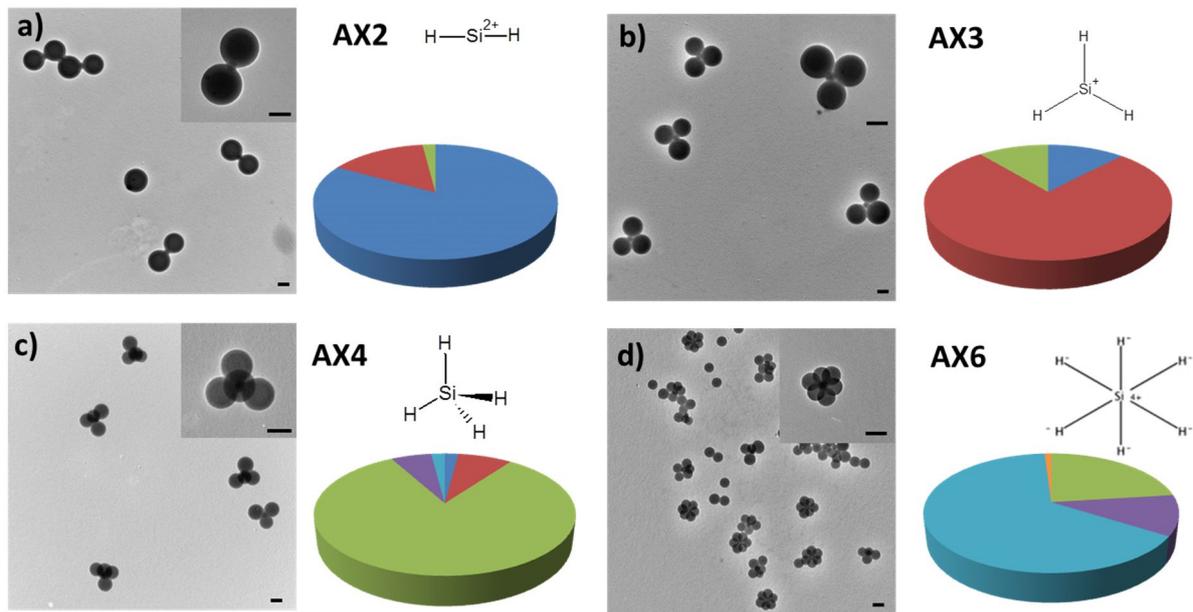


Figure 18 : Clichés MET des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules de type AX2, AX3, AX4 et AX6 ayant pour atome central le silicium et analyse statistique des rendements morphologiques. Barres d'échelle : à faible grandissement = 500 nm et à fort grandissement = 100 nm. Légende : N_{PS/SiO_2} = 2 3 4 5 6 7 .

Diamètre des germes de silice : $D_{SiO_2} = 65 \text{ nm}$

Les expériences menées à partir de germes de silice de 65 nm de diamètre afin de synthétiser des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules ayant pour atome central le germanium nécessitent de jouer sur les paramètres suivants : la nature de l'agent de couplage, la concentration en germes, le ratio SDS/NP30 et la concentration initiale en styrène (Tableau 6).

	AX2	AX3	AX4	AX6
Conditions expérimentales				
Dsi (nm)	65	65	65	65
Nsi (part/L)	5,4.10 ¹⁵ →	1,3.10 ¹⁶ →	6,4.10 ¹⁵	6,4.10 ¹⁵
[Styrène] (g/L)	89	89	89 →	72
Taux de conversion (%)	75	48	79	85
NP30/SDS	100/0	100/0 →	98/2 →	95/5
Fonctionnalisation	0,5 PEG/nm ²	0,5 MMS/nm ²	0,5 MMS/nm ²	0,5 MMS/nm ²
[Na2S2O8] (g/L)	0,46	0,46	0,46	0,46
R _{vexp} /R _{vlocal}	16	22/61	77/139	67/75
Rendements morphologiques				
% Bipodes	69	13	1	-
% Tripodes	12	76	8	-
% Tétrapodes	11	11	82	5
% Pentapodes	-	-	-	16
% Hexapodes	-	-	-	76
% Heptapodes	-	-	8	3
Dps (nm)	177	169	212	151

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées et résultats obtenus lors de la synthèse de colloïdes silice/PS mimant des molécules ayant pour atome central le germanium.

Comme précédemment, nous pouvons expliquer la formation des bipodes (*Tableau 6 colonne AX2 et Figure 19a*) par le fait que les germes de silice modifiés en surface par le PEG présentent un caractère plus organophile que ceux fonctionnalisés par le MMS.

La synthèse de particules hybrides de type tétrapode (avec un rendement de 82 %) (*Tableau 6 colonne AX4 et Figure 19c*) nécessite d'augmenter la concentration en SDS et de diminuer la concentration en germes de silice par rapport au protocole permettant d'obtenir des tripodes (*Tableau 6 colonne AX3 et Figure 19b*).

En comparaison avec les conditions expérimentales nécessaires pour la synthèse de particules de type tétrapode (*Figure 19c*), le protocole de synthèse de particules de type hexapode (avec un rendement de 76 %) (*Tableau 6 colonne AX6 et Figure 19d*) requiert l'augmentation de la concentration en SDS ainsi que la diminution de la concentration initiale en styrène.

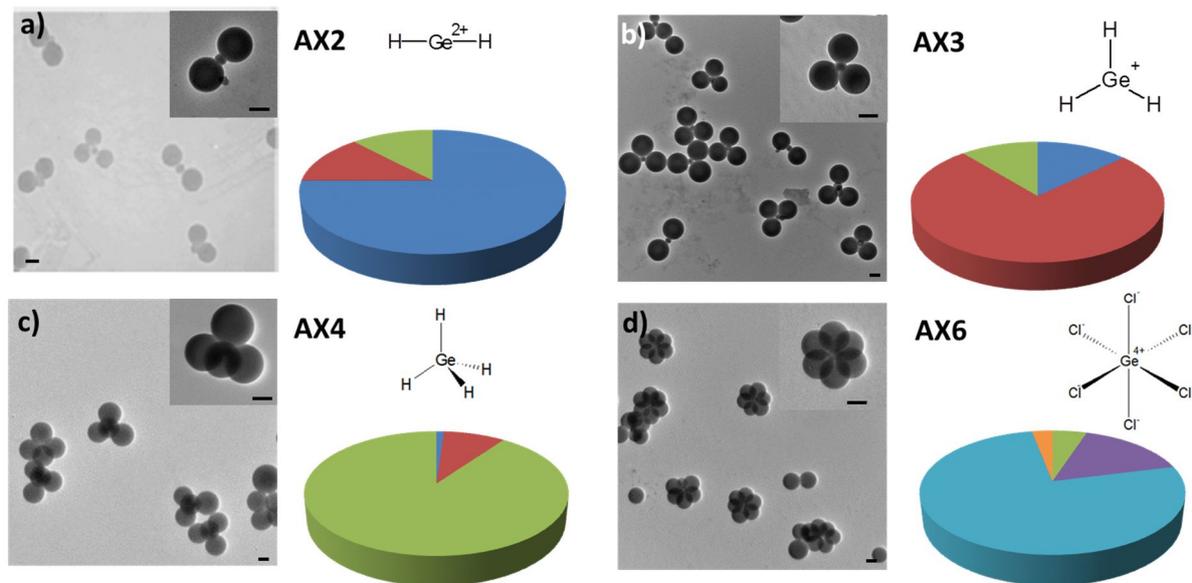


Figure 19 : Clichés MET des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules de type AX2, AX3, AX4 et AX6 ayant pour atome central le germanium et analyse statistique des rendements morphologiques. Barres d'échelle : à faible grandissement = 500 nm et à fort grandissement = 100 nm. Légende : N_{PS/SiO_2} = 2 3 4 5 6 7.

De manière générale, l'étude de ce système confirme l'influence des divers paramètres expérimentaux sur la morphologie de particules hybrides obtenues.

Diamètre des germes de silice : $D_{SiO_2} = 75 \text{ nm}$

Les expériences menées à partir de germes de silice de 75 nm de diamètre afin de synthétiser des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules ayant pour atome central l'étain nécessitent de moduler les paramètres suivants : la nature de l'agent de couplage, le ratio SDS/NP30 et la concentration initiale en styrène (Tableau 7).

	AX2	AX3	AX4	AX6
Conditions expérimentales				
Dsi (nm)	75	75	75	75
Nsi (part/L)	$3,8 \cdot 10^{15}$	$3,8 \cdot 10^{15}$	$3,8 \cdot 10^{15}$	$3,8 \cdot 10^{15}$
Taux de conversion (%)	48	79	75	83
[Styrène] (g/L)	89 →	104 →	89 →	104
NP30/SDS	99/1 →	98/2	98/2 →	95/5
Fonctionnalisation	0,5 MPS/nm ²	0,5 MPS/nm ² →	0,5 MMS/nm ²	0,5 MMS/nm ²
[Na₂S₂O₈] (g/L)	0,46	0,46	0,46	0,46
R_{vexp}/R_{vlocal}	70/26	74/76	81/46	105/99
Rendements morphologiques				
% Monopodes	12	-	-	-
% Bipodes	49	7	-	-
% Tripodes	34	93	8	-
% Tétrapodes	5	-	92	10
% Pentapodes	-	-	-	8
% Hexapodes	-	-	-	82
Dps (nm)	207	140	170	202

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées et des résultats obtenus lors de la synthèse de colloïdes silice/PS mimant des molécules ayant pour atome central l'étain.

L'augmentation de la concentration en SDS (donc la diminution de la concentration en NP30) ainsi que l'augmentation de la concentration initiale en styrène permet de passer de la synthèse de particules de type bipodes (Tableau 7 colonne AX2 et Figure 20a) à des particules de type tripode (Tableau 7 colonne AX3 et Figure 20b).

L'augmentation de ces deux paramètres permet également de passer d'un protocole de synthèse de tétrapodes (Tableau 7 colonne AX4 et Figure 20c) à un protocole de synthèse d'hexapodes (avec un rendement de 82 %) (Tableau 7 colonne AX6 et Figure 20d).

Ces résultats tendent à montrer que la concentration en SDS a un effet dominant par rapport à celle en styrène, étant donné que nous avons montré précédemment qu'une augmentation de cette dernière avait pour conséquence de diminuer le nombre de nodules de PS à la surface des germes de silice.

L'obtention de particules de type tétrapode (Figure 20c), en comparaison avec le protocole de synthèse des particules de type tripode (Tableau 7 colonne AX6 et Figure 20b), requiert une fonctionnalisation des germes de silice par le MMS au lieu du MPS couplée à une diminution de la concentration initiale en styrène. Ceci est conforme aux résultats attendus.

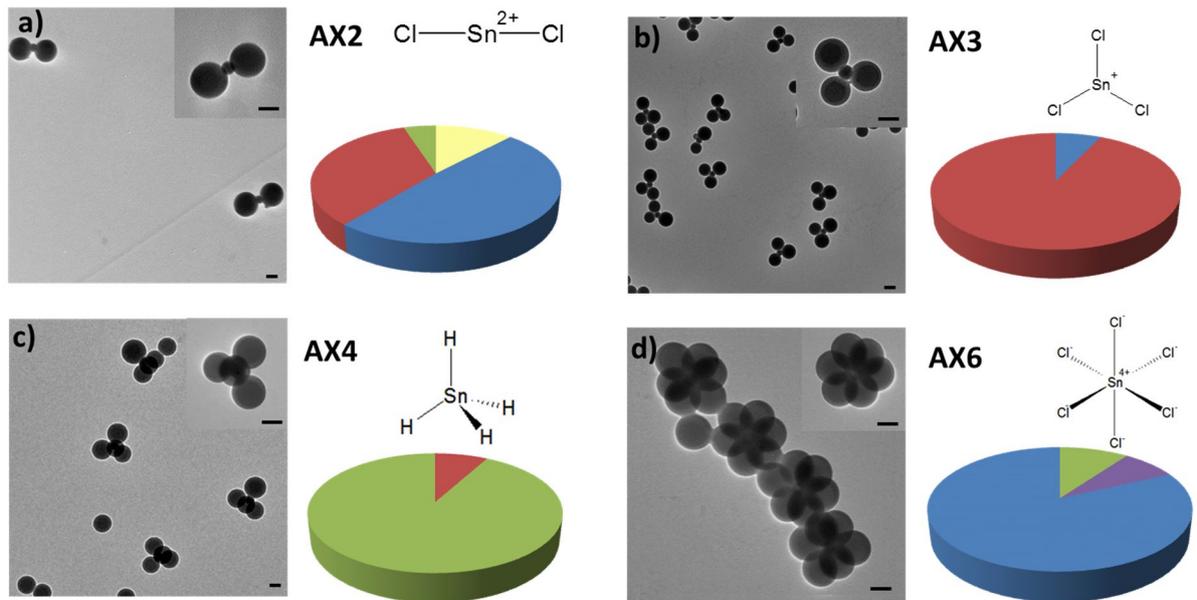


Figure 20 : Clichés MET des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules de type AX2, AX3, AX4 et AX6 ayant pour atome central l'étain et analyse statistique des rendements morphologiques. Barres d'échelle : à faible grandissement = 500 nm et à fort grandissement = 100 nm. Légende : N_{PS/SiO_2} = 1 2 3 4 5 6 7 .

Il faut noter que les rendements morphologiques en tripodes, tétrapodes et hexapodes atteignent des valeurs très élevées puisque supérieures ou égales à 82 %. En revanche, les bipodes sont plus difficiles à synthétiser car leur rendement s'élève à seulement 49 %.

Diamètre des germes de silice : $D_{SiO_2} = 85 \text{ nm}$

Les expériences menées à partir de germes de silice de 85 nm de diamètre afin de synthétiser des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules ayant pour atome central le plomb sont en adéquation avec les résultats présentés précédemment (Tableau 8).

	AX3	AX4	AX6
Conditions expérimentales			
Dsi (nm)	85	85	85
Nsi (part/L)	7,3.10 ¹⁵	7,3.10 ¹⁵	7,3.10 ¹⁵
[Styrène] (g/L)	104	89	89
Taux de conversion (%)	82	81	74
NP30/SDS	98/2	98/2	95/5
Fonctionnalisation	0,5 MPS/nm ²	0,5 MPS/nm ²	0,5 MMS/nm ²
[Na₂S₂O₈] (g/L)	0,46	0,46	0,46
R_{vexp}/R_{vlocal}	36	36	28
Rendements morphologiques			
% Monopodes	-	-	-
% Bipodes	9	3	-
% Tripodes	51	30	-
% Tétrapodes	38	66	2
% Pentapodes	-	-	2
% Hexapodes	2	1	96
Dps (nm)	171	171	140

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées et des résultats obtenus lors de la synthèse de colloïdes silice/PS mimant des molécules ayant pour atome central le plomb.

En effet, la synthèse de tétrapodes (Tableau 8 colonne AX4 et Figure 21b) nécessite de diminuer la concentration initiale en styrène par rapport à la synthèse des tripodes (Tableau 8 colonne AX3, Figure 21a).

Le protocole de synthèse d'hexapodes (Tableau 8 colonne AX6 et Figure 21c) nécessite une fonctionnalisation des germes de silice par le MMS et non par le MPS couplée à l'augmentation de la concentration en SDS en comparaison avec le protocole de synthèse de particules hybrides de type tétrapode (Tableau 8 colonne AX4 et Figure 21b).

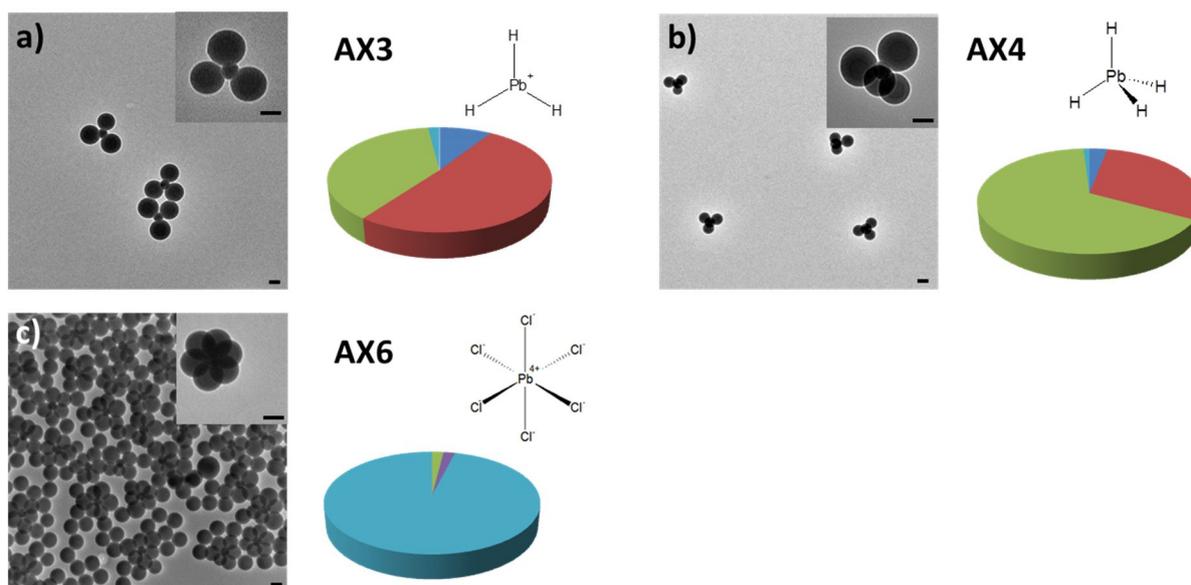


Figure 21 : Clichés MET des colloïdes hybrides silice/PS mimant les molécules de type AX2, AX3, AX4 et AX6 ayant pour atome central le plomb et analyse statistique des rendements morphologiques. Barres d'échelle : à faible grandissement = 500 nm et à fort grandissement = 100 nm. Légende : N_{PS/SiO_2} = 1 2 3 4 5 6 .

La lecture des rendements morphologiques permet de mettre en évidence la difficulté de synthétiser des particules hybrides présentant un faible nombre de nodules de PS en présence de germes de silice de grande taille (Figure 21). En effet, la synthèse de bipodes n'est pas autorisée par ce système et le rendement morphologique en tripodes atteint seulement 51 %. Les rendements morphologiques en tétrapodes et en hexapodes sont bien meilleurs puisque respectivement égaux à 66 % et 96 %.

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'influence de nouveaux paramètres : la nature de l'agent de couplage et la concentration initiale en styrène dans le but de contrôler le nombre de nodules de PS en surface de germes de silice à l'issue d'une réaction de polymérisation en émulsion. L'utilisation d'un agent de couplage comportant une chaîne alkyle plus longue permet la synthèse de particules hybrides comportant un nombre de nodules de PS plus faible grâce à une augmentation de l'hydrophobicité des germes de silice. Le contrôle de la concentration initiale en styrène est également un nouveau levier car il entraîne une modification du taux de nucléation.

De manière générale, bien que des efforts restent à faire afin de mieux comprendre les effets synergiques entre paramètres, plusieurs grandes tendances peuvent être distinguées (*Figure 22*).

La première est une frontière (*Figure 22, trait bleu*) définissant un domaine de fonctionnalisation de la silice par le MPS (respectivement le MMS) afin de diminuer (respectivement augmenter) le nombre de nodules PS (dans quelques cas ceci peut être l'effet de la concentration en particules de silice).

Les particules à petit nombre (2-3) de nodules de PS nécessitent généralement de plus faibles concentrations en SDS (*Figure 22, fond rose*) alors que les plus fortes concentrations en SDS (*Figure 22, fond vert*) favorisent l'augmentation du nombre de nodules de PS.

Enfin, deux grandes tendances sont à noter concernant la concentration initiale en styrène. Lorsque celle-ci est faible (*Figure 22, pastille orange*) elle a tendance à favoriser la formation d'un nombre élevé de nodules de PS. En revanche, une concentration plus importante (*Figure 22, pastille bleue*) en styrène permet de former un faible nombre de nodules de PS.

Enfin, il est important de souligner la difficulté de synthétiser avec de hauts rendements morphologiques des molécules colloïdales AX2 et AX3 à partir de germes de silice de grande taille (i.e 75-85 nm) et des molécules colloïdales de type AX6 à partir de germes de petite taille (i.e 45 nm). Ceci est très probablement dû au fait que l'étape de croissance des nodules de PS à la surface des germes de silice est principalement gouvernée par effets stériques. Ces nouvelles particules hybrides sont d'excellents candidats pour la synthèse de nouvelles structures colloïdales ou pour l'étude de leurs propriétés d'auto-assemblage.

	AX2	AX3	AX4	AX6
C $D_{SiO_2} = 45$ nm				
Si $D_{SiO_2} = 55$ nm				
Ge $D_{SiO_2} = 65$ nm				
Sn $D_{SiO_2} = 75$ nm				
Pb $D_{SiO_2} = 85$ nm				

Frontière :

- à gauche : fonctionnalisation
- à droite : fonctionnalisation

— MPS ou $[SiO_2] \searrow$

— MMS ou $[SiO_2] \nearrow$

NP30/SDS = 100/0 – 99/1

NP30/SDS = 95/5

NP30/SDS = 98/2

$[Styrène] = 54-72$ g/L

$[Styrène] = 104$ g/L

Figure 22 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées lors de la synthèse de colloïdes hybrides silice/PS afin de reproduire à l'échelle colloïdale les molécules ayant pour atomes centraux les éléments de la colonne 14 de la classification périodique

Références

- [1] A. van Blaaderen, *Science* **2003**, *301*, 470–471.
- [2] S. Reculosa, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 2807, **2004**.
- [3] A. Perro, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 3251, **2006**.
- [4] D. Nguyen, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 3715, **2008**.
- [5] A. Desert, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 4431, **2011**.
- [6] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **2008**, *24*, 1714–1720.
- [7] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [8] A. Désert, I. Chaduc, S. Fouilloux, J.-C. Taveau, O. Lambert, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, A. Thill, O. Spalla, S. Ravaine, et al., *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1130–1132.
- [9] W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 381–382.
- [10] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428–1444.
- [11] W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 217–251.
- [12] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592–599.
- [13] W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3695–3702.
- [14] C. S. Chern, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 443–486.
- [15] A. Perro, E. Duguet, O. Lambert, J.-C. Taveau, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 367–371.
- [16] R. A. Battye, G. W. Gibbons, P. Rychenkova, P. M. Sutcliffe, *J. Math. Phys.* **2003**, *44*, 3532–3542.
- [17] E. Duguet, S. Reculosa, A. Perro, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, in *Symp. EE – OrganicInorganic Hybrid Mater.*, **2004**, p. EE1.1 (10 pages).
- [18] J.-C. Taveau, D. Nguyen, A. Perro, S. Ravaine, E. Duguet, O. Lambert, *Soft Matter* **2008**, *4*, 311.
- [19] A. Thill, A. Désert, S. Fouilloux, J.-C. Taveau, O. Lambert, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, O. Spalla, L. Belloni, S. Ravaine, et al., *Langmuir* **2012**, *28*, 11575–11583.
- [20] A. Désert, J. Morele, J.-C. Taveau, O. Lambert, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, A. Thill, O. Spalla, L. Belloni, S. Ravaine, et al., *Nanoscale* **2016**, *8*, 5454–5469.

Chapitre 3 :
Synthèse et caractérisation de
nanocages d'or

1 Résonance plasmon

Les métaux nobles possèdent deux types d'électrons : les électrons de conduction et les électrons de valence. Il est communément admis que dans les domaines de fréquence du visible et de l'infrarouge, l'interaction entre le noyau et les électrons de conduction est négligeable. Ces derniers sont donc considérés comme quasi-libres. Les métaux sont donc considérés comme étant constitués d'un gaz d'électrons : le plasma. Les plasmons sont des modes d'oscillation du plasma sous l'action d'un rayonnement électromagnétique.^[1] Ceux-ci peuvent être quantifiés par le modèle de Drude.^[2] Il existe plusieurs types de plasmons : les plasmons de volume et les plasmons de surface, qui diffèrent selon la localisation des oscillations dans le métal. Les oscillations des plasmons de volume sont donc confinées dans le volume d'un métal alors que celles des plasmons de surface^[3] sont directement dues à l'existence d'une interface métal-diélectrique.

Les plasmons de surface ont été découverts par R.H. Ritchie en 1957^[3]. Deux types de plasmons de surface existent : les plasmons de surface localisés et les plasmons de surface délocalisés qui diffèrent par leur longueur de propagation. Les plasmons de surface délocalisés apparaissent à la surface de films minces métalliques et se propagent sur plusieurs micromètres. En revanche, les plasmons de surface localisés sont confinés sur des distances nanométriques, c'est-à-dire à l'échelle de la taille d'une nanoparticule métallique. Dans certaines conditions les plasmons de surface localisés peuvent entrer en résonance avec une onde électromagnétique extérieure, provoquant un fort phénomène d'absorption : c'est la résonance plasmon. Seuls les métaux portant des électrons libres présentent une résonance plasmon dans le visible, comme les métaux alcalins, le cuivre, l'argent et l'or. La fréquence de la résonance plasmon dépend de plusieurs paramètres tels que la nature chimique, la taille, la forme et l'environnement chimique des nanoparticules métalliques.^[4-6]

L'interaction entre la lumière et les nanoparticules d'or fascine donc la communauté scientifique depuis que leur synthèse a été rapportée pour la première fois par Mickael Faraday en 1856.^[7] Il a en effet été noté que celles-ci exhibaient une couleur rouge vive du fait de leur très forte absorption autour de 520 nm. En 1908, Gustav Mie a établi l'équation permettant le calcul en fonction de la longueur d'onde des sections efficaces de diffusion et d'absorption de particules solides dont les dimensions sont inférieures aux longueurs d'onde du visible.^[8] Ces calculs prédisent un pic d'extinction centré autour de 520 nm pour des

particules d'or de 40 nm de diamètre, ce qui est en accord avec les observations de M. Faraday. Toujours selon ce calcul, les particules de diamètre plus faible présentent une résonance plasmon légèrement décalée vers le bleu alors que celle de particules de diamètre plus important est décalée vers le rouge. Depuis, de nombreuses études ont été dédiées à l'étude de la résonance plasmon de nanoparticules d'or.

Ainsi, Liz-Marzan *et al.*^[6] ont montré expérimentalement que la résonance plasmon de particules d'or sphériques et anisotropes peut être modulée en contrôlant, respectivement, leur diamètre ou leur rapport d'aspect. L'augmentation de la valeur de ce rapport entraîne le déplacement de la résonance plasmon vers les grandes longueurs d'onde. Chen *et al.*^[9] ont quant à eux étudié la résonance plasmon de nanoparticules d'or de différentes formes telles que des sphères, des cubes, des étoiles, des bâtonnets et des bipyramides. Les spectres des nanoparticules sphériques ou cubiques présentent un seul pic d'absorption relatif aux plasmons de surface tandis que ceux des nano-bâtonnets, des nano-bipyramides et des nano-étoiles en présentent deux.

Lorsque la résonance plasmon des nanoparticules d'or se situe dans le domaine du visible, celle-ci trouve, par exemple, des applications dans la détection sélective des métaux lourds et dans celle de nombreuses biomolécules.^[10,11] Les nanoparticules d'or sont également réputées pour leur biocompatibilité, leur surface facilement modifiable, ainsi que leur grande surface spécifique, qui en font d'excellents candidats pour des applications biomédicales.^[12] Ainsi, les nanoparticules d'or peuvent être utilisées en tant qu'agents de contraste pour la détection précoce du cancer ou pour le traitement du cancer par photothermie si la longueur d'onde de leur résonance plasmon se situe dans le proche infrarouge (en particulier de 700 à 900 nm) où le sang et les tissus sont très peu absorbants^[13-18].

A cette fin, trois grandes catégories de particules sont particulièrement intéressantes : i) les agrégats de particules sphériques^[19,20], ii) les nanobâtonnets d'or^[21-26] et iii) les nanostructures composites ou creuses.^[15-18,27-29] Cette dernière catégorie de particules semble être la plus prometteuse car les surfaces de nature chimique différente ainsi que les cavités sont d'excellents candidats pour la fonctionnalisation et l'encapsulation de substances actives.

2 Nanocages d'or : état de l'art

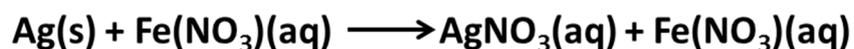
La voie de synthèse de nanocages de métaux nobles la plus rapportée dans la littérature est basée sur le phénomène de remplacement galvanique qui implique la dissolution d'une espèce lors de sa mise en présence d'un sel métallique plus oxydant.^[30-36] Ces études montrent que des nanostructures creuses de palladium, de platine ou d'alliages bimétalliques composées d'argent et d'or, peuvent être préparées en faisant réagir des nanoparticules d'argent avec un sel d'un métal plus noble tel que l'or, le palladium ou le platine.

Xia *et al.*^[37-39] ont mis au point une stratégie basée sur l'utilisation de nanocubes d'argent, synthétisés par voie polyol^[40], comme masques sacrificiels. L'ajout d'une faible quantité d' HAuCl_4 permet de dissoudre les atomes d'argent des nanocubes, servant de moule lors du dépôt des atomes d'or produits par la réaction suivante :



Ceci permet d'obtenir des nanocubes creux dont les murs sont composés d'un alliage argent-or (*Figure 1a et b, étape 1*). Les auteurs ont, par ailleurs, montré que l'augmentation de la concentration en HAuCl_4 provoque la dissolution des atomes d'argent contenus dans les murs, ce qui induit *in fine* la synthèse de nanocages dont la composition se rapproche fortement de celle de l'or pur^[41]. Cependant, cette approche implique que les atomes d'or sont simultanément produits et déposés sur les murs de la nanostructure creuse formée. Il est, par conséquent, difficile de contrôler la porosité, l'épaisseur et donc la fréquence de la résonance plasmon des nanocages d'or synthétisées par cette voie.

Les auteurs ont donc développé un protocole impliquant l'ajout d'un oxydant tel que $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou NH_4OH (*Figure 1c, étape 2*) après l'étape de galvanisation afin de dissoudre plus facilement les atomes d'argent selon la réaction suivante :



Ceci conduit à la formation de nanocages d'or cubiques de morphologie relativement bien contrôlée (*Figure 1d, étape 3*).

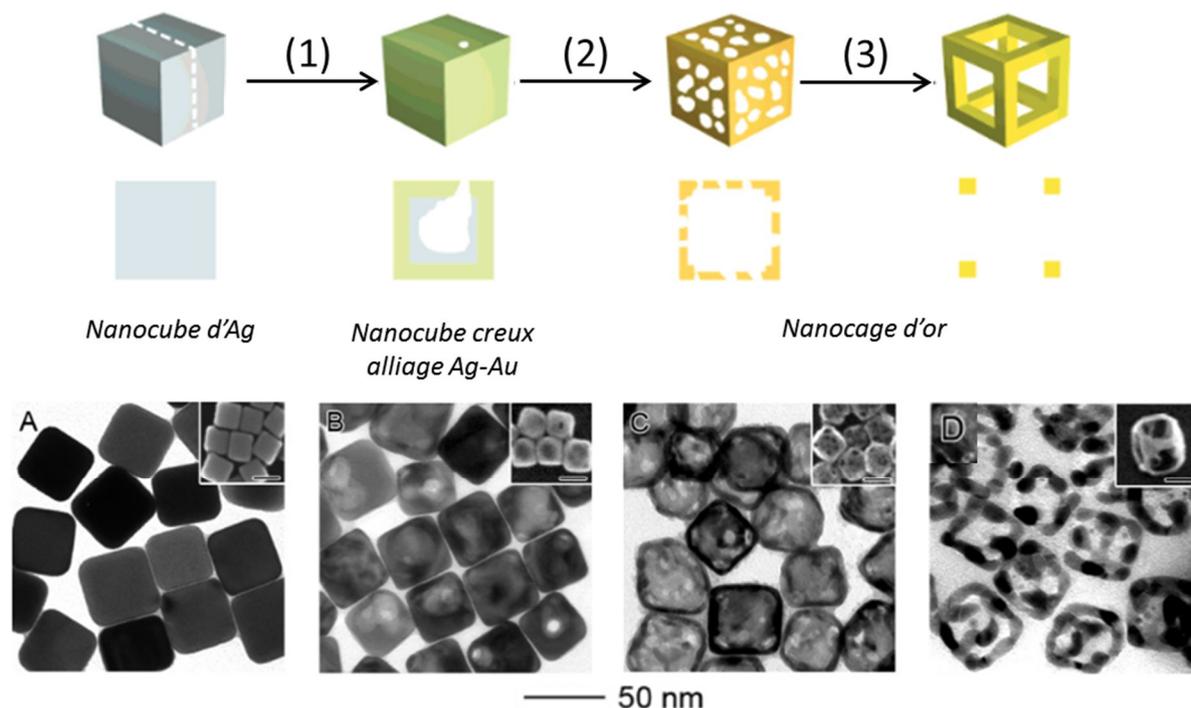


Figure 1 : Schéma représentatif de la synthèse de nanocages d'or par remplacement galvanique à partir de nanocubes d'argent (clichés de MET A), étape 1 : synthèse de nanocubes d'Ag-Au (cliché B) par ajout d'un sel d'or, étapes 2 et 3 dissolution des atomes d'Ag par ajout d'un oxydant (clichés C et D).^[41]

La morphologie des nanocages d'or obtenues dépend des quantités d' HAuCl_4 , de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou de NH_4OH et des caractéristiques cristallographiques des précurseurs d'argent utilisés.^[39,42] Lorsque les nanocubes d'argent utilisés comme précurseurs ont des sommets pointus, toutes leurs faces (100) sont passivées équitablement par les chaînes de PVP qui est un agent stabilisant couramment utilisé pour assurer la stabilisation stérique des nanoparticules métalliques. La réaction de galvanisation conduit alors à des nanocages d'or hexagonales (*Figure 2a et b*). En revanche, lorsque les particules de départ sont des nanocubes d'argent à sommets tronqués, ceux-ci présentent des faces (111) ayant une énergie interfaciale plus faible et qui sont donc plus faiblement passivées par les molécules de PVP comparativement aux faces (100). Ces sommets moins protégés sont alors des sites privilégiés lors de la dissolution des atomes d'argent alors que le dépôt d'atomes d'or s'effectue simultanément et préférentiellement sur les faces (100). Ceci conduit à des nanocages d'or présentant des ouvertures au niveau des sommets (*Figure 2 c et d*).

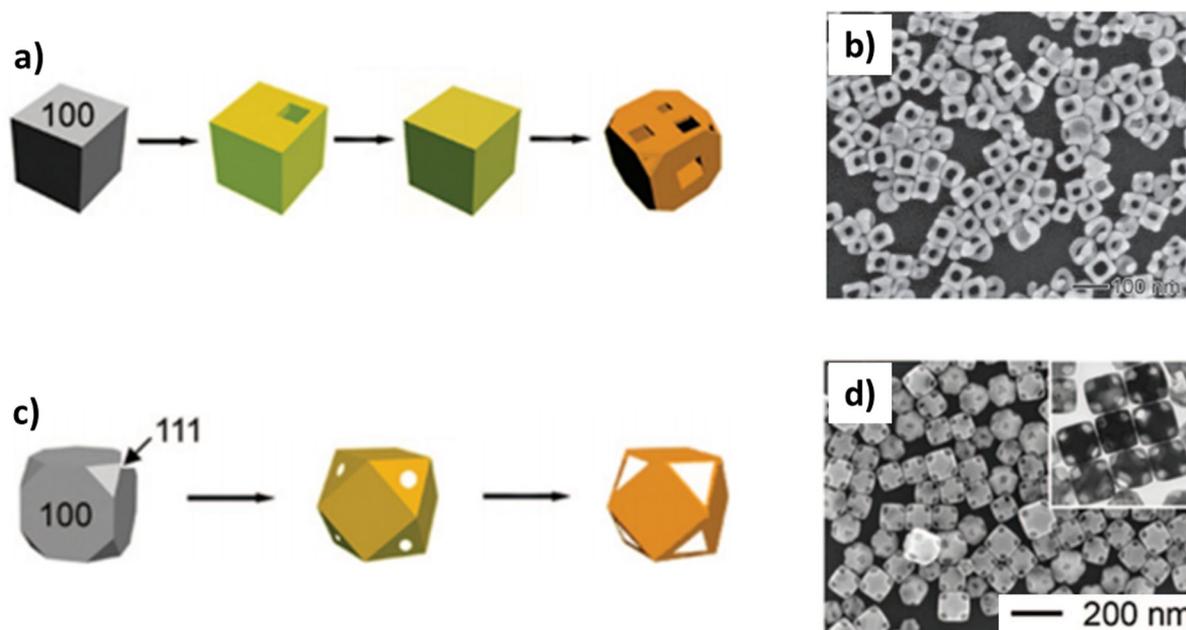


Figure 2 : Schémas de la synthèse de nanocages d'or par remplacement galvanique à partir de nanocubes d'argent à a) sommets pointus et c) sommets tronqués. b) et d) clichés de microscopie électronique des nanocages d'or respectivement obtenues.^[39,42]

Comme prévu par la théorie, l'étude des propriétés optiques des objets obtenus met en avant le décalage de la résonance plasmon vers le proche infrarouge lorsque l'épaisseur des murs des nanocages métalliques diminue (Figure 3).^[43] Expérimentalement, ceci s'effectue grâce à l'augmentation de la concentration en HAuCl_4 .

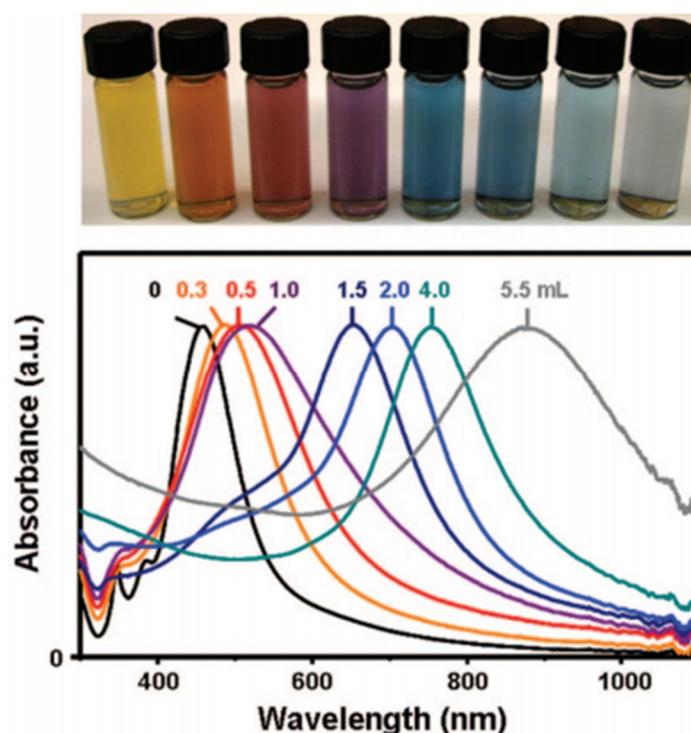


Figure 3 : En haut : Piluliers contenant des solutions aqueuses de nanocages d'or préparées à partir de nanocubes d'argent après l'ajout de 0 à 5,5 mL d'une solution d' HAuCl_4 à 0,1mM. En bas :

Spectres UV-visibles des solutions de nanocages d'or en fonction du volume de solution d' HAuCl_4 ajouté.^[43]

Liz Marzan *et al.*^[44] ont développé une voie de synthèse de nanocages métalliques par remplacement galvanique à partir de nanocubes d'argent stabilisés par l'oleylamine.^[45] L'ajout d' HAuCl_4 conduit alors à la formation de nanocages octaédriques d'alliage or-argent qui ont été caractérisées par tomographie MET (*Figure 4*) et cartographie EDS.

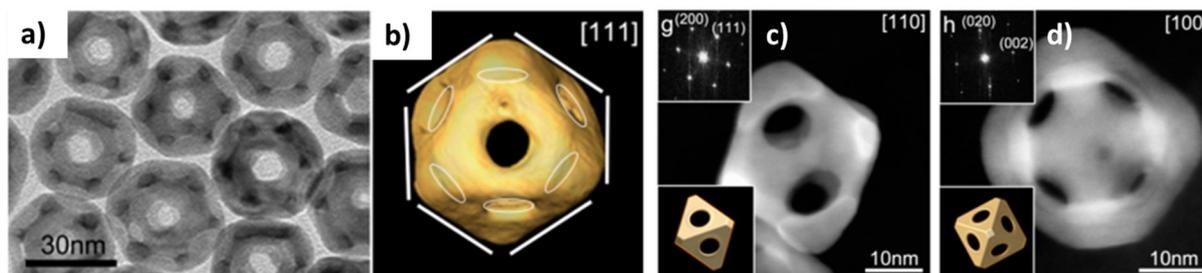


Figure 4 : Nanocages alliages or-argent : a) cliché MET, b) reconstitution 3D par tomographie MET selon le plan cristallographique (111), c) et d) clichés STEM selon les plans cristallographiques (110) et (100), respectivement.^[44]

Zhang *et al.*^[46] ont utilisé le phénomène de remplacement galvanique afin de synthétiser des nanocages d'or doubles. La première étape est la synthèse de nanocages d'or par remplacement galvanique à partir de nanocubes d'argent (*Figure 5a*, étape 1). La seconde étape est celle de la fonctionnalisation des cages d'or par le 4-aminothiophenol qui sert d'espaceur lors de la croissance d'une nouvelle écorce d'argent (*Figure 5a*, étapes 2 et 3). Finalement, celle-ci est transformée en écorce d'or par remplacement galvanique lors de l'ajout d' HAuCl_4 , ce qui donne naissance à des doubles nanocages d'or (*Figure 5a*, étape 4).

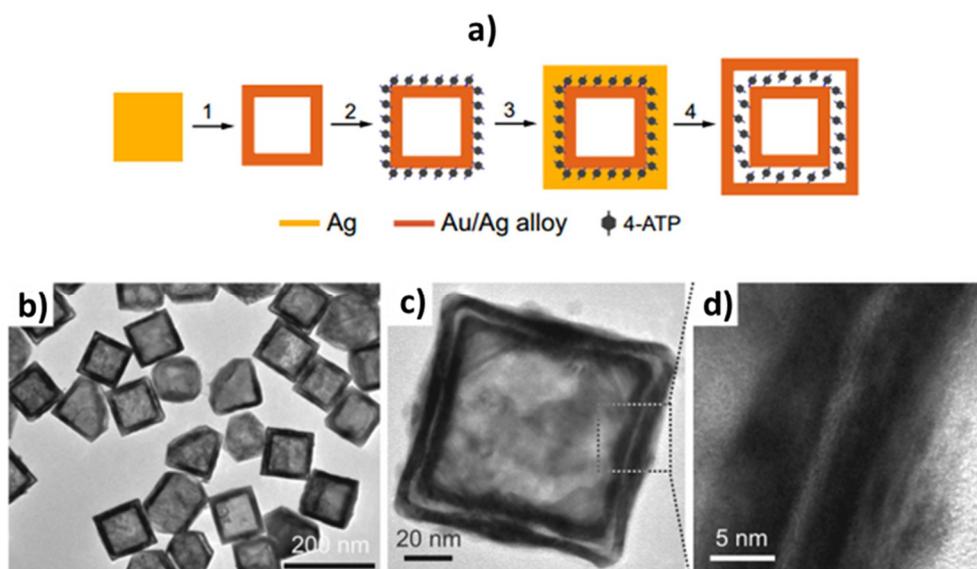


Figure 5 : a) Schéma de la synthèse et clichés MET à b) faible grandissement, c) et d) fort grandissement de doubles nanocages d'or.^[46]

En conclusion, la synthèse de nanocages d'or par remplacement galvanique a été rapportée de nombreuses fois dans la littérature. Cependant, toutes les cages obtenues sont exclusivement de morphologie hexagonale ou octaédrique.

Notre stratégie de synthèse de nanocages d'or est basée sur l'utilisation de particules hybrides silice/polystyrène comme moules. Le nombre de nodules de PS permet alors de contrôler le nombre d'ouvertures des nanocages d'or. Ce procédé de synthèse ouvre donc la voie à l'obtention de nanocages d'or de morphologies pour l'instant non observées.

3 Synthèse de nanocages d'or présentant un nombre contrôlé d'ouvertures

Notre stratégie de synthèse se déroule en 5 étapes (Figure 6). Le protocole de synthèse de l'écorce d'or est inspiré de celui développé par Halas *et al* pour la synthèse de particules de silice entourées d'une écorce d'or.^[47-49] La première étape est la croissance du cœur de silice de multipodes hybrides silice/PS (Figure 6, étape 1). La seconde étape est la fonctionnalisation régiosélective de la surface de la silice, non protégée par les nodules de PS, par des groupements amine (Figure 6, étape 2). La troisième étape consiste à adsorber spécifiquement des nanoparticules d'or sur les groupements amines (Figure 6, étape 3). Lors de la quatrième étape ces nanoparticules d'or servent alors à initier la croissance d'une écorce d'or seulement sur la partie non protégée de la surface de la silice (Figure 6, étape 4). Enfin, la cinquième étape est la dissolution des nodules de PS suivie de celle de la silice (Figure 6, étape 5).

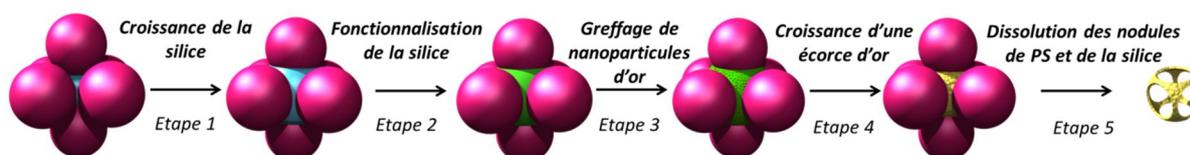


Figure 6 : Schéma de la synthèse de nanocages d'or à 6 ouvertures via l'utilisation d'hexapodes comme moules sacrificiels.

3.1 Croissance du cœur de silice

La croissance du cœur de silice des multipodes hybrides silice/PS se fait en milieu Stöber. Lors de cette croissance la silice adopte la forme des nodules de PS. La difficulté principale consiste ici à éviter au maximum la nucléation secondaire de particules de silice, source de

pollution lors des étapes suivantes, aussi bien en solution que sur les nodules de PS. Deux paramètres expérimentaux sont à prendre en compte pour limiter cette nucléation secondaire : le volume de TEOS ajouté et la quantité d'ammoniaque.

La quantité de solution d'ammoniaque permet de contrôler la cinétique des réactions d'hydrolyse-polycondensation ainsi que le taux d'hydrolyse des molécules de TEOS ajoutées de par la quantité d'eau apportée. Un apport trop important en ammoniaque provoque la nucléation de particules de silice sur les nodules de PS (Figure 7a). La réduction de la quantité d'ammoniaque ajoutée permet de limiter ce phénomène (Figure 7b).

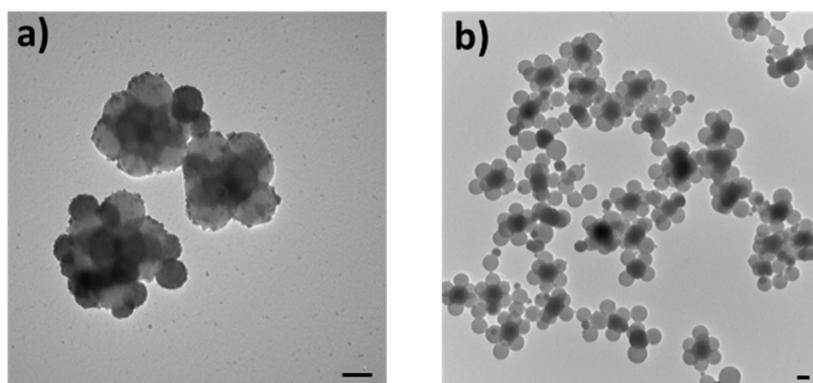


Figure 7 : Clichés MET d'hexapodes après croissance du cœur de silice pour un volume d'ammoniaque de a) 3,5 mL et b) 2 mL. $V_{hybrides} = 1$ mL, $V_{teos} = 1$ mL.

La quantité de TEOS ajoutée s'avère aussi être un paramètre important. Lorsque le volume de TEOS ajouté augmente la taille du cœur de silice augmente également. Néanmoins, les clichés MET ci-dessous montrent que lorsque la quantité de TEOS ajoutée est supérieure à 50 μ L, une nucléation secondaire de particules de silice sur les nodules de PS a lieu (Tableau 1).

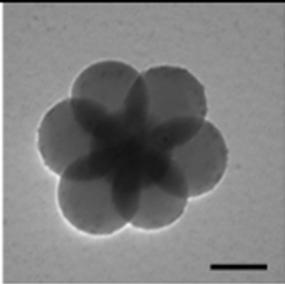
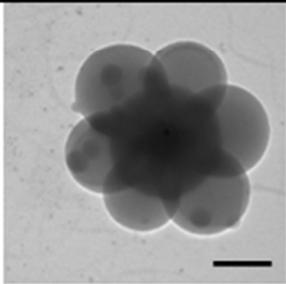
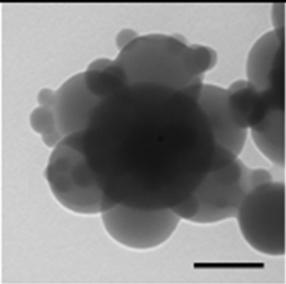
Volume de TEOS ajouté (μ L)	50	100	250
Envergure particule (nm)	150	200	240
Clichés MET			

Tableau 1 : Etude de l'influence du volume de TEOS ajouté lors de l'étape de recroissance du cœur de silice. $V_{hybrides} = 1$ mL, $V_{NH_4OH} = 2$ mL,

Protocole – Croissance du cœur de silice des colloïdes hybrides silice/PS

Dans un ballon de 250 mL sont introduits 1 mL de suspension de multipodes hybrides, 45 mL d'éthanol absolu (100%, VWR) et 2 mL de solution d'ammoniaque (30% NH₃, Carlo Erba). Cette suspension est mise sous vive agitation pendant 10 min. Puis, 500 µL d'une solution de TEOS (98% TEOS, Aldrich) à 10 % volumique dans l'éthanol sont ajoutés à l'aide d'un pousse-seringue à 2 mL/h sous agitation modérée. Le système est alors laissé sous agitation pendant 3 heures.

Le même protocole a été systématiquement appliqué aux monopodes, bipodes, tripodes, tétrapodes, hexapodes et dodécapodes. Les clichés de microscopie électronique à transmission et à balayage mettent en évidence que les objets obtenus présentent dans tous les cas une morphologie homogène (Figure 8).

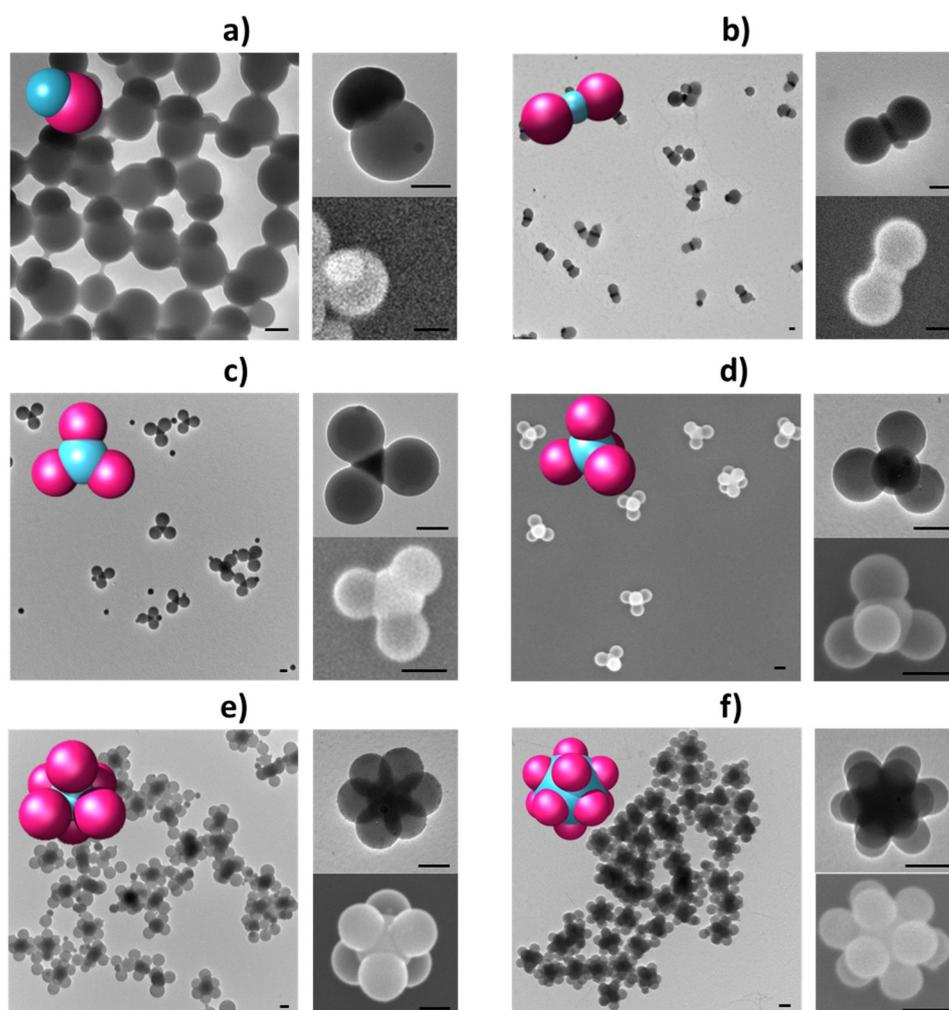


Figure 8 : Clichés MET d'hybrides dont le cœur de silice a été regrossi. a) Monopodes, b) Bipodes, c) Tripodes, d) Tétrapodes, e) Hexapodes et f) Dodécapodes. Barre d'échelle = 100 nm.

3.2 Fonctionnalisation et greffage de nanoparticules d'or

L'aminosilane utilisé est le triméthoxysilylpropyléthylènediamine (EDPS, *Figure 9a*). Cette molécule a pour particularité de posséder deux groupements amine, ce qui permet d'augmenter leur quantité en surface des particules par rapport à des aminosilanes monofonctionnels plus conventionnels tel que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTMS, *Figure 9b*) par exemple. Waddell *et al.*^[50] ont réalisé une étude du greffage des organosilanes en surface de particules de silice et ils ont mis en évidence que le taux nominal d'aminosilane nécessaire pour greffer une monocouche à la surface de particules de silice est de 2 molécules/nm². Afin de saturer de manière certaine la surface des particules le taux de greffage que nous avons utilisé est de 20 fonctions/nm². Dans le cas de la synthèse de nanocages d'or ce taux n'apparaît pas suffisant pour une fonctionnalisation optimale. Les écorces d'or obtenues ne sont pas homogènes. Nous avons donc trouvé que le taux nominal optimal de fonctionnalisation par l'EDPS pour la synthèse de nanocages d'or est de 200 molécules/nm². Ceci peut s'expliquer par le fait que les organosilanes sont de bons solvants du PS. Les molécules d'EDPS peuvent donc gonfler les nodules de PS, ce qui diminue leur disponibilité pour la fonctionnalisation de surface de la silice.

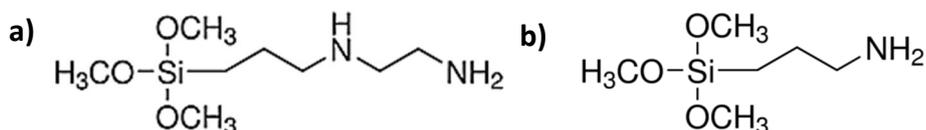


Figure 9 : Formules développées du a) triméthoxysilylpropyléthylènediamine (EDPS) et b) 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS).

Il est important de noter que le greffage d'un aminosilane à la surface de particules de silice induit leur agrégation. En effet, la stabilité colloïdale des particules de silice dans l'eau est principalement assurée par les groupements silanols déprotonés en surface qui leur confèrent une charge surfacique négative pour des valeurs de pH supérieures à 2 (car le point isoélectrique de silice est égal à 2). Or le greffage de groupements amines, dont le pKa est compris entre 10 et 11, écrante les charges négatives assurant la stabilité colloïdale des multipodes hybrides silice/PS. Il est donc nécessaire d'ajouter un tensioactif non-ionique tel que le synperonic NP30 afin d'assurer la stabilité colloïdale des particules hybrides fonctionnalisées.

Afin de mieux comprendre le phénomène de déstabilisation des colloïdes hybrides, des mesures de potentiels zéta à différents pH avant et après fonctionnalisation ont été effectuées.

Les résultats obtenus mettent en avant un potentiel zéta négatif quel que soit les conditions expérimentales, ne permettant donc pas d'expliquer l'instabilité des particules après fonctionnalisation par l'EDPS (Figure 10). Ceci peut s'expliquer par le fait que la mesure de potentiel zéta permet de caractériser la charge électrique globale en surface des particules et ne permet donc pas de caractériser la charge de surface du cœur de silice entourés des nodules de PS. Ce sont ces derniers qui participent essentiellement à la mesure du potentiel zéta, qui est donc négatif du fait de la présence résiduelle d'amorceur et de SDS. La déstabilisation des multipodes après leur fonctionnalisation par un aminosilane peut s'expliquer par l'existence d'interactions physiques (liaisons hydrogène) entre multipodes ou électrostatiques entre les cœurs de silice chargés positivement et les nodules de PS chargés négativement.

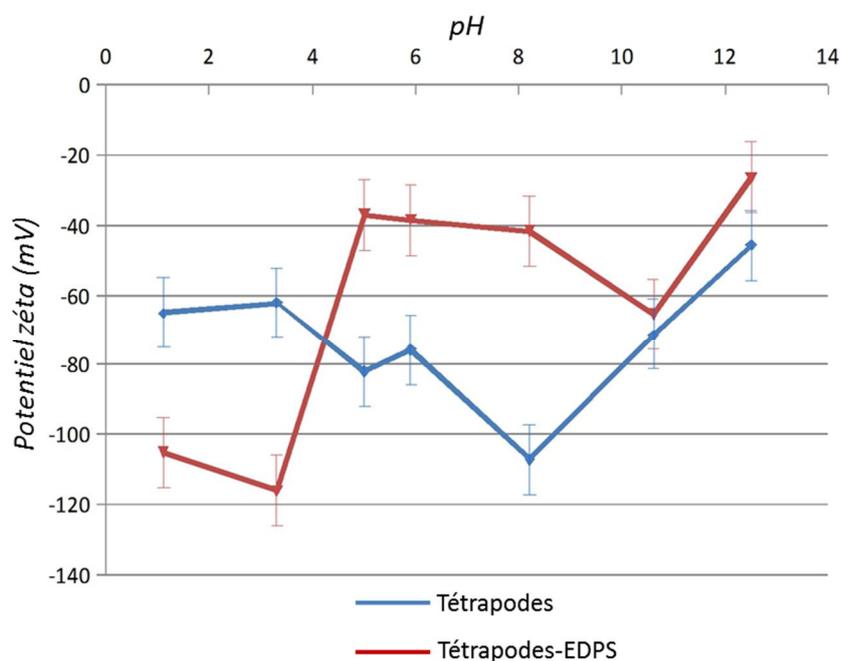


Figure 10 : Mesures du potentiel zéta avant et après fonctionnalisation de colloïdes hybrides silice/PS de type tétrapodes.

Protocole – Fonctionnalisation de la surface de la silice des hybrides silice/PS

10 mL de suspension de colloïdes hybrides silice/PS après recroissance du cœur de silice sont mis en présence de 60 μL d'une solution d'EDPS (97%, Aldrich) à 10^{-2} mol/L. Le système est agité pendant 3 heures à température ambiante puis pendant 1h à 45°C. La suspension est finalement lavée par 3 cycles de centrifugation à 2000 rpm pendant 30 min puis redispersée dans 2 mL d'eau et 20 μL d'une solution aqueuse de synperonic NP30 (99%, Aldrich) à 150 g/L.

Les groupements amine à la surface des cœurs de silice des multipodes sont partiellement protonés dans l'eau. Ils constituent donc, à un pH inférieur à 10, des sites privilégiés pour l'adsorption spécifique de nanoparticules d'or chargées négativement synthétisées par le protocole de Duff *et al*^[51]. La dissolution des nodules de PS permet de mettre en évidence la fonctionnalisation régiosélective de la surface des particules de silice. Ce protocole a été appliqué à des colloïdes hybrides comportant deux, trois, quatre, six et douze nodules de PS (Figure 11).

Protocole – Synthèse et adsorption de nanoparticules d'or en surface des cœurs de silice des multipodes

Une suspension de nanoparticules d'or est synthétisée en mélangeant 45 mL d'eau distillée, 1,5 mL de solution aqueuse de NaOH (Hydroxyde de sodium en pastille min 99%, Sigma-Aldrich) à 8 g/L, 1 mL d'une solution aqueuse de THPC (1,2 mL de THPC (80% dans l'eau, Aldrich) dans 98,8 mL d'eau distillée) et 2 mL d'une solution aqueuse de H₂AuCl₄ (> 99.9% H₂AuCl₄.3H₂O, Aldrich) à 10 g/L. Le système est agité pendant 10 min puis stocké à 4°C.

L'adsorption de nanoparticules d'or en surface de la silice fonctionnalisée est réalisée par la mise en présence de 100 µL de colloïdes hybrides silice/PS préalablement fonctionnalisés par des groupements amine et de 500 µL de suspension de nanoparticules d'or dans un tube à essai de 15 mL. Le système est agité pendant toute une nuit. La suspension est lavée par 3 cycles de centrifugation à 2000 rpm pendant 15 min suivi de la redispersion des particules dans 400 µL d'eau et 200 µL d'une solution de PVP ($M_w = 29\ 000$ g/L) à 10 g/L.

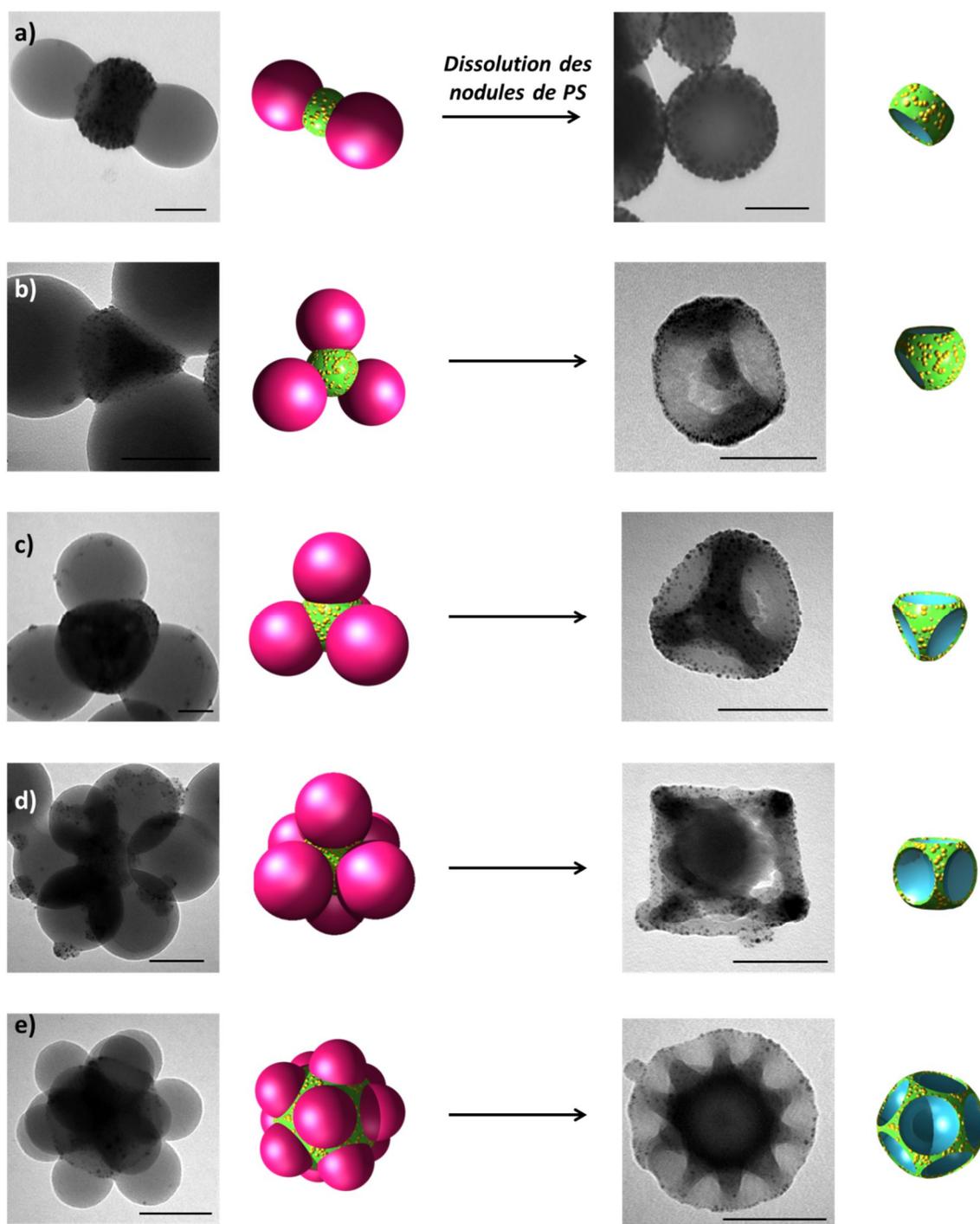


Figure 11 : Clichés MET et représentation schématique de colloïdes silice/PS de type a) Bipodes, b) Tripodes, c) Tétrapodes, d) Hexapodes et e) Dodécapodes après fonctionnalisation par des groupements amine, absorption régiosélective de nanoparticules d'or, avant (à gauche) et après (à droite) dissolution des nodules de PS. Barre d'échelle = 100 nm.

3.3 Croissance d'une écorce d'or et dissolution des nodules de PS et du cœur de silice

La croissance d'une écorce d'or est initiée à la surface des particules de silice par les nanoparticules d'or présentes en surface. Cette étape est basée sur la réduction d'un sel d'or (+III), HAuCl_4 , par un agent réducteur, le formaldéhyde. La difficulté de cette étape consiste à

obtenir une écorce d'or la plus robuste possible afin d'assurer la tenue mécanique de la cage d'or lors de la dissolution des particules de silice et de PS.

Nous avons mis en évidence deux paramètres importants pour le contrôle de la croissance de l'écorce d'or :

-L'âge de la solution aqueuse de sel d'or. Celle-ci est préparée à partir d' HAuCl_4 et de K_2CO_3 , qui réagissent pour former des complexes $\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}^-$ (où x est compris entre 0 et 4). Il a été montré que cette réaction est fortement dépendante du temps^[52] et est associée à une augmentation du pH. Cette augmentation du pH entraîne une augmentation de la réactivité du formaldéhyde (Figure 12), comme il a été démontré par Mallory et al.^[53], ce qui permet de générer une écorce d'or plus homogène (Figure 14 a et b).

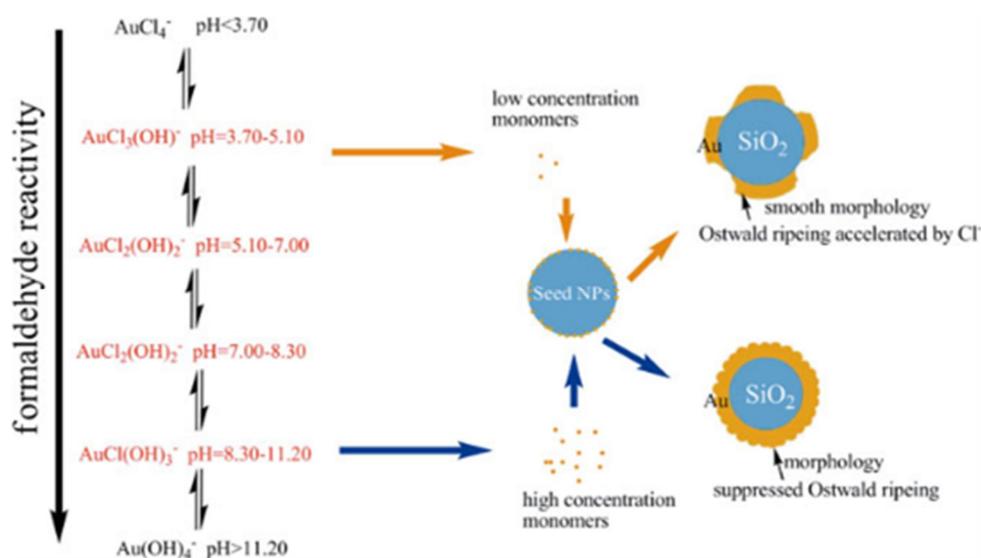


Figure 12 : Etude de la réactivité du formaldéhyde en fonction de la nature des complexes d'or formés et du pH de la solution.^[52]

-L'ajout d'un polymère, la polyvinylpyrrolidone (PVP) (Figure 13), couramment utilisé pour assurer la stabilisation des colloïdes métalliques. Ceci permet d'éviter la formation d'agrégats de nanoparticules d'or. De plus, Blanchard *et al.*^[54] ont mis en évidence le pouvoir réducteur des amines lors de la formation de nanoparticules d'or. Il est donc très probable que la présence de PVP aide également à la formation de l'écorce d'or (Figure 14 c et d).

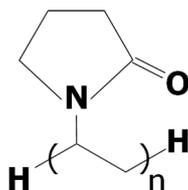


Figure 13 : Formule développée de la polyvinylpyrrolidone (PVP).

Protocole – Synthèse d'une écorce d'or

La solution aqueuse contenant le précurseur d'or est préparée une semaine avant la synthèse de l'écorce d'or. Les concentrations en réactifs sont les suivantes : 0,4 g/L de HAuCl_4 et 1,25 g/L K_2CO_3 . Typiquement, 10 mL de solution sont préparés. La solution est stockée une semaine à 4°C.

Dans un eppendorf de 500 μL sont ajoutés : 20 μL de colloïdes hybrides dont le cœur de silice est décoré de nanoparticules d'or, 100 μL d'une solution aqueuse de PVP ($M_w = 29\,000$ g/L) à 10 g/L, 200 μL d'eau distillée, 90 μL de la solution de sel d'or préparée précédemment et 20 μL d'une solution de formaldéhyde (5 μL formaldéhyde à 37%_w dans 15 μL d'eau distillée). Le système est finalement agité au vortex puis laissé sous agitation modérée pendant 2 jours.

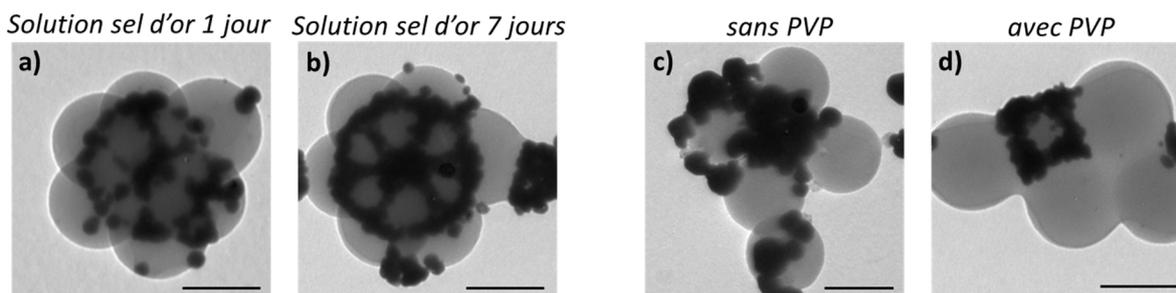


Figure 14 : Clichés MET à l'issue de la synthèse d'une écorce d'or à partir d'hexapodes, en utilisant une solution aqueuse de sel d'or âgée de a) seulement un jour et b) d'une semaine en présence de PVP et c) sans PVP et d) avec PVP utilisant une solution de sel d'or âgée de 7 jours. Barre d'échelle = 100 nm.

Finalement, les nodules de PS sont dissous dans un excès de THF puis la silice est dissoute dans une solution aqueuse d'acide fluoridrique à 2 % volumique.

Protocole – Dissolution des nodules de PS

Un volume V de suspension de particules est mélangé à un volume de THF égal à $3V$. La suspension est ensuite agitée pendant 3 heures. Les chaînes de PS sont alors éliminées lors de deux cycles de centrifugation à 3000 rpm suivis par une redispersion dans le THF, puis un cycle de centrifugation à 3000 rpm suivi par une redispersion dans l'éthanol.

Protocole – Dissolution de la silice

Un volume V de suspension de particules est mélangé à un volume égal à $3V$ d'une solution aqueuse de HF à 2% volumique. La suspension est enfin lavée par 3 cycles de centrifugation à 500 rpm / redispersion des particules dans l'éthanol.

L'observation d'anneaux d'or est aisée sur la grille de microscopie car ceux-ci ne peuvent adopter qu'une seule et unique orientation (Figure 15 à droite).

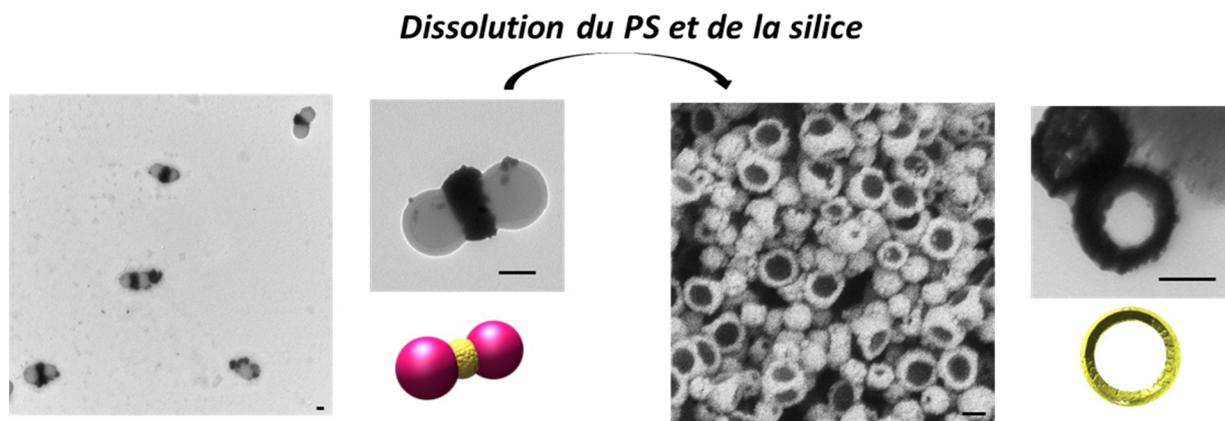


Figure 15 : A gauche : clichés MET à faible et fort grossissement de bipodes silice/PS après la croissance d'une écorce d'or à la surface de la silice et à droite : clichés MEB à faible grossissement et MET à fort grossissement d'anneaux d'or (après dissolution de la silice et des nodules de PS). Barre d'échelle = 100nm.

En revanche, l'observation des nanocages d'or à 3, 4, 6 et 12 ouvertures s'avère plus délicate. En effet, ces nanocages peuvent être orientées de trois manières différentes sur la grille de microscopie (Figure 16).

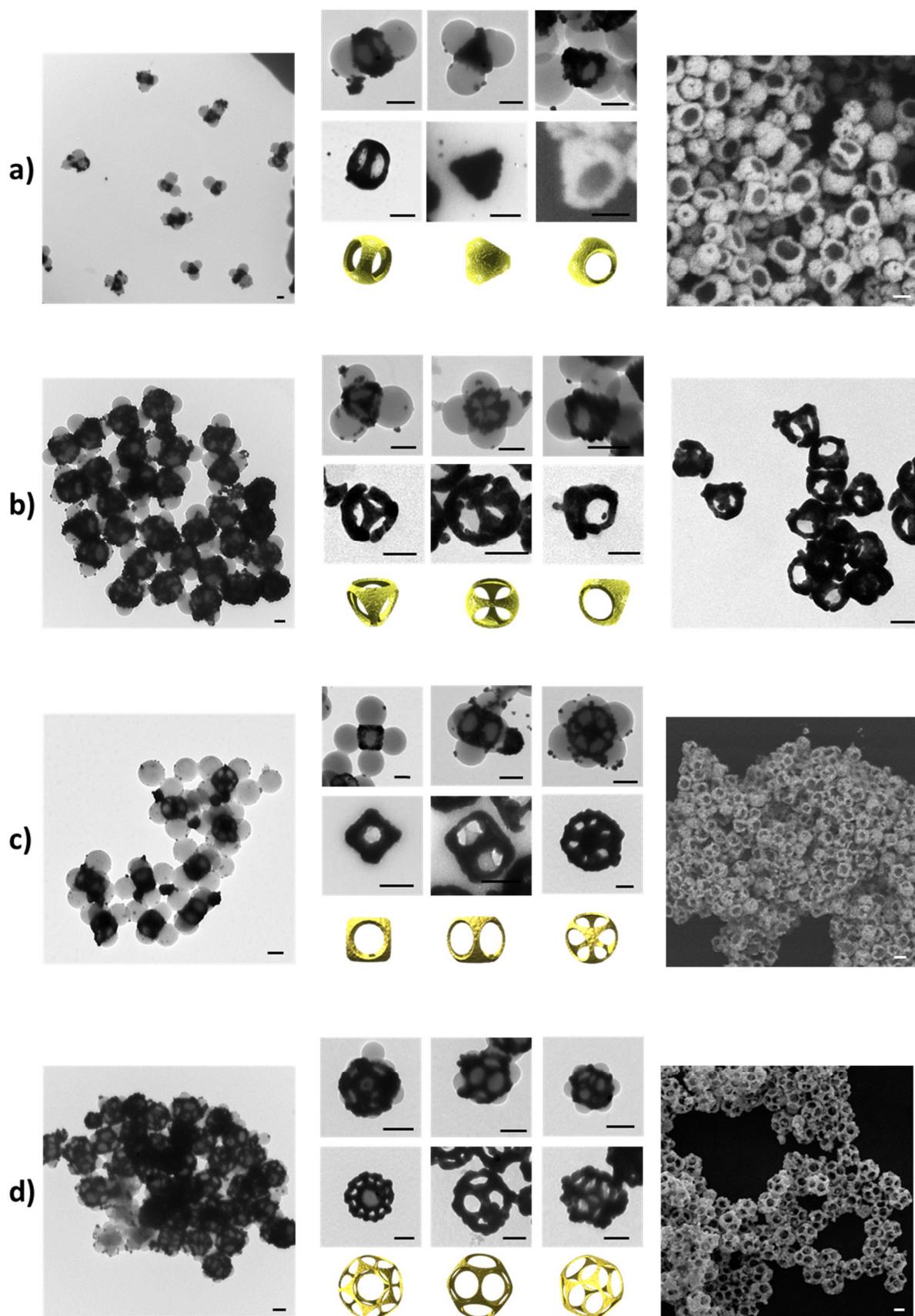


Figure 16 : Clichés MET et MEB mettant en évidence la formation d'une écorce d'or avant (à gauche) et après (à droite) dissolution de la silice et des nodules de PS à partir de colloïdes hybrides silice/PS de type a) tripodes, b) tétrapodes, c) hexapodes et d) dodécapodes. Au centre : zoom sur les

différentes orientations des nanocages d'or sur la grille de microscopie avant (en haut) et après (en bas) dissolution des nodules de PS et du cœur de silice. Barre d'échelle = 100 nm.

3.4 Caractérisation des propriétés optiques des nanocages d'or

Dans l'objectif de corrélérer le plus fidèlement possible les propriétés optiques des nanocages à leur morphologie, une série d'expériences a été réalisée en collaboration avec l'équipe d'Ovidiu Ersen de l'Institut de Physique et de Chimie de Strasbourg (IPCMS) et l'équipe de Fabrice Vallée de l'Institut Lumière Matière (ILM) à Lyon.

3.4.1 Mesures expérimentales des spectres d'extinction à l'échelle de la particule unique

Dans un premier temps, une suspension diluée de nanocages d'or a été déposée par « spin-coating » à l'IPCMS sur une grille de microscopie électronique en transmission, faite d'un substrat de silicium recouvert d'une membrane de silice, afin que celles-ci soient bien espacées sur la grille (interdistance d'au moins 1 micron) et ainsi s'affranchir de toute interaction interparticulaire. Lors de l'observation à faible grossissement, une nanocage d'or est alors localisée sur le substrat et sa position est ensuite précisément indexée (Figure 17), afin de permettre par la suite l'enregistrement de son spectre d'extinction avec précision.

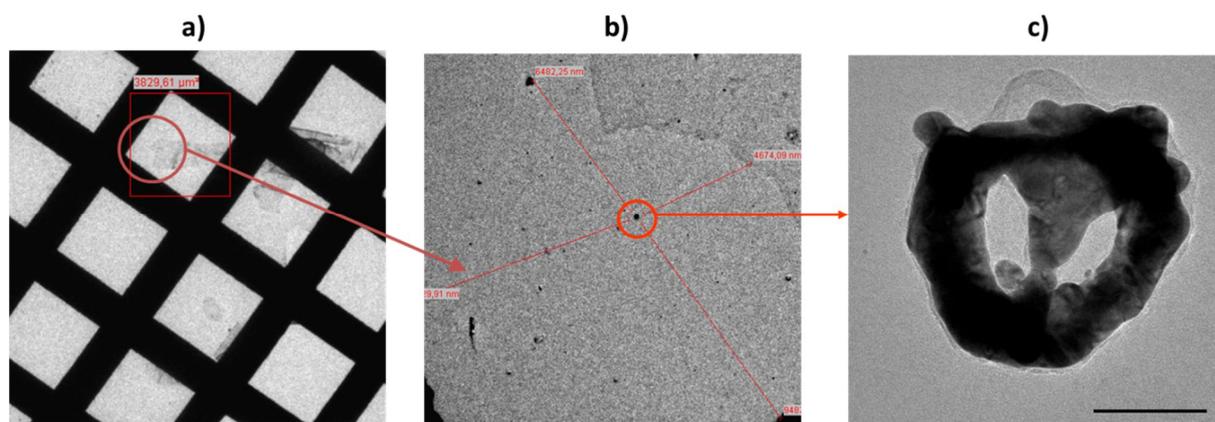


Figure 17 : *Processus de localisation d'une nanocage d'or à 3 ouvertures sur une grille de MET : a) Repérage à faible grossissement, b) puis à fort grossissement et c) cliché MET de la nanocage d'or localisée. Barre d'échelle : 100 nm.*

Les propriétés optiques des nanocages ainsi localisées sur la grille de microscopie ont ensuite été déterminées par Spectroscopie par modulation spatiale (SMS pour Spatial Modulation Spectroscopy) à l'ILM. Cette technique est basée sur la modulation spatiale de la position

d'une particule donnée sous un faisceau laser focalisé et sur la détection de la modulation concomitante de la lumière transmise. Cette technique est la seule permettant une mesure directe et quantitative de la section absolue d'extinction des nanoparticules étudiées.

Les spectres obtenus pour une nanocage à 3 ouvertures montrent une résonance plasmon dépendante de la polarisation. En effet, la réponse optique mesurée à un angle de polarisation égal à 75° se situe à 950 nm et est décalée vers le proche infrarouge (~ 1020 nm) lorsqu'elle est mesurée à un angle de polarisation égal à 345° (*Figure 18a*).

La réponse optique d'une nanocage à 4 ou 6 ouvertures n'est pas dépendante de l'angle de polarisation. La réponse optique d'une nanocage d'or à 4 ouvertures présente une résonance plasmon à 900 nm (*Figure 18b*), celle-ci étant légèrement décalée vers le rouge (~ 925 nm) pour une nanocage présentant 6 ouvertures (*Figure 18c*). Un épaulement autour de 800 nm est également visible sur le spectre de cette dernière.

Le spectre d'une nanocage d'or à 12 ouvertures avant dissolution des nodules de PS et du cœur de silice a également été enregistré. Deux maxima d'extinction sont visibles à 450 nm et 560 nm (*Figure 18d*).

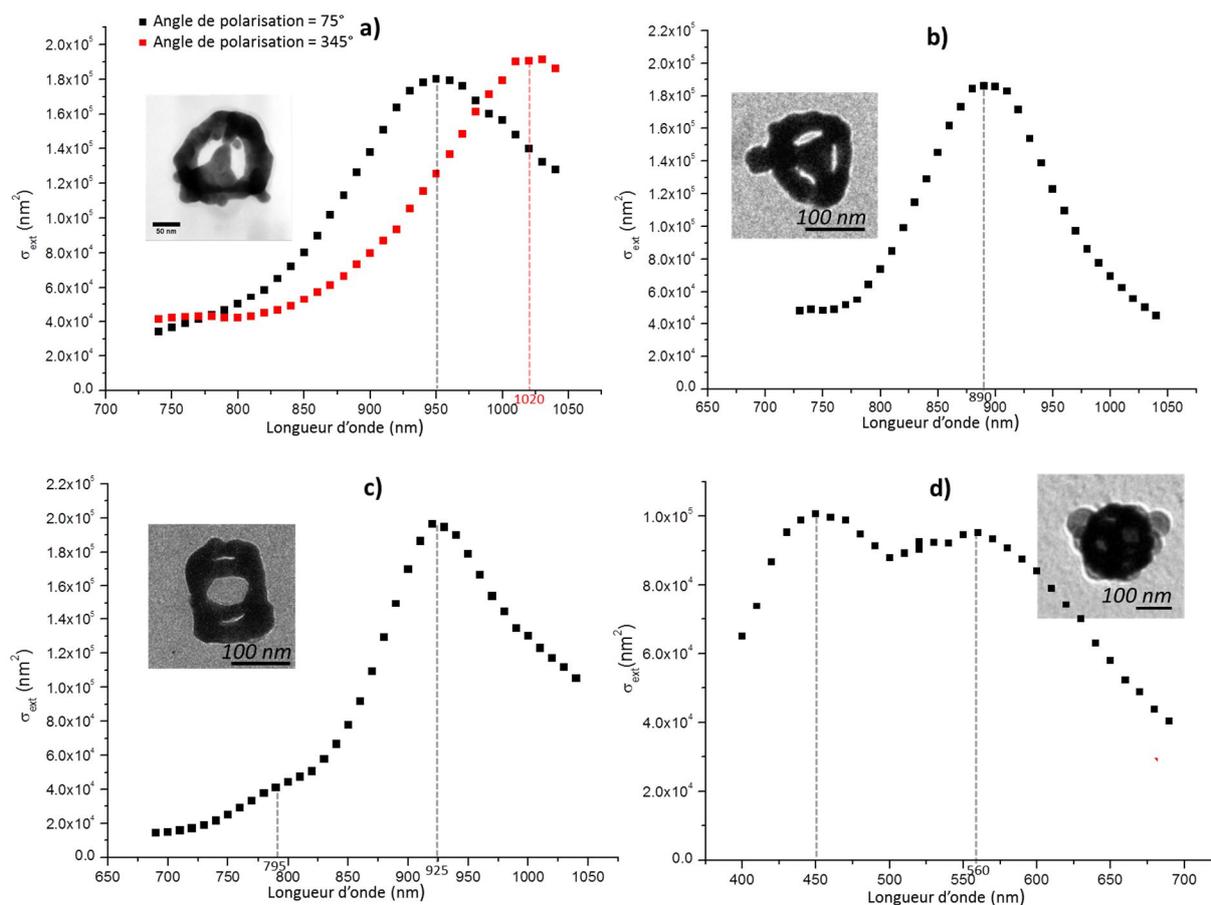


Figure 18 : Spectres d'extinction d'une nanocage à a) 3 ouvertures, b) 4 ouvertures, c) 6 ouvertures et d) 12 ouvertures possédant le cœur de silice et les nodules de PS.

3.4.2 Reconstruction 3D par tomographie électronique

Dans le but de caractériser plus en détails la morphologie des nanocages d'or étudiées par SMS, celles-ci ont été analysées par tomographie électronique afin d'en obtenir une reconstruction 3D et de compter avec certitude le nombre d'ouvertures. L'analyse par tomographie électronique des nanocages a été réalisée à l'IPCMS grâce au repérage préalablement effectué. En effet, la microscopie électronique conventionnelle permet uniquement l'acquisition de projections de nanostructures en deux dimensions. L'analyse par tomographie électronique, quant à elle, permet de déterminer la structure de nanoparticules en trois dimensions. Son principe consiste à reconstruire le volume à partir d'une ou de plusieurs séries de projections en deux dimensions, obtenues en inclinant l'échantillon à différents angles d'inclinaison précis par rapport au faisceau d'électrons. A l'aide de différents algorithmes capables de passer d'un ensemble de projections à une représentation volumique,

le volume de la nanostructure étudiée est reconstitué. La résolution finale dans le volume reconstruit dépend essentiellement du nombre des projections acquises et de l'angle maximal de d'inclinaison du porte-échantillon, mais également des caractéristiques de l'objet.

Des expériences de tomographie électronique ont été réalisées en mode STEM et des séries d'images ont été collectées grâce à une rotation de l'échantillon de -55° à $+72,5^\circ$ avec un pas de $2,5^\circ$. Le mode STEM-HAADF (High Angle Annular Dark Field) permet d'augmenter le contraste, en comparaison avec le STEM-BF (Bright Field), du fait de sa plus grande sensibilité à la charge atomique du noyau des éléments étudiés, ce qui facilite la résolution spatiale des nanostructures.

La *Figure 19a* montre des clichés de STEM-HAADF et STEM-BF de nanocages à 3 ouvertures enregistrés à deux angles d'observation différents permettant d'extraire les sections virtuelles dans le plan XY (*Figure 19b*) afin d'obtenir *in fine* une reconstruction 3D de la nanocage d'or (*Figure 19c*).

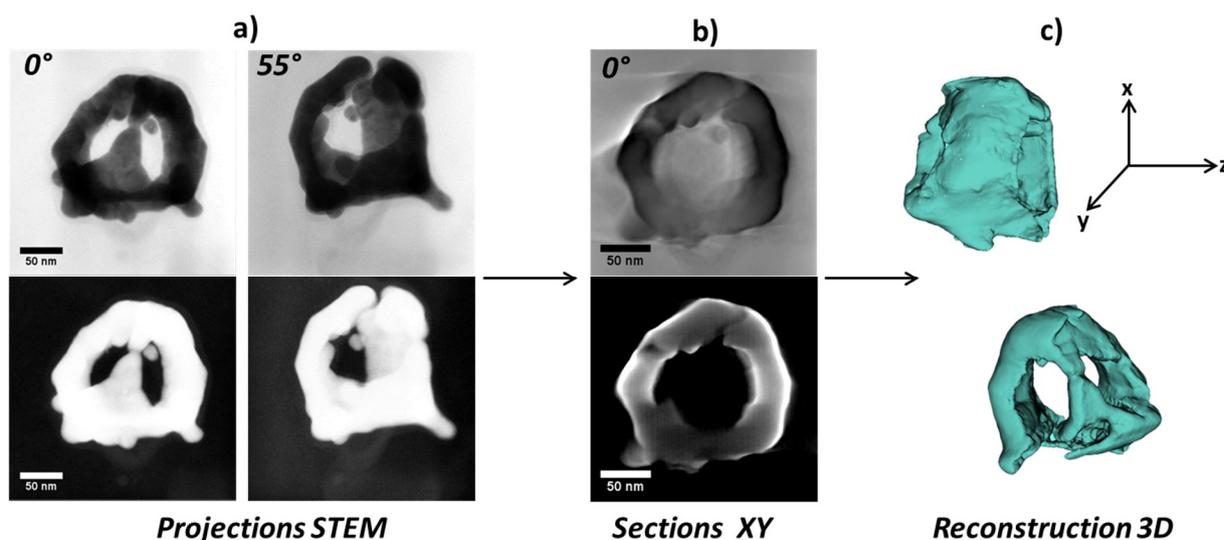


Figure 19 : a) Projections STEM-BF (en haut) et STEM-HAADF (en bas) enregistrées à 0° et -55° d'une nanocage à 3 ouvertures, b) sections virtuelles enregistrées à 0° STEM-BF (en haut) et STEM-HAADF (en bas) dans le plan XY extraites de la reconstruction et c) reconstruction 3D d'une nanocages d'or à trois ouvertures.

Grâce aux séries de clichés obtenus, les structures en trois dimensions des nanocages d'or à 3, 4 et 12 ouvertures ont pu être reconstruites permettant d'affirmer avec certitude leur morphologie (Figure 20).

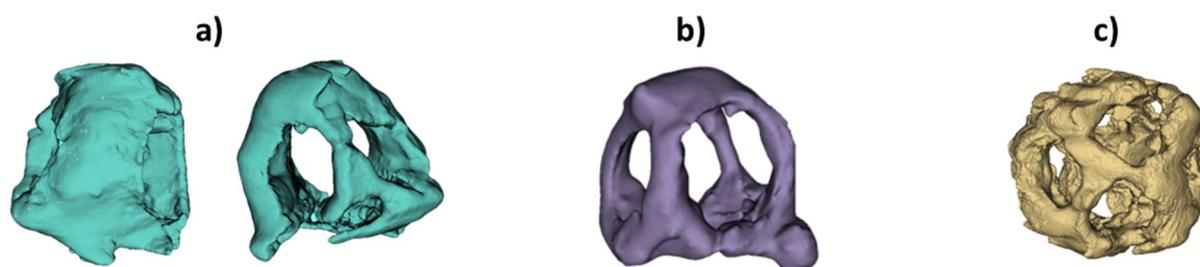


Figure 20 : Reconstructions 3D par tomographie STEM de nanocages d'or à a) 3, b) 4 et c) 12 (droite) ouvertures.

D'autre part, leurs différentes caractéristiques morphologiques (nombre d'ouvertures, diamètre de chaque ouverture et épaisseur de chaque arête) ont pu être déterminées avec précision. La *Figure 21* montre les résultats obtenus pour une nanocage à 3 ouvertures.

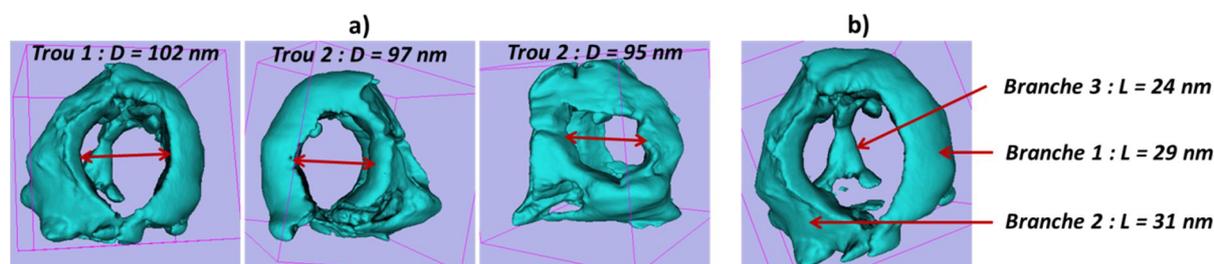


Figure 21 : Détermination des paramètres morphologiques d'une nanocage d'or à 3 ouvertures.

Les valeurs moyennes des paramètres structuraux des nanocages à 3, 4 et 12 ouvertures déterminées par tomographie électronique et celles déduites des clichés MET pour les nanocages à 2 et 6 ouvertures sont répertoriées dans le *Tableau 2*.

Nombre d'ouvertures	2	3	4	6	12
Envergure des ouvertures (nm)	105	98	86	81	12
Épaisseur des arêtes (nm)	41	28	32	22	5

Tableau 2 : Valeurs moyennes mesurées grâce à la reconstruction 3D par tomographie électronique et par microscopie électronique le cas échéant de l'envergure des ouvertures et de l'épaisseur des arêtes de nanocages d'or à 2, 3, 4, 6 et 12 ouvertures.

3.4.3 Simulations des spectres d'extinction

Dans le but d'analyser plus en détails l'influence de la morphologie des nanocages sur les propriétés optiques, celles-ci ont également été simulées. Les variations des sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion des nanocages d'or en fonction de la longueur

d'onde ont été calculées à l'ILM à l'aide du logiciel Comsol et d'un algorithme basé sur la « méthode des éléments finis » afin de résoudre numériquement les équations de Maxwell. Dans ce modèle, le seul paramètre non fixé est le nombre d'ouvertures. Le rayon interne, le rayon externe, l'épaisseur des arêtes et le diamètre des ouvertures sont fixés (Tableau 3).

Rayon interne (nm)	52,5
Rayon externe (nm)	77,5
Epaisseur arêtes (nm)	10
Diamètre ouvertures (nm)	25

Tableau 3 : Paramètres géométriques utilisés pour la modélisation des nanocages d'or lors de la simulation des sections efficaces d'extinction.

Pour les calculs, la valeur de l'indice de réfraction de l'or massif est calculée à partir des valeurs des permittivités diélectriques établies par Johnson et Christy en 1972.^[55] Les nanocages étaient supposées être entourées et remplies par de l'air. Les spectres simulés des nanocages à 2, 3, 4 ou 6 ouvertures présentent un pic principal, dont la position se décale vers le rouge lorsque le nombre d'ouvertures augmente (Figure 22 et Figure 23a et b). Le spectre calculé pour les nanocages à 12 ouvertures présente 2 pics d'intensité comparable, à des longueurs d'onde plus faibles (Figure 23c).

Compte tenu de la relativement grande taille des nanocages synthétisées (ca. >50 nm de diamètre), nous pouvons noter que les valeurs des sections efficaces de diffusion des nanocages à 2, 3, 4 ou 6 ouvertures sont plus élevées que celles des sections efficaces d'absorption. Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans la littérature.^[56,57] A l'inverse, les nanocages à 12 ouvertures semblent beaucoup plus absorber la lumière que la diffuser. Ceci peut être expliqué par la plus grande porosité de cette nanostructure. La valeur de son indice effectif de réfraction, calculé par la formule Bohren-Huffman^[58], est donc plus faible. Le rapport entre l'indice effectif de réfraction et l'indice de réfraction de milieu diminue donc drastiquement, celui-ci entrant en compte lors de la résolution des équations de Mie a pour conséquence la chute de la valeur de la section efficace de diffusion. Ceci laisse envisager de potentielles applications en tant qu'agents thérapeutiques photothermiques, comme cela a déjà été démontré pour des nanocages à 6 ouvertures de petites tailles.^[56,57]

Les spectres simulés des nanocages à 2 ou 3 ouvertures révèlent une forte dépendance en fonction de la polarisation du rayonnement incident. En effet, le pic de résonance plasmon principal se décale vers le rouge lorsqu'on passe d'une polarisation parallèle à une

polarisation orthogonale à l'axe des trous (respectivement au plan des trous) pour les nanocages à 2 (respectivement 3) ouvertures (*Figure 22*). L'effet de la polarisation est en accord avec les mesures réalisées sur une seule nanocage d'or à 3 ouvertures. En revanche, le pic principal mesuré est décalé d'environ 200 nm vers le rouge en comparaison avec les simulations.

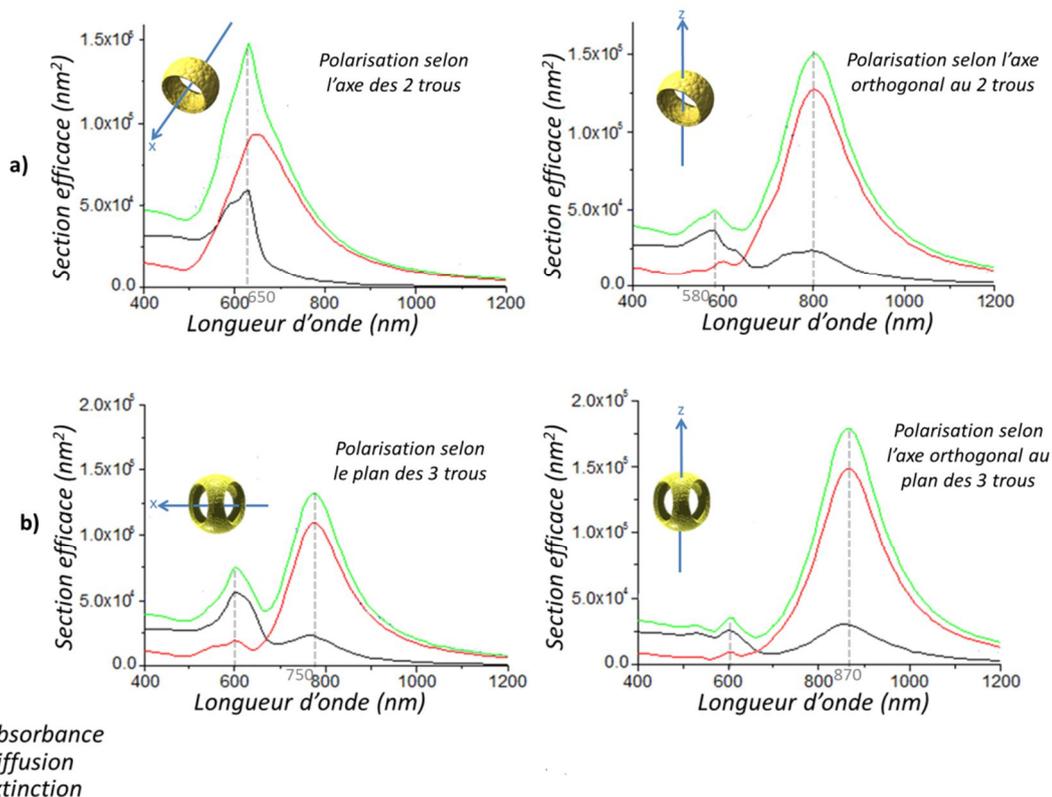


Figure 22 : Spectres d'absorbance, de diffusion et d'extinction simulés de nanocages d'or à : a) 2 et b) 3 ouvertures en fonction de la polarisation.

A l'inverse, du fait de leurs morphologies hautement symétriques, les réponses optiques des nanocages d'or à 4, 6 et 12 ouvertures ne sont pas dépendantes de la polarisation (*Figure 23*). Les résultats expérimentaux mesurés sur une nanocage d'or à 4 et 6 ouvertures sont relativement proches des données numériques.

Concernant les mesures effectuées sur une nanocage d'or à 12 trous, un décalage des 2 pics d'environ 180 nm vers le bleu est observé par rapport aux calculs, lié à la différence entre les valeurs des paramètres morphologiques de la nanocage étudiée expérimentalement et celles utilisées lors des simulations (*Figure 23c*).

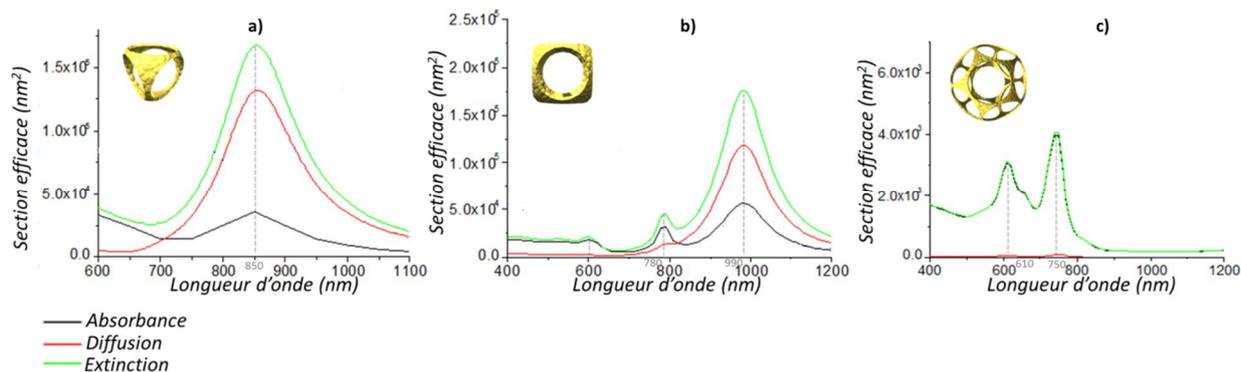


Figure 23 : Spectres d'absorbance, de diffusion et d'extinction simulés de nanocages à : a) 4, b) 6 et c) 12 ouvertures.

Ces travaux théoriques montrent que le nombre d'ouvertures est un paramètre permettant de moduler les propriétés optiques des nanocages d'or. Cependant, ce paramètre ne permet pas à lui seul d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus. En effet, les différences observées dans les largeurs de pic ainsi que le décalage des pics principaux vers le rouge des nanocages à 3 et 12 (Tableau 4) pourraient être attribués au fait que les nanocages dans un échantillon réel peuvent présenter une distribution de taille, de l'épaisseur de leurs parois et de la taille des ouvertures (Figure 21). Il a en effet été montré par Chen *et al.*^[56] qu'une réduction de seulement 2 nm de l'épaisseur des arêtes de nanocages d'or à 6 ouvertures a pour conséquence un décalage de 100 nm du pic d'extinction vers le rouge.

Nombre d'ouvertures	3	4	6	12
λ (nm) théorique	600 ; 750 / 600 ; 870	850	780 ; 990	610 ; 750
λ (nm) expérimentale	n.m / 950 ; n.m / 1020	890	795 ; 925	450 ; 560

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des positions (λ) théoriques et expérimentales des pics des sections efficaces d'extinction de nanocages d'or à 3, 4, 6 et 12 ouvertures. n.m. : non mesurée (plage de longueurs d'onde étudiées trop faible).

4 Conclusion

Nous avons mis au point un protocole de synthèse de nanocages d'or à nombre contrôlés d'ouvertures à haut rendement en morphologie. Ce protocole est basé sur l'utilisation de colloïdes hybrides silice/PS comme masques sacrificiels. La caractérisation de la structure 3D des nanocages d'or à 3, 4 et 12 ouvertures a été réalisée, celle des nano-anneaux d'or et des nanocages à 6 ouvertures reste à faire. Les spectres d'extinction UV-visible sur particule

unique des nanocages à 3, 4, 6 et 12 ouvertures ont été enregistrés et mettent en évidence une résonance plasmon dans le domaine du proche infrarouge. Les travaux numériques mettent en évidence que le nombre d'ouvertures est un paramètre important à considérer pour le contrôle des propriétés optiques.

Pour aller plus loin dans cette thématique, nous nous sommes également intéressés à la synthèse de nanocages d'or à cœur d'oxyde de fer, dans le but de produire des entités présentant à la fois des propriétés magnétiques et plasmoniques. Cette étude a été menée en étroite collaboration avec Stéphane Mornet et Alexandra Madeira de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). La seule et unique étape variant par rapport au protocole de synthèse des nanocages d'or présenté précédemment consiste en l'utilisation de particules d'oxyde de fer qui sont ensuite recouvertes d'une écorce de silice comme germes de départ (*Figure 24*).

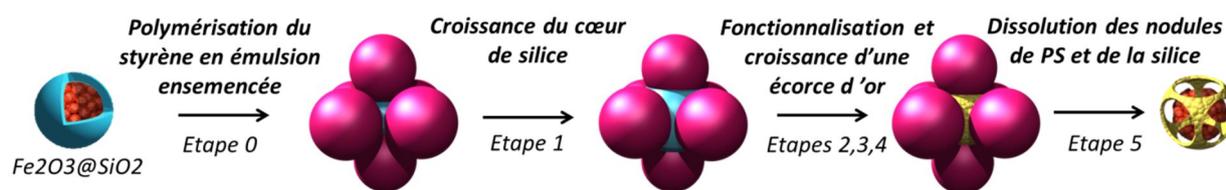


Figure 24 : Schéma de la synthèse de nanocages d'or contenant un cœur magnétique.

La stratégie employée pour la fabrication des particules germes magnétiques, développée par Stéphane Mornet au cours de sa thèse^[59], consiste en la synthèse de nanoparticules de maghémite (Fe_2O_3) stabilisées par un acide gras et dispersées dans le cyclohexane. Par sonication, la formation de gouttelettes de cyclohexane se fait par la suite dans l'eau (miniémulsion directe). Une évaporation du cyclohexane est réalisée forçant ainsi le regroupement des nanoparticules contenues dans la gouttelette. Cette étape donne alors naissance à des agrégats de taille nanométrique. Ces agrégats n'étant pas stables dans un milieu hydro-alcoolique, une première étape de croissance de silice est réalisée dans l'eau. Il y a alors formation de nouvelles particules « multi-cœurs de maghémite-silice » qui sont à présent stables dans le milieu hydro-alcoolique.

Protocole – Synthèse de particules de maghémite

Dans un ballon de 50 ml, 3,84 ml de cyclohexane, 360 μL de solution mère (463g/L) de maghémite de 9 nm de diamètre et 20,8 ml d'une solution de SDS à 50 mM sont ajoutés. Le ballon est plongé dans un bain à ultra-son afin de pré émulsifier le mélange. Pendant 20 minutes, une sonde ultra-sons est plongée dans le ballon avec une pulsation de 2-3 et une amplitude de 40%. Le ballon ouvert est placé dans un bain d'huile à 70°C durant 2h avec un léger flux d'azote. Une fois le cyclohexane évaporé, un volume d'eau ultra-pure et de SDS à 20mM, afin d'avoir une concentration en particules de 2,5g/L et une concentration en SDS de 20mM sont ajoutés à la solution. Le mélange est placé dans un ballon de 100ml, puis un volume d'ammoniaque (28-30%) $V_{\text{NH}_4\text{OH}}$ correspondant à 5% du volume total et un volume de TEOS V_{TEOS} correspondant à 0,5% du volume total sont ajoutés sous agitation magnétique. Le ballon surmonté d'un réfrigérant est placé dans un bain d'huile porté à 40°C durant 2h. Un lavage par centrifugation est alors effectué (9000 tr/min durant 15 minutes. La solution est redispersée dans 20,5 ml d'eau ultra-pure.

Cette fois-ci, les germes sont caractérisés par un indice de polydispersité élevé. En effet, les particules de maghémite présentent un indice de polydispersité de 1,21. Huit populations de taille peuvent être distinguées. La population majoritaire est celle de particules dont le diamètre moyen est de 68 nm (*Figure 25a*), elles sont présentes à hauteur de 21 %. Les populations de particules présentant un diamètre moyen de 75 nm, 54 nm et 117 nm représentent respectivement 15 %, 14 % et 12 % de la population totale.

Cette polydispersité engendre également une large distribution de taille dans les lots de particules de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (*Figure 25b*). La population majoritaire représente 21 % des particules et est caractérisée par un diamètre moyen de 95 nm.

Protocole – Synthèse de particules de maghémite@silice

Dans un ballon en verre de 250 mL, sous agitation magnétique, sont introduits 136,5 mL d'éthanol, 10,5 mL d'ammoniaque (28 - 30 %) correspondant à $[\text{NH}_3] \approx 1 \text{ M}$, puis 2,5 mL de suspension aqueuse de particules de maghémite ($[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 2,77 \cdot 10^{13} \text{ part/L}$). Le volume V_{TEOS} de TEOS calculé et sa vitesse d'ajout fixée à 0,5 mL/h sont contrôlés par un pousse seringue automatique (par exemple l'ajout de 31 μL de TEOS permet de passer d'un diamètre moyen de 68 nm à 95 nm).

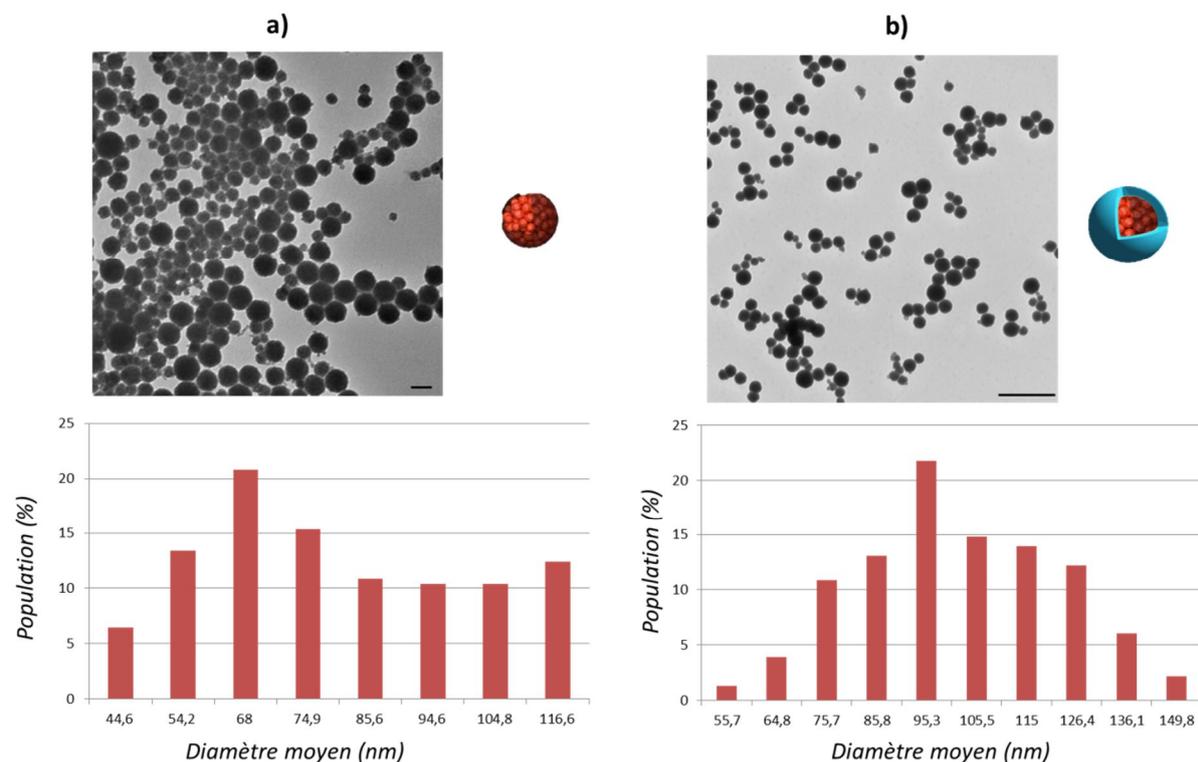


Figure 25 : Clichés MET et distribution en tailles de particules de maghémite a) avant et b) après croissance d'une écorce de silice. Barre d'échelle : 500 nm.

La quantité de particules $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ synthétisée n'est pas suffisante pour effectuer une polymérisation du styrène ensemencée afin d'obtenir des particules hybrides. La polymérisation est donc réalisée à partir d'un mélange de germes $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ et de particules de silice où le rapport des concentrations est de 2,6/97,4. Le diamètre des particules de silice est de 85 nm.

La polydispersité en taille des particules de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ engendre une polydispersité en morphologie des hybrides $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2 / \text{PS}$. La très grande majorité des germes étant des particules de silice de diamètre égal à 85 nm, les particules hybrides synthétisées sont à 45% composées de 6 nodules de PS. Des particules de type octopodes ont également été obtenues à hauteur de 30 %. Les particules possédant 2, 3, 4, 5, 7, 9 et 10 nodules de PS sont minoritaires (Figure 26a).

Afin de séparer les particules hybrides contenant un cœur magnétique de celles contenant seulement un cœur de silice, un champ magnétique a été appliqué à l'aide d'un aimant. Ceci permet alors d'obtenir majoritairement (c.a.d > 50 %) des particules composées de 10 nodules de PS ou plus. Les autres morphologies obtenues correspondent à des particules composées de 2, 3, 6 et 8 latex de PS à hauteur de 12, 9, 9 et 10 %. Les statistiques révèlent également la

présence de particules à 4, 5, 7 et 9 nodules de PS en quantités nettement inférieures (*Figure 26b*).

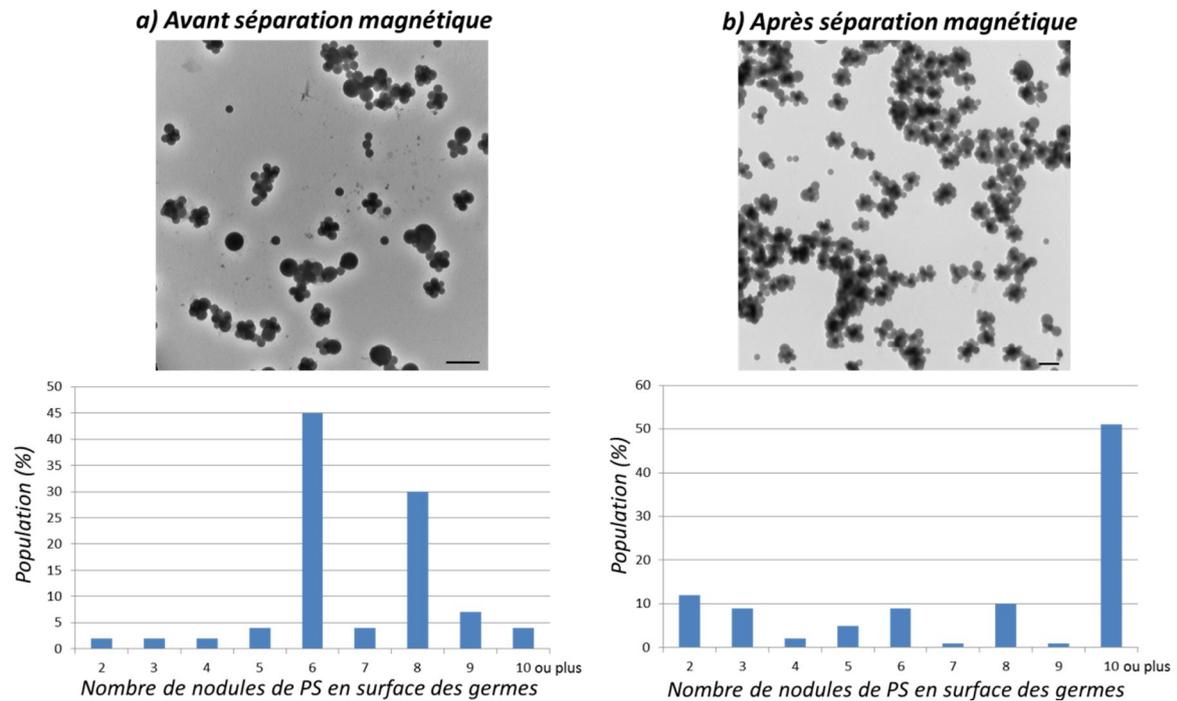


Figure 26 : Clichés MET et répartition des morphologies des particules hybrides en fonction du nombre de nodules de PS en surface des germes a) avant et b) après séparation magnétique. Barre d'échelle : 500 nm.

Un seul et même lot donne donc naissance à des nanocages d'or à nombre d'ouvertures variable contenant un cœur magnétique. Les clichés STEM couplés à une cartographie EDS permettent de mettre en évidence la présence d'une particule d'oxyde de fer au sein des nanocages d'or (*Figure 27*).

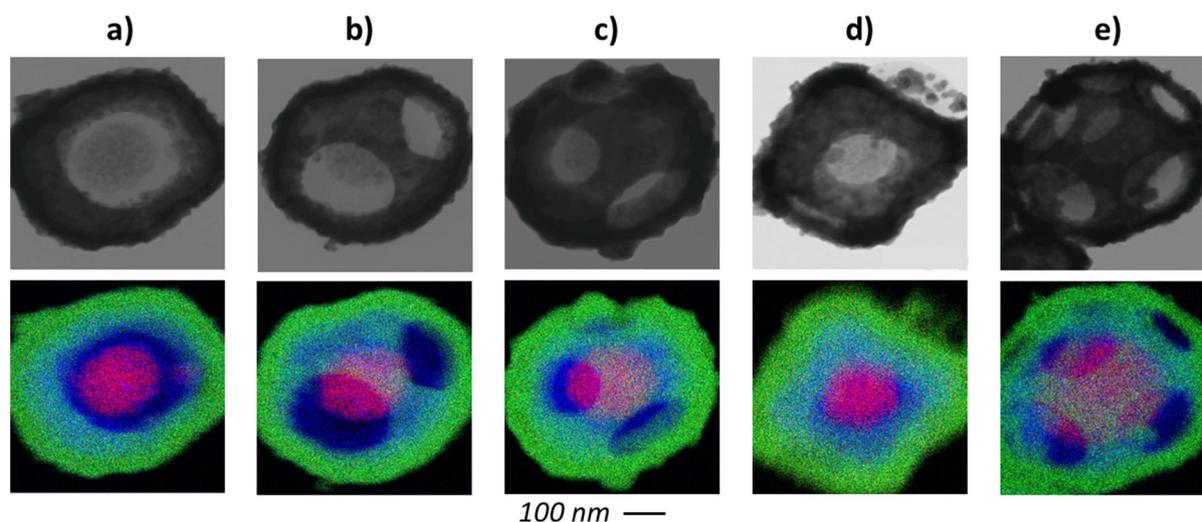


Figure 27 : Clichés MET (en haut) et cartographie EDS (en bas) de nanocages d'or possédant un cœur magnétique et présentant a) 2 ouvertures, b) 3 ouvertures, c) 4 ouvertures, d) 6 ouvertures et e) 12 ouvertures. Vert = Au, Bleu = Si, Rouge = Fe. Barre d'échelle = 100 nm.

Nous pouvons néanmoins noter que le cœur de silice n'a pas pu être retiré. En effet, le protocole employé pour le dissoudre via l'ajout d'acide fluorhydrique (HF) a également pour effet de dissoudre les particules d'oxyde de fer (Figure 28).

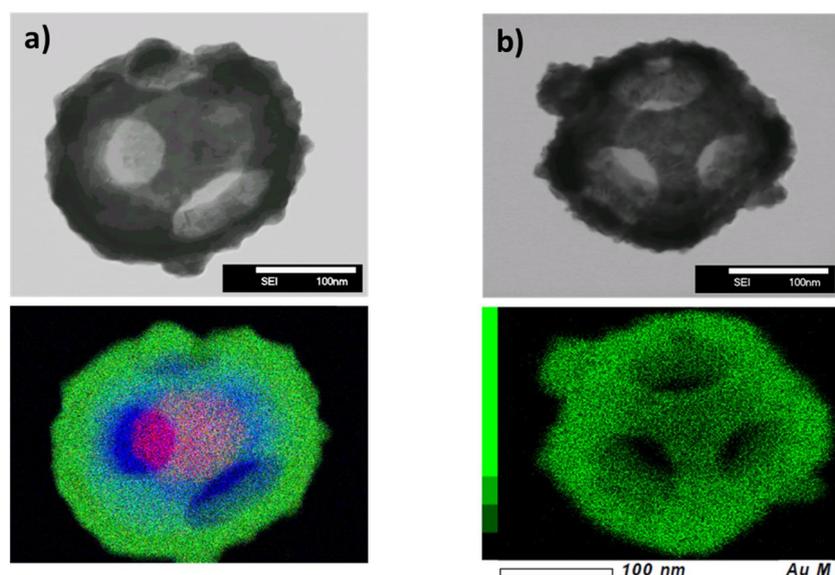


Figure 28 : Clichés STEM (en haut) et cartographie EDS de nanocages d'or à 4 ouvertures a) avant et b) après la dissolution de la silice et de la maghémite par le HF. Vert = Au, Bleu = Si, Rouge = Fe. Barre d'échelle = 100 nm.

Références

- [1] *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Berlin Heidelberg, **1988**.
- [2] P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, *306*, 566–613.
- [3] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 874–881.
- [4] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- [5] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6755.
- [6] L. M. Liz-Marzán, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2006**, *22*, 32–41.
- [7] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- [8] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [9] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, J. Wang, *Langmuir* **2008**, *24*, 5233–5237.
- [10] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science* **1997**, *277*, 1078–1081.
- [11] J. Liu, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6642–6643.
- [12] M. J. Abrams, B. A. Murrer, *Science* **1993**, *261*, 725–730.
- [13] K. Sokolov, M. Follen, J. Aaron, I. Pavlova, A. Malpica, R. Lotan, R. Richards-Kortum, *Cancer Res.* **2003**, *63*, 1999–2004.
- [14] H. Liao, C. L. Nehl, J. H. Hafner, *Nanomed.* **2006**, *1*, 201–208.
- [15] J. L. West, N. J. Halas, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2003**, *5*, 285–292.
- [16] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, R. Drezek, *Technol. Cancer Res. Treat.* **2004**, *3*, 33–40.
- [17] M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1084–1094.
- [18] H. Cang, T. Sun, Z.-Y. Li, J. Chen, B. J. Wiley, Y. Xia, X. Li, *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 3048.
- [19] M. Quinten, U. Kreibig, *Surf. Sci.* **1986**, *172*, 557–577.
- [20] C. G. Blatchford, J. R. Campbell, J. A. Creighton, *Surf. Sci.* **1982**, *120*, 435–455.
- [21] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410–8426.
- [22] B. M. I. van der Zande, M. R. Böhmer, L. G. J. Fokkink, C. Schönenberger, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 852–854.
- [23] C. A. Foss, G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2963–2971.
- [24] S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, C. R. C. Wang, *Langmuir* **1999**, *15*, 701–709.
- [25] C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 80–82.
- [26] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316–14317.
- [27] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- [28] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524–534.
- [29] S. J. Oldenburg, J. B. Jackson, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2897–2899.
- [30] Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176–2179.
- [31] Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 641–646.
- [32] J. Yang, J. Y. Lee, H.-P. Too, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19208–19212.
- [33] Y. Yin, C. Erdonmez, S. Aloni, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12671–12673.
- [34] J.-W. Kim, R. J. Larsen, D. A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14374–14377.
- [35] J. Chen, B. Wiley, J. McLellan, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2058–2062.

- [36] E. González, F. Merkoçi, R. Arenal, J. Arbiol, J. Esteve, N. G. Bastús, V. Puntès, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *4*, 200–208.
- [37] D. Wan, X. Xia, Y. Wang, Y. Xia, *Small* **2013**, *9*, 3111–3117.
- [38] X. Lu, L. Au, J. McLellan, Z.-Y. Li, M. Marquez, Y. Xia, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1764–1769.
- [39] J. Chen, J. M. McLellan, A. Siekkinen, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14776–14777.
- [40] F. Fievet, J. p. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.* **1989**, *14*, 29–34.
- [41] Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1569–1572.
- [42] S. E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun, X. Lu, L. Au, C. M. Cobley, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1587–1595.
- [43] S. E. Skrabalak, L. Au, X. Li, Y. Xia, *Nat. Protoc.* **2007**, *2*, 2182–2190.
- [44] B. Goris, L. Polavarapu, S. Bals, G. Van Tendeloo, L. M. Liz-Marzán, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3220–3226.
- [45] L. Polavarapu, L. M. Liz-Marzán, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4355–4361.
- [46] W. Zhang, M. Rahmani, W. Niu, S. Ravaine, M. Hong, X. Lu, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8382.
- [47] T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, T. R. Lee, *Langmuir* **2002**, *18*, 4915–4920.
- [48] R. D. Averitt, D. Sarkar, N. J. Halas, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4217–4220.
- [49] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 243–247.
- [50] T. G. Waddell, D. E. Leyden, M. T. DeBello, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5303–5307.
- [51] D. G. Duff, A. Baiker, P. P. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 96–98.
- [52] Z. Liang, Y. Liu, S. S. Ng, X. Li, L. Lai, S. Luo, S. Liu, *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13*, 3301–3311.
- [53] Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu, *Electroless Plating - Fundamentals and Applications*, William Andrew, **1990**.
- [54] J. D. S. Newman, G. J. Blanchard, *Langmuir* **2006**, *22*, 5882–5887.
- [55] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- [56] J. Chen, B. Wiley, Z.-Y. Li, D. Campbell, F. Saeki, H. Cang, L. Au, J. Lee, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2255–2261.
- [57] S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3177–3184.
- [58] C. F. Bohren, D. R. Huffman, in *Absorpt. Scatt. Light Small Part.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **1998**, pp. 1–11.
- [59] S. Mornet, *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, n° 2536, **2002**.

Chapitre 4 :
Assemblage de molécules
colloïdales hybrides silice/PS

Comme il a été mentionné au cours du Chapitre 1, plusieurs équipes de recherche ont rapporté la formation d'assemblages directionnels de particules via la création d'interactions entre des patches polymères. Kumacheva *et al.*^[1] ont par exemple fonctionnalisé les extrémités de nanobâtonnets d'or par des chaînes de PS. Ils ont ensuite étudié leur comportement dans différents mélanges de solvants et ont observé leur auto-assemblage sous forme de clusters et de chaînes, suivant la composition de ceux-ci.

Liz-Marzán *et al.*^[2] ont réalisé une étude similaire sur des nanoparticules d'or en forme d'haltères présentant des chaînes de PS seulement à leurs extrémités. En contrôlant la teneur en eau du milieu, ils ont observé l'assemblage des nanoparticules sous forme de clusters.

Kraft *et al.*^[3-6] ont quant à eux étudié l'assemblage de particules polymères réticulées présentant une protrusion de monomère. Les protrusions étant collantes, leur coalescence conduit à la formation de clusters de morphologie originale, qui sont ensuite figés via la polymérisation des protrusions.

En nous inspirant de ces travaux, nous avons développé une stratégie d'assemblage de particules hybrides silice/PS qui consiste à favoriser les interactions entre les chaînes constituant les nodules de PS, qui jouent alors le rôle de patches, en contrôlant la composition du solvant. Le mauvais solvant pour le PS choisi est l'éthanol absolu. En ce qui concerne les bons solvants nous avons choisi d'étudier l'effet du THF (dans le quel le PS est très soluble) et du DMF (dans lequel la solubilité du PS est moins importante). Le *Tableau 1* recense les paramètres de Hildebrand du PS ainsi que ceux de plusieurs solvants communs et permet d'évaluer la solubilité du PS dans différents solvants. Cette théorie s'applique à des molécules aprotiques non polaires et faiblement polaires (moment dipolaire < 2 debye) et est donc très utilisée dans le domaine des polymères. Les paramètres de Hildebrand sont calculés en considérant la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion des molécules étudiées. Ainsi, plus le paramètre de Hildebrand du polymère étudié est proche de celui du solvant plus sa solubilité y sera élevée^[7-9].

	<i>EtOH</i>	<i>PS</i>	<i>THF</i>	<i>DMF</i>	<i>Acétone</i>	<i>Toluène</i>
<i>Paramètre de Hildebrand (MPa^{1/2})</i>	26	18,7	18,5	12,07	19,7	18,2

Tableau 1 : Paramètres de Hildebrand du PS et de plusieurs solvants communs.

Nous nous sommes intéressés à l'assemblage de monopodes et de bipodes, c'est-à-dire à des particules présentant respectivement un et deux patches. Les lots choisis sont ceux présentant les meilleurs rendements en morphologie (91 % pour les monopodes et 83 % pour les bipodes, *Tableau 2*) afin d'éviter au maximum la présence de multipodes présentant un nombre différent de nodules de PS, qui pourraient induire des défauts lors de l'assemblage.

	<i>Pureté</i>	<i>Impuretés</i>
<i>Monopodes</i>	91 %	9 % multi-silices
<i>Bipodes</i>	83 %	15 % tripodes, 2 % tétrapodes

Tableau 2 : Rendements morphologiques des lots de monopodes et bipodes utilisés.

Nous avons étudié trois régimes : le premier est celui de la dissolution complète des nodules de PS et fera l'objet d'une première partie, le second est celui de gonflement des nodules couplé à leur dissolution partielle qui fera l'objet d'une seconde partie et le dernier est celui où les nodules de PS ne subissent aucune modification.

1 Régime de dissolution totale des nodules de PS

Lorsque des particules hybrides de type monopodes, dont le cœur de silice a subi une étape de croissance (*Figure 1a*), sont dispersées dans un mélange EtOH / THF ou EtOH / DMF où la fraction volumique en THF ou DMF est au moins égale à 80 %, les molécules de THF ou de DMF gonflent les nodules de PS. Ceci a pour effet de désenchevêtrer les chaînes de PS et d'augmenter le volume libre entre ces dernières, ce qui diminue la température de transition vitreuse des nodules.

Lors de leur observation en microscopie électronique, les nodules de PS n'apparaissent plus comme des zones sphériques (dont le diamètre moyen était de 196 nm dans l'éthanol absolu) mais prennent la forme de « flaques » beaucoup plus étendues (*Figure 1b*), mettant en évidence le gonflement des nodules de PS par les molécules de bon solvant. Une étape ultérieure de centrifugation/redispersion dans l'éthanol permet alors l'élimination des chaînes de PS libres et de synthétiser des particules de silice ayant une forme de « champignon » (*Figure 1c*). Celles-ci présentent un caractère hybride du fait de la présence résiduelle des chaînes de PS liées de manière covalente aux germes de silice initiaux qui n'ont pas été dissoutes.

Protocole – Dissolution totale des nodules de PS dans le THF

100 μL de monopodes ou de bipodes (soit $1,85 \cdot 10^{13}$ part) sont introduits dans un mélange EtOH / THF contenant une fraction volumique x de THF (ici $x = 0,8 - 1$). Le volume total est de 1 mL. Le mélange est agité sur une roue à 20 rpm pendant 2 jours. Les chaînes de PS sont ensuite éliminées par un cycle de centrifugation/redispersion dans l'EtOH.

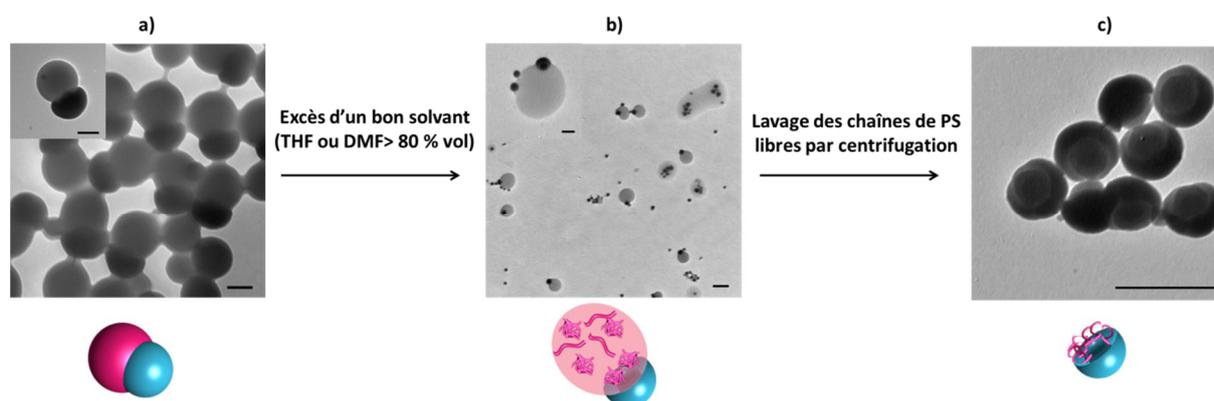


Figure 1 : Clichés MET de particules hybrides de type monopodes dont le cœur de silice a été regressé a) dans l'éthanol absolu, b) après trois jours dans un mélange EtOH / THF ou EtOH / DMF où la fraction volumique THF ou DMF est $\geq 80 \%$ et c) après élimination des chaînes de PS par centrifugation conduisant à la synthèse de particules de silice en forme de « champignon » présentant des chaînes de PS greffées en surface du germe de silice. En bleu : silice et en rose : PS. Barres d'échelle : à faible grossissement 500 nm et à fort grossissement 100 nm.

Une analyse plus fine des clichés de MET (*Figure 2*) permet de mettre en évidence que les nodules gonflés de molécules de solvant peuvent également coalescer entre eux du fait de leur caractère collant. Il en résulte la formation d'entités hybrides contenant 2 ou plusieurs particules de silice, celles-ci étant plus facilement identifiables après élimination des chaînes de PS libres par centrifugation/redispersion dans l'éthanol (*Figure 2 à droite*).

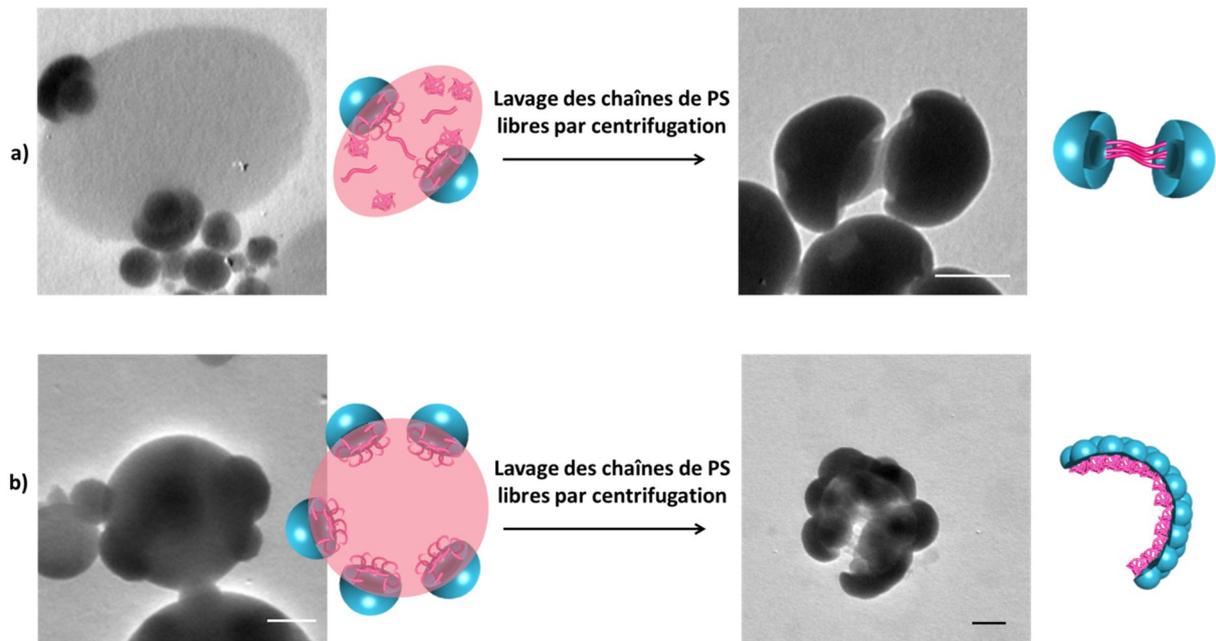


Figure 2 : Clichés MET de structures issues de l'assemblage de a) 2 et b) un grand nombre de monopodes avant (à gauche) et après (à droite) centrifugation. Barres d'échelle : 100 nm.

Des résultats similaires ont été obtenus à partir des particules de type bipodes, dont le cœur de silice a également subi une étape de croissance (Figure 3). Sous l'effet du solvant, les nodules de PS sont également gonflés et peuvent coalescer avec ceux de particules voisines, ce qui donne lieu à la formation d'agrégats hybrides difformes (Figure 3b). L'élimination par centrifugation des chaînes de PS permet d'obtenir des particules de silice présentant deux fossettes au fond desquelles demeurent les chaînes de PS greffées de manière covalente au germe sphérique de silice (Figure 3c).

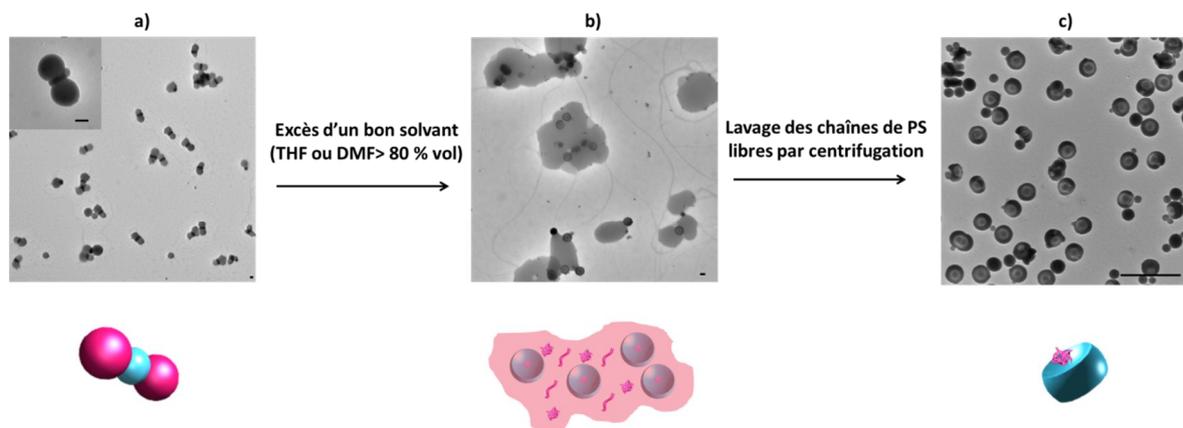


Figure 3 : Clichés MET de particules hybrides de type bipodes dont le cœur de silice a été regrossi a) dans l'éthanol absolu, b) après trois jours dans un mélange EtOH / THF ou EtOH / DMF où la fraction volumique THF ou DMF est ≥ 80 % et c) après élimination des chaînes de PS par centrifugation. Barres d'échelle : à faible grandissement 500 nm et à fort grandissement 100 nm.

La mise en évidence de la présence des chaînes de PS résiduelles au sein des fossettes a été réalisée grâce à un protocole mis en place par Cyril Chomette au cours de ses travaux de thèse à l'ICMCB^[10]. Ce protocole se déroule en trois étapes. La première est une réaction de substitution électrophile permettant la chlorométhylation en para des groupements phényle des chaînes de PS. La seconde réaction est également une substitution électrophile au cours de laquelle les atomes de chlore sont remplacés des groupements amine. La dernière étape est celle de l'adsorption spécifique de nanocolloïdes d'or chargés négativement en surface sur les groupements amine (*Figure 4a*). L'observation des clichés MET permet de mettre en évidence la présence de ces dernières seulement sur les chaînes de PS greffées au fond des fossettes (*Figure 4b*).

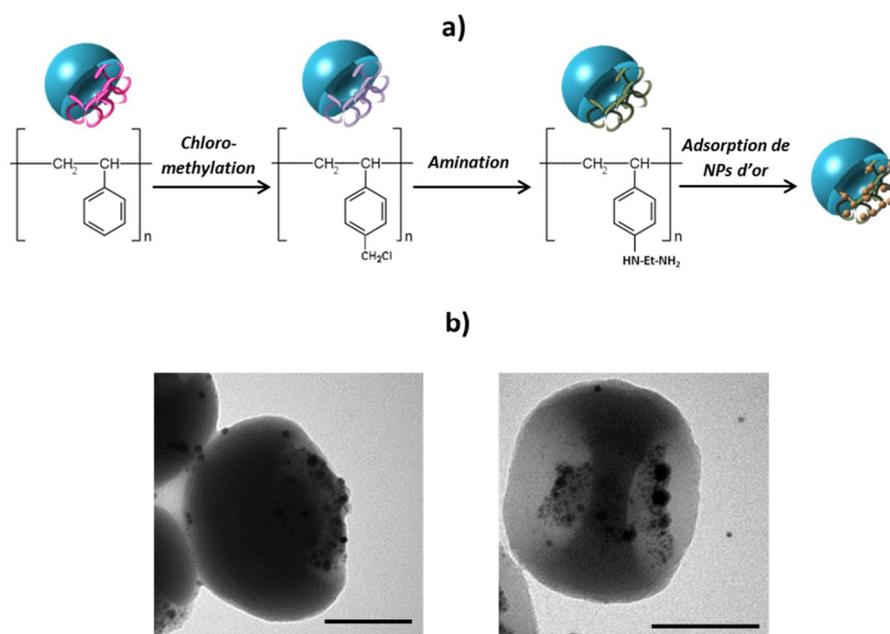


Figure 4 : a) Schéma représentatif des réactions de chloro-méthylation puis d'amination des chaînes de PS résiduelles permettant l'adsorption spécifique de nanocolloïdes d'or, b) Clichés MET de particules de silice de forme « champignon » et à deux fossettes après adsorption de nanocolloïdes d'or sur les chaînes de PS résiduelles. Barres d'échelle : 100 nm.

2 Régime de gonflement et dissolution partielle des nodules de PS

Il semble donc que l'assemblage de particules hybrides silice/PS via l'ajout d'un bon solvant du PS nécessite de contrôler finement les phénomènes de gonflement des nodules de PS et de dissolution des chaînes de PS. Nous nous sommes donc intéressés à moduler le ratio EtOH / DMF afin de contrôler les interactions entre chaînes de PS. Le DMF étant un moins

bon solvant du PS que le THF (*Tableau 1*), il permet de mieux séparer les phases de gonflement des nodules de PS et de leur dissolution.

2.1 Cas des monopodes

Lorsque les monopodes sont introduits dans un mélange EtOH / DMF contenant 70 % volumique de DMF, ils forment majoritairement des agrégats issus de la coalescence de nodules de PS d'un nombre important (> 4) (avec un rendement de 62 %), de quatre (avec un rendement de 21 %) et de trois (avec un rendement de 17 %) monopodes (*Figure 5*).

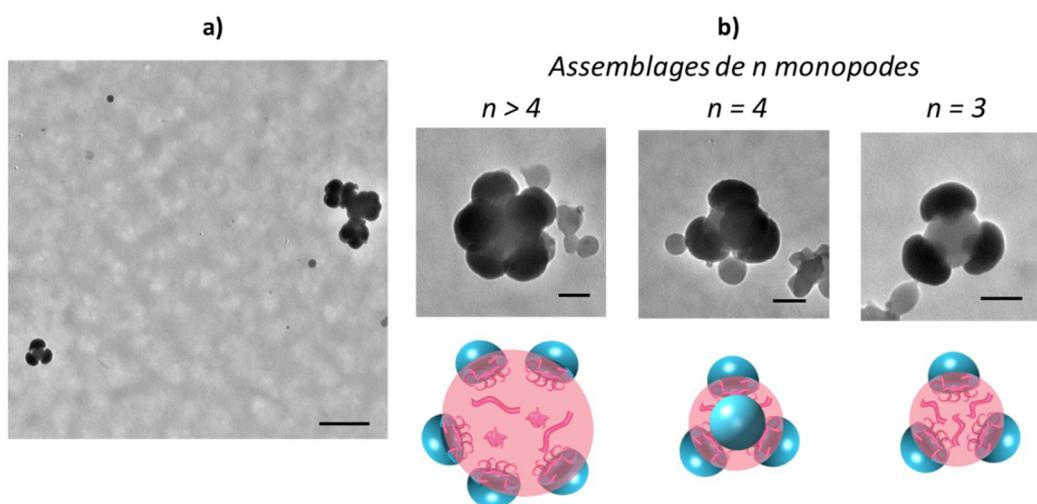


Figure 5 : Clichés MET d'agrégats de monopodes formés dans un mélange EtOH / DMF (30/70 v/v) : a) à faible grandissement b) à fort grandissement : de gauche à droite assemblages contenant un grand nombre de particules, 4 particules et 3 particules. Barres d'échelle : à faible grandissement 500 nm et à fort grandissement 100 nm.

L'analyse des clichés MET permet également d'évaluer la taille de la région de PS entre les particules de silice au sein des agrégats formés. La comparaison des valeurs obtenues (*Tableau 3*) avec celle du nodule de PS d'un monopode dans l'éthanol (196 nm) met en évidence que les nodules qui ont coalescé sont partiellement dissouts.

	<i>Assemblages de n monopodes</i>		
	<i>n > 4</i>	<i>n = 4</i>	<i>n = 3</i>
<i>Taille de la zone de PS (nm)</i>	270	172	135

Tableau 3 : Tableau résumant les tailles des zones de PS avant et après agrégation de monopodes dans un mélange EtOH / DMF (30/70 v/v).

Une diminution de la concentration en DMF à 60 et 50 % volumique permet d'observer la formation majoritaire d'agrégats ne contenant que deux monopodes (avec un rendement de 62 %). Des monopodes isolés sont également observés à hauteur de 38 % (Figure 6). Comme précédemment, l'analyse de la taille des « nodules » de PS des agrégats (Tableau 4) met en évidence une dissolution partielle des nodules.

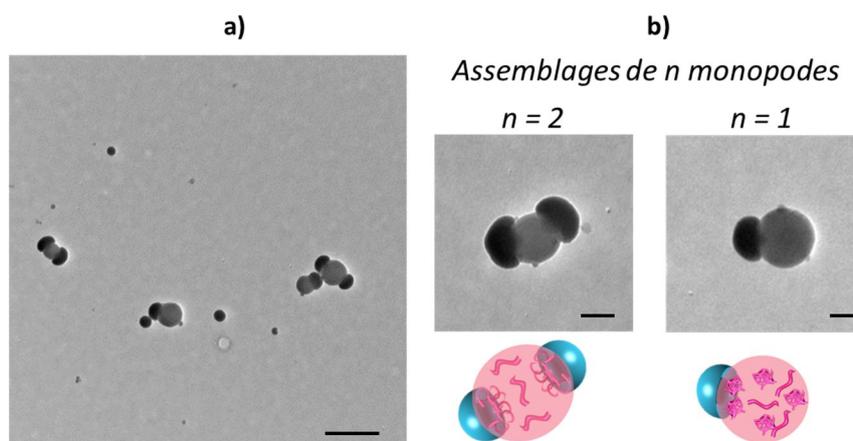


Figure 6 : Clichés MET d'assemblages de monopodes dans un mélange EtOH / DMF contenant 60 ou 50 % volumique de DMF a) à faible grandissement b) à fort grandissement : assemblage contenant 2 particules (à gauche) et monopode dont le nodule de PS est gonflé de solvant (à droite). Barres d'échelle : à faible grandissement 500 nm et à fort grandissement 100 nm.

	<i>Monopodes dans l'EtOH / DMF(v/v %)</i>		<i>Assemblages de n monopodes</i>
	<i>100 / 0</i>	<i>50-40 / 50-60</i>	<i>n = 2</i>
<i>Taille de la zone de PS (nm)</i>	196	145	180

Tableau 4 : Tableau résumant les tailles des zones de PS avant et après assemblage de monopodes dans un mélange EtOH / DMF contenant 50 ou 60 % volumique de DMF.

Les suspensions de particules ont, comme précédemment, été centrifugées pour éliminer les chaînes de PS libres, et les culots ont été redispersés dans l'éthanol. A la suite de ce traitement, des agrégats contenant un très grand nombre de particules de silice sont obtenus (*Figure 7*).

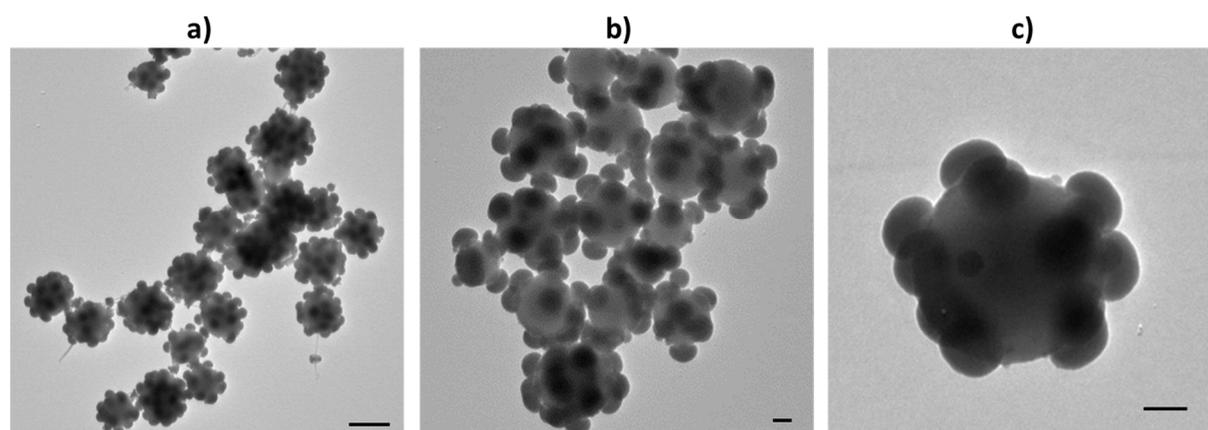


Figure 7 : Clichés MET de monopodes assemblés sous la forme de clusters après l'étape de centrifugation/redispersion a) à faible grandissement, barre d'échelle = 500 nm, b) et c) à fort grandissement, barre d'échelle = 100 nm.

Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la concentration locale en particules induite par la centrifugation, qui favorise la rencontre des particules et leur collision. Les nodules de PS, gonflés par le DMF, coalescent et de plus gros agrégats sont générés (*Figure 8*). L'élimination du surnageant et la redispersion des clusters dans l'éthanol permet l'élimination des chaînes de polymère libres et permet de figer la morphologie des agrégats qui sont à présent dans un mauvais solvant pour le PS.

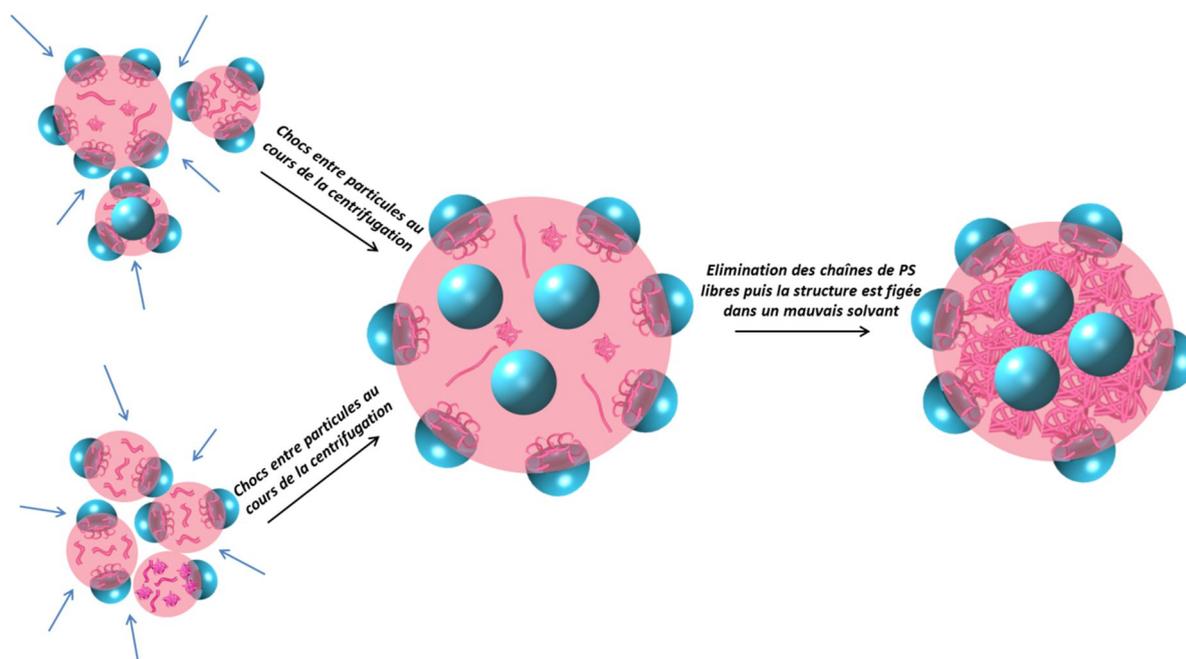


Figure 8 : Représentation schématique de l'assemblage de petits clusters de monopodes par coalescence de leur nodule de PS gonflés de DMF.

Les assemblages obtenus en utilisant le THF comme co-solvant sont similaires. Ils ont cependant été obtenus avec un rendement nettement plus faible (~37%), des monopodes isolés étant majoritairement (~63 %) observés. Ceci peut s'expliquer par le fait que le THF est un meilleur solvant du PS que le DMF. Il est donc possible que l'utilisation du THF favorise la dissolution des chaînes de PS au détriment du gonflement des nodules et de leur coalescence. Dans la suite de ce manuscrit, traitant de l'assemblage de bipodes, nous ne nous intéresserons donc qu'à l'effet du DMF.

2.2 Cas des bipodes

Lorsque des bipodes sont introduits dans un mélange EtOH / DMF contenant de 40 à 60 % volumique de DMF, le caractère collant des nodules de PS induit par leur gonflement par des molécules de DMF entraîne la formation de chaînes plus ou moins longues (*Figure 9 et Figure 10*). La population majoritaire reste cependant celle de bipodes isolés avec un rendement de 62 %.

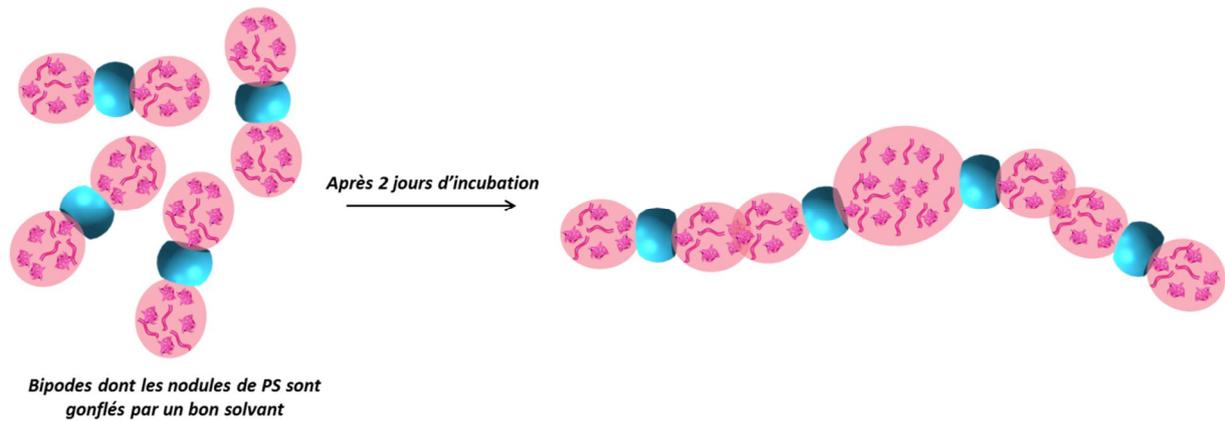


Figure 9 : Représentation schématique de l'assemblage sous forme de chaînes de bipodes via le gonflement puis la coalescence de leurs nodules de PS dans un mélange EtOH / DMF contenant de 40 à 60 % volumique de DMF.

Les assemblages contenant deux bipodes sont observés à hauteur de 14 %, ceux contenant trois bipodes représentant 20 % de la population totale et les longues chaînes de bipodes 4 % (Figure 10). Il est intéressant de noter que la coalescence des nodules de PS peut être partielle (Figure 10b en haut) ou bien totale (Figure 10b en bas). Compte tenu de leur forme sphérique, les nodules de PS gonflés développent des interactions isotropes, ce qui explique pourquoi les assemblages observés présentent un caractère désordonné.

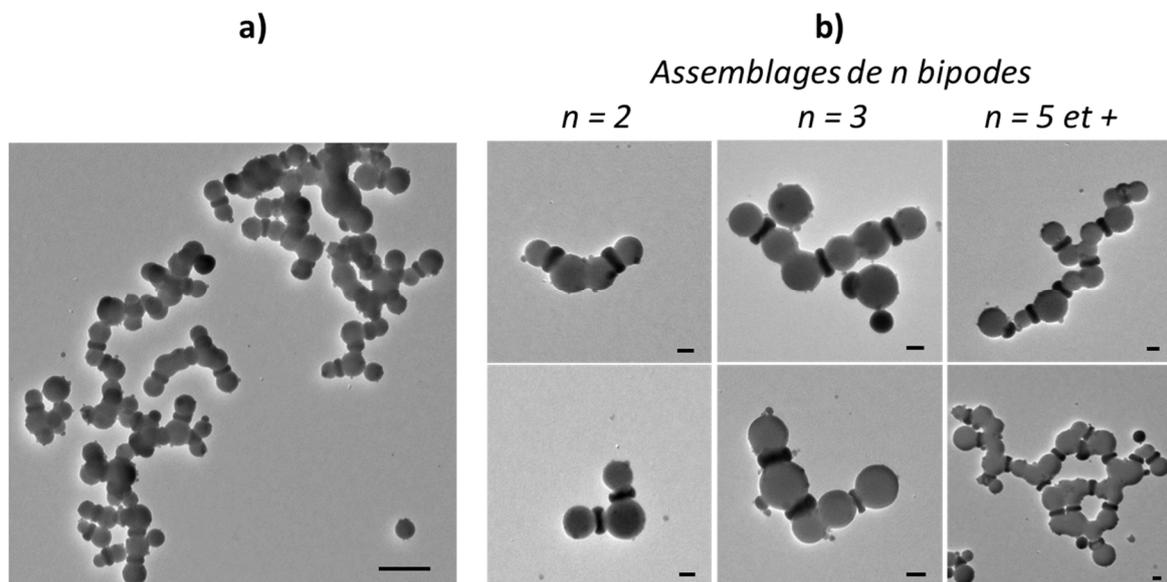


Figure 10 : Clichés de MET d'assemblages de bipodes dans un mélange EtOH / DMF contenant de 40 à 60 % volumique de DMF a) à faible grandissement b) à fort grandissement : de gauche à droite assemblages contenant 2 particules, 3 particules et plus de 5 particules. Barres d'échelle : à faible grandissement 500 nm et à fort grandissement 100 nm

L'étape de lavage par centrifugation, suivie de la redispersion des particules dans l'éthanol via l'utilisation d'ultrasons, a comme précédemment pour effet d'augmenter la

concentration locale en particules ainsi que les chocs entre ces dernières. Les clichés de la *Figure 11* montrent que des réseaux désordonnés de bipodes liés ainsi que des agrégats contenant plusieurs bipodes et semblables à ceux observés lors de l'assemblage de monopodes sont obtenus.

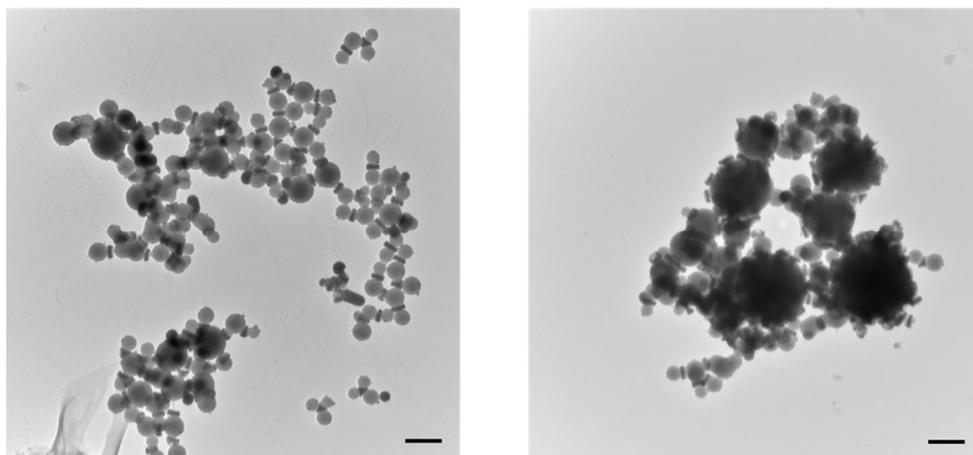


Figure 11 : Clichés de MET de bipodes assemblés dans un mélange EtOH / DMF contenant de 40 à 60 % volumique de DMF après l'étape de centrifugation/redispersion. Barre d'échelle : 500 nm.

Le comportement des bipodes dans un mélange EtOH / DMF contenant 70 % volumique de DMF est très différent. Cette fois-ci les bipodes isolés ne sont plus majoritaires et représentent seulement 17 % de la population totale. Les assemblages sous forme de chaînes contenant deux (avec un rendement de 36 %), trois (avec un rendement de 19 %) et quatre (avec un rendement de 11 %) particules sont majoritaires. Des assemblages contenant de cinq à sept particules sont également observés avec un rendement de 17 % (*Figure 12*).

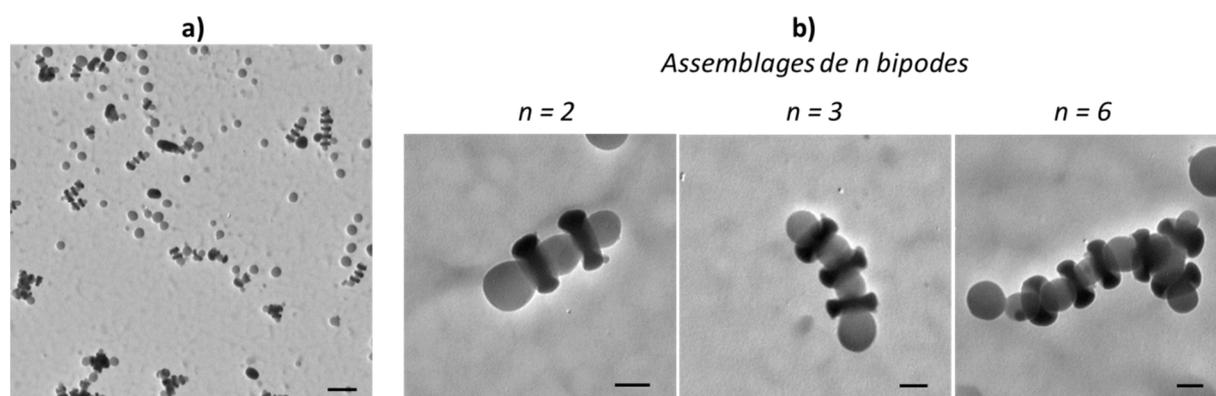


Figure 12 : Clichés de MET d'assemblages de bipodes dans un mélange EtOH / DMF contenant 70 % volumique de DMF a) à faible grandissement b) à fort grandissement : de gauche à droite assemblages contenant 2, 3 et 6 bipodes. Barres d'échelle : à faible grandissement 500 nm et à fort grandissement 100 nm.

Après centrifugation et redispersion dans l'éthanol, les clichés de MET mettent en évidence la dissolution des chaînes de PS. La liaison entre les particules de silice ne semble alors être assurée que par les chaînes de PS greffées de manière covalente au germe initial de silice. Des chaînes issues de l'assemblage de deux (avec un rendement de 18 %), trois (avec un rendement de 18 %), quatre (avec un rendement de 15 %) et de cinq à vingt bipodes (avec un rendement de 41 %) sont observées (*Figure 13*).

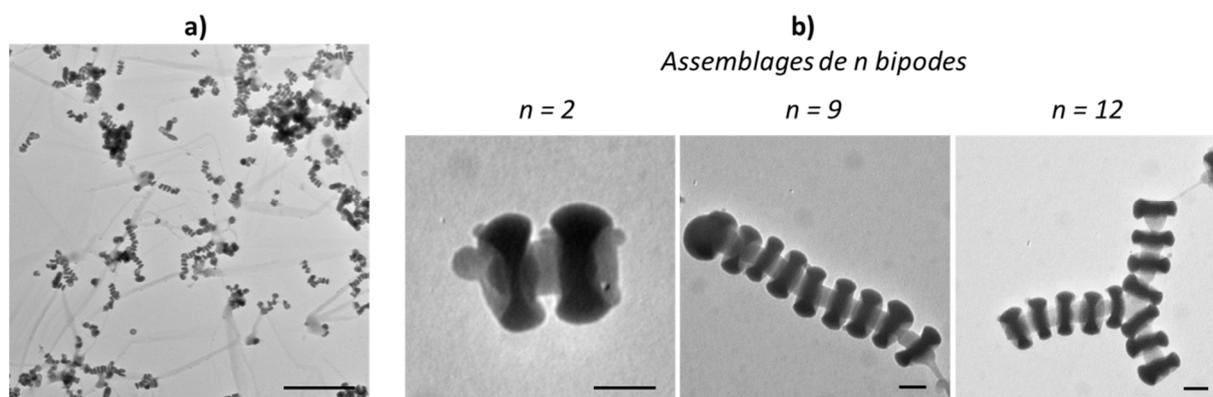


Figure 13 : Clichés de MET d'assemblages de bipodes après incubation dans un mélange EtOH / DMF contenant 70 % volumique de DMF et centrifugation/redispersion dans l'éthanol a) à faible grandissement b) à fort grandissement : de gauche à droite assemblages contenant 2, 9 et 12 bipodes. Barres d'échelle : à faible grandissement 500 nm et à fort grandissement 100 nm.

Il est intéressant de noter ici i) l'absence d'assemblages en structures sphériques similaires à celles observées lors de l'incubation des particules dans un mélange EtOH / DMF contenant de 30 à 60 % volumique de DMF et ii) le caractère unidimensionnel marqué ses chaînes formées. Ceci est probablement dû à la dissolution plus importante des nodules de PS et donc à la diminution de leur diamètre. Etant moins volumineux que les « cœurs » de silice, ils ne peuvent interagir qu'avec un faible nombre de voisins (*i.e.* un, voire deux au maximum (*Figure 15 b*) pour $n=12$)), ce qui favorise la formation de chaînes linéaires.

Protocole – Assemblage de monopodes dans un mélange EtOH / DMF (1-x/x)

100 μL de bipodes (soit $1,76 \cdot 10^{13}$ part) sont introduits dans un mélange EtOH / DMF contenant une fraction volumique x de DMF (ici $x = 0,3 - 0,6$). Le volume total est de 1 mL. Le mélange est agité sur une roue à 20 rpm pendant 2 jours. Les chaînes de PS sont ensuite éliminées par un cycle de centrifugation/redispersion dans l'EtOH.

3 Caractérisation par microscopie électronique en voie liquide

Afin de vérifier l'existence en solution des chaînes de bipodes formées dans un mélange EtOH/DMF (30/70 v/v) et observés par MET « classique », nous les avons caractérisées par MET en voie liquide en collaboration avec l'équipe de Romain Soulas au MINATEC à Grenoble. Il est effectivement possible que l'étape de séchage sur la grille de microscopie électronique favorise l'assemblage des particules via les forces de capillarité mises en jeu.

Le porte-objet utilisé permet de maintenir une goutte de liquide entre deux membranes ultrafines transparentes. Afin d'obtenir la meilleure résolution possible il est nécessaire que la couche de liquide soit la plus fine possible afin de minimiser la diffusion (*Figure 14*).

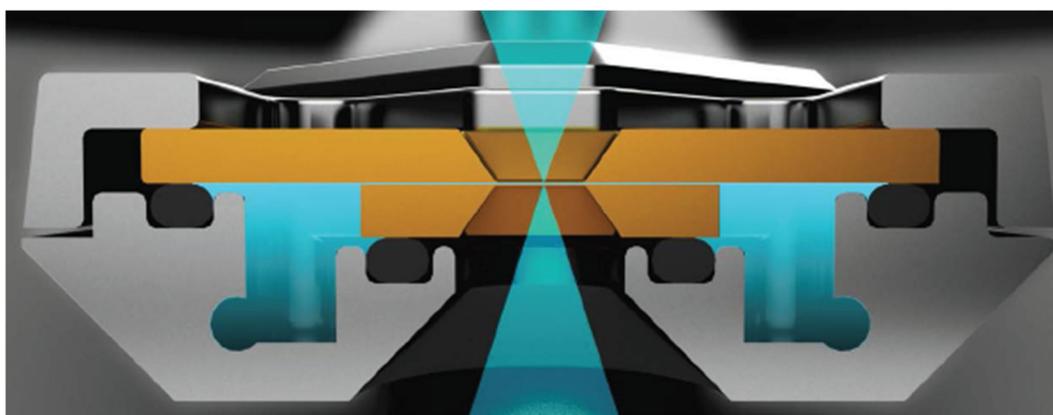


Figure 14 : Représentation schématique de la préparation d'un échantillon liquide (en bleu) contenu entre deux membranes maintenues par de fines plaques de cuivre (en orange) pour son observation en microscopie électronique.

Cette technique nous a permis d'observer la présence de chaînes composées de 12 (*Figure 15a*) et 4 particules de silice (*Figure 15b*), attestant de leur formation en milieu liquide.

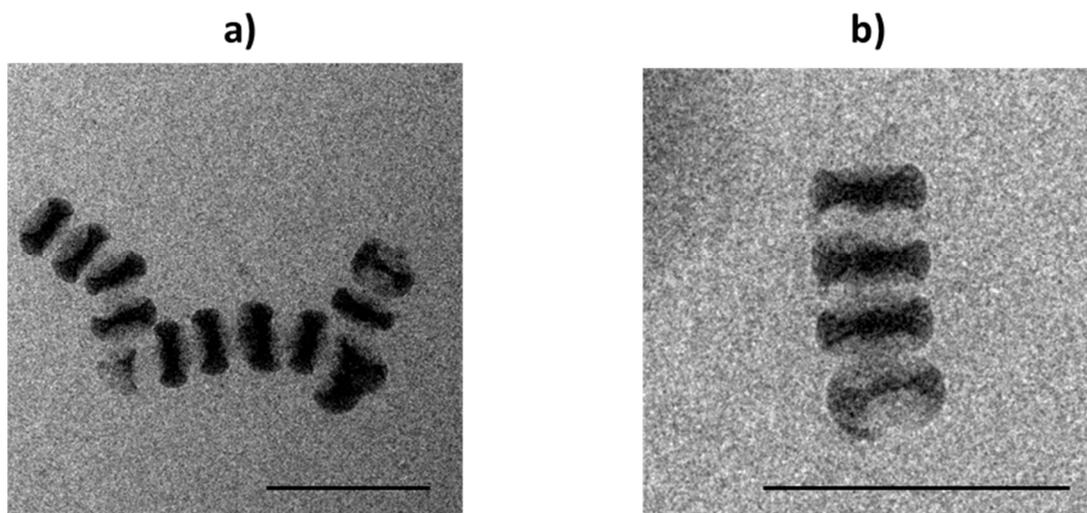


Figure 15 : Clichés de MET en voie liquide de chaînes de contenant a) 12 et b) 4 particules de silice. Barres d'échelle = 500 nm.

Nous avons également tenté de caractériser la formation des assemblages de monopodes ou de bipodes par diffusion de la lumière. Malheureusement, le signal collecté s'est avéré être de trop faible intensité pour être exploitable. Ceci est probablement dû au fait que la silice synthétisée lors de l'étape de recroissance du cœur de silice est très poreuse. Les molécules de solvant peuvent donc y diffuser, ce qui a pour conséquence de diminuer fortement le contraste d'indice avec le solvant.

4 Régime de non évolution des nodules de PS

Pour des teneurs en DMF allant de 0 à 40% volumique, aucune évolution majeure des monopodes ou des bipodes n'a été observée. En effet, lors de l'étude du comportement des monopodes, les images de MET (*Figure 16a*) montrent en très grande majorité des monopodes isolés (à hauteur de 90 %). Des objets multi-silices, présentant un cœur composé de chaînes de PS entouré d'un grand nombre de particules de silice, sont également observés (à hauteur de 10 %). L'analyse statistique du diamètre des nodules de PS montre que celui-ci est en moyenne de 201 nm (contre 196 nm dans l'éthanol absolu). L'analyse statistique des clichés de MET des bipodes (*Figure 16b*) dans un tel mélange révèle toujours une proportion majoritaire de bipodes isolés (à hauteur de 86 %). Le diamètre moyen des nodules de PS est de 194 nm (contre 195 nm dans l'éthanol absolu).

Ces résultats permettent donc de conclure que la quantité de DMF semble être insuffisante pour induire une modification des nodules de PS et donc l'assemblage des particules hybrides les unes avec les autres.

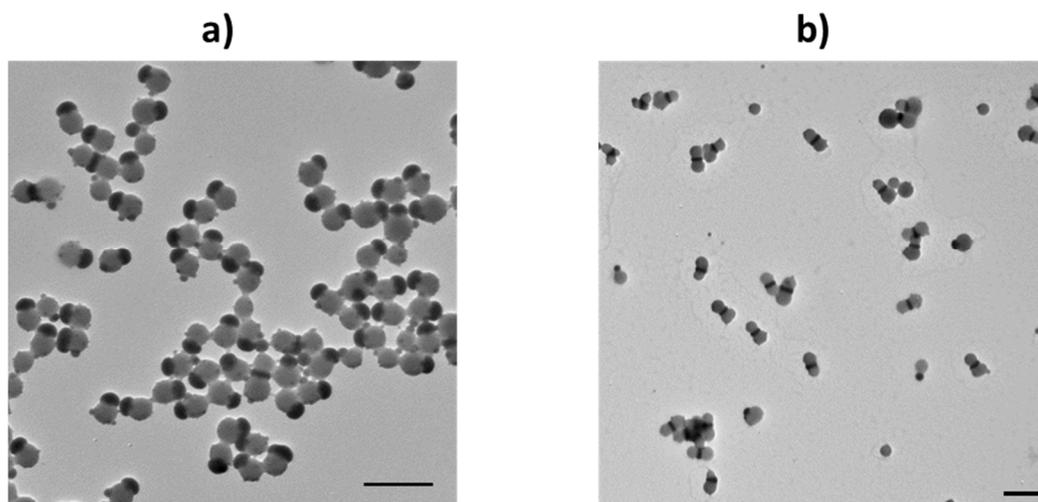


Figure 16 : Clichés de MET de a) monopodes et b) bipodes dans un mélange EtOH/DMF contenant jusqu'à 40 % volumique de DMF. Barres d'échelle : 500 nm.

5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'influence de la composition du solvant sur l'assemblage de particules hybrides présentant un et deux nodules de PS. Notre étude nous a permis de mettre en évidence que le gonflement des nodules de PS et la dissolution des chaînes de PS sont à l'origine des interactions entre multipodes, permettant *in fine* leur assemblage. L'étape de centrifugation a pour effet d'augmenter la concentration locale en particules et donc le nombre de particules assemblées au sein des agrégats générés. Enfin la redispersion des entités formées dans l'éthanol permet d'éliminer l'excès de chaînes de PS et de les « figer » dans un mauvais solvant.

Dans le but de réaliser des assemblages plus complexes il serait intéressant d'assembler des mélanges de particules présentant un nombre différent de nodules. Les lots de bipodes utilisés lors de cette étude n'étant pas purs à 100 %, nous avons pu observer des assemblages originaux : Un bipode peut s'assembler avec deux monopodes afin de former de courtes chaînes (*Figure 17a*). Un tripode peut servir de lien entre les chaînes formées par les bipodes ce qui crée des chaînes ramifiées (*Figure 17b*). Cependant, afin de mieux contrôler la formation de ce type d'assemblage il serait nécessaire de purifier les lots de multipodes de

départ afin d'atteindre une pureté proche de 100 %, ce qui permettrait de moduler finement la concentration de chaque type de multipodes.

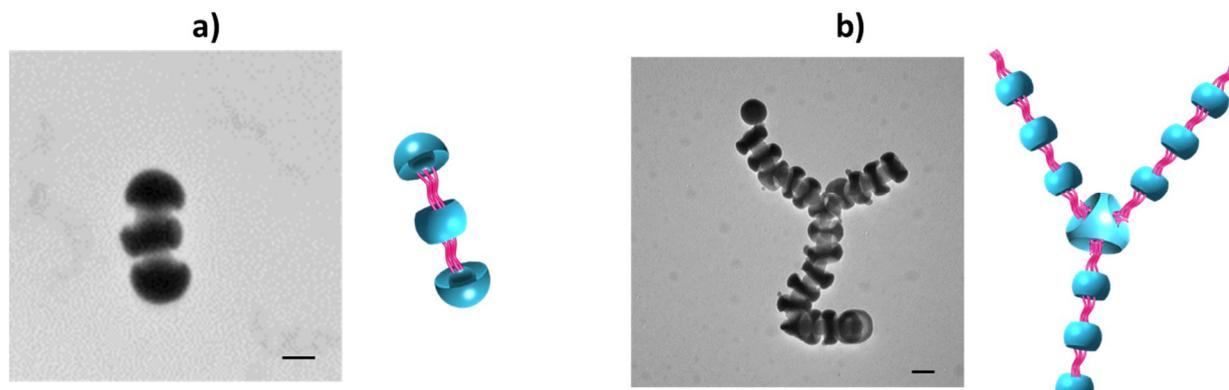


Figure 17 : Clichés de MET de l'assemblage dans un mélange DMF / EtOH 70/30 (v/v) et après centrifugation de a) 1 bipode et 2 monopodes et b) 18 bipodes et 2 tripodes. Barres d'échelle : 100 nm.

Nous avons donc pour objectif d'appliquer les mêmes protocoles à des particules hybrides de type tripodes, tétrapodes, hexapodes et dodécapodes. La dissolution totale des nodules de PS dans du THF ou du DMF permet d'obtenir des particules à respectivement trois, quatre, six et douze fossettes (*Figure 18*). La lecture des clichés MET et MEB s'avère être plus délicate que précédemment. En effet, après l'étape de croissance de la silice, les tripodes, tétrapodes, hexapodes et dodécapodes peuvent adopter trois configurations différentes sur la grille d'observation (*Figure 18*).

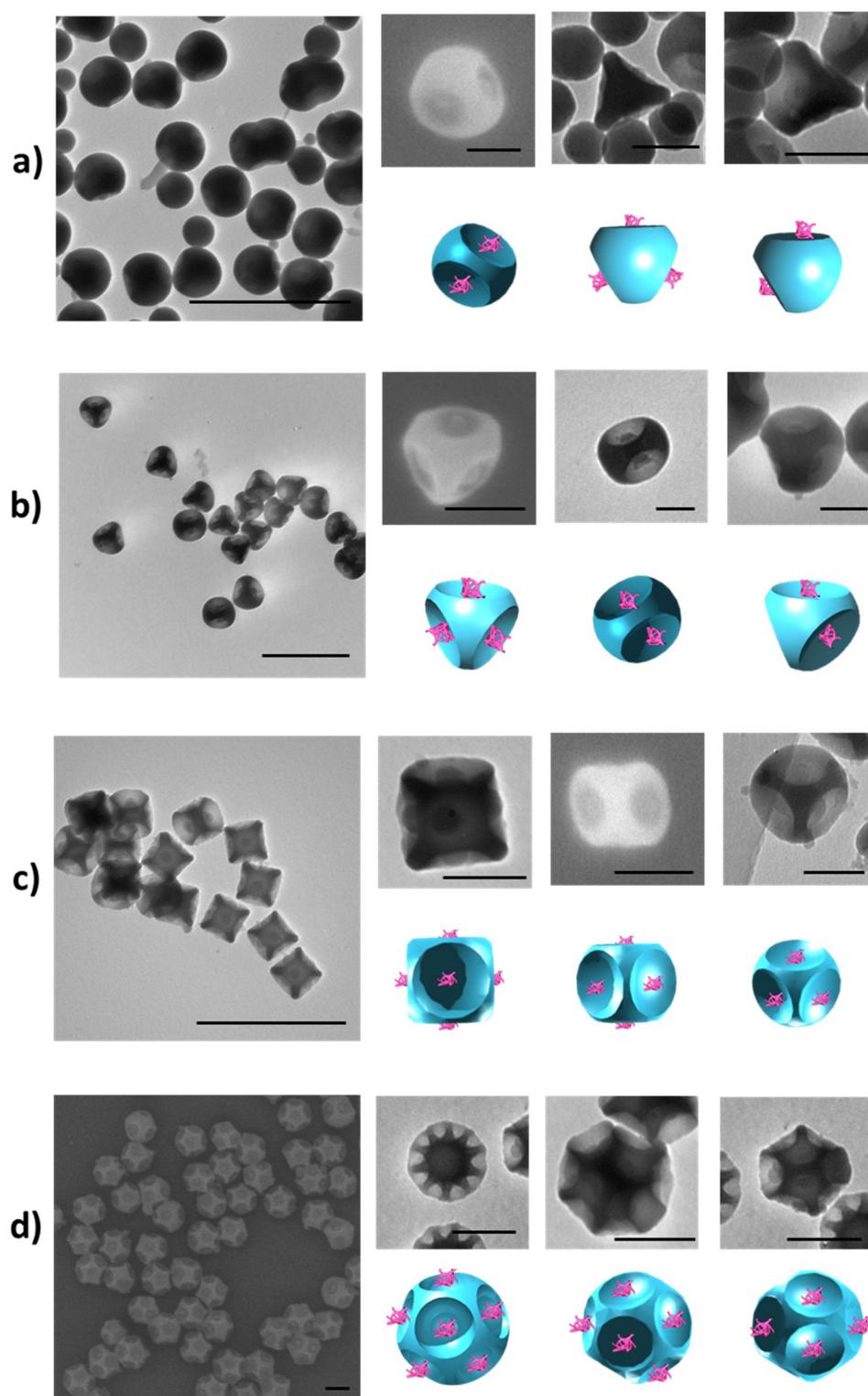


Figure 18 : Clichés de microscopie électronique à faible et fort grandissement de particules à a) 3 fossettes, b) 4 fossettes, c) 6 fossettes et d) 12 fossettes et mise en évidence des trois orientations possibles des particules sur la grille d'observation. Barre d'échelle = 100 nm.

La caractérisation de particules de silice à quatre fossettes par cartographie EDS a permis de mettre en évidence la présence de chaînes de PS à l'intérieur des fossettes (Figure

19). Ceci a permis de compléter les expériences d'adsorption de nanoparticules d'or afin de confirmer le caractère hybride des particules à fossettes.

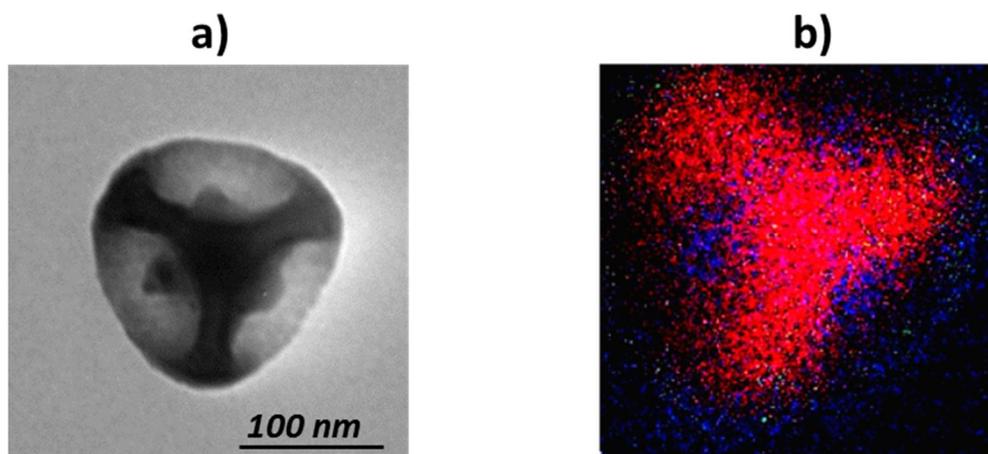


Figure 19 : a) Cliché de MET d'une particule de silice à 4 fossettes présentant, dans leur fond, des chaînes de PS et b) cartographie EDS correspondante, en rouge : atomes de silicium et en bleu : atomes de carbone.

Ces premiers résultats laissent penser que l'assemblage de multipodes présentant trois, quatre, six et douze patchs est envisageable, ouvrant la voie à l'obtention de structures bi- et tri-dimensionnelles originales. La difficulté principale pour l'étude de la formation de telles structures réside dans le fait que leur caractérisation sera très compliquée par microscopie électronique de routine. En effet, le mode de préparation de la grille d'observation peut induire l'écroulement des structures lors du séchage. L'acquisition dans les prochains mois, par la PLateforme Aquitaine de Caractérisation des MATériaux (PLACAMAT), d'un porte-objet permettant l'étude d'échantillons par microscopie électronique en transmission en voie liquide permettra de pallier à ce problème.

Références

- [1] Z. Nie, D. Fava, E. Kumacheva, S. Zou, G. C. Walker, M. Rubinstein, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 609–614.
- [2] M. Grzelczak, A. Sánchez-Iglesias, H. H. Mezerji, S. Bals, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4380–4384.
- [3] D. J. Kraft, J. Hilhorst, M. A. P. Heinen, M. J. Hoogenraad, B. Luigjes, W. K. Kegel, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7175–7181.
- [4] D. J. Kraft, W. S. Vlug, C. M. van Kats, A. van Blaaderen, A. Imhof, W. K. Kegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1182–1186.
- [5] D. J. Kraft, J. Groenewold, W. K. Kegel, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3823–3826.
- [6] D. Kraft, R. Ni, F. Smalenburg, M. Hermes, K. Yoon, D. Weitz, A. Blaaderen, J. Groenewold, M. Dijkstra, W. Kegel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 10787–10792.
- [7] A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Second Edition*, CRC Press, **1991**.
- [8] A. F. M. Barton, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 731–753.
- [9] D. M. Koenhen, C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 1163–1179.
- [10] C. Chomette, E. Duguet, S. Mornet, E. Yammine, V. N. Manoharan, N. B. Schade, C. Hubert, S. Ravaine, A. Perro, M. Tréguer-Delapierre, *Faraday Discuss.* **2016**, DOI 10.1039/C6FD00022C.

Conclusion générale

Au cours de ce manuscrit nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'assemblage dirigé de particules colloïdales de forme et de fonctionnalité contrôlées.

L'étude bibliographique menée au cours du Chapitre 1 de ce manuscrit est un état de l'art, non exhaustif de la synthèse et de l'assemblage dirigée de particules à patchs. Celles-ci ont été définies comme étant des particules dont la forme et/ou la fonctionnalité chimique permet d'envisager leur assemblage directionnel et sélectif. Ainsi, nous avons défini trois catégories de particules à patchs : les particules à patchs surfaciques, nodulaires et cavitaires. Enfin, les principales voies d'assemblage de particules à patchs recensées dans la littérature ont été abordées et peuvent être classées en quatre catégories : l'assemblage par déplétion, sous champ électrique ou magnétique, par effet hydrophobe et par liaisons hydrogènes. Cette analyse bibliographique a permis de souligner un inconvénient récurrent concernant la synthèse de particules à patchs qui est la difficulté à obtenir en grandes quantités des lots de grande pureté morphologique.

Le Chapitre 2, au cours duquel nous nous sommes intéressés à la synthèse de colloïdes hybrides silice/PS par polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par des particules de silice, s'inscrit directement dans cette problématique. Ces particules sont composées d'un cœur de silice entouré de nodules de PS et peuvent être qualifiées de particules à patchs nodulaires ou de molécules colloïdales du fait de leur forme mimant celles de molécules. Nous nous sommes basés sur les travaux de thèse successifs de Stéphane Reculosa^[1], Adeline Perro^[2], David Nguyen^[3] et Anthony Désert^[4] afin de mieux contrôler le nombre de nodules de PS en surface des germes de silice, de synthétiser de nouvelles morphologies et d'étudier les limites du système afin d'accéder aux meilleurs rendements possibles. Nous avons pour cela étudié l'influence de deux nouveaux paramètres expérimentaux en nous appuyant sur un modèle théorique de nucléation-croissance de particules mis au point en collaboration avec une équipe de recherche du LIONS au CEA de Saclay. Ces deux nouveaux paramètres sont la nature de l'agent de couplage et la concentration initiale en styrène, qui jouent principalement sur le nombre de nucléi de PS générés à la surface des germes de silice et la propension des nodules de PS à coalescer au cours de leur croissance.

Les particules hybrides silice/PS ont ensuite été utilisées lors des travaux faisant l'objet du Chapitre 3. Celles composées de deux, trois, quatre, six et douze nodules de PS ont servi de masques lors de l'élaboration de nanocages d'or comprenant un nombre contrôlé

d'ouvertures. Ces nouvelles nanocages d'or ont ensuite été caractérisées par spectroscopie UV-visible à l'échelle de la particule unique ainsi que par tomographie électronique. Ceci a permis de mettre en avant que le contrôle du nombre d'ouvertures d'une nanocage d'or permet de moduler la fréquence de sa ou ses résonance(s) plasmon. Enfin, nous sommes allés plus loin grâce à la synthèse de particules hybrides composées d'un cœur de type maghémite@silice entouré de nodules de PS. Nous avons ainsi pu synthétiser des nanocages d'or possédant un cœur magnétique. Ceci montre la versatilité de la voie de synthèse que nous avons développée et permet d'envisager la fabrication de particules aux morphologies toujours plus originales.

Le Chapitre 4 a concerné l'étude de l'assemblage de particules hybrides silice/PS présentant un et deux nodules de PS. La stratégie mise en place est basée sur le contrôle de la composition du solvant induisant le gonflement et la dissolution simultanée des nodules de PS. Ceci nous a permis de montrer que les particules présentant un seul patch s'assemblent principalement sous forme de clusters (assemblages 0D) et que celles présentant deux patches s'assemblent préférentiellement sous forme de chaînes (assemblages 1D).

Ces résultats sont très encourageants car ils ouvrent la voie vers l'assemblage de particules présentant plus de deux patches et donc vers l'obtention de réseaux 2D et 3D aux propriétés innovantes. Les travaux publiés en 1990 par Soukoulis *et al.*^[5] ont en particulier montré que des cristaux photoniques présentant une structure diamant pourraient interdire la propagation de photons dans une certaine gamme d'énergie, quelles que soient leur polarisation et leur direction de propagation. L'assemblage de multipodes de type tétrapodes, qui pourrait permettre la réalisation de tels cristaux, constitue donc un véritable challenge.

Références

- [1] S. Reculosa, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° 2807, 2004.
- [2] A. Perro, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n° 3251, 2006.
- [3] D. Nguyen, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 3715, **2008**.
- [4] A. Desert, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, n° 4431, **2011**.
- [5] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 3152–3155.

Annexes

Microscopie électronique à transmission et à balayage

Zétamétrie

Microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB)

La microscopie électronique permet de caractériser les matériaux d'un point de vue morphologique, cristallographique et élémentaire. Si cette technique permet d'observer des structures de quelques nanomètres, elle devient limitée dès que la taille des objets est supérieure au micron. Pour l'observation de nos particules en MET, nous déposons quelques gouttes d'une suspension diluée des particules sur des grilles de cuivre recouverte d'un film de Formvar et d'un dépôt fin de carbone conducteur. Le microscope électronique à transmission utilisé est de la marque HITACHI et le modèle est un H600. Pour l'observation en MEB, les échantillons sont préalablement recouverts d'une fine couche d'or. Le microscope électronique à balayage utilisé est le modèle 6700 de la marque JEOL.

Quand les électrons accélérés traversent la matière, ceux-ci peuvent être dispersés selon divers processus ou ne pas être perturbés. La distribution non-uniforme des électrons qui émergent de la surface de l'échantillon contient les informations structurales et chimiques sur celui-ci. La distribution spatiale de la dispersion est observée sous forme d'images qui nous renseignent sur la morphologie de l'échantillon tandis que la distribution angulaire de la dispersion est reflétée sous forme de diagrammes de diffraction qui informent sur la structure cristalline de l'échantillon. Un jeu de lentilles récupèrent les électrons qui sortent de la surface de l'échantillon, les dispersent pour obtenir le diagramme de diffraction et les recombinent pour former une image dans le plan image.

L'un des paramètres importants de l'analyse est le réglage du contraste qui nous renseigne sur la densité électronique et l'épaisseur de l'échantillon traversé. Ainsi, plus le matériau est dense électroniquement, plus il nous apparaîtra foncé. Par exemple, à épaisseur équivalente, les particules de silice apparaissent donc plus foncées que les latex de PS.

Zétamétrie

La zétamétrie est une technique électrocinétique qui permet de déterminer le potentiel zêta ζ de particules en suspension en appliquant un champ électrique. Le principe de cette méthode est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les particules sont considérées comme sphériques et suffisamment éloignées les unes des autres afin de pouvoir négliger les interactions entre les doubles couches. Expérimentalement, il a été montré que la norme du vecteur vitesse des particules v est proportionnelle au champ électrique E appliqué (Formule de Hunter) :

$v = \mu E$ où μ représente la mobilité électrophorétique des particules.

La formule de Henry permet de relier le potentiel ζ à la mobilité électrophorétique μ :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} f_1(\kappa a)$$

où : ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité du vide et du milieu, η est la viscosité du milieu, $f_1(\kappa a)$ est une fonction dépendante de la taille de la particule et de la constante de Debye et Hückel, comprise entre 1 et $\frac{3}{2}$, a est la taille de la particule et κ est la constante de Debye et Hückel correspondant à l'épaisseur de la double couche.

Lorsque le rayon de la particule est grand devant l'épaisseur de la double couche ($\kappa a \gg 1$), la fonction $f_1(\kappa a)$ vaut $3/2$ et la mobilité électrophorétique sera exprimée par l'expression de Smoluchowski :

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta}$$

Lorsque l'étendue de la double couche est grande devant le rayon de la particule a est très inférieur à 1 ($\kappa a \ll 1$), $f_1(\kappa a)$ vaut 1 et la mobilité électrophorétique est donnée par la relation de Huckël :

$$\mu = \frac{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{3 \eta}$$

Que ce soit l'expression de Henry, de Smoluchowski ou de Hückel, la mesure de la mobilité électrophorétique permet de calculer le potentiel zêta (ζ). Par zétamétrie, le paramètre mesuré est la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta est calculé.

L'appareil que nous avons utilisé est un zétamètre de la marque Malvern de la gamme zétasizer.

Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle colloïdale

La synthèse et l'assemblage de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité originale permet d'envisager la fabrication de matériaux aux propriétés électromagnétiques innovantes. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de colloïdes hybrides silice/polystyrène par un processus de polymérisation en émulsion du styrèneensemencé par des germes de silice préalablement fonctionnalisés en surface par des groupements méthacrylate. Ces particules hybrides, composées d'une particule centrale de silice entourée d'un nombre contrôlé de nodules de polystyrène, ont été utilisées comme moules afin de synthétiser des nanocages d'or de morphologie contrôlée. Ces nanocages d'or ont été caractérisées structuralement et optiquement. Nous nous sommes également intéressés à l'assemblage des particules hybrides silice/polystyrène via la génération d'interactions entre les nodules de polystyrène grâce au contrôle de qualité du solvant pour le polystyrène. Les particules présentant un nodule de polystyrène s'assemblent en petits clusters alors que celles présentant deux nodules de polystyrène forment des chaînes.

Mots clés : silice colloïdale, polymérisation en émulsion, particules hybrides, nanocages d'or, auto-assemblage.

Engineering particles and assemblies at colloidal scale

The synthesis and the assembly of colloidal particles with original morphology and functionality should allow the fabrication of next-generation materials. This study deals with the synthesis of hybrid silica/polystyrene particles by an emulsion polymerization of styrene seeded by surface functionalized silica particles. These particles, made by a silica core decorated by a controlled number of polystyrene nodules, has been used as templates for the synthesis of goldnanocages morphologically controlled. Theses goldnanocages has been characterized structurally and optically. We have also investigated the self-assembly of hybrid silica/polystyrene particles by generating interaction between polystyrene nodules due to the control of the solvent quality for polystyrene. Particles with one polystyrene nodule self-assemble in little clusters and particle with two nodules in chains.

Key words : colloidal silica, emulsion polymerization, hybrid particles, goldnanocages, self-assembly.