



HAL
open science

Dynamique de nucléation/croissance avec et sans réaction chimique

Sarah Al Gharib

► **To cite this version:**

Sarah Al Gharib. Dynamique de nucléation/croissance avec et sans réaction chimique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Saclay; Université Libanaise, 2020. Français. NNT : 2020UP-ASF003 . tel-02976661

HAL Id: tel-02976661

<https://theses.hal.science/tel-02976661>

Submitted on 23 Oct 2020

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.

Dynamique de nucléation/croissance avec et sans réaction chimique

**Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay et de
l'Université Libanaise**

École doctorale n°571, Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Physique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, 91405,
Orsay, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 17 Septembre
2020, par**

Sarah AL GHARIB

Composition du Jury

Laura BACIOU

Directrice de recherche, Université Paris-Saclay

Présidente du Jury

Isabelle LISIECKI

Directrice de recherche, Université Sorbonne

Rapporteuse et Examinatrice

Julien ZACCARO

Chargé de recherche, HDR, Université Grenoble Alpes

Rapporteur et Examineur

Emmanuel MAISONHAUTE

Professeur, Université Sorbonne

Examineur

Salem MARHABA

Professeur Associé, Beirut Arab University

Examineur

Mehran MOSTAFAVI

Professeur, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

Adnan NAJA

Professeur, Université Libanaise

Co-Directeur de thèse

Abdel Karim EL OMAR

Maître de conférences, Université Libanaise

Co-Encadrant et Examineur

Jacqueline BELLONI

Directrice de recherche Émérite, Université Paris-Saclay

Invitée

Robert PANSU

Directeur de recherche, Université Paris-Saclay

Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Laura BACIOU, directrice de recherche au CNRS, d'avoir accepté d'être présidente du jury, Isabelle LISIEVCKI directrice de recherche à l'Université de la Sorbonne-Paris, et Julien ZACCARO, chargé de recherche à l'Institut de Néel de Grenoble, d'avoir accepté d'évaluer mon travail, ainsi que Emmanuel MAISONHAUTE, Professeur à l'Université de Sorbonne, Salem MARHABA, Professeur Associé à Beirut Arab University, et Robert PANSU, directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont à mon directeur de thèse Mehran MOSTAFAVI, professeur à l'Université de Paris Saclay, qui m'a transmis sa patient pour la chimie physique sous rayonnement. Grâce à ses larges connaissances, sa disponibilité, et la patience dont il a fait preuve vis-à-vis de moi durant la préparation de ma thèse à l'Institut de Chimie Physique, j'ai passé des années de travail très agréables et très fructueuses.

Je tiens particulièrement à remercier chaleureusement Jacqueline BELLONI, directrice de recherche émérite au CNRS, pour m'avoir guidée et conseillée tout au long de ma thèse. Son soutien et sa grande expérience m'ont beaucoup aidée. La forme actuelle de ce manuscrit n'aurait pas pu être possible sans toutes ses corrections et tous ses précieux conseils. Le temps qu'elle m'a consacré pendant les longues discussions et le savoir qu'elle m'a transmis m'ont aidée à mieux comprendre les travaux de recherche effectués. Aussi je suis heureuse de lui témoigner mes sincères remerciements pour sa patience, sa gentillesse et sa disponibilité.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse Adnan NAJA, professeur à l'Université Libanaise, et mon encadrant Abdel Karim EL OMAR, maître de conférences à l'Université Libanaise, pour leur confiance qu'il m'ont témoignée, et leurs encouragements constants. Je suis ravie d'avoir travaillé avec eux, et malgré la distance entre nous ils ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je veux remercier chaleureusement Jean Louis MARIGNIER, chargé de recherche à l'ICP, qui m'a fait bénéficier de toutes son expertise et pour toutes les discussions et conseils qui m'ont accompagnée tout au long de mes expériences sur ELYSE, Pascal PERNOT, directeur de recherche à l'ICP, pour m'avoir appris à effectuer et analyser les calculs de simulation numérique sur les équations cinétiques différentielles, Sophie LE CAER, directrice de recherche au CEA, pour son accueil et ses discussions scientifiques et son aide durant mes expériences de chromatographie, et Ariane DENISET-BESSEAU, maître de conférences à l'ICP, pour m'avoir patiemment initiée à la microscopie AFM.

Cette thèse n'aurait pas été réalisable non plus sans l'assistance et le support technique et logistique que m'ont accordés de nombreuses personnes de l'ICP. J'exprime donc mes vifs remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenue, encouragée ou aidée tout au long de ces

années : Audrey GAYRAL, ingénieur, pour avoir optimisé la bonne marche et la puissance du laser, Sergey DENISOV, chargé de recherche, et Pierre JEUNESSE, ingénieure, pour avoir amélioré le système de détection dans mes expériences, Fabrice GOBERT, ingénieur, pour sa formation sur utilisation du laser, Jean Philippe LARBRE, Ingénieur, pour sa responsabilité des réglages et de la maintenance de l'accélérateur d'électrons picoseconde (ELYSE), Mireille BENOIT, ingénieur, pour son aide, sa disponibilité précieuse au laboratoire de chimie, Alexandre DEMARQUE, ingénieur, pour son aide pour les irradiations gamma.

Je remercie aussi Séverine BOURGUIGNON, Élodie VAN-CRACYNEST, et Wafa ZAIED pour leur accueil, leur disponibilité, leur aide dans les procédures administratives, et leur amabilité ainsi que Merciano DEAZEVEDO du service logistique pour son aide et sa gentillesse.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues du laboratoire avec qui j'ai eu souvent le plaisir d'échanger des discussions : Anaïs, Slava, Chiraz, Xiaojiao, Hala, Banazir et Cong.... Merci à Teseer BAHRY, qui comme un grand frère m'a familiarisé à beaucoup d'instruments du laboratoire.

Je tiens à remercier mes amies en dehors du laboratoire Nour AL RIFAI et Sara HOMSI que je considère comme ma petite famille en France.

Enfin, je remercie du fond de mon cœur ma famille qui n'a jamais cessé de croire en moi tout au long de mon cursus : mon père Mohamad et ma mère Nour El Houda qui sont mes héros, et mes frères Salem et Ahmad, ma sœur Salma et son mari Mohamad ASSAAD, ma tante Mona RAMADAN et son mari Abdallah QAIS. Leurs encouragements ont fait ce que je suis devenue aujourd'hui.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	5
A : MÉCANISME DE LA NUCLÉATION DE NANOPARTICULES D'ARGENT STABILISÉES PAR LE CITRATE. APPLICATION À LA METHODE DE TURKEVICH	6
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART.....	7
1. RAPPELS HISTORIQUES	7
• Une longue histoire des applications des nanoparticules.....	7
• Synthèse par la voie radiolytique.....	8
2. PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES DES NANO-AGRÉGATS	10
3. APPLICATIONS	14
• Contrôle de la taille finale.....	15
• Photographie argentique	16
• Catalyse du transfert d'électron	18
4. MÉTHODE DE TURKEVICH DE SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES	19
5. OBJECTIF DU TRAVAIL	20
CHAPITRE II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	21
1. PRODUITS CHIMIQUES	21
2. IRRADIATION GAMMA	22
2.1. Sources d'irradiation.....	22
2.2. Préparation des échantillons pour l'irradiation	25
2.2.1. Irradiation gamma à la source de ^{60}Co	25
2.2.2. Irradiation gamma à la source de ^{137}Cs	25
2.3. Chromatographie ionique.....	26
2.4. Chromatographie gazeuse	28
3. RADIOLYSE PULSÉE	30
4. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'ARGENT PAR LA MÉTHODE DE TURKEVICH.....	33

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	35
1. SOLUTIONS DE CITRATE DE SODIUM SEUL	35
1.1. Radiolyse gamma	35
<i>1.1.1. Rendements des gaz</i>	36
<i>1.1.2. Rendement de DCA</i>	37
<i>1.1.3. Mécanisme d'oxydation du citrate</i>	40
<i>a. Sous argon</i>	40
<i>b. Sous N₂O</i>	42
1.2. Radiolyse pulsée des solutions de citrate de sodium seul	43
2. SOLUTIONS DE PERCHLORATE D'ARGENT ET CITRATE DE SODIUM	48
2.1. Radiolyse gamma	48
<i>2.1.1. Rendement radiolytique de la réduction de Ag⁺ en milieu citrate</i>	48
<i>2.1.2. Influence des concentrations de Ag⁺ et citrate sur les rendements en particules d'argent</i>	50
<i>2.1.3. Rendements des gaz</i>	52
<i>2.1.4. Rendement de DCA</i>	52
<i>2.1.5. Mécanisme de réduction des ions Ag⁺ en nanoparticules</i>	53
<i>a. Sous argon</i>	53
<i>b. Sous N₂O</i>	55
2.2. Radiolyse pulsée des solutions de perchlorate d'argent et citrate de sodium	56
3. RÉDUCTION DES IONS D'ARGENT EN NANOPARTICULES MÉTALLIQUES PAR LA MÉTHODE DE TURKEVICH	62
3.1. Spectres d'absorption des nanoparticules d'argent	62
3.2. Mécanisme de réduction durant la synthèse des nanoparticules d'argent par la méthode de Turkevich	64
4. IMPACT DU MÉCANISME DE Cit(-H)' POUR LA RÉDUCTION DES IONS D'OR. 68	
4.1. Étapes transitoires et mécanisme de la réduction des ions d'or dans la méthode de Turkevich	68
4.2. Propriétés antioxydantes du citrate	71
CHAPITRE IV : CONCLUSION ET PERSPECTIVES*	73
RÉFÉRENCES	76

B : DYNAMIQUE ANISOTROPE DE LA NUCLEATION DANS LA TRANSITION DE PHASE DE SOLUTIONS SURSATURÉES. CRISTALLISATION INITIÉE PAR IMPULSION LASER UNIQUE81

CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	82
1. ÉTAT DE L'ART.....	82
2. RÉSULTATS ANTÉRIEURS SUR LA CRISTALLISATION DE KNO ₃ PAR IMPULSION LASER.....	88
2.1. Principe de l'expérience.....	89
2.2. Influence de la sursaturation.....	91
3. OBJECTIF DE MON TRAVAIL.....	93
CHAPITRE II :MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	94
1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS DE SOLUTIONS SURSATURÉES	94
1.1. Choix du soluté.....	94
1.2. Propriétés des solutions de KNO ₃	94
2. SPECTRES D'ABSORPTION OPTIQUE DES SOLUTIONS SURSATURÉES	95
3. PRÉPARATION DES STOCKS DE SOLUTIONS SURSATURÉES METASTABLES	96
4. PRÉPARATION DES CELLULES ET ÉTUDE DE LA MÉTASTABILITE DES SOLUTIONS SURSATURÉES	97
5. CELLULES DE DIFFÉRENTS PARCOURS OPTIQUES	98
6. DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS	99
7. DÉTECTION DE LA TURBIDITÉ EN FONCTION DU TEMPS	100
7.1. Montage de l'expérience	100
7.2. Laser	102
7.3. Montage du circuit de détection optique résolue en temps	102
8. MICROSCOPIES	104
8.1. Microscopie à force atomique (AFM).....	104
8.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	105
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION	106
1. INFLUENCE DE L'ÉNERGIE DE L'IMPULSION	106
2. INFLUENCE DU VOLUME DE SOLUTION.....	109
3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SURSATURÉE DE KNO ₃	110

4. INFLUENCE DU PARCOURS OPTIQUE	113
5. MÉCANISMES DE CROISSANCE SUIVANT UN MODÈLE EN CINÉTIQUE HOMOGÈNE (MCH).....	117
5.1. Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse, et un nombre fixe de sites	118
5.2. Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse et un nombre croissant des sites.....	121
5.3. Modèle d'accrétion anisotrope avec deux constantes de vitesse d'accrétion	122
CHAPITRE IV : CONCLUSION ET PERSPECTIVES*	127
RÉFÉRENCES.....	129
ANNEXES	131
ANNEXE 1 : COEFFICIENT DE TURBIDITÉ.....	132
ANNEXE 2 : DIFFÉRENTIELLES COMPLÈTES POUR LA CROISSANCE	133
Notations et hypothèses :	133
Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse, et un nombre fixe de sites.....	134
Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse et un nombre croissant des sites.....	135
Modèle d'accrétion anisotrope avec deux constantes de vitesse d'accrétion.....	137

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nucléation et la croissance des cristaux sont des processus physico-chimiques fondamentaux qui se produisent dans de nombreux domaines des sciences. Malgré sa présence répandue, notre compréhension des mécanismes impliqués reste assez floue. Les étapes successives de ce processus jusqu'au point critique de la nucléation, ainsi que les structures et la dynamique de croissance des espèces impliquées, continuent de susciter des recherches.

Par ailleurs, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés aux propriétés uniques des agrégats et des nanoparticules. Des nouvelles méthodes ont été développées en physique et en chimie pour leur synthèse, leur observation directe, l'étude de leurs propriétés et leur rôle crucial dans de nombreux processus. Grâce à son approche spécifique, la chimie sous rayonnements a permis la première de révéler l'existence de propriétés spécifiques des particules dépendantes de la nucléarité.

Ma thèse est divisée en deux parties qui sont focalisées sur la nucléation et la croissance :

- soit de nanoparticules métalliques, afin d'établir le rôle du citrate comme réducteur dans la synthèse de Turkevich (Partie A : Mécanisme de la nucléation de nanoparticules d'argent stabilisées par le citrate. Application à la méthode de Turkevich), dans laquelle les germes de nucléation sont obtenus préalablement par une réduction chimique ou radiolytique. Le mécanisme est étudié par radiolyse pulsée :

- soit de cristaux ioniques, pour étudier le mécanisme et la cinétique rapide de la transition de phase d'une cristallisation à partir d'une solution sursaturée (Partie B : Dynamique anisotrope de la nucléation dans la transition de phase de solutions sursaturées. Cristallisation initiée par impulsion laser unique), dans laquelle les germes de nucléation sont créés directement sans réaction chimique par transition de phase et leur croissance est étudiée par spectroscopie résolue en temps.

Cette thèse a été effectuée à l'Institut Chimie Physique de l'Université Paris-Saclay et du CNRS dans le cadre d'une convention de cotutelle avec l'Université Libanaise.

**A : Mécanisme de la
nucléation de nanoparticules
d'argent stabilisées par le
citrate. Application à la
méthode de Turkevich**

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART

1. RAPPELS HISTORIQUES

- **Une longue histoire des applications des nanoparticules**

Ces rappels historiques résument des revues et des articles déjà publiés basés sur les études concernant les mécanismes de radiolyse des solutions aqueuses et de formation des nanoparticules métalliques.¹⁻⁴

La matière très divisée est en fait connue depuis la nuit des temps. Elle fut d'abord obtenue par broyage (méthode *top-down*), comme dans les pigments, fards, teintures, ou par condensation, par exemple comme le noir de fumée dans les encres. Mais les tailles de ces particules étaient de l'ordre du micromètre. Toutefois, comme l'avait compris Michael Faraday, les particules de métal d'or ou d'argent incluses dans des verres, telles que les obtenaient les verriers dès les premiers siècles de notre ère et qui colorent certains objets précieux et vitraux des cathédrales, étaient bien plus fines (en rouge pour l'or ou le cuivre, en jaune doré pour l'argent). Les sels métalliques correspondants sont dissous dans la masse du verre en fusion où les ions métalliques sont d'abord réduits en atomes de métal. Les atomes diffusent et s'agrègent jusqu'à ce que le refroidissement fige rapidement la croissance des particules. Cette approche de type ascendant (méthode *bottom-up*) conduit de fait à de petits agrégats (ou clusters) pour lesquels les changements de propriétés sont les plus marqués. Au-delà de quelques nm et jusqu'à quelques centaines de nm, le terme de nanoparticules est plus approprié. Plus tard, Gustav Mie (1908) a su expliquer les nouvelles couleurs du métal sous forme très divisée par l'interaction de la lumière avec le nuage électronique.⁵

En solution, de nombreuses réactions chimiques entre un sel métallique et un agent réducteur peuvent également conduire à des atomes métalliques donnant des nanocolloïdes dont on restreint l'agrégation par liaison avec des ions chargés, des polymères, des ligands, ou en bloquant la diffusion dans un milieu confiné ou par dépôt sur des supports.

La réduction en petits cristaux de sels d'argent par la lumière est à la base de la photographie depuis le début du XIX^{ème} siècle. L'effet réducteur induit par des rayonnements ionisants sur les ions métalliques fut connu également depuis la découverte en 1895 des rayons X par W.C. Roentgen et de la radioactivité en 1896 par H. Becquerel grâce au voile de plaques photographiques, c'est-à-dire de la réduction d'ions argentiques en agrégats d'argent. Cet effet fut amplement utilisé dans certains dosimètres, dans la détection des traces de réaction nucléaires, et dans la radiographie argentique.⁶ Des colloïdes métalliques furent également observés dans des solutions ioniques irradiées.^{6,7}

- **Synthèse par la voie radiolytique**

Peu à peu, au cours des décennies, les mécanismes de la radiolyse des solutions aqueuses ont été mieux compris. Notamment, le rayonnement interagit surtout avec les molécules de solvant qui sont les plus abondantes. Le rayonnement interagit en effet avec les molécules du milieu proportionnellement à leur teneur en électrons. Les principaux effets de l'irradiation sur une solution sont l'ionisation et l'excitation des molécules du solvant (Figure 1). Le soluté en subit seulement les effets indirects.

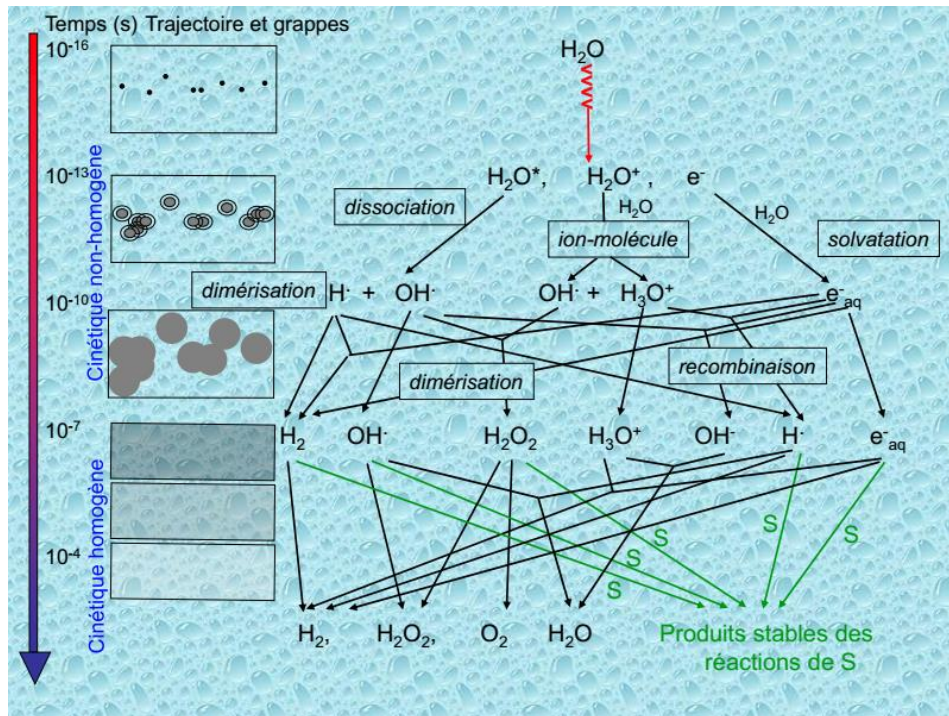
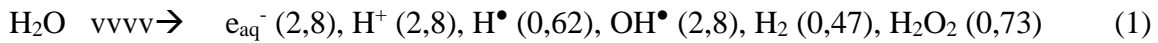


Figure 1 : À gauche : Distribution spatiale initiale non homogène des événements d'ionisation dans les grappes le long de la trajectoire et évolution dans le temps par diffusion et réaction des espèces radiolytiques jusqu'à une distribution homogène à $\approx 10^{-7}$ s. À droite : Schéma des réactions entre espèces transitoires produites par l'irradiation de l'eau sans ou avec un soluté dilué S (en vert) servant comme capteur de radicaux.^{3,8}

Après le passage du rayonnement (Figure 1), il faut environ 10^{-16} s pour que l'eau soit ionisée ou excitée. L'énergie d'un photon γ ou d'un électron énergétique accéléré est déposée en une cascade d'ionisations et excitations de l'eau en donnant des molécules ionisées très rapprochées dans de petits volumes appelés grappes. Donc, les espèces radiolytiques qui en sont issues sont réparties avec une distribution hétérogène (Figure 1, gauche). Les molécules d'eau excitées se dissocient en radicaux H^\bullet et OH^\bullet . Les électrons se solvatent en 0,2 ps, et les cations primaires $H_2O^{+\bullet}$ subissent avec l'eau une réaction ion-molécule en donnant OH^\bullet et H_3O^+ . Une partie de ces espèces se

recombine mutuellement dans les grappes, et les autres diffusent. À 10^{-7} s, les espèces sont réparties d'une manière homogène (Figure 1). Les espèces alors présentes sont dites primaires. Si un soluté est présent à une concentration modérée avec un facteur de capture $k \times [S] \leq 10^7 \text{ s}^{-1}$, il réagit avec les espèces primaires plus vite que leur recombinaison.

Après les réactions mutuelles rapides entre les espèces radicalaires initiales, les rendements dits primaires des radicaux libres et des molécules produites dans l'eau à $\text{pH} = 7$ sont :



(entre parenthèses, les valeurs des rendements respectifs sont donnés en unités $10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$).^{3,8}

En 1962, la mise au point de la radiolyse pulsée avec une détection optique résolue en temps a permis indépendamment à Hart et Boag⁹ et à Keene¹⁰ d'observer pour la première fois directement la formation de l'électron hydraté e_{aq}^- .

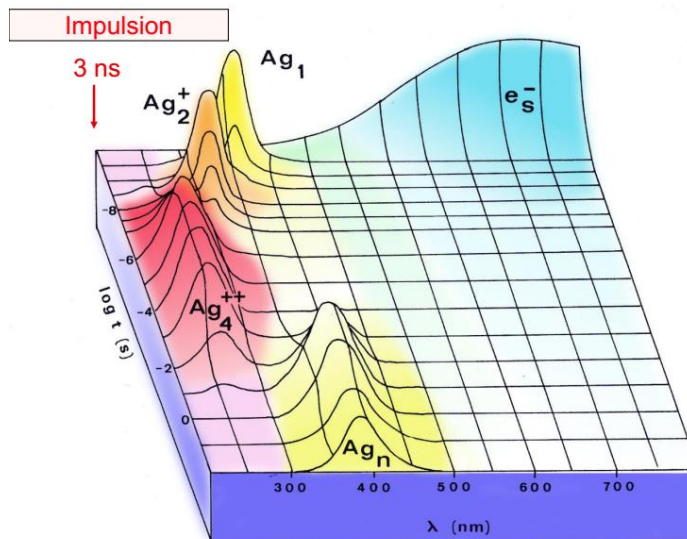


Figure 2 : Spectres d'absorption optique observés par radiolyse pulsée (Représentation 3D d'après les résultats de Henglein)¹¹⁻¹³ L'impulsion du faisceau d'électrons produit des électrons solvatés e_{aq}^- (absorbant dans le proche IR) et des radicaux très réducteurs (absorbant dans l'UV). Dans une solution aqueuse de perchlorate d'argent, ces espèces forment rapidement des atomes d'argent qui s'associent avec les ions en excès donnant Ag_2^+ . Ceux-ci coalescent en agrégats de nucléarité n qui croît avec le temps. On obtient finalement des nanoparticules avec un spectre plasmon vers 400 nm.

En 1965, cette technique a permis pour la première fois d'observer la réduction de Ag^+ (Baxendale et Keene)¹⁴. Ces auteurs ont observé que les atomes sont rapidement oxydés par l'oxygène moléculaire. Les étapes successives de l'agrégation des atomes en solution et les agrégats de très petite nucléarité n en croissance ont été observés par le groupe de Henglein (Figure 2).^{12,13} L'impulsion initiale très brève d'un faisceau d'électrons crée en effet une concentration

quasi-instantanée et suffisamment importante pour être observée d'électrons solvatés et de radicaux, capables de réduire en une étape des ions métalliques monovalents en atomes.^{12,14}

Hors leurs propriétés optiques particulières expliquées par Mie et leur grande aire spécifique qui facilite leur contact avec d'autres réactifs, notamment en catalyse, les autres propriétés de ces nanoparticules furent longtemps supposées identiques à celles du matériau massif et dépendant essentiellement de leur nature chimique.

Cependant, des résultats inattendus sont apparus qui ne s'expliquaient pas selon la chimie connue de l'époque :¹⁵ temps d'induction avant l'apparition des particules de métal, déficit en atomes par rapport au rendement de réduction radiolytique établi par ailleurs, oxydation spontanée et rapide par l'oxygène des atomes Ag_2^+ du métal argent qui n'est pourtant pas oxydable à l'état macroscopique...^{14,15}

2. PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES DES NANO-AGRÉGATS

En 1973, des résultats sur la réduction radiolytique d'ions cuivreux dans l'ammoniac liquide ont conduit à des conclusions très novatrices pour ces propriétés.¹⁶ Grâce à l'analyse complète des produits, on observa de l'hydrogène moléculaire (Figure 2), correspondant au défaut équivalent en agrégats de cuivre métallique, qui signait une oxydation là encore inattendue du métal naissant alors que le métal massif est stable dans NH_3 liquide.¹⁶ Ces apparentes violations de la thermodynamique furent résolues en attribuant aux atomes et aux plus petits agrégats du métal naissant un potentiel de réduction spécifique, bien plus négatif que celui du métal massif, et qui dépendait de la nucléarité n de l'agrégat.¹⁶ Ce concept impliquait que, dès qu'ils se formaient, les atomes et les petits agrégats d'un métal, même d'un métal noble, pouvaient présenter des propriétés réductrices beaucoup plus fortes que le métal massif dans la solution, et être attaqués spontanément par le milieu avec un dégagement simultané d'hydrogène. Cela impliquait également que, pour un métal donné, la thermodynamique dépendait de la nucléarité n de l'agrégat. Cette interprétation résolument nouvelle rendait ainsi compte de résultats antérieurs incompris tels que l'oxydation possible par l'oxygène d'atomes d'argent, qui est pourtant un métal noble, comme dans les travaux de Baxendale et Keene.¹⁴

La méthode radiolytique est particulièrement adaptée pour générer des nanoparticules de métaux en solution,¹⁶ et pour étudier la dynamique de nucléation et de croissance des agrégats métalliques en nanoparticules stables. De plus, cette méthode est particulièrement efficace pour étudier les processus d'oxydation et de réduction et les propriétés des états de valence réduite et de courte durée de vie des métaux.¹⁷ Des agrégats de nombreux métaux ont été synthétisés par la méthode radiolytique.⁴ Cependant, comparé aux nombreuses études sur la réduction en atomes des

ions monovalents, en particulier d'argent dans différents milieux aqueux et non aqueux,⁴ l'élucidation du mécanisme de réduction des ions multivalents se heurte généralement à la difficulté de chevauchement des spectres d'absorption optique de plusieurs états de valence transitoires. Ainsi, très peu d'études de spectroscopie optique résolue en temps sur les différentes étapes de la réduction des ions multivalents jusqu'à l'atome ont été publiées dans la littérature.^{4,18}

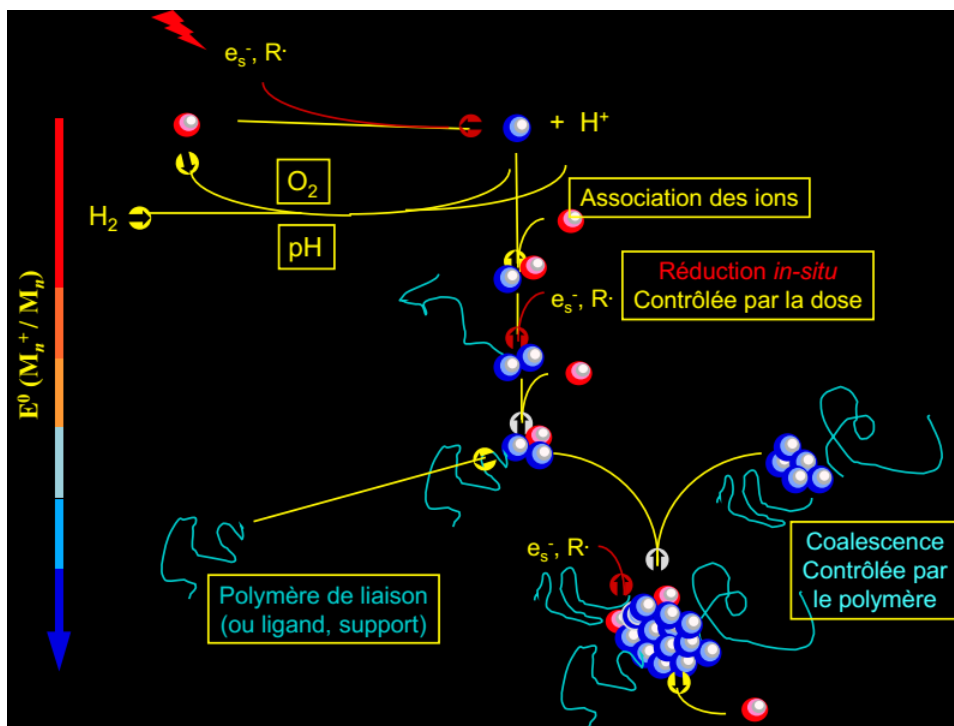


Figure 3 : Agrégats induits par rayonnement.¹⁶ Les atomes (en bleu) formés par réduction des ions (en rouge) par l'électron solvaté ou les radicaux, sont oxydés en présence d'oxygène ou de protons.¹⁶ Pour synthétiser des nanoparticules, il faut donc une atmosphère inerte et un milieu neutre ou légèrement basique. Deux processus de croissance sont possibles, l'un par association des ions avec les atomes et réduction in situ qui n'est pas empêché par les stabilisants (polymère, ligand ou support), l'autre par coalescence entre agrégats qui est fortement inhibée par les stabilisants. Le nombre de germes dépend du débit de dose. À gauche la flèche indique que le potentiel de réduction augmente avec la croissance des agrégats.

Les espèces radiolytiques (électrons solvatés, atomes H^\bullet et les radicaux secondaires des alcools ou du formiate formé par capture de OH^\bullet) présentent de fortes propriétés réductrices (leurs potentiels sont très négatifs), de sorte que les ions métalliques sont réduits à chaque rencontre, et peuvent être produits avec des débits de dose différents (radiolyse gamma ou pulsée).

Les atomes formés à travers les réactions de réduction sont répartis de manière homogène dans toute la solution.¹⁹ Le mécanisme détaillé de la réduction radiolytique des ions,^{4,20} la synthèse des nanoparticules métalliques et la variation de leurs propriétés oxydoréductrices pendant la

croissance^{21,22} ont été bien établis à partir des résultats obtenus par la technique de radiolyse pulsée associée à une observation temporelle pour les étapes transitoires. La radiolyse pulsée a mis en évidence l'association rapide des atomes d'argent avec les ions non encore réduits (Figure 3), en formant des dimères puis des agrégats chargés de même signe que les ions,^{12,13} et s'est révélée très puissante pour déterminer en fonction de n les propriétés d'agrégats métalliques et les mécanismes compétitifs en jeu lors de leur croissance,¹ telles que le potentiel de réduction, qui joue un rôle important dans certaines réactions catalytiques. Le phénomène de la croissance du potentiel avec n est commun à tous les métaux.

Dès 1975-80, les conditions étaient réunies (en évitant l'oxygène et les ions acides) pour synthétiser par radiolyse des particules métalliques stables aussi petites que possible et ainsi leur conférer une activité catalytique accrue.²³ Le nouveau concept d'un potentiel dépendant de n fut confirmé en 1977 par A. Henglein qui calcula un potentiel de réduction très négatif pour l'atome d'argent ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_1) = -1,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$ au lieu de $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{métal}}) = 0,78 \text{ V}_{\text{ENH}}$ pour le métal massif).²⁴ Par les techniques de radiolyse pulsée, les constantes de vitesse de l'oxydation de l'atome Ag_1 , du dimère chargé Ag_2^+ et d'agrégats plus grands furent mesurées grâce à des réactions avec toute une série d'accepteurs d'électron.¹³ Des calculs et des expériences analogues appliqués à d'autres métaux ont conduit aux mêmes conclusions.¹

Bien que quelques valeurs du potentiel de réduction des agrégats en solution aient été très tôt connues et leur variation avec n ait été très tôt invoquée,¹⁶ la mesure expérimentale du potentiel $E^\circ(\text{Mn}^+/\text{Mn})$ d'agrégats en cours de croissance était beaucoup plus délicate. Cependant, seules des techniques dont la réponse temporelle est plus rapide que la dynamique de l'agrégation peuvent permettre d'observer directement ces phénomènes en vol. Elle devait faire appel à une étude cinétique par radiolyse pulsée (Figure 2) de la compétition entre leur coalescence comme dans la Figure 3 et leur réactivité avec un donneur d'électrons ajouté D de potentiel connu.²² Le transfert d'électron de D à M_n^+ est observé seulement après un temps critique, donc une nucléarité critique n_c , lorsque le potentiel $E^\circ(\text{M}_{n_c}^+/\text{M}_{n_c})$ devient juste supérieur à $E^\circ(\text{D}^+/\text{D})$. L'analyse cinétique permet de déduire à quelle valeur de n_c correspond ce potentiel. La nucléarité n_c est déterminée par la concentration initiale des atomes formés dans l'impulsion, la constante de vitesse de coalescence et le temps écoulé. En employant une série de donneurs à des potentiels différents, la variation de $E^\circ(\text{M}_n^+/\text{M}_n)$ avec n a été établie (Figure 4).^{21,25} La valeur du potentiel pour l'argent varie peu au-delà de $n = 1000$ (rayon environ 1 nm). Bien que le potentiel d'un agrégat dépende de chaque métal, solvant et ligand ou support éventuel auquel il est lié, une variation similaire est attendue dans tous ces cas. Remarquons que la tendance de la variation de $E^\circ(\text{M}_n^+/\text{M}_n)$ en solution est en revanche opposée à celle du potentiel d'ionisation PI_n des agrégats du même métal en phase gazeuse, donné sur la Figure 4 pour comparaison.^{26,27} En effet, la différence $E^\circ(\text{M}_n^+/\text{M}_n) - \text{PI}_n$ est due à l'énergie de solvatation par atome de l'agrégat chargé M_n^+ qui est élevée pour $n = 1$ (pour l'atome seul, la différence de 5 eV représente l'énergie de solvatation du cation argent), mais décroît ensuite comme $1/n$. La différence entre les potentiels d'ionisation des agrégats dans un gaz et de réduction des agrégats solvatés diminue avec l'augmentation de n et correspond assez bien à

l'énergie de solvation déduite du modèle de Born.²⁸ Plus rarement, ont été calculées quelques structures plus complexes d'atomes et dimères liés à des ligands et des molécules de solvant.^{1,29,30}

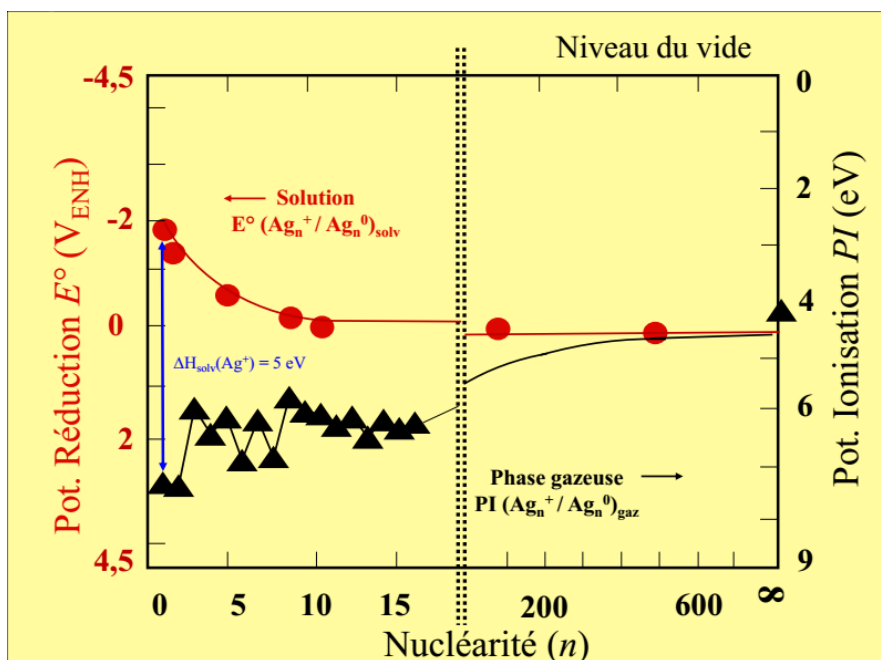


Figure 4 : Variation en fonction de la nucléarité du potentiel de réduction dans l'eau d'agrégats d'argent (par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène qui est à 4,5 eV au-dessus du vide)^{21,22,25} et de leur potentiel d'ionisation PI en phase gazeuse (en eV par rapport au vide),^{26,27} On remarque des oscillations de PI avec la parité de n en accord avec les calculs théoriques. Pour cette comparaison les deux échelles de potentiel sont croissantes vers le bas de même que la représentation habituelle dans les gaz. La différence entre les deux potentiels E° et PI (flèche bleue) et le sens opposé de leur variation avec n sont dus à l'énergie de solvation par atome de l'agrégat chargé Ag_n^+ qui décroît comme $1/n$.

Par ailleurs, dès les années 1980, la dynamique de formation des agrégats et leurs propriétés en phase gazeuse devinrent accessibles grâce à la technique des jets moléculaires supersoniques de vapeurs rapidement refroidies, associée à la détection synchrone par spectrométrie de masse.^{31,32} Un corpus très riche de résultats sur les agrégats dans le vide de nombreux éléments et molécules, fut ainsi obtenu. Il a permis d'établir le caractère spécifique de cet état ultime de la matière condensée, dit mésoscopique, entre l'atome et le cristal.³¹ Les variations avec n de nombreuses propriétés d'agrégats, comme le potentiel d'ionisation, l'énergie moyenne de liaison ont été mesurées. Elles s'expliquent en considérant les agrégats comme des molécules à nombre croissant d'atomes avec des interactions multipliées qui subdivisent les niveaux d'énergie (Figure 5). Par exemple, dans le vide, l'énergie moyenne de liaison entre les éléments de l'agrégat croît avec n , mais le potentiel d'ionisation en phase gazeuse décroît (Figure 4). Dans les gaz, des discontinuités de plus grande stabilité apparaissent selon la parité de n , ainsi que lors du remplissage successif de couches d'atomes, en accord avec de nombreuses expériences.^{31,32}

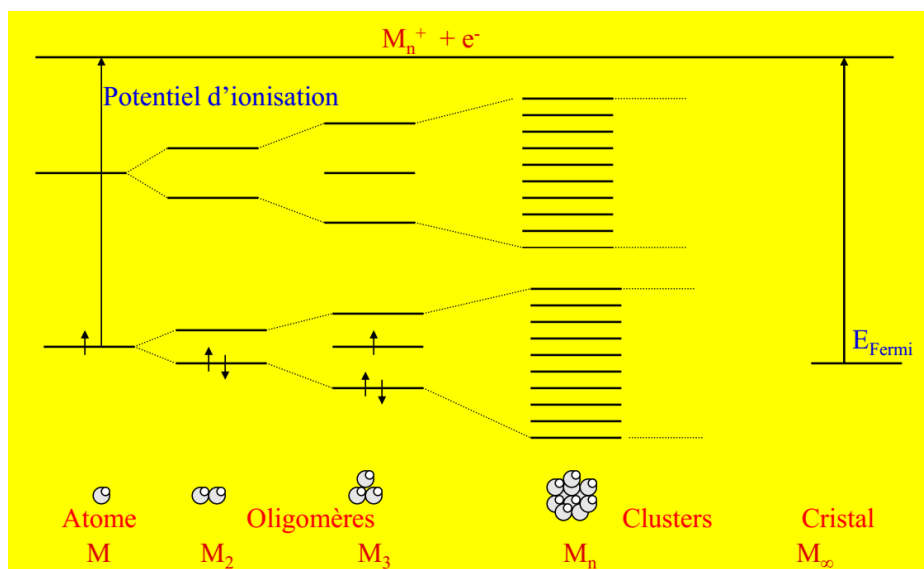


Figure 5 : Diagramme des niveaux d'énergie d'agrégats. Les agrégats peuvent être considérés comme des molécules de nucléarité croissante avec n , qui entraîne une subdivision des niveaux d'énergie. Pour n très grand, on trouve une structure en bande correspondant aux propriétés physiques ou chimiques du matériau macroscopique.

L'invention en 1981 par G. Binnig et H. Rohrer, prix Nobel de physique 1986, du microscope à effet tunnel (« scanning tunneling microscope ») et plus généralement celle de techniques à champ proche ont révolutionné le domaine des nanosciences en donnant accès à l'observation directe à l'échelle atomique des petits agrégats stables déposés sur support. Parallèlement, la puissance accrue de la modélisation et des moyens de calcul permettait de déterminer théoriquement en fonction de n la structure électronique et les niveaux d'énergie discrets d'agrégats libres qui conditionnent toutes leurs propriétés physiques ou chimiques (Figure 5).

3. APPLICATIONS

La valeur très négative de $E^\circ(M^1/M^0)$ et la dépendance du potentiel de réduction en fonction de la nucléarité a des conséquences cruciales sur la formation des premiers noyaux, leur corrosion éventuelle ou leur croissance en solution.

Les nanoparticules possèdent des propriétés optiques, électriques et magnétiques uniques, qui dépendent fortement de la taille et de la forme des particules, en raison des propriétés spécifiques des agrégats qui résultent des effets de taille (Figure 5).^{1,4,16,33,34} Depuis quelques décennies, de

nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des propriétés uniques des agrégats. On s'intéresse de plus en plus aux propriétés spécifiques des nanoparticules métalliques et au mécanisme de leur formation.^{1,32,35}

La variation du potentiel de réduction des agrégats métalliques avec n a de nombreuses conséquences. Dans plusieurs mécanismes spécifiques, le rôle crucial des agrégats a été démontré. La nucléarité des agrégats influence leurs propriétés, leur dynamique de croissance et finalement les taille, forme et structure des nanoparticules mono- ou multimétalliques stables auxquelles ils donnent naissance. Cette connaissance sert à guider la synthèse de nanoparticules, parfois incluses dans des architectures très élaborées, afin de répondre à la pression de demande en miniaturisation des matériaux pour un nombre grandissant d'applications dans de très nombreux domaines, dont la catalyse, l'électronique, l'optique, l'imagerie, la cristallogénèse, le magnétisme, la médecine, la cosmétique... que l'on englobe sous le terme de nanotechnologies.^{35,36}

- **Contrôle de la taille finale**

La taille finale des agrégats dépend des conditions de l'irradiation, du type de polymère ou de ligand, du rapport métal / polymère et du débit de dose.³⁷ La croissance des agrégats se produit par deux processus. Le premier est l'association des atomes ou des agrégats avec des ions et leurs réduction *in situ* (Figure 2). Ce processus se produit, même en présence d'agents complexant ou de polymères destinés à empêcher, stériquement ou électrostatiquement, l'approche des agrégats entre eux. Si bien que dans des conditions de réduction lente (faible débit de dose), une majorité d'ions se trouvent de fait fixés sur les premiers agrégats où ils sont réduits *in situ* malgré la présence des polymères. Dans ce cas, une irradiation plus lente favorise l'adsorption des ions non réduits sur des atomes ou des petits agrégats formés au début de l'irradiation et ce processus n'est pas empêché par le polymère, ni la réduction *in situ* des ions par transfert d'électrons à partir des radicaux réducteurs (Figure 6b). La taille finale est donc assez grande. La fixation des ions sur des agrégats et la variation du potentiel de réduction croissant avec n entraînent aussi qu'ils peuvent accepter des électrons venant d'agrégats plus petits et donc plus réducteurs. Ce transfert inter-agrégats tend également à privilégier la croissance des gros aux dépens des plus petits.

Au contraire, ces phénomènes n'ont pas le temps de se produire lorsque tous les ions sont réduits très rapidement (à haut débit de dose), et la croissance procède en très peu d'étapes par une coalescence de nombreux atomes isolés, puis des agrégats neutres deux à deux. La présence en surface de ligands ou de polymères adsorbés peut dans ce cas bloquer la coalescence à une taille finale très petite (Figure 6a). En effet, pour un débit de dose élevé, la génération des atomes isolés est produite en concentration élevée et donc la formation par coalescence de noyaux plus nombreux et plus petits donne des agrégats de 1 à 2 nm (Figure 6a).

Un cas extrême de développement de la taille se produit, malgré également la présence du polymère, lorsque la nucléation induite par réduction radiolytique est suivie d'une réduction

chimique (Figure 6c). Parfois, les capteurs de radicaux oxydants ou les agents stabilisants comme les ligands et les polymères peuvent se comporter aussi comme des donneurs d'électrons D (Figure 6c). Leur potentiel modéré ne leur permet pas de réduire les ions libres en atomes. Parce que le potentiel du donneur est plus positif que celui du couple ion / atome, le donneur D ne crée pas de nouveaux noyaux. Cependant, si les ions sont fixés sur quelques agrégats déjà formés de taille et de potentiel suffisants, par exemple après radiolyse partielle, la réduction *in situ* vers les ions tendent à accumuler les atomes sur les mêmes agrégats initiaux qui se comportent comme des germes auto-catalytiques de croissance à concentration constante en particules.³⁸

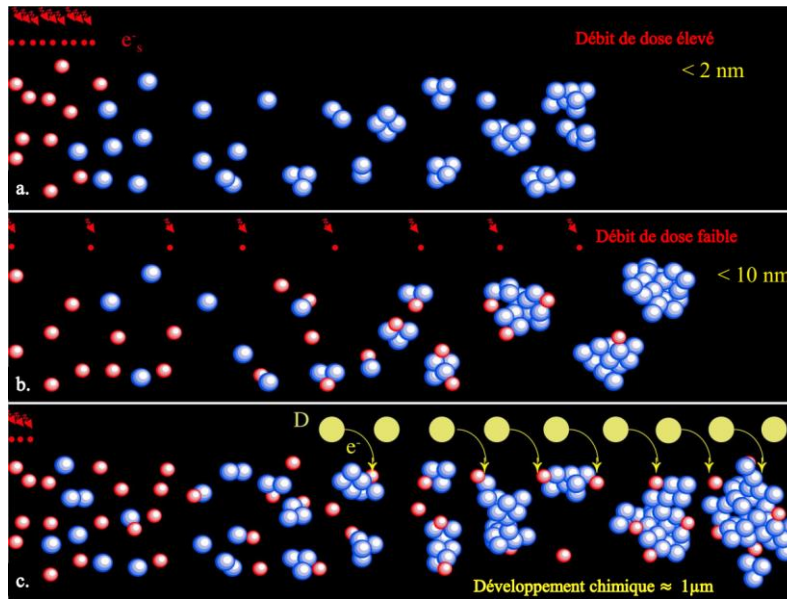


Figure 6 : Nucléation et croissance d'agrégats générés par radiolyse à dose élevée (a) ou faible (b), sans donneur chimique d'électron, ou en présence d'un donneur D (c). L'effet stabilisant du polymère inhibe seulement la coalescence au-delà d'une certaine valeur de n , mais n'empêche pas les transferts successifs d'ion et d'électron (venant des radicaux radiolytiques à débit de dose faible, ou du donneur chimique D), ce qui fait grossir l'agrégat jusqu'à de bien plus grandes tailles qu'à débit de dose élevé.

Alors, le transfert d'électrons vers les ions adsorbés commence exclusivement après que la réduction radiolytique et la coalescence ont produit des amas de nucléarité critique. Les tailles finales sont d'autant plus grandes que le rapport augmente entre les ions réduits *in situ* et par radiolyse. La forme peut également être différente de celle résultant de la coalescence si les ions sont préférentiellement adsorbés sur une face spécifique du nano-cristal en croissance.

- **Photographie argentique**

Une application concernant ces propriétés spécifiques du potentiel est le mécanisme du développement photographique. Dans ce processus, les agrégats de différentes nucléarités photo-

généralisés sur les cristaux de AgBr d'une image latente photographique sont placés dans une deuxième étape en présence d'un révélateur donneur d'électrons de potentiel donné (Figure 7).

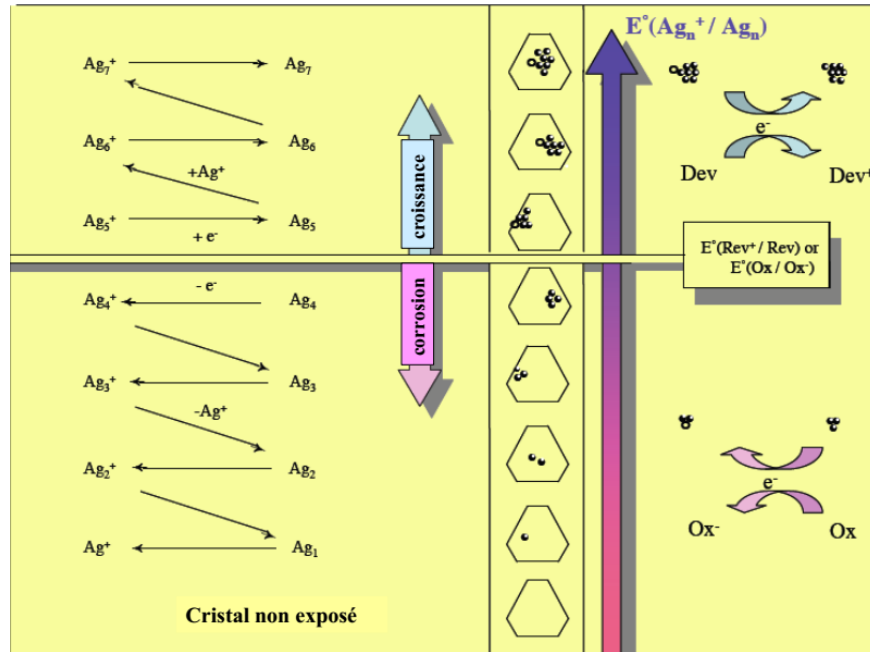


Figure 7 : Mécanisme du développement photographique. Le potentiel de réduction, $E^\circ(\text{Ag}_n^+ / \text{Ag}_n)$, du cluster de l'image latente en contact avec la solution du révélateur augmente avec le nombre d'atomes n . Par conséquent, un seuil de nucléarité pour le développement est créé par le potentiel de réduction du développeur $E^\circ(\text{D}^+ / \text{D})$. Au-dessus de la nucléarité critique n_c , le potentiel $E^\circ(\text{Ag}_n^+ / \text{Ag}_n)$ est supérieur à $E^\circ(\text{D}^+ / \text{D})$, et un transfert alternatif d'électrons vers Ag_n^+ et une adsorption d'ion Ag^+ sur Ag_n permet le développement auto-catalytique du cluster. Au contraire, lorsque $E^\circ(\text{Ag}_n^+ / \text{Ag}_n)$ est inférieur à $E^\circ(\text{D}^+ / \text{D})$, la corrosion des clusters sous-critiques se produit par oxydation de molécules, telles que D^+ ou un oxydant.²²

Mais on n'avait pas compris pourquoi le développement par le révélateur ne commençait qu'au-delà d'une taille critique minimale. Vers 1979, des théoriciens avaient essayé de l'expliquer en calculant des potentiels d'ionisation des agrégats dans le vide. Mais, ce potentiel diminue avec n (Figure 5), ce qui conduirait inversement à une taille critique maximale.³⁹ En 1989, il a été montré que face au potentiel croissant avec n des agrégats en solution (Figure 5), celui du révélateur fixe un seuil thermodynamique.²² Seuls les agrégats de l'image latente de potentiel plus positif (ou surcritiques) peuvent donc accepter un électron et passer à la nucléarité supérieure, puis fixer un autre ion, à nouveau un autre électron... et ainsi de suite jusqu'à la réduction totale – ou développement – du cristal AgBr. Ce processus amplifie les effets de la lumière tout en respectant les gradients d'exposition des cristaux dans l'image (Figure 7).

- **Catalyse du transfert d'électron**

Une autre application importante des propriétés oxydo-réductrices des agrégats métalliques est la catalyse du transfert d'électron (Figure 7). Les petites particules de métal sont bien connues pour déclencher ou accélérer des réactions qui seraient inefficaces en leur absence en raison de l'énergie d'activation élevée.

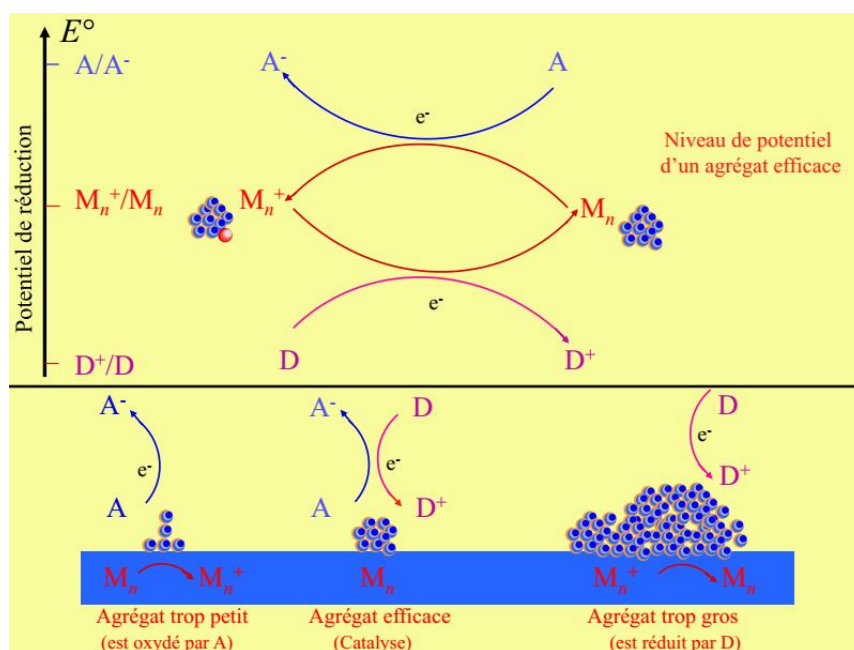


Figure 8 : Mécanisme d'un transfert d'électron catalysé par un agrégat métallique.^{1,40,41} **En haut** : Potentiels de réduction respectifs du donneur D, de l'accepteur A et du potentiel intermédiaire de l'agrégat M_n jouant le rôle de relais d'électron et permettant une grande fréquence de turn-over sur le catalyseur. **En bas** : de même, sur une surface rugueuse, simulée par des agrégats supportés de nucléarité variable, la catalyse est thermodynamiquement permise seulement pour n tel que le potentiel de M_n soit intermédiaire entre ceux de D et A. Sinon, les électrons sont transférés irréversiblement depuis M_n vers A (les agrégats sont oxydés par A), ou depuis D vers M_n^+ (les agrégats sont réduits par D).

Les agrégats utilisés comme catalyseurs sont fixés sur un support et leur rôle est d'accélérer la réaction entre les réactifs. Un processus catalytique implique généralement des réactions répétitives dans lesquelles les réactifs sont transformés en produits et le catalyseur, malgré ses interactions transitoires avec les réactifs, est régénéré régulièrement.

Ces catalyseurs, bien qu'intégralement conservés, réagissent en fait comme relais réversible au cours de la réaction catalytique du transfert d'électron qu'ils permettent d'entretenir pendant de très nombreux cycles (ou *turn-overs*). Les catalyseurs doivent offrir une grande surface spécifique afin d'accélérer l'accès des réactifs aux sites actifs. Mais le potentiel de l'agrégat et sa dépendance à la nucléarité jouent un rôle crucial dans la catalyse du transfert d'électrons. L'agrégat est capable

de relayer efficacement les électrons d'un donneur à un accepteur, à condition que la valeur du potentiel soit intermédiaire entre celles des réactifs (Figure 8).^{1,40,41} Cette plage optimale en dehors de laquelle la catalyse ne peut pas fonctionner est ajustable par la taille. Les agrégats métalliques ultra-divisés sont donc particulièrement efficaces dans de nombreuses réactions. La réaction catalysée est ainsi contrôlée non seulement par la cinétique (grande surface d'échange), mais surtout par la thermodynamique (potentiel de réduction dépendant de la taille).

4. MÉTHODE DE TURKEVICH DE SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES

Parmi les méthodes de réduction chimique pour préparer des nanoparticules, la méthode de Turkevich^{42,43} est l'une des plus employées, au moins pour les métaux nobles, l'or,⁴⁴⁻⁴⁸ l'argent⁴⁷⁻⁵⁰ ou le platine.⁵¹

Dans la méthode de Turkevich⁴² à haute température appliquée à la synthèse des nanoparticules d'or, de platine ou d'argent, l'ion citrate est à la fois réducteur et stabilisant des nanocolloïdes par interaction avec leur surface. Le rôle stabilisant spécifique des ions citrate sur les nanoparticules d'argent a été déjà étudié en détail par radiolys γ ^{52,53} et radiolyse pulsée.⁵² Durant cette réduction radiolytique, la taille des nanoparticules diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en citrate. Donc ce dernier joue un rôle important en tant que stabilisant efficace : les solutions jaune clair de nanoparticules d'argent sont obtenues en présence de celui-ci, alors qu'en son absence les solutions sont grises et l'argent précipite. En fonction de sa concentration, le citrate a une forte influence sur la taille et la structure des particules d'argent formées.⁵⁴ À cet effet, des atomes d'argent initiaux ayant un potentiel de réduction standard très négatif ont été préparés par capture de l'espèce fortement réductrice e^-_{aq} et des radicaux de l'alcool ajoutés pour capter OH^\bullet . Il a été montré que les atomes d'argent, les dimères et les tétramères chargés sont complexés par le citrate.⁵²

Cependant, malgré les nombreuses études en régime stationnaire,^{50,55} et la modélisation de la réduction de Turkevich,⁴⁵ les étapes transitoires du mécanisme de réduction des ions métalliques et du mécanisme d'oxydation du citrate ne sont pas encore comprises. En effet, les conditions expérimentales de la méthode de Turkevich n'ont pas accès aux radicaux libres de courte durée de vie résultant de l'oxydation du citrate, ni de la réduction des ions.

En réalité, un modèle cinétique simulé réaliste requiert la connaissance de chacune des étapes d'oxydation monoélectronique du citrate, de la réduction des ions en un seul atome et de la cascade de réactions de nucléation et de croissance des particules métalliques. De plus, les discussions sur

la méthode de Turkevich ne tiennent pas compte du fait que la toute première étape de réduction des ions métalliques monovalents en atomes demande un potentiel très négatif du réducteur, même pour les métaux nobles.^{16,24,56} Or ce point est particulièrement important à comprendre pour le déclenchement de la nucléation des nanoparticules.

5. OBJECTIF DU TRAVAIL

L'objectif de notre travail est de comprendre en détail le mécanisme de la synthèse de Turkevich, notamment le rôle du citrate comme réducteur, en utilisant les techniques des radiolyses stationnaires et pulsées, où respectivement les rendements de réduction et d'oxydation des espèces radiolytiques et leurs constantes de vitesse sont bien connus.

Notre étude expérimentale est focalisée sur la réduction des ions d'argent car ils sont monovalents et un seul transfert d'électron permet d'accéder aux atomes. Le mécanisme de réduction est donc beaucoup mieux connu que pour les ions d'or trivalents. Il est important de rappeler que dans la méthode-radiolytique, la connaissance des rendements radiolytiques dans des conditions variées est un outil efficace pour décrypter les mécanismes réactionnels. De plus, la dépendance en fonction de la nucléarité du potentiel de réduction des particules d'argent a été déterminée (Figure 4).²⁵ En particulier, le potentiel de réduction de l'étape initiale ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ) = -1,8 V_{\text{ENH}}$)²⁴ est très négatif par rapport au potentiel des particules nanométriques qui est beaucoup plus élevé ($E^\circ(\text{Ag}_{\text{NP}}^+/\text{Ag}_{\text{NP}}) = +0,4 V_{\text{ENH}}$).²⁵ Par conséquent, l'étape critique pour la synthèse de nanoparticules Ag_{NP} est la réduction des ions d'argent en atomes, ce qui nécessite un agent réducteur fort, alors que la croissance ensuite sera spontanée. La question fondamentale est donc de comprendre dans la méthode de Turkevich quel est le réducteur fort qui déclenche la réduction initiale des ions en atomes. Le potentiel de réduction connu des espèces de l'argent en fonction de la nucléarité peut être exploité pour conclure sur les potentiels mono-électroniques de réduction du citrate et de son radical oxydé.

La discussion des résultats sera étendue à la synthèse de Turkevich des nanoparticules d'or pour lequel on sait que le potentiel de réduction de l'atome est également très négatif $E^\circ(\text{Au}^\circ/\text{Au}^1) = -1,5 V_{\text{ENH}}$.⁵⁶

CHAPITRE II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1. PRODUITS CHIMIQUES

Le perchlorate d'argent, le nitrate d'argent, le citrate de sodium ($\text{H}_2\text{C}(\text{COO}^-)\text{-C}(\text{COO}^-)\text{OH-C}(\text{COO}^-)\text{H}_2$) (Figures 9 a et 10), la dicarboxyacétone (DCA) (Figure 9b), le chlorure de baryum, le 2-propanol et le *tert*-butanol ont été obtenus de Sigma Aldrich Chemistry. L'acétone a été obtenue de VWR-BDH Chemicals. L'acide citrique a été obtenu de Fluka Chemika. Les gaz comprimés, le protoxyde d'azote (N_2O) et le diazote (N_2), ont été obtenus d'Air Liquide Industrial Gases Company. Puisque les ions d'argent sont très sensibles à la réduction par la lumière, les sels d'argent ont été pesés dans le noir. Tous les échantillons de solution d'argent ont été enveloppés par des feuilles d'aluminium dans l'obscurité, afin d'éviter une formation photo-induite de germes d'argent. Les verreries utilisées pour l'irradiation ou les expériences de Turkevich ont été nettoyées soigneusement à l'eau régale et rincées longuement par l'eau désionisée (système Millipore $18,2 \Omega \text{ cm}^{-1}$), qui est également utilisée pour la préparation des solutions aqueuses.

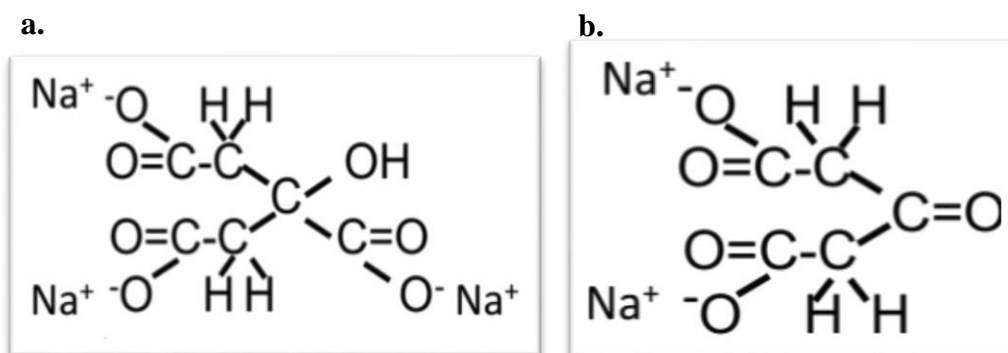


Figure 9 : a- Molécule de citrate de sodium. b- Molécule de dicarboxyacétone (DCA).

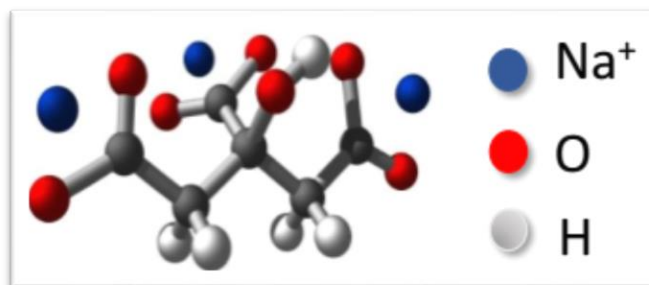


Figure 10: Molécule de citrate de sodium (3D).

2. IRRADIATION GAMMA

2.1. Sources d'irradiation

L'ICP possède une source d'irradiation gamma panoramique au cobalt 60 (Figure 11a) pouvant délivrer des débits de dose variables allant jusqu'à 8 kGy h^{-1} ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$). Elle est située dans une chambre permettant l'irradiation de grands volumes. Pendant l'installation des échantillons, la source est escamotée dans un container de plomb. Puis elle est positionnée par télécommande en position haute d'irradiation.

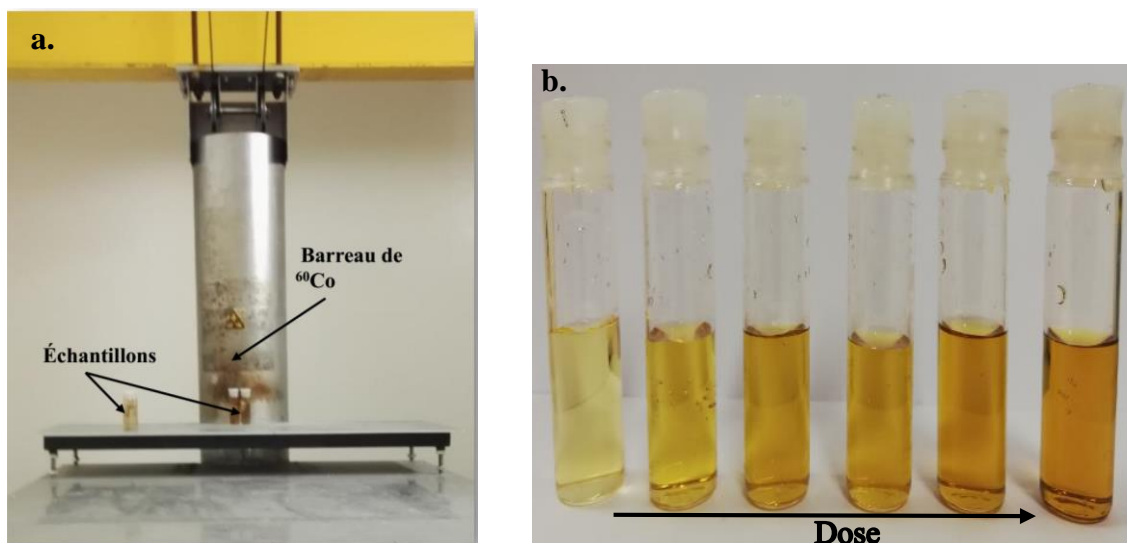


Figure 11: a- Source d'irradiation gamma panoramique au ^{60}Co au LCP. b- Échantillons de nanoparticules d'argent réduit. Irradiation à dose croissante (136, 300, 396, 540, 720 et 840 Gy).

Nous avons utilisé cette source pour analyser la formation des nanoparticules d'argent à différents débits de doses et doses (Figure 11b). L'absorbance optique des échantillons a été mesurée après irradiation en utilisant un spectrophotomètre Hewlett-Packard avec des cuves optiques en quartz de 1 cm ou 2 mm (Figure 12).

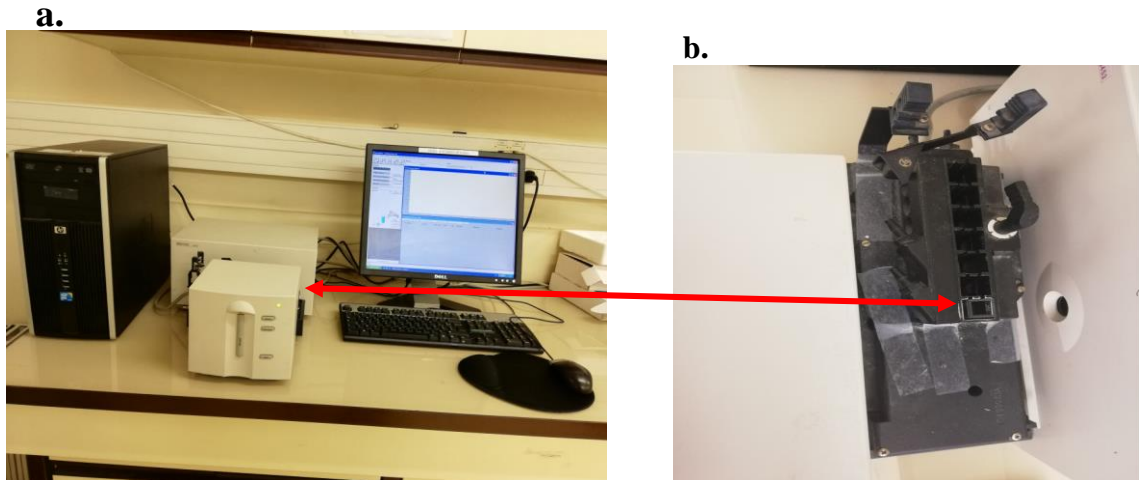


Figure 12: a- Spectrophotomètre Hewlett-Packard (ICP). b- Emplacement des cellules optiques.

Les expériences de mesures des gaz et de DCA par chromatographie ont été effectuées au laboratoire Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie (NIMBE-UMR 3685) au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA). Ce type d'expériences nécessitent une forme spécifique des ampoules pour la mesure et de plus nous a obligés de faire les mesures juste après l'irradiation. Pour cela on a utilisé la source d'irradiation au césium 137 du CEA avec des rayons γ de 660 keV (Figure 13 a), pour irradier les ampoules (Figure 13b) contenant les solutions de citrate de sodium avec ou sans perchlorate d'argent. Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse (microchromatographie μ GC-R3000 de SRA Instrument) pour mesurer les rendements de CO_2 et de H_2 (Figure 17), et la chromatographie ionique (système de chromatographie ionique ISC-3000) pour le rendement de la dicarboxyacétone (DCA) (Figure 15).

Nous avons déterminé le débit de dose de l'irradiation gamma à l'emplacement des échantillons par la méthode du dosimètre de Fricke qui représente l'un des dosimètres les plus couramment utilisés dans les expériences d'irradiation. La dose absorbée est déterminée par le rendement d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Une solution de sulfate d'ammonium ferreux à 10^{-4} M, d'acide sulfurique à 0,4 M et de chlorure de sodium à 10^{-3} M est irradiée en présence d'air. Les ions Fe^{2+} sont oxydés par les radicaux OH^\bullet , par l'eau oxygénée H_2O_2 et par les radicaux HO_2^\bullet résultant de la capture de H^\bullet par l'oxygène.

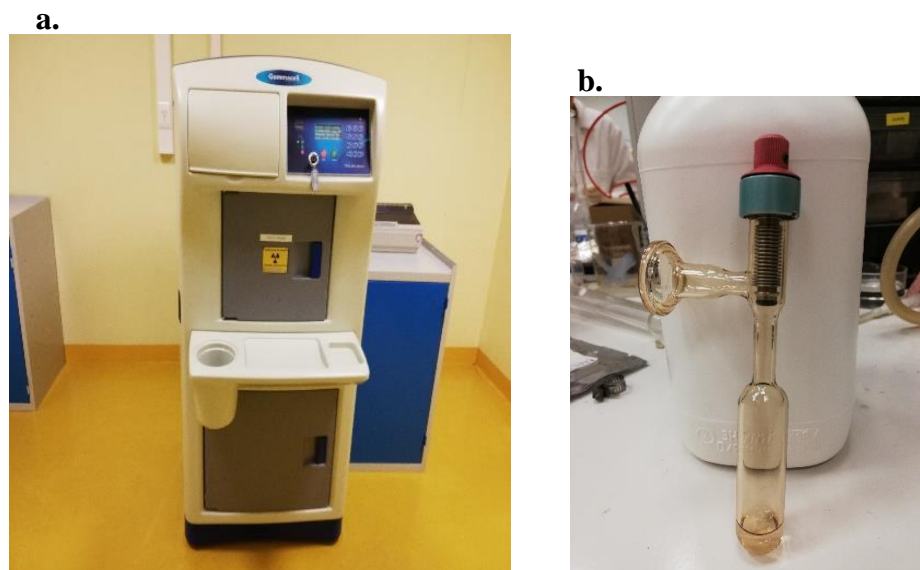


Figure 13: *a- Source d'irradiation gamma au ^{137}Cs au CEA. b- Ampoule d'irradiation spécifique pour cette source d'irradiation permettant le conditionnement de l'échantillon, et pouvant être branchée sur le chromatographe pour analyser les gaz après irradiation des échantillons.*

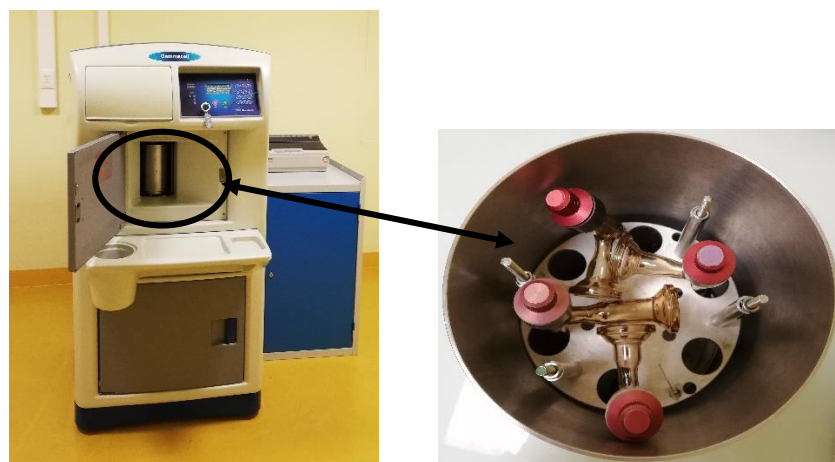
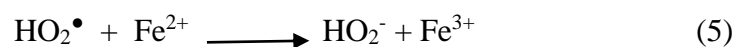
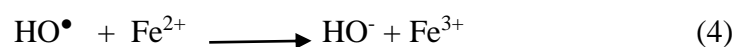
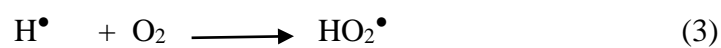
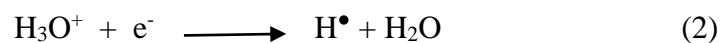
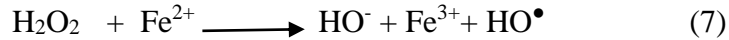
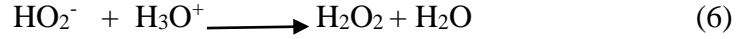


Figure 14: *Emplacements des ampoules dans la source d'irradiation gamma au ^{137}Cs .*

Les réactions initiées par les radicaux issus de la radiolyse de l'eau (Figure 1) sont les suivantes :





Grâce à la réaction de e^-_{aq} avec H_3O^+ et à la capture de H^\bullet par O_2 , le système est totalement oxydant. Le rendement d'irradiation de l'oxydation des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} est :

$$G(\text{Fe}^{3+}) = G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}_2\text{O}_2) + 3G(\text{H}^\bullet) = 1,62 \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}. \quad (8)$$

Après transvasement des flacons irradiés dans les cellules optiques, l'absorbance optique de Fe^{3+} à 306 nm dans les échantillons irradiés a été mesurée par spectrophotométrie (Figure 12).

Le débit de dose des positions utilisées à la source ^{60}Co de l'ICP était respectivement de 9,7 ou 22,4 Gy min^{-1} , et le débit de dose de la position utilisée à la source de ^{137}Cs au CEA était de 4,9 Gy min^{-1} .

2.2. Préparation des échantillons pour l'irradiation

2.2.1. Irradiation gamma à la source de ^{60}Co

Les mesures étaient effectuées sur une solution contenant du citrate de sodium et du perchlorate d'argent pour différentes concentrations. La concentration de citrate variait de 0,1 jusqu'à 0,4 M et la concentration des ions d'argent variait de 10^{-4} jusqu'à 5×10^{-4} M. Les flacons contenant 3 ml de solution étaient purgés de l'oxygène par dégazage à l'azote (N_2) ou au protoxyde d'azote (N_2O) pendant 30 min au travers du septum fermant le flacon. Chacun de ces flacons était exposé pendant une durée d'irradiation différente, pour obtenir la variation de l'absorbance avec la dose.

2.2.2. Irradiation gamma à la source de ^{137}Cs

Avant toute irradiation, les échantillons de 0,3 ml étaient placés dans des ampoules d'irradiation spécialement conçues avec une vanne métallique pour rester étanches et permettre ainsi l'identification et la quantification des gaz ou de DCA produits par chromatographie (Figure 13b). L'atmosphère gazeuse dans l'ampoule était soit du gaz N_2O (pour permettre la mesure de DCA), soit de l'argon pour permettre la mesure de la production du dioxyde de carbone et H_2 . Afin de retirer toute trace d'air, chaque ampoule subissait d'abord trois cycles successifs de purge à l'aide d'une pompe primaire, fournissant un vide primaire de 1 mbar, suivie d'une mise sous Ar ou N_2O à une pression de 1500 mbar. Durant ces étapes, l'échantillon était plongé dans un bain d'azote liquide (dans le cas de l'argon) ou dans un bain de polymère gelé (dans le cas de N_2O), ce qui permettait d'éviter tout changement de son état d'hydratation. L'absence d'air dans l'atmosphère gazeuse de l'échantillon était vérifiée dans le chromatogramme en phase gazeuse.

2.3. Chromatographie ionique

La dicarboxyacétone (DCA) est l'un des produits finals de l'oxydation du citrate. Afin de déterminer son rendement radiolytique, j'ai utilisé la technique de la chromatographie ionique (système de chromatographie ionique ISC-3000, Figure 15).

Le principe de la chromatographie ionique est basé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique circule en permanence un éluant. La solution à analyser est injectée et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne. Les ions sont ensuite progressivement désorbés par l'éluant en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque type d'espèce ionique est séparée et est détecté par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité ionique et à l'aire de cette conductivité enregistrée en fonction du temps. Des colonnes différentes sont utilisées pour analyser les anions et les cations.

Tout appareil de chromatographie ionique comporte les éléments suivants :

- Un ou plusieurs réservoirs de phase mobile (l'éluant) contenant soit une base (analyse des anions) soit un acide (analyse des cations) et de l'eau ultra-pure pour les dilutions.
- Un système d'injection comportant une boucle d'échantillonnage calibrée, un passeur.
- Une colonne composée d'une résine chargée positivement pour séparer les anions et négativement pour séparer les cations.
- Un supprimeur qui permet d'éliminer la conductivité de l'éluant.
- Un conductimètre thermostaté comme détecteur.

Une courbe de calibration de DCA est établie préalablement en mesurant les aires à différentes concentrations connues.

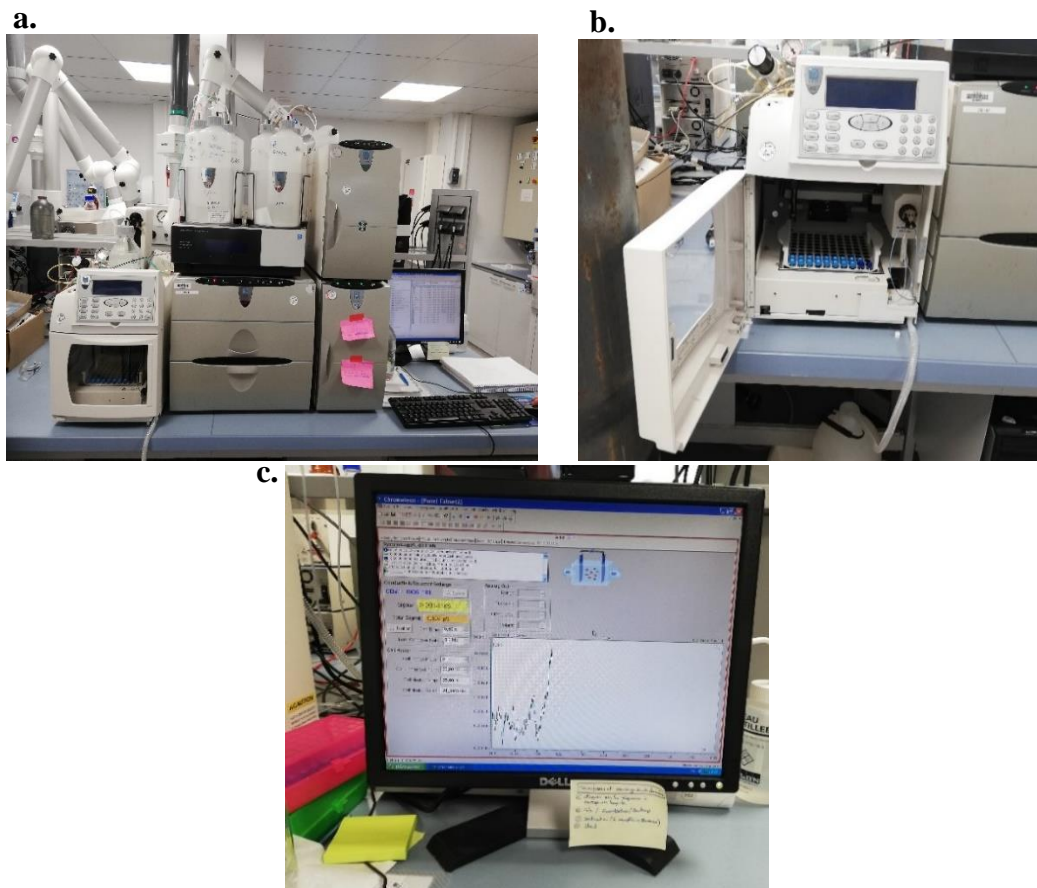


Figure 15: a- Montage de chromatographie ionique . b- Emplacement des échantillons. c- Traitement par le programme « choroméleon » utilisé pour calculer les concentrations et les rendements des espèces produites par chromatographie ionique.

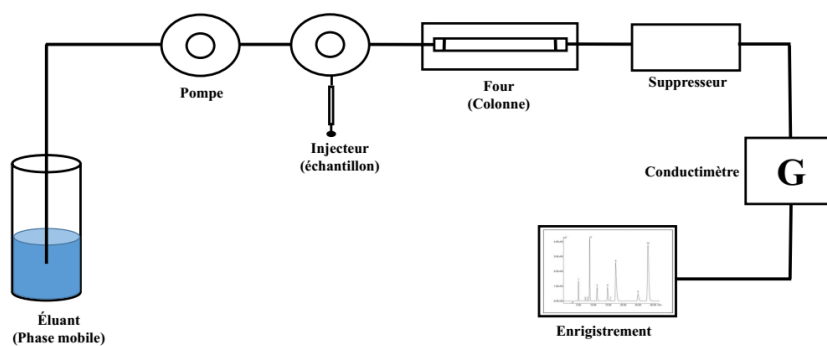


Figure 16: Principe de la mesure dans un système de chromatographie ionique ISC-3000.

2.4. Chromatographie gazeuse

Les gaz produits par irradiation sont piégés dans les ampoules (Figure 17b) hermétiquement fermées et étaient analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à l'aide d'un microchromatographe μ GC-R3000 de SRA Instrument (Figure 17a). L'argon ultra-pur (6.0) était utilisé comme gaz vecteur. Les gaz étaient d'abord séparés grâce à leur différence d'affinité pour la colonne chromatographique (chromatographie de partage) et quantifiés en sortie de colonne à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique. Avant l'injection, le gaz retenu dans l'ampoule était détendu dans la ligne d'injection, préalablement purgée grâce à plusieurs cycles de pompage, et la pression est précisément notée (900 mbar). La ligne d'injection est ensuite complétée avec de l'argon ultra-pur à une pression de 1500 mbar, dont la valeur est mesurée précisément, et laissée au repos pendant cinq minutes afin d'assurer le mélange et l'homogénéisation des gaz présents dans l'échantillon.

Les valeurs des pressions notées donnent accès à un facteur de dilution, noté $f_{dilution}$, à prendre en compte pour les calculs de quantités de gaz produits. Le mélange était ensuite injecté dans les colonnes. Enfin, les résultats sont traités à l'aide du logiciel SOPRANE de SRA Instruments (Figure 17c). Le système permet l'identification et la quantification de différents gaz : H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO et CO_2 . Au cours des présents travaux, seuls le dihydrogène et CO_2 ont été détectés en quantité notable et quantifiés. L'identification des faibles traces seulement de O_2 et de N_2 a permis de vérifier systématiquement la bonne étanchéité des ampoules durant l'irradiation.

Afin de déduire la concentration en dihydrogène et dioxyde de carbone d'après l'aire du pic chromatographique associé, il est nécessaire de réaliser au préalable une courbe de calibration. Pour ce faire, différents mélanges contenant des concentrations connues de H_2 ou de CO_2 , de 50 à 1000 ppm, ont été préparés par dilution dans de l'argon ultra-pur d'un mélange étalon à 1000 ppm de H_2 ou de CO_2 , puis injectés dans les mêmes conditions. Les aires des pics chromatographiques du H_2 ou de CO_2 sont alors tracées en fonction de leur concentration en H_2 ou de CO_2 des différents mélanges. La droite de régression résultante permet de déduire le coefficient de calibration exprimé en ppm par unité d'aire.

À partir de ces données, il est possible d'obtenir la valeur du nombre n de moles de H_2 et de CO_2 produites par l'irradiation en fonction de la masse d'échantillon irradié d'après la formule, issue de la loi d'état des gaz parfaits :

$$n (H_2 \text{ ou } CO_2) = Aire_{(H_2 \text{ ou } CO_2)} \times f_{calibration} \times 10^{-6} \times P \times V / f_{dilution} \times R \times T \times m \quad (9)$$

Avec :

- P : Pression de remplissage de l'ampoule en Pa. Typiquement, $P_{ampoule} = 1,5 \times 10^5$ Pa.
- V : Volume de l'ampoule en m^3 . Typiquement, $V_{ampoule} = 10^{-5}$ m^3 .
- R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$)

- T : Température en Kelvin (293 K).
- m : Masse de l'échantillon irradié exprimée en kg.

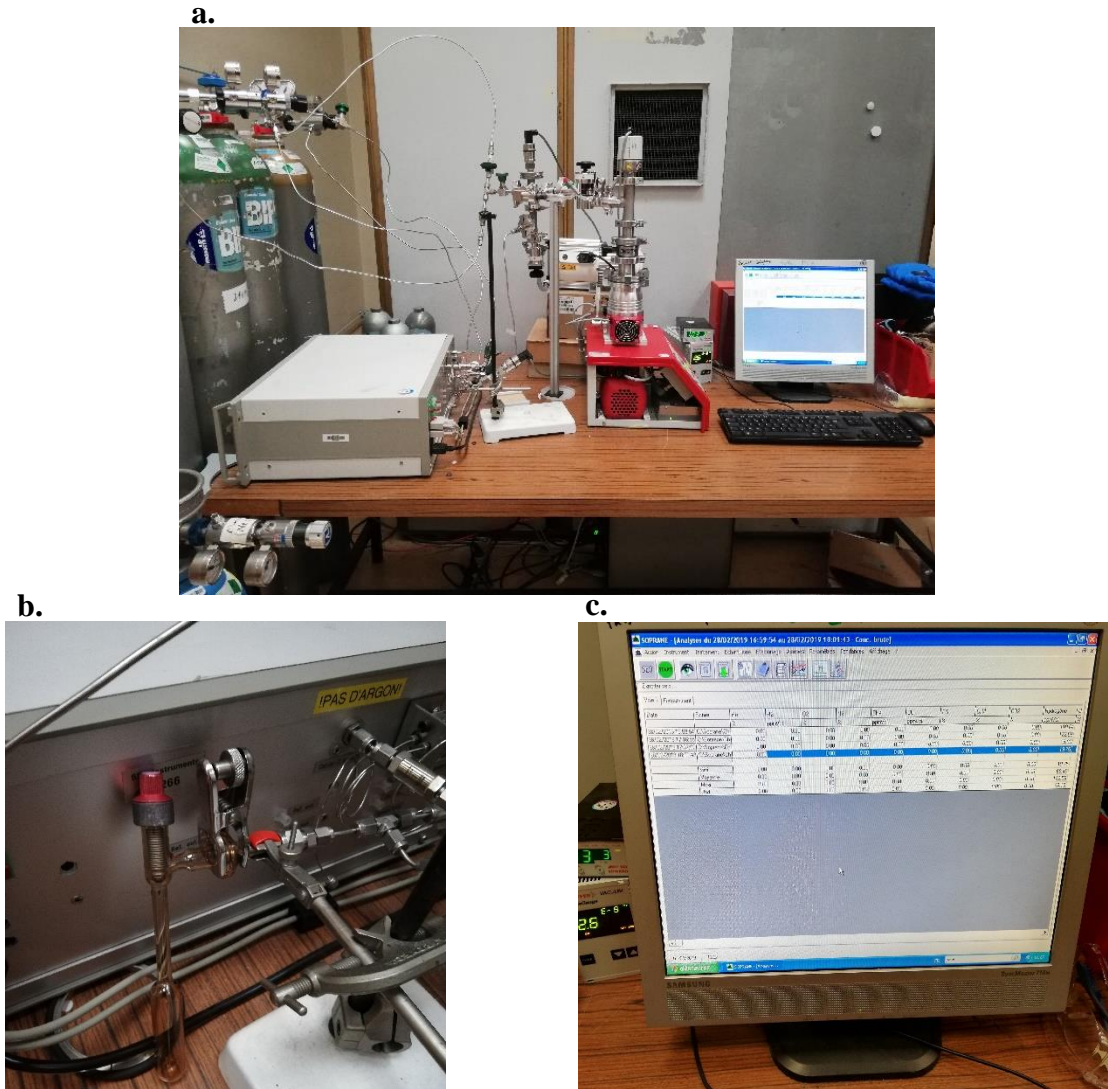


Figure 17: *a- Montage de chromatographie gazeuse. b- Emplacement des ampoules pour l'analyse des gaz. c- Programme Soprane utilisé pour mesurer l'aire des pics des gaz produits.*

L'échantillon, préalablement conditionné, est irradié, analysé puis reconditionné afin d'être à nouveau irradié. Cette procédure est répétée plusieurs fois afin d'avoir un nombre suffisant de points pour vérifier la linéarité de la production de H_2 ou de CO_2 avec la dose cumulée. La quantité cumulée de H_2 et CO_2 produits (en $mol\ kg^{-1}$) est tracée en fonction de la dose cumulée (en Gy). La pente de la droite donne directement accès au rendement radiolytique de production $G(H_2)$ ou $G(CO_2)$, exprimé en $mol\ J^{-1}$.

3. RADIOLYSE PULSÉE

ELYSE (qui est la contraction de « lyse », signifiant coupure en grec, par des « électrons ») est le Centre de Cinétique Rapide de l'ICP et est situé au bâtiment 349 du campus d'Orsay. C'est une plateforme née de la volonté des physico-chimistes du CNRS et de l'Université Paris-Sud de mettre en commun compétences, ressources humaines et équipements scientifiques pour l'étude des réactions chimiques et biochimiques élémentaires aux temps ultracourts. ELYSE offre des performances, en termes de brièveté de l'impulsion, de résolution et d'amplitude en longueur d'onde de la détection, parmi les meilleures au monde et uniques en Europe dans le domaine de l'observation des réactions chimiques ultra-rapides.

La plateforme de radiolyse pulsée est construite autour d'un accélérateur d'électrons qui délivre des électrons de 3 à 9 MeV sous forme d'impulsions de 5 à 15 picosecondes, à une fréquence de répétition de 5 Hz.^{57,58} Les impulsions d'électrons sont produites par effet photoélectrique grâce à un laser pulsé à la femtoseconde (120×10^{-15} s) qui excite une photocathode en semi-conducteur (TeCs₂). L'accélérateur est couplé avec des détections synchronisées adaptées aux temps très courts (Figure 18a).

Notre étude a été réalisée en utilisant cet accélérateur d'électrons photo-induits par laser picoseconde. L'absorbance transitoire est mesurée à la sortie du faisceau d'électrons, grâce à la ligne de détection équipée d'une lampe flash répétitive⁵⁹ et d'une caméra à balayage de fente (Figures 19 et 20).⁶⁰⁻⁶¹

Le faisceau d'analyse est colinéaire avec le faisceau d'électrons. Le parcours optique de la cellule était de 1 cm. Plusieurs cellules avec leur système de circulation sont installées contenant de l'eau pure (pour la dosimétrie), une solution de citrate seul, et une solution d'ions Ag⁺ avec du citrate (Figure 18b). Le support des cellules peut être déplacé par télécommande depuis la salle de détection pour les placer face à la sortie de faisceau. Ceci permet d'éviter les ouvertures de la salle d'irradiation qui perturbent l'équilibre de température, très critique pour la reproductibilité de la dose par impulsion. Le stock de solution est dégazé par N₂O et un système de pompe fait circuler cette solution en permanence dans la cellule d'irradiation pour le renouveler entre chaque impulsion.

Le montage original de la caméra à balayage de fente mise au point par J-L Marignier⁶⁰⁻⁶¹ permet d'enregistrer la totalité des spectres d'absorption transitoire en fonction du temps pour la même impulsion.

La gamme accessible de longueur d'onde de la caméra à balayage de fente est de 250 à 850 nm, et l'échelle de temps de 20 ps à 200 ms (Figure 19). Dans l'UV, le signal intense d'émission Cerenkov superposé doit être systématiquement soustrait, et en raison de cette perturbation, la résolution temporelle effective est de 40 ps. La dose par impulsion dans l'eau est dérivée de

l'absorbance à 600 nm des électrons hydratés dans l'eau pure avec $\epsilon_{600 \text{ nm}}(e^-_{\text{aq}}) = 1,35 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁶² et $G_{3\text{ns}}(e^-_{\text{aq}}) = 3,45 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. ⁶³

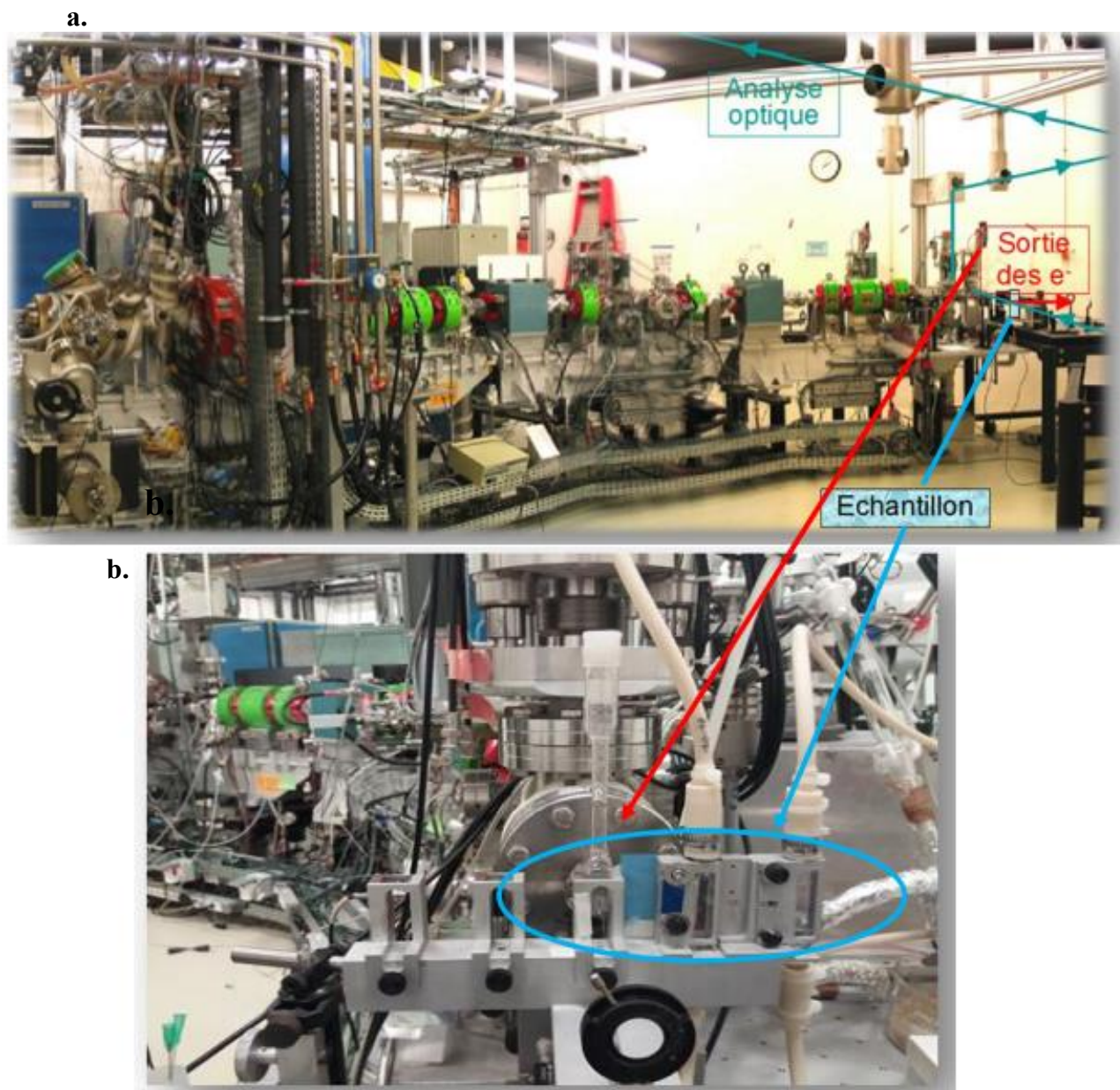


Figure 18: *a- Ligne d'accélération du faisceau d'électrons d'ELYSE .b- Emplacement des échantillons et leur support pour les déplacer par télécommande face à la fenêtre de sortie des électrons pour l'irradiation et la détection optique par la caméra à balayage de fente.*

La dose reçue dans l'eau était de 35 Gy et était stable dans la même journée à moins de 2%. Les valeurs d'absorbance étaient une moyenne de mesures sur 1000 impulsions. Certaines expériences ont été réalisées à temps plus long en utilisant des impulsions uniques, un monochromateur et un photomultiplicateur comme détecteurs, et un oscilloscope digital pour l'enregistrement.

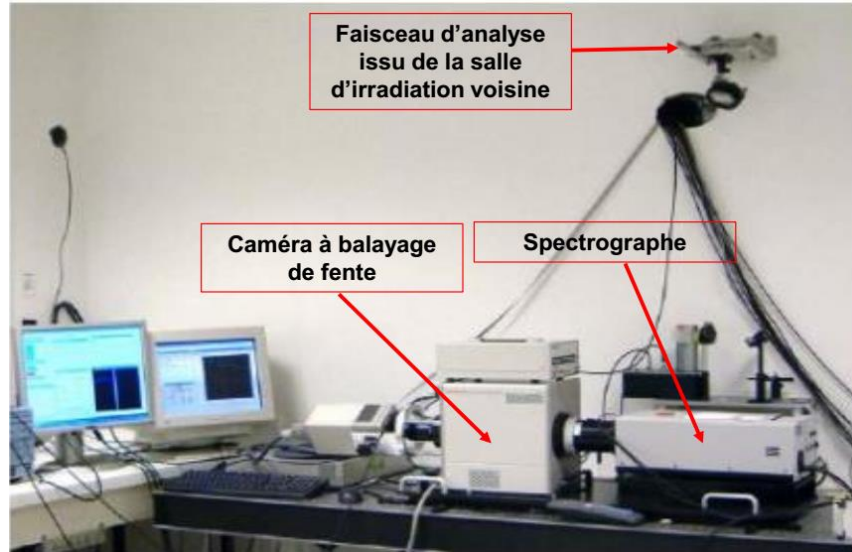


Figure 19 : Détection du signal d'analyse par la caméra à balayage de fente.

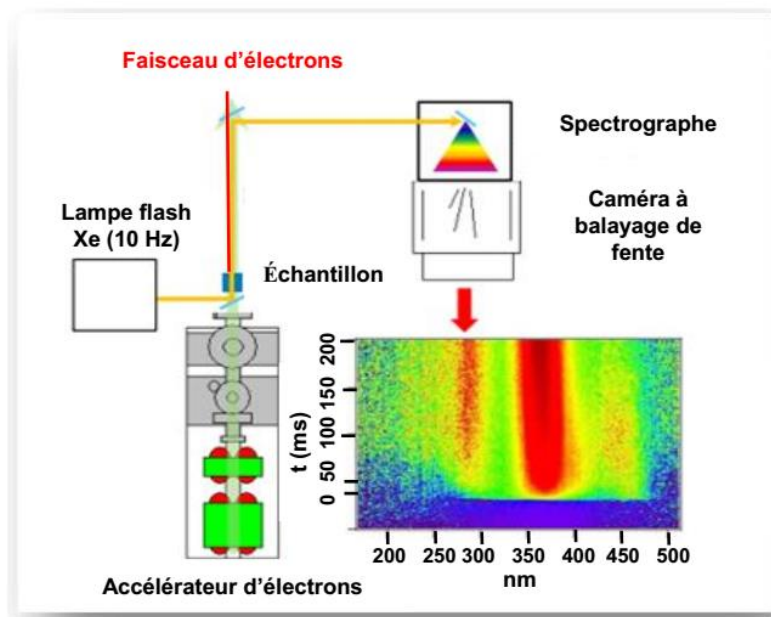


Figure 20 : Principe des expériences sur ELYSE. Les données obtenues par la caméra à balayage de fente sont présentées à la fois en fonction de la longueur d'onde et du temps. L'intensité de l'absorbance est représentée par des couleurs allant en croissant du bleu au rouge (la limite du bleu à $t = 0$ correspond à l'impulsion). On peut en extraire soit un spectre transitoire à un temps donné, soit la cinétique à une longueur d'onde donnée.

4. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'ARGENT PAR LA MÉTHODE DE TURKEVICH

Une solution de 20 ml de AgNO_3 dans de l'eau désionisée (10^{-3} M) est chauffée jusqu'à 100°C . Une solution de citrate de sodium (10^{-2} M, 16 ml) est ajoutée ensuite goutte à goutte à la solution de nitrate d'argent dans un appareil à reflux (Figure 21) à l'aide d'une longue pipette en verre munie d'une propipette automatique. Les concentrations finales sont donc $5,5 \times 10^{-4}$ M de AgNO_3 et $4,4 \times 10^{-3}$ M de citrate de sodium. Le chauffage est poursuivi pendant plusieurs minutes supplémentaires jusqu'à l'apparition de la coloration jaune qui est la couleur spécifique de la bande plasmonique de surface des nanoparticules d'argent, puis la solution est refroidie à température ambiante avant d'être utilisée pour une caractérisation par spectrophotométrie avec un spectrophotomètre Hewlett-Packard. La même procédure a été appliquée pour d'autres réactions : AgClO_4 et le citrate de sodium, AgClO_4 et DCA, AgClO_4 et *ter*-butanol, AgClO_4 et 2-propanol. On a aussi chauffé le citrate seul afin de comparer son spectre avant et après chauffage. Avant et entre deux expériences la verrerie est nettoyée soigneusement à l'eau régale puis rincée pour éviter toute trace de nanoparticule.

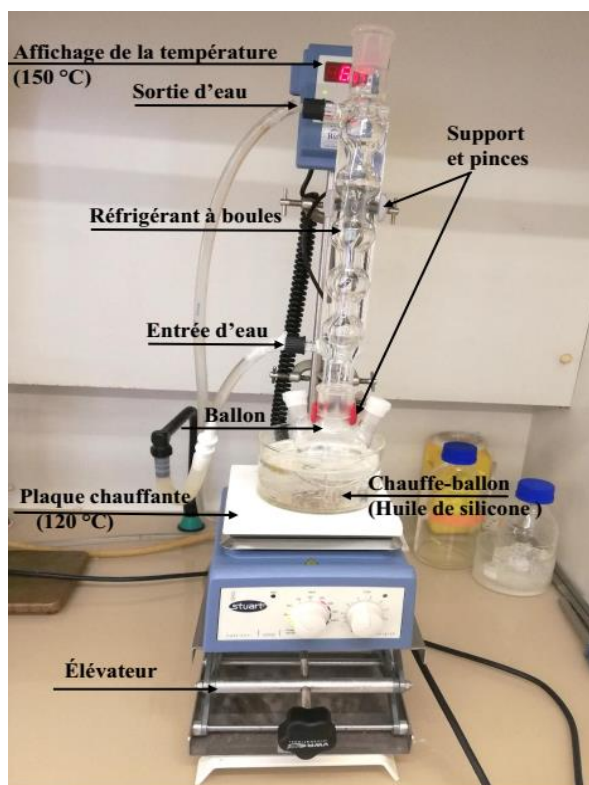


Figure 21 : Montage pour la synthèse de Turkevich qui est basée sur une réduction des ions métalliques par une solution de citrate par chauffage à reflux (100°C).

En résumé, les techniques stationnaires variées, spectrométrie UV-visible, chromatographie gazeuse, et chromatographie ionique ont été choisies pour l'analyse des milieux de synthèse des nanoparticules par la voie radiolytique et par la méthode de Turkevich. De plus, la technique de la radiolyse impulsionnelle a été choisie pour l'étude du mécanisme de la réduction des ions métalliques dans la méthode de Turkevish.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Pour chaque système de solution, de citrate de sodium seul ou avec des ions d'argent, nous avons tout d'abord effectué des expériences de radiolyse stationnaire, afin de comparer les rendements des produits avec les rendements connus des espèces radicalaires de la radiolyse de l'eau. Ensuite, nous avons effectué des expériences de radiolyse pulsée pour observer les espèces intermédiaires en directe et mesuré les constantes de vitesse.

1. SOLUTIONS DE CITRATE DE SODIUM SEUL

Avant l'irradiation des solutions d'argent, nous avons voulu comprendre l'effet de l'irradiation sur le citrate de sodium seul. Ainsi, nous avons irradié à des doses différentes les solutions de citrate de sodium. Nous avons mesuré les rendements des gaz par chromatographie gazeuse, et mesuré celui de la dicarboxyacétone par spectroscopie d'absorption et chromatographie ionique.

1.1. Radiolyse gamma

Les conditions d'oxydation stœchiométrique des ions citrate et le bilan matière des produits peuvent être reproduits sous radiolyse où les espèces de réduction et d'oxydation, en particulier le radical oxydant fort OH^\bullet , sont générés avec des rendements bien connus.³ Contrairement au travail de Pillai et Kamat,⁵² qui ont étudié spécifiquement le rôle de stabilisant du citrate (et où les radicaux sont tous captés par Ag^+ ou bien par les alcools),⁶⁴ aucun alcool ou capteurs de OH^\bullet autres que le citrate n'est ajouté dans les expériences présentes. Mais N_2O est parfois ajouté pour capter les électrons hydratés (et les atomes H^\bullet) afin d'obtenir une production supplémentaire des radicaux oxydants OH^\bullet (et O^\bullet), ce qui rend totalement oxydant le milieu sous irradiation.

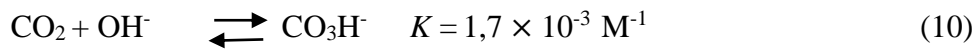
On sait que les produits finals de l'acide citrique réagissant avec des produits chimiques fortement oxydants (permanganate⁶⁵ ou acide sulfurique fumant,⁶⁶ par exemple) sont la dicarboxyacétone (DCA) (Figure 9b), le dioxyde de carbone CO_2 et H_2O qui suggèrent une oxydation à deux électrons sur les groupes hydroxyle et carboxyliques.

1.1.1. Rendements des gaz

Les deux gaz que nous avons analysés sont CO₂ et H₂. Le rendement de CO₂ nous informe directement sur la décomposition du citrate et celui de H₂ nous informe sur le rendement de la réduction.

Notons que le dégazage des échantillons dans le cas de la chromatographie gazeuse se fait sous argon seulement car N₂O donne un grand pic dans le chromatogramme à 22,8 s et celui de CO₂ est connu à 23,6 s. Donc ces deux pics sont en partie superposés. Celui de CO₂ est masqué par celui de N₂O bien plus intense et on ne pourrait pas dans ce cas détecter CO₂ produit par notre expérience.

Bien que la réduction de Ag⁺ entraîne une formation égale de H⁺, le pH = 8 est le même avant et après l'irradiation, car le citrate se comporte comme un tampon. Donc, le citrate de sodium conserve le milieu basique avant et après l'irradiation. À pH = 8, la mesure du rendement en CO₂ est donc par défaut car ce dernier est dissous en grande partie dans la solution sous forme de carbonate en accord avec l'équilibre :



Dans ce cas, le rendement mesuré par chromatographie correspond à une partie seulement de CO₂ produit. Nous avons donc été obligé de changer le pH de la solution pour recueillir la totalité de CO₂ produit en déplaçant l'équilibre ci-dessus et en choisissant l'acide citrique (pH = 1,6) au lieu du citrate de sodium (pH = 8). Dans la solution d'acide citrique (0,4 M) saturée par l'argon, les valeurs expérimentales des rendements radiolytiques sont : G(CO₂) = 1,8 × 10⁻⁷ mol J⁻¹, G(H₂) = 1,8 × 10⁻⁷ mol J⁻¹ à pH 1,6 (Figure 22).

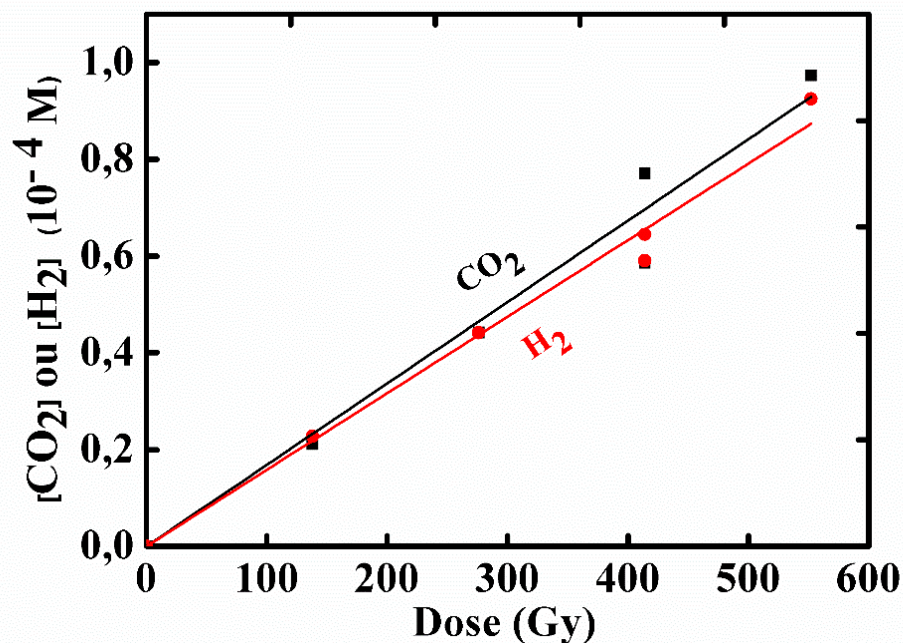


Figure 22 : Concentrations de H₂ et de CO₂ en fonction de la dose dans une solution d'acide citrique 0,4 M (pH = 1,6) sans AgClO₄ saturée en Ar. Les rendements sont donnés par les pentes des droites, $G(\text{H}_2) = G(\text{CO}_2) = 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. L'incertitude est de $\pm 5\%$.

Nous trouvons donc que les rendements des deux gaz sont égaux. Nous exploiterons plus loin cette égalité lors de la discussion sur le mécanisme de l'oxydation du citrate.

1.1.2. Rendement de DCA

On a essayé de détecter DCA d'abord par spectrophotométrie. Pour cela on a étudié la radiolyse d'une solution de citrate seul (0,4 M) afin de comparer les spectres d'absorption optique après irradiation avec un spectre étalonné de DCA.

Le spectre étalonné de DCA dans une solution $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Figure 23) montre deux bandes (à 242 et 297 nm). Les coefficients d'absorption molaire que nous déduisons sont donc respectivement de $\epsilon_{242} = 400$ et $\epsilon_{297} = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Comme le coefficient d'absorption molaire de DCA est très faible, il serait difficile de détecter la présence de DCA par spectrophotométrie à des doses de seulement 1 kGy, surtout en présence de la grande quantité du citrate de sodium. On a donc augmenté considérablement les doses jusqu'à 12 kGy. L'irradiation gamma est effectuée sur 5 flacons contenant 3 ml de la solution de citrate de sodium ($4 \times 10^{-1} \text{ M}$) sous diazote (dégazage par N₂ pendant 30 min) à un débit de dose moyen de $3,8 \text{ kGy h}^{-1}$.

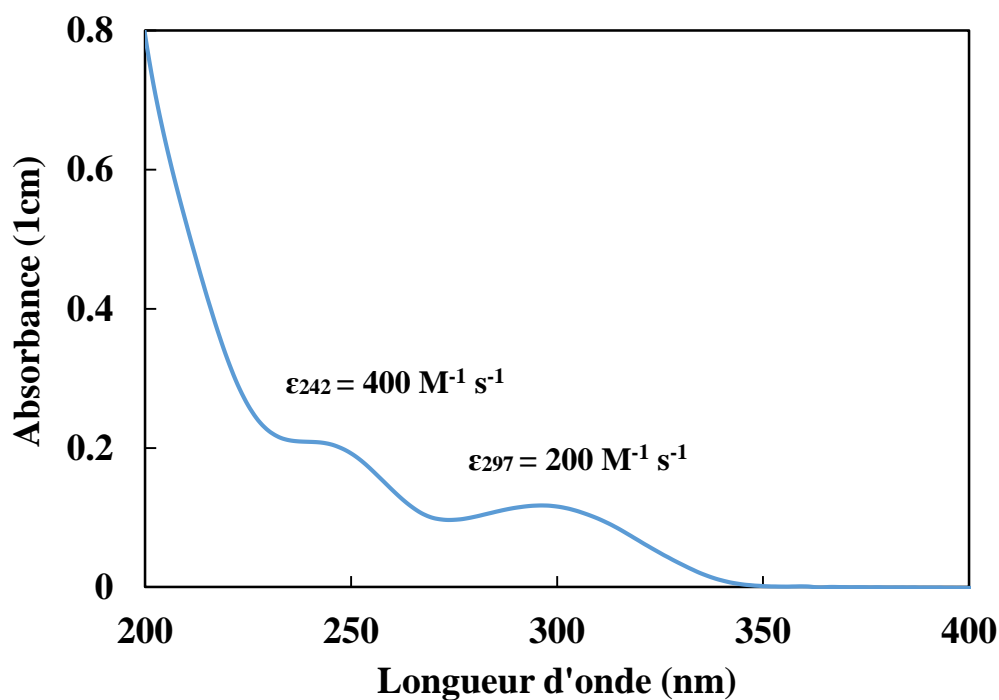


Figure 23 : Spectre d'absorption optique de DCA ($5 \times 10^{-4} M$). Les maximums des deux bandes sont observés à 242 et 297 nm.

Chacun de ces flacons est exposé à des doses différentes (2, 4,5, 6,8, 8 et 12 kGy) (Figure 24). Le spectre observé ressemble à celui de l'étalonnage des solutions de DCA (Figure 23). Cependant la présence du citrate (spectre à 0 kGy) ajoute une composante intense à $< 250 \text{ nm}$ qui ne permet pas d'exploiter l'absorbance de DCA au maximum de 242 nm.

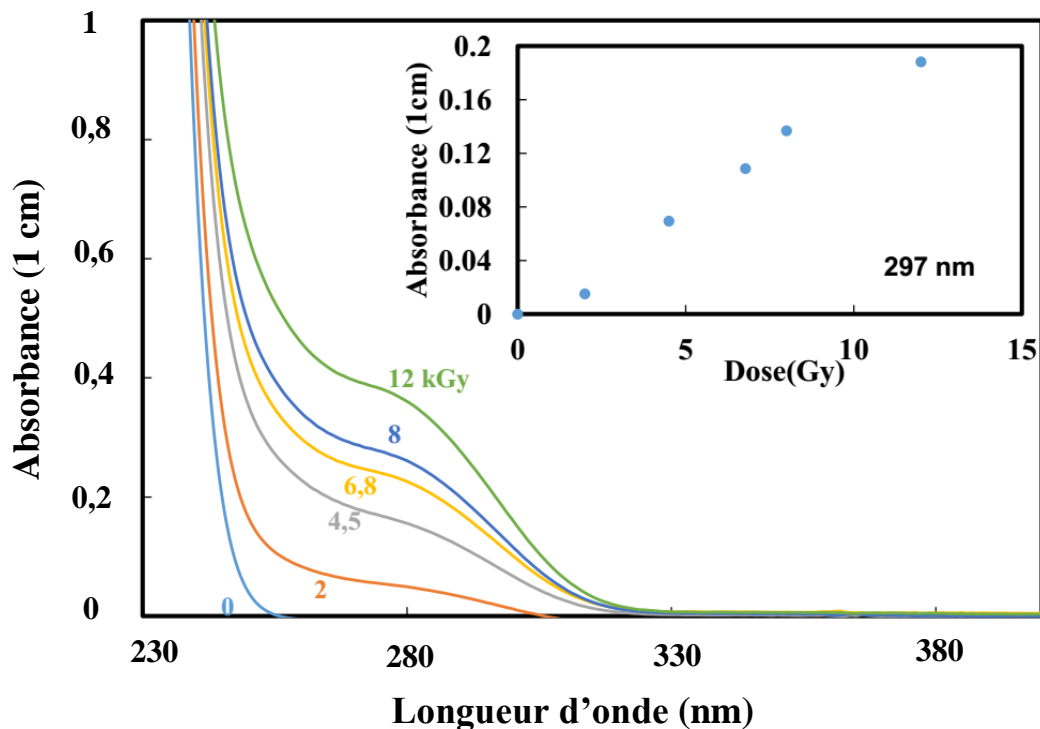


Figure 24 : Spectres d'absorption d'une solution de citrate après irradiation à dose croissante (sous N_2).
Référence : eau. Parcours optique : 1 cm. Insert : Influence de la dose sur l'absorbance à 297 nm.

En se basant sur l'absorbance le coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{297} = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et la dose, le rendement calculé serait :

$$G(\text{DCA}) = [\text{DCA}] / l \times D = A_{297} / \epsilon \times l \times D = 1,7 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$$

La spectrophotométrie étant peu sensible, le rendement de DCA a été déterminé également par chromatographie ionique (Figure 25, Tableau 1). On trouve $G(\text{DCA}) = 1,74 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ à pH 8 et sous argon, ce qui confirme le résultat par spectrophotométrie, et dans la solution saturée par N_2O : $G(\text{DCA}) = 4,3 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

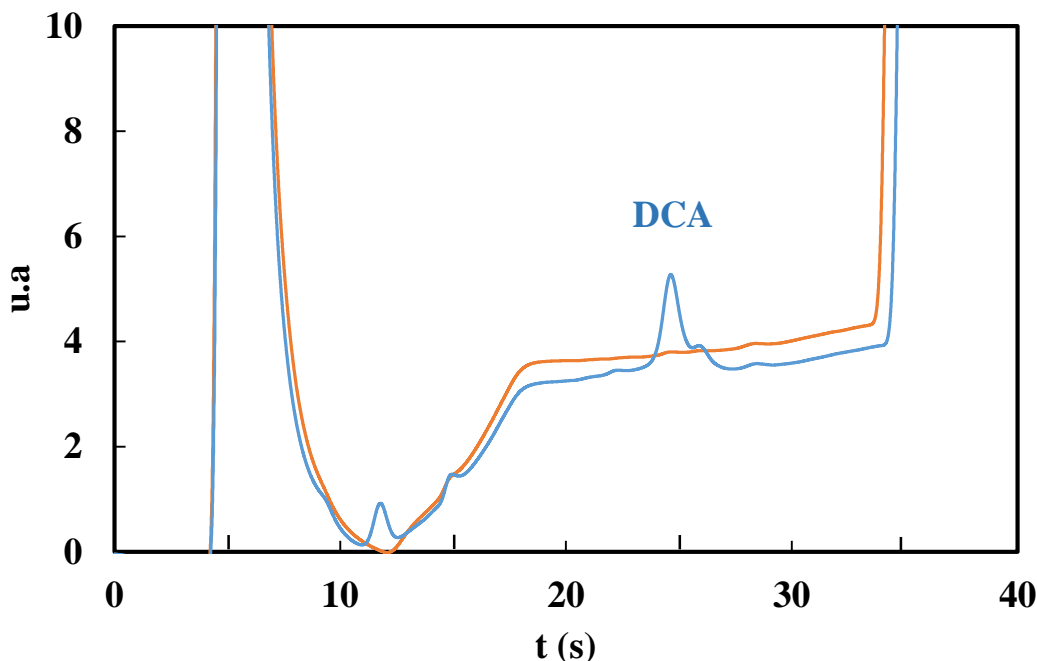


Figure 25: Chromatogramme ionique dans une solution saturée en N_2O du citrate de sodium 0,4 M (pH = 8). DCA est élué à 26 s. **En orange :** solution avant irradiation. **En bleu :** solution après irradiation, $G(DCA) = 1,74 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. L'incertitude est de $\pm 10\%$.

1.1.3. Mécanisme d'oxydation du citrate

a. Sous argon

Les rendements des gaz H_2 et CO_2 sont égaux et $G(CO_2) = G(H_2) = 1,8 \text{ mol J}^{-1}$ (Figure 22). Dans les mêmes conditions, le rendement de DCA est $G(DCA) = 1,74 \text{ mol J}^{-1}$

Il est remarquable que sous argon le rendement de CO_2 est égal au rendement de DCA, ce qui montre que le citrate est oxydé par décarboxylation en $DCA + CO_2$. D'autre part, le bilan d'oxydoréduction du système est $G(H_2) = G(DCA)$. Donc, d'après le bilan des produits, le rendement $G(H_2O_2)$ est nul et aucune autre molécule résultant de l'oxydation du citrate n'est formée. Le peroxyde d'hydrogène radiolytique primaire est par conséquent réduit par une fraction des radicaux H^\bullet . Par ailleurs $G(CO_2)$ et $G(DCA)$ sont égaux à $\frac{1}{2}[G(OH^\bullet) + G(H_2O_2)]$ et non pas à $[G(OH^\bullet) + G(H_2O_2)]$, c'est à dire qu'ils correspondent à seulement la moitié des rendements primaires.³² Par conséquent, la première étape d'oxydation du citrate est l'abstraction de H en donnant $Cit(-H)^\bullet$ et non pas la décarboxylation qui se produit seulement pendant la deuxième étape de la dismutation. Le mécanisme est illustré sur la Figure 24 et résumé sur le Tableau 1.

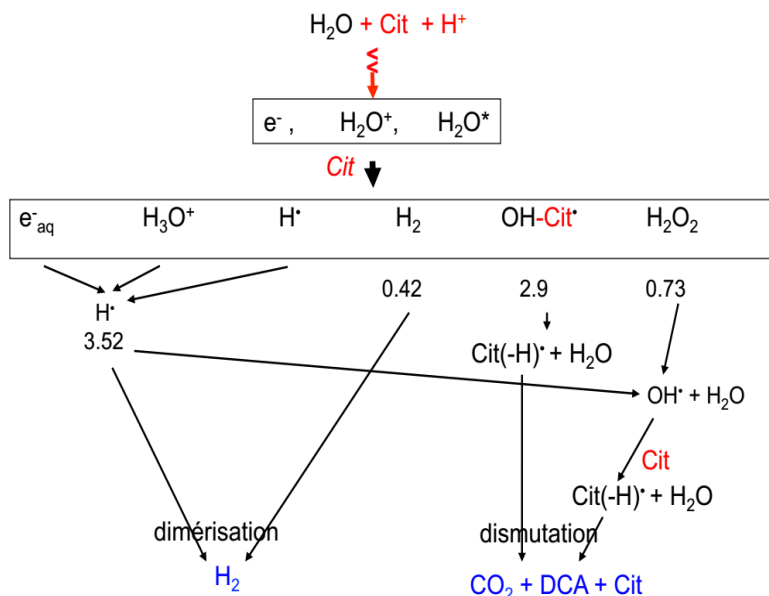


Figure 26 : Schéma du mécanisme d'oxydation radiolytique du citrate sans argent correspondant aux valeurs du Tableau 1 sous argon à pH = 1,6.

Tableau 1 : Rendements radiolytiques (en 10^{-7} mol J^{-1} unités) des produits finals et mécanisme de l'irradiation gamma dans la solution de citrate sans ions d'argent. La valeur de l'incertitude est 10%.

Solution	G(AgNP) pH 8 ^a	G(DCA) pH 8	G(H ₂) pH 1,6 ^b	G(CO ₂) pH 1,6	Mécanisme (Figures 26 et 28)
Cit, Ar-sat <i>exp</i>	0	1,74	1,8	1,8	$G(\text{CO}_2) = G(\text{DCA}) = \frac{1}{2} [G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}_2\text{O}_2)]$
<i>calculé</i>		1,75	1,82	1,82	$G(\text{H}_2) = \frac{1}{2} [G(\text{H}^\bullet) - G(\text{H}_2\text{O}_2)] + G(\text{H}_2)$
Cit, N ₂ O-sat <i>exp</i>	0	4,3	-	-	$G(\text{CO}_2) = G(\text{DCA}) = \frac{1}{2} [G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}^\bullet)] + G(\text{H}_2\text{O}_2)$
<i>calculé</i>		3,8			$G(\text{H}_2) = G(\text{H}_2)$

a. À pH = 8: H_2O γ \rightarrow e_{aq}^- (2,8), H^+ (2,8), H^\bullet (0,62), OH^\bullet (2,8), H_2 (0,42), H_2O_2 (0,73) (1)

b. À pH = 1,6: H_2O γ \rightarrow H^\bullet (3,52), OH^\bullet (2,9), H_2 (0,42), H_2O_2 (0,73)

Le citrate de sodium est un alcool tertiaire comme le *ter*-butanol. Le site d'attaque primaire du *ter*-butanol par le radical OH^\bullet est seulement pour 5 % sur l'hydroxy et 95% sur l'alkyle $-\text{CH}_3$ en position α . Mais le citrate de sodium ne possède pas un groupe $-\text{CH}_3$ car il est substitué soit par un carboxy, soit par deux groupes acétyle. Néanmoins, on avait d'abord supposé que l'attaque du citrate par OH^\bullet avait lieu sur l'un des groupes $-\text{CH}_2-$ comme dans d'autres acides alcool-polycarboxyliques primaires ou secondaires.⁶⁰ Au lieu de cela, une étude DFT de l'oxydation du citrate par des ions trivalents d'or a conclu que l'attaque se fait sur le groupe hydroxy.⁴⁵

L'observation finale de DCA dans l'oxydation par radiolyse γ à température ambiante (Tableau 1) confirme expérimentalement ce dernier mécanisme d'une attaque sur le site hydroxy.

La mesure des rendements de DCA et CO_2 qui sont tous deux égaux à la moitié des rendements des espèces radiolytiques oxydantes démontre que le radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ subit une dismutation (Figure 27):

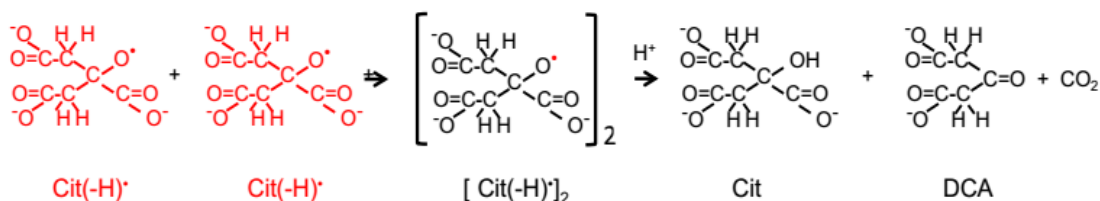


Figure 27 : Schéma de la dismutation du radical du citrate, $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$, en DCA et CO_2 .

En résumé, les principales caractéristiques du mécanisme sous argon (Figure 26) sont la dimérisation des radicaux H^\bullet à $\text{pH} = 1,6$ et la dismutation des radicaux oxydés du citrate $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ en CO_2 et DCA ($G(\text{CO}_2) = G(\text{DCA})$). Mais ces rendements sont supérieurs à $\frac{1}{2} G(\text{OH}^\bullet)$, ce qui implique une contributions des radicaux H^\bullet donnant OH^\bullet en attaquant H_2O_2 .

b. Sous N_2O

Les électrons hydratés et les atomes H^\bullet sont captés dans ce cas par N_2O et donnent des radicaux OH^\bullet qui sont captés par le citrate. Le rendement de DCA est $G(\text{DCA}) = 4,3 \text{ mol J}^{-1}$. Il est supérieur à $\frac{1}{2} [G(e_{aq}^-) + G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}^\bullet)]$. En effet, les radicaux $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ réagissent avec le peroxyde d'hydrogène en donnant DCA et CO_2 et un autre radical OH^\bullet . Alors, le rendement final calculé de DCA est $G(\text{DCA}) = \frac{1}{2} [G(e_{aq}^-) + G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}^\bullet)] + G(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,8 \text{ mol J}^{-1}$ qui est proche de la valeur mesurée de $4,3 \text{ mol J}^{-1}$ (Tableau 1 et Figure 28).

L'abstraction de H sur le citrate par OH^\bullet et la dismutation de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ ont lieu comme sous argon (Figure 27).

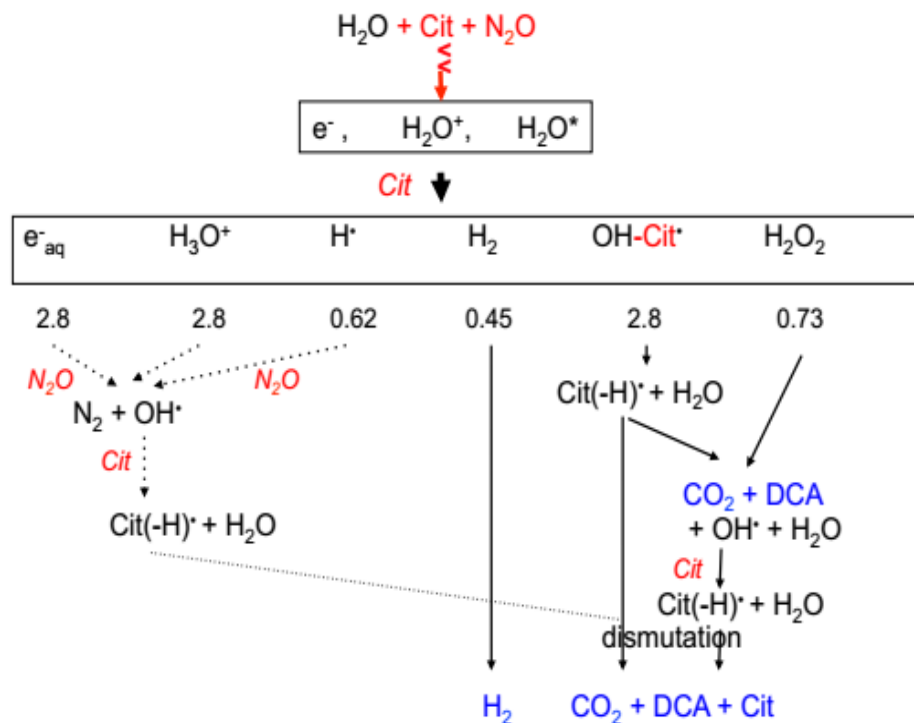


Figure 28 : Schéma de mécanisme d'oxydation radiolytique du citrate sans argent correspondant aux valeurs du Tableau 1 sous N_2O à $\text{pH} = 8$.

1.2. Radiolyse pulsée des solutions de citrate de sodium seul

Sachant que le citrate lui-même ne peut pas initier la réduction de Ag^+ en Ag° , le but est de bien comprendre comment les espèces issues de la radiolyse du citrate peuvent réduire les ions d'argent.

D'après les expériences de radiolyse gamma et les résultats déjà obtenus sur les rendements avec un seul équivalent de réduction provenant de $G(\text{OH}^\bullet)$, on peut déduire que les ions d'argent ne sont pas réduits seulement par e^-_{aq} et H^\bullet , mais également sont réduits stœchiométriquement par le radical oxydé du citrate, Cit(-H)^\bullet , issu de la capture de OH^\bullet par le citrate.

Mais, les propriétés de Cit(-H)^\bullet et le mécanisme de transfert de ces électrons aux ions d'argent doivent encore être identifiés. C'est pourquoi les expériences de radiolyse pulsée ont été entreprises, durant lesquelles on étudie, non pas les produits stables, mais les étapes transitoires de cette réduction et les espèces obtenues.

Afin d'atteindre les meilleures conditions pour nos expériences, on doit choisir les concentrations de perchlorate d'argent et de citrate de sodium de sorte que les électrons hydratés soient captés par N_2O pour produire OH^\bullet (Tableau 2, réaction 14) et non par Ag^+ .

Tableau 2 : Constantes de vitesse des réactions impliquées dans les solutions de citrate de sodium seul

	Réaction	Constante de vitesse (M ⁻¹ s ⁻¹)	Références
(11)	$\text{Cit} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Cit-OH}^\bullet \rightarrow \text{Cit(-H)}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$7,0 \times 10^7$	Ce travail
(12)	$\text{Cit} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{Cit(-H)}^\bullet + \text{H}_2$	$4,0 \times 10^5$	[67]
(13)	$\text{Cit(-H)}^\bullet + \text{Cit(-H)}^\bullet \rightarrow \text{Cit} + \text{DCA} + \text{CO}_2$	$3,5 \times 10^6$ 3×10^6	[60], Ce travail
(14)	$\text{N}_2\text{O} + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	$8,7 \times 10^9$	[68]
(15)	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}^\bullet$	$2,1 \times 10^6$	[69]
(16)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	9×10^7	[70]

Nous avons étudié quatre types de solutions :

Citrate de sodium seul ([Cit] = 0,1 M et 0,02 M).

Citrate de sodium ([Cit] = 0,1M) avec perchlorate d'argent ([AgClO₄] = 10⁻⁴ ou 5 × 10⁻⁵ M) après dégazage sous N₂O pour rendre le milieu oxydant.

Les Figures 29 a et b présentent l'évolution complète du spectre transitoire durant 400 ns après l'impulsion et le signal de cinétique pour 260 et 350 nm, respectivement. Ils sont obtenus par radiolyse pulsée^{57,58} en utilisant la caméra à balayage de fente⁶² dans une solution de citrate de sodium 0,1 M sous atmosphère de N₂O.

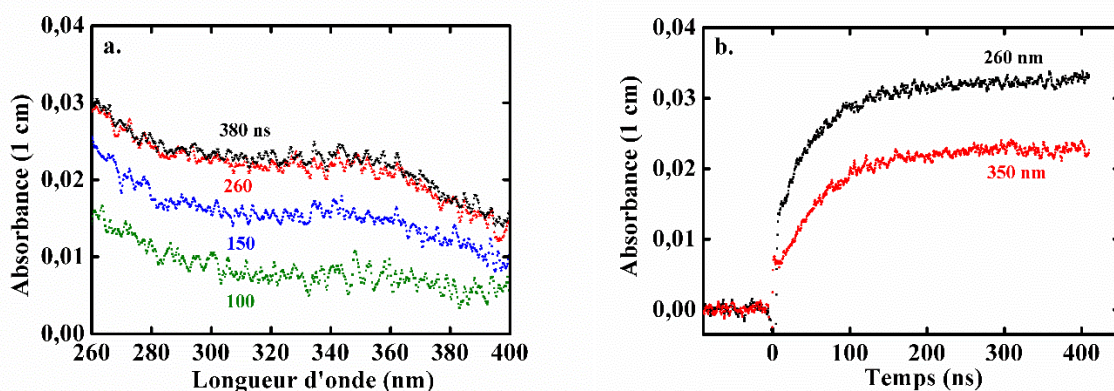


Figure 29 : a- Spectres d'absorption transitoire durant 380 ns obtenus en utilisant la caméra à balayage de fente pour une solution de 0,1 M de citrate de sodium sous N₂O. b- Cinétiques à 260 et 350 nm.

Le changement de la forme du spectre durant 400 ns (Figure 29a) et l'augmentation rapide du signal d'absorbance après l'impulsion, suivie par une seconde lente augmentation (Figure 29b)

suggèrent la présence de deux espèces transitoires distinctes. Les cinétiques montrent une très forte absorbance dans l'impulsion à 260 nm. En revanche à 350 nm la cinétique croît plus lentement. Le traitement de déconvolution par le programme développé par Pascal Pernot en fonction du temps et de la longueur d'onde,⁷¹ impliquent la présence de deux espèces en filiation. On a obtenu leurs spectres individuels et leurs cinétiques (Figures 30 a et b).

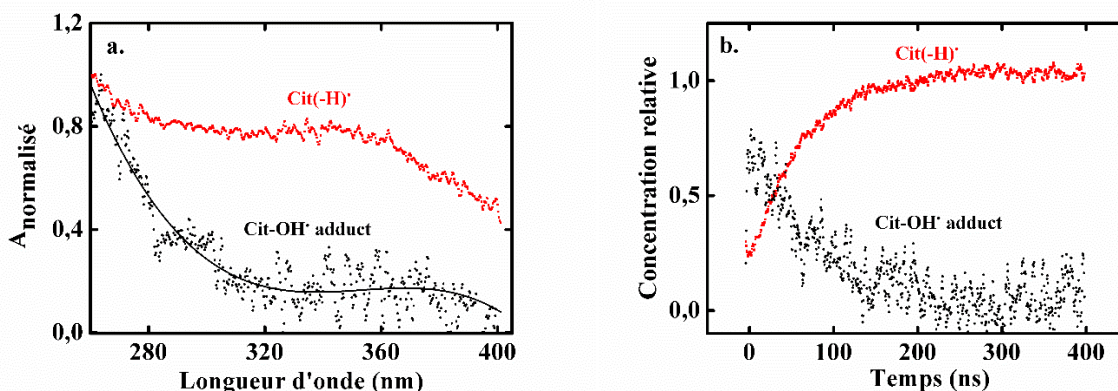


Figure 30 : a- Spectres d'absorption normalisés à leur maximum dans la fenêtre d'observation du produit d'addition Cit-OH• et du radical Cit(-H)• résultant de la déconvolution des données de la Figure 30. b- Signaux cinétiques des concentrations relatives des deux espèces.

Le spectre avec un maximum à 350 ns peut être attribué (Figure 30a) au radical Cit(-H)• issu de l'oxydation du citrate par abstraction de H car il est similaire à celui déjà observé par Simic, Hayon et Neta avec le même maximum à 350 nm.⁶⁰

Le spectre d'absorption transitoire de très courte vie sur la Figure 30a ne correspond pas au radical OH•, mais son déclin en 300 ns est directement relié à la formation du radical Cit(-H)• (Figure 30b). Nous concluons donc qu'il appartient à un produit d'addition Cit-OH• résultant transitoirement de la rencontre rapide entre le citrate et OH• (Tableau 2, réaction 11 et Figure 31b). La formation de l'adduit est achevée pendant l'impulsion parce que la concentration de citrate est très élevée et la réaction a lieu à chaque rencontre. Les auteurs Simic, Hayon et Neta qui utilisaient des impulsions (20 ns) plus longues que les nôtres n'ont pas pu observer la formation transitoire de l'adduit Cit-OH•.

D'après les résultats de la radiolyse gamma (Paragraphe 1.1.3.a.), on a montré que le site d'attaque primaire du citrate de sodium par le radical OH• est sur le groupe hydroxy (Figure 31b) et non pas sur l'alkyle -CH₃ en position α (Figure 31a).

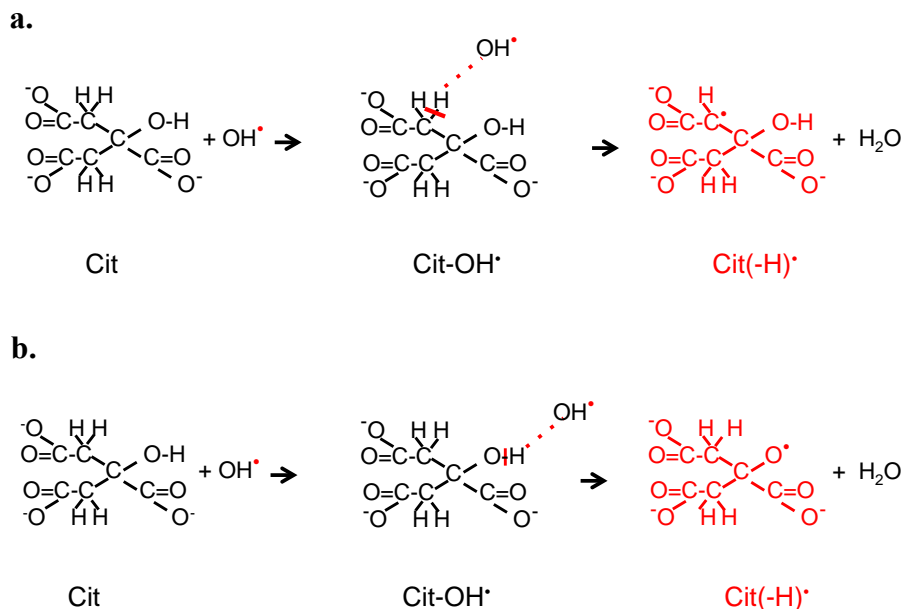


Figure 31 : Schéma des structures du citrate, du produit d'addition avec OH^\bullet (Cit-OH^\bullet) et du radical oxydé Cit(-H)^\bullet **a-** Après l'attaque sur le groupe $\beta\text{-CH}_2$ - **b-** Après l'attaque sur le groupe hydroxy.

Le Tableau 2 résume les réactions et les constantes de vitesse de la littérature,^{12,14,52,60,68-70,72-76} et de ce travail. La constante de vitesse de premier ordre de la formation de Cit(-H)^\bullet est de $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. La constante de vitesse de second ordre du processus global de la formation de Cit(-H)^\bullet (Tableau 2, réaction 11) est $k_{(\text{OH}^\bullet + \text{Cit})} = 7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, un peu plus élevée que la valeur précédemment déterminée par la méthode de compétition ($k_{\text{Cit(-H)}^\bullet} = 5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹⁴

Si on suppose que le citrate est oxydé avec un rendement total $G(\text{Cit(-H)}^\bullet) = G(e^-_{aq}) + G(\text{OH}^\bullet) = 5,6 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ (Tableau 2, réactions 11 et 14), on dérive de l'absorbance à la fin de la formation ($A_{350 \text{ nm}} = 2,1 \times 10^{-2}$) et de la dose par impulsion (35 Gy), que le coefficient molaire d'absorption du radical du citrate oxydé est $\epsilon_{350 \text{ nm}}(\text{Cit(-H)}^\bullet) = 1,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

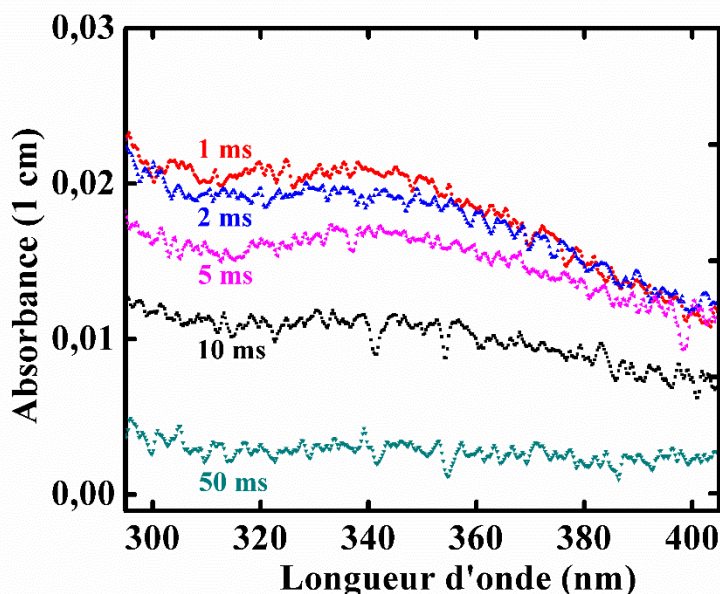


Figure 32 : Spectres d'absorption optique transitoires après 1 ms, attribués au radical du citrate oxydé $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$.

Simultanément, une bande UV de longue durée de vie est aussi formée (Figures 33 a et b).

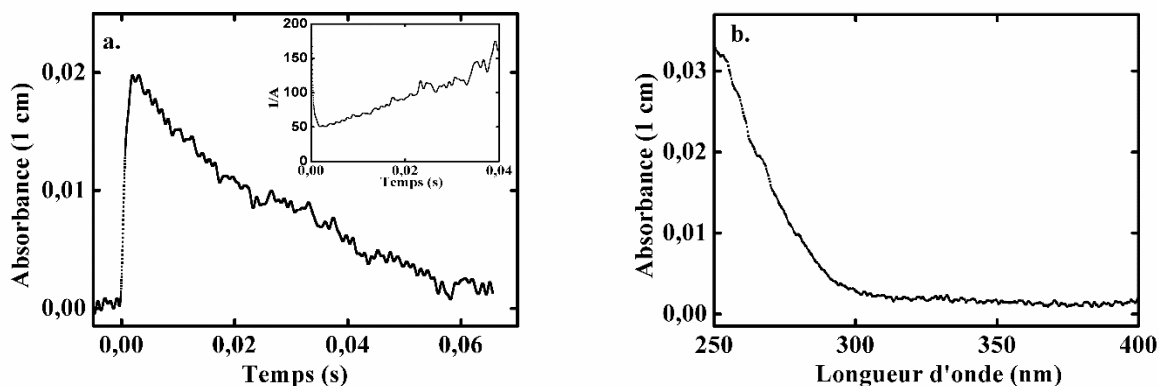


Figure 33 : a- Décroissance de l'absorbance du radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ à 350 nm. Insert : test de second ordre donnant $2k = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. b- Spectre d'absorption à 100 ms. Dose par impulsion : 35 Gy. Parcours optique : 1 cm. Température ambiante.

Le mécanisme à temps long (1 - 100 ms) (Figure 33) menant du radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ à l'absorbance transitoire à 250 nm est moins clair. Comme $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ décline avec un processus de second ordre, et le groupe $\beta\text{-CH}_2$ existe dans le produit final DCA de l'oxydation du citrate, nous avons conclu à une dimérisation en un dimère qui absorbe à 250 nm, suivi d'un transfert électronique interne plus lent. La dimérisation et le transfert électronique correspondent globalement à la dismutation de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ en DCA et CO_2 (Tableau 2, réaction 13, Figure 27). Sa constante de vitesse est déduite

de la pente du test de second ordre (Figure 33a, insert) : $2k = \varepsilon_{(\text{Cit}(-\text{H}))^\bullet} \times \Delta(1/A) / \Delta t = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Elle est très proche de la valeur précédemment déterminée $2k = 3,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁵⁸

2. SOLUTIONS DE PERCHLORATE D'ARGENT ET CITRATE DE SODIUM

Les solutions contenant à la fois AgClO_4 (de 10^{-4} à $5 \times 10^{-4} \text{ M}$) et le citrate de sodium (de 10^{-3} à $0,8 \text{ M}$) sont stables en absence d'irradiation. Par conséquent, le citrate est incapable de réduire les ions d'argent libres. Mais les ions d'argent sont réduits lorsqu'ils sont soumis à température ambiante à une irradiation gamma (Figure 34a). Le maximum de la bande plasmon des particules d'argent est observé à 405 nm (Figure 34a).

2.1. Radiolyse gamma

2.1.1. Rendement radiolytique de la réduction de Ag^+ en milieu citrate

On voit sur la Figure 34a que l'absorbance augmente linéairement avec la dose jusqu'à un maximum ($A = 1,1$ à $0,78 \text{ kGy}$ pour $5 \times 10^{-4} \text{ M AgClO}_4$) sans modification dans la forme du spectre (Figure 34b) au moins de $0,30$ à $0,78 \text{ kGy}$.

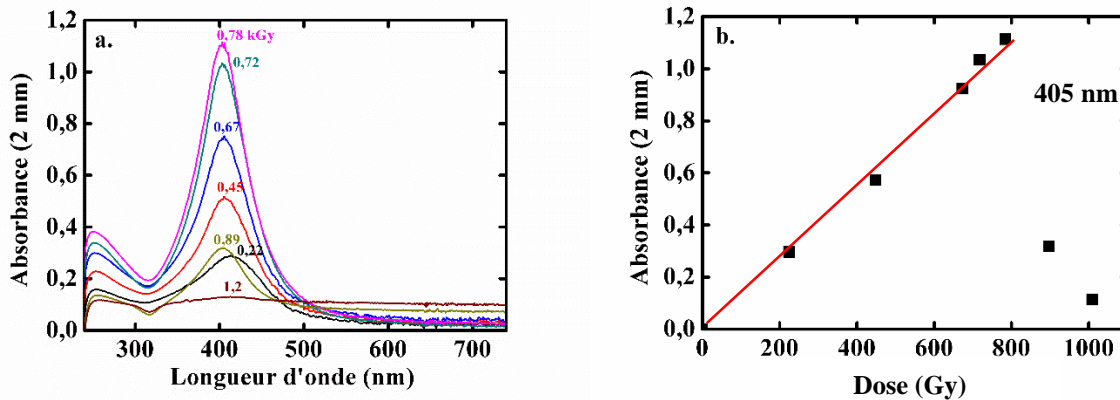


Figure 34 : a- Spectres d'absorption optique des nanoparticules d'argent réduites par irradiation gamma à dose absorbée croissante (en kGy) à la température ambiante (débit de dose $22,4 \text{ Gy min}^{-1}$) dans une solution de AgClO_4 ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) et de citrate de sodium ($0,4 \text{ M}$) sous argon. Parcours optique : 2 mm . b- Influence de la dose sur l'absorbance au maximum (à 405 nm) de la bande des nanoparticules d'argent AgNP .

Mais à 0,22 kGy, l'absorbance à 253 nm est relativement plus intense par rapport à celle à 415 nm. C'est pourquoi nous avons étudié aussi l'évolution des spectres à très faible dose et pour cela nous avons utilisé un débit de dose plus faible ($3,52 \text{ Gy min}^{-1}$). À faible dose, la forme du spectre est un peu différente comme le montre la comparaison des spectres normalisés à 0,22 et 0,78 kGy (Figure 35b). Le maximum est décalé à 415 nm et le rapport entre les absorbances à 253 nm et 415 nm diminue d'abord avec l'augmentation de la dose, puis il devient constant (Figure 35a). Il semble que, comme avec d'autres ligands puissants tels que le polyacrylate,⁷⁷ certains petits oligomères sont stabilisés à faible dose avec un spectre un peu différent avant le développement du spectre plasmon de surface des nanoparticules.

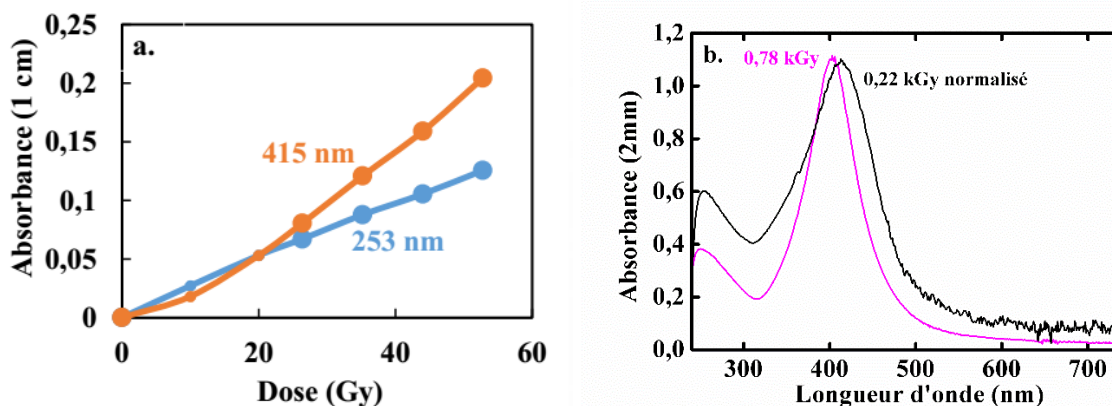


Figure 35 : *a-* Absorbances des nanoparticules d'argent à petites doses (débit de dose : $8,8 \text{ Gy min}^{-1}$) à 253 et 415 nm dans une solution de AgClO_4 ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) et de citrate de sodium ($0,4 \text{ M}$) irradiées par la source gamma. Parcours optique : 1 cm. *b-* Comparaison des spectres normalisés d'absorption optique des nanoparticules d'argent réduites par irradiation gamma à 0,22 et 0,78 kGy de solutions de AgClO_4 ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) et de citrate de sodium ($0,4 \text{ M}$). Parcours optique : 2 mm.

Nous considérons que les valeurs d'absorbance les plus élevées ($A = 1,1$ pour $[\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ et 0,2 cm de parcours optique) correspondent à une réduction complète de Ag^+ en nanoparticules d'argent. À des doses supérieures à 0,78 kGy pour $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ AgClO_4 , l'absorbance de la bande plasmon décroît et le spectre contient maintenant une composante de diffusion de lumière dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à 550 nm, qui est la signature de particules de très grandes tailles (Figure 34, spectre à 0,89 kGy). Lorsque la dose augmente encore, les particules précipitent et l'absorbance est presque supprimée (Figure 34). Les mêmes caractéristiques sont observées pour une concentration en Ag^+ et une dose plus faible (10^{-4} M et 0,2 kGy). L'absorbance décroît parce qu'à réduction totale les nanoparticules d'argent deviennent neutres, l'interaction avec le citrate cesse, et les nanoparticules ne sont plus stabilisées. Elles coalescent vers de grosses particules qui précipitent. Il semble que le citrate soit incapable de stabiliser des particules d'argent entièrement réduites, donc neutres. Le même phénomène a été observé avec d'autres stabilisants comme le polyacrylate.⁷⁸

2.1.2. Influence des concentrations de Ag^+ et citrate sur les rendements en particules d'argent

D'après le maximum d'absorbance en fonction de la dose, on déduit que le coefficient d'absorption molaire des nanoparticules est $\epsilon_{405\text{nm}} = 1,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Les rendements radiolytiques G sont obtenus à partir de cette valeur et des valeurs des pentes des droites de la Figure 36.

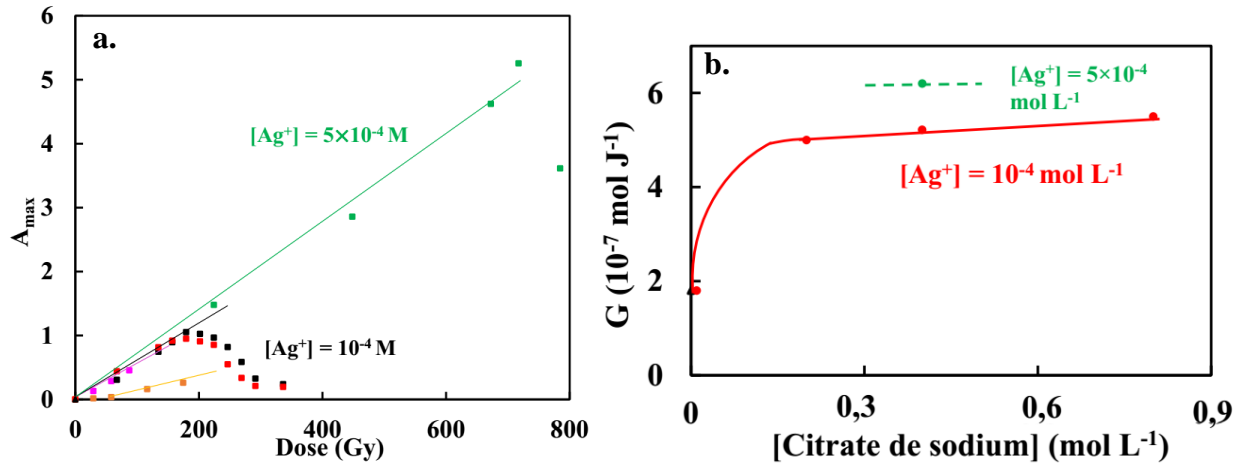


Figure 36 : a- Variation de l'absorbance en fonction de la dose. Débit de dose $22,4 \text{ Gy min}^{-1}$. Vert : $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en AgClO_4 , $0,4 \text{ M}$ en citrate de sodium. Orange : 10^{-4} M en AgClO_4 , $0,01 \text{ M}$ en citrate. Rouge : $0,4 \text{ M}$ en citrate. Bleu : $0,8 \text{ M}$ en citrate. Les rendements G sont donnés par les pentes des droites. b- Rendement radiolytique en fonction de la concentration en citrate de sodium. (Débit de dose $22,4 \text{ Gy min}^{-1}$). Bleu : $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en AgClO_4 . Rouge : 10^{-4} M en AgClO_4 .

Notons qu'à la plus faible concentration de citrate (10^{-3} M), l'absorbance augmente d'abord lentement avant d'augmenter linéairement avec la dose. Les résultats sont assez similaires à ceux qui ont été observés précédemment sans citrate.¹⁵ La valeur des rendements de réduction des ions Ag^+ indiquée sur la Figure 36b correspond à la section linéaire.

La variation du rendement par rapport à la concentration en citrate pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ M}$ est présentée sur la Figure 36b. Le rendement augmente jusqu'à un plateau pour $G(\text{Ag}_{\text{NP}}) = (5,2 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. Pour une concentration supérieure de perchlorate d'argent $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ et $0,4 \text{ M}$ de citrate, le rendement atteint $G(\text{Ag}_{\text{NP}}) = (6,3 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. Dans les mêmes conditions, mais sous N_2O , le coefficient molaire d'absorption est légèrement inférieur à la valeur sous argon, $\epsilon = 9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mais le rendement est le même ($G(\text{Ag}_{\text{NP}}) = (6,3 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$) (Figure 37).

À faible concentration en Ag^+ , une fraction des atomes H^\bullet (provenant aussi de la réaction de e_{aq}^- avec H^+) sont captés par le citrate (Tableau 2, réaction 12). Remarquons que ces radicaux H^\bullet

jouent alors un rôle oxydant par abstraction de H^\bullet . Mais, cette réaction est très lente et l'autre fraction de H^\bullet réagit avec OH^\bullet ou H_2O_2 , ce qui diminue le rendement $G(Ag_{NP})$.

Pour $[Ag^+] = 5 \times 10^{-4} M$ et $[citrate] = 0,4 M$, le rendement radiolytique de l'argent réduit qui est $G(Ag_{NP}) = (6,3 \pm 0,2) \times 10^{-7} mol J^{-1}$ correspond à la capture totale de la somme des radicaux réducteurs ($G(e^-_{aq}) + G(H^\bullet)$) et des radicaux oxydants ($G(OH^\bullet)$). Selon les constantes de vitesse du Tableau 2, les espèces réductrices, e^-_{aq} et H^\bullet ($E^\circ(H_2O / e^-_{aq}) = -2,87 V_{NHE}$ et $E^\circ(H^+ / H^\bullet) = -2,3 V_{NHE}$), sont facilement captés par Ag^+ (Tableau 4, réactions 17 et 18). Comme déjà montré par Pillai et Kamat,⁵² les ions d'argent sont liés à des ions de citrate qui inhibent leur coalescence et stabilisent la croissance des particules à une certaine taille. Il est également connu que, dès leur production, les atomes d'argent et les agrégats se combinent avec les ions d'argent environnants.^{1,11}

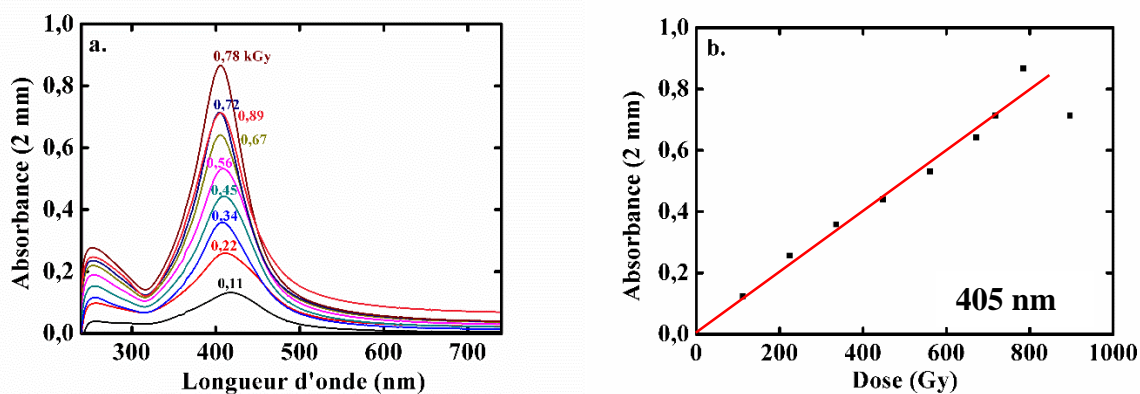


Figure 37 : a- Spectres d'absorption optique des nanoparticules d'argent réduites par irradiation gamma à dose absorbée croissante (en kGy) à la température ambiante (débit de dose $22,4 Gy min^{-1}$) dans une solution de $AgClO_4$ ($5 \times 10^{-4} M$) et de citrate de sodium ($0,4 M$) sous atmosphère de protoxyde d'azote (N_2O). Parcours optique : 2 mm. b- Influence de la dose sur l'absorbance au maximum (à 405 nm) de la bande des nanoparticules d'argent Ag_{NP} .

Lorsque tous les ions d'argent sont réduits à la surface des particules qui deviennent neutres (Figure 34, $A = f(dose) \geq 0,78 kGy$), les ions citrate perdent progressivement la capacité de les stabiliser.

En absence d'autres capteurs comme dans nos expériences, les radicaux OH^\bullet sont captés quantitativement par les ions citrate, au moins à haute concentration, et ils sont remplacés par les radicaux oxydés du citrate ($Cit(-H)^\bullet$) (Tableau 2, réaction 11), tandis que e^-_{aq} et les atomes H^\bullet sont captés par les ions d'argent (Tableau 4, réactions 17 et 18). Dans les solutions saturées en N_2O , les électrons e^-_{aq} sont également remplacés par les radicaux oxydants OH^\bullet , mais le rendement réducteur de Ag^+ reste le même et reste stoechiométriquement égal à $G(e^-_{aq}) + G(H^\bullet) + G(OH^\bullet)$. Le radical $Cit(-H)^\bullet$ qui remplace e^-_{aq} et OH^\bullet est donc un réducteur assez fort pour réduire Ag^+ .

2.1.3. Rendements des gaz

Dans les solutions saturées en argon de Ag^+ à $\text{pH} = 1,6$, les valeurs expérimentales des produits gazeux sont $G(\text{CO}_2) = 2,9 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, $G(\text{H}_2) = 0,37 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ (Tableau 3, Figure 38).

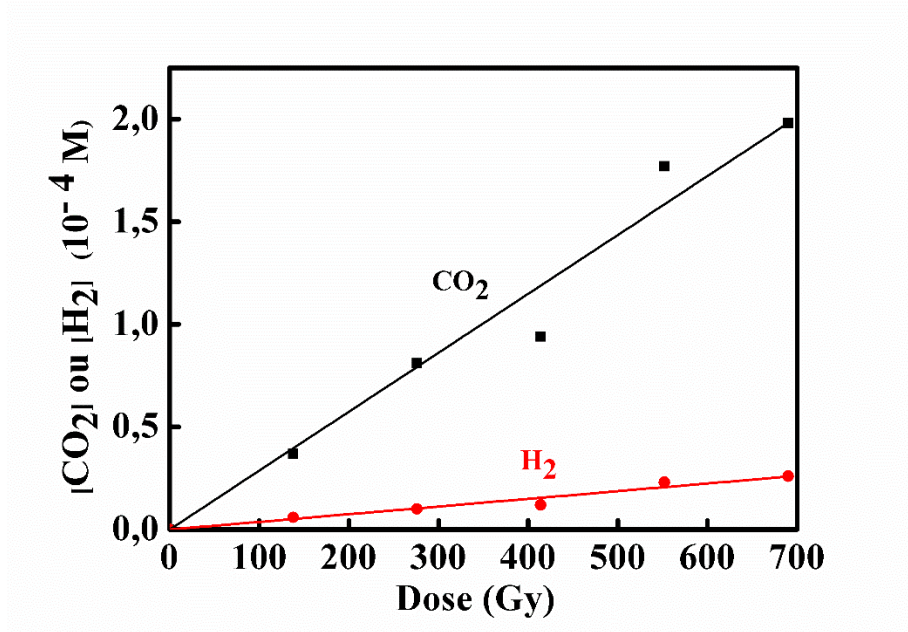


Figure 38 : Concentrations de H_2 et de CO_2 en fonction de la dose dans une solution saturée en Ar d'acide citrique 0,2 M (pH 1,6) et AgClO_4 (5×10^{-4} M). Les rendements sont donnés par les pentes des droites, $G(\text{H}_2) = 0,37 \times 10^{-7}$ et $G(\text{CO}_2) = 2,9 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, respectivement. L'incertitude est de $\pm 5\%$

2.1.4. Rendement de DCA

Les rendements de DCA sont différents en présence de Ar et de N_2O : $G(\text{DCA}) = 2,4$ et $5,8 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, respectivement (Tableau 3, Figure 39).

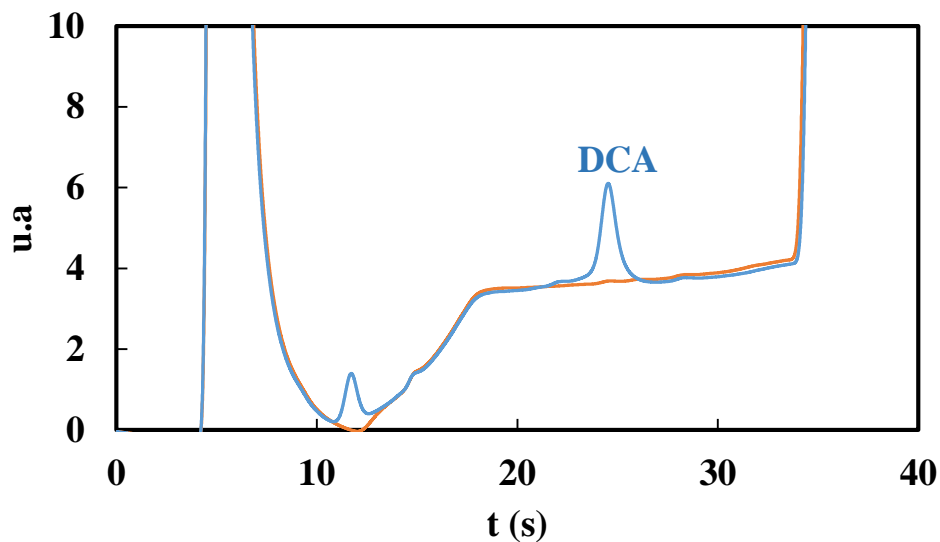


Figure 39 : Chromatogramme ionique dans une solution saturée en N_2O de citrate de sodium 0,4 M (pH = 8) et de $AgClO_4$ (5×10^{-4} M). DCA est élué à 26 s. **En orange :** solution sans irradiation. **En bleu :** solution après irradiation, $G_{(DCA)} = 5,8 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} . L'incertitude est de $\pm 10\%$.

2.1.5. Mécanisme de réduction des ions Ag^+ en nanoparticules

a. Sous argon

Dans les solutions en présence d'argon, les rendements de DCA et CO_2 sont pratiquement égaux. Le citrate est oxydé par OH^\bullet en $Cit(-H)^\bullet$ et le radical $Cit(-H)^\bullet$ est oxydé en DCA et CO_2 en réduisant les ions Ag^+ . On trouve donc $G(CO_2) = G(DCA) = G(OH^\bullet) = 2,9 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} et $G(H_2) = G(H_2) = 0,42 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} . Par ailleurs, les ions d'argent sont réduits directement par e_{aq}^- et H^\bullet et par le radical $Cit(-H)^\bullet$ lui-même formé par la capture de OH^\bullet . Donc, $G(Ag_{NP}) = G(e_{aq}^-) + G(H^\bullet) + G(OH^\bullet) = 6,2 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} (Figure 40 et Tableau 3)

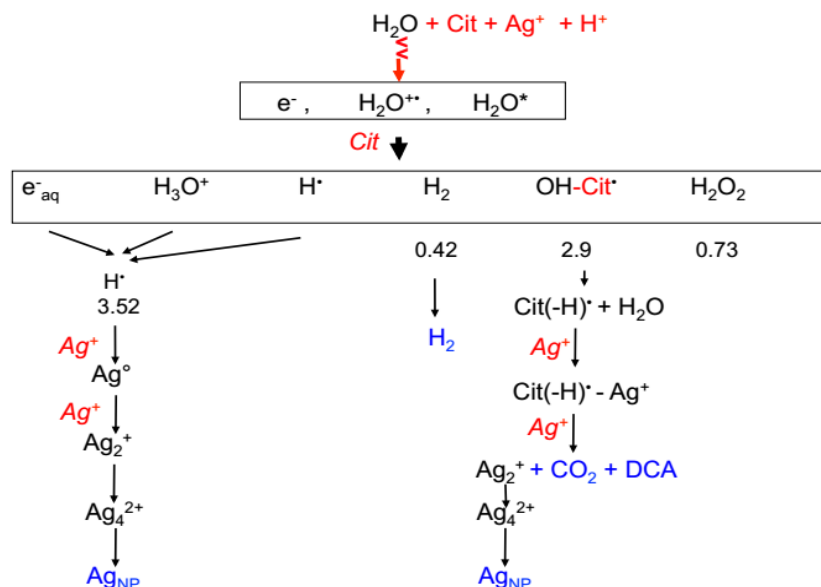


Figure 40 : Schéma des mécanismes de réduction radiolytique des ions d'argent dans les solutions de citrate, correspondant aux valeurs du Tableau 3 sous argon à pH = 1,6. Le rendement de CO₂ est égal à celui de DCA.

Tableau 3 : Rendements radiolytiques (en 10⁻⁷ mol J⁻¹ unités) des produits finals et mécanisme de l'irradiation gamma dans la solution de citrate avec des ions d'argent. La valeur de l'incertitude est 10%.

Solution	G(Ag _{NP}) pH 8 ^a	G(DCA) pH 8	G(H ₂) pH 1,6 ^b	G(CO ₂) pH 1,6	Mécanisme (Figures 40 et 41)
Cit, Ag⁺, Ar-sat exp	6,3	2,4	0,37	2,9	$G(Ag_{NP}) = G(e_{aq}^-) + G(H^{\bullet}) + G(OH^{\bullet})$ $G(CO_2) = G(DCA) = G(OH^{\bullet})$ $G(H_2) = G(H_2)$
<i>Calculé</i>	6,2	2,8	0,42	2,9	
Cit, Ag⁺, N₂O-sat exp	6,3	5,8	-	-	$G(Ag_{NP}) = G(e_{aq}^-) + G(H^{\bullet}) + G(OH^{\bullet})$ $G(CO_2) = G(DCA) = G(e_{aq}^-) + G(OH^{\bullet})$ $G(H_2) = G(H_2)$
<i>calculé</i>	6,2	5,6			

a. À pH = 8: $H_2O \xrightarrow{\gamma} e_{aq}^- (2,8), H^+ (2,8), H^{\bullet} (0,62), OH^{\bullet} (2,8), H_2 (0,42), H_2O_2 (0,73)$ (1)

b. À pH = 1,6: $H_2O \xrightarrow{\gamma} H^{\bullet} (3,52), OH^{\bullet} (2,9), H_2 (0,42), H_2O_2 (0,73)$

Aux incertitudes expérimentales près, les rendements mesurés sont en bon accord avec ce mécanisme décrit dans le Tableau 3 et la Figure 40 (à comparer avec les schémas du citrate de sodium sans les ions d'argent de la Figure 26).

b. Sous N₂O

Les espèces e_{aq}^- sont maintenant capturées par N₂O en donnant OH• qui oxyde le citrate en Cit(-H)•. Les ions d'argent sont réduits directement par H• ($G(H)$), mais aussi par Cit(-H)• ($G(\text{Cit}(-H)^\bullet) = G(e_{aq}^-) + G(OH^\bullet)$) (Figure 41). Par conséquent, les radicaux oxydés du citrate Cit(-H)• jouent le rôle d'un réducteur mono-électronique avec une production quantitative de DCA et de CO₂. Donc, $G(\text{Ag}_{NP}) = G(e_{aq}^-) + G(H^\bullet) + G(OH^\bullet) = 6,2 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. L'hydrogène moléculaire est produit par radiolyse de l'eau : $G(\text{H}_2) = G(\text{H}_2) = 0,42 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. Le radical Cit(-H)• est stoechiométriquement oxydé en DCA + CO₂. Par conséquent $G(\text{CO}_2) = G(\text{DCA}) = G(e_{aq}^-) + G(OH^\bullet) = 5,8 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. En présence de nanoparticules métalliques, le peroxyde d'hydrogène est décomposé par voie catalytique en H₂O et O₂. Ces mécanismes sont résumés dans le Tableau 3.

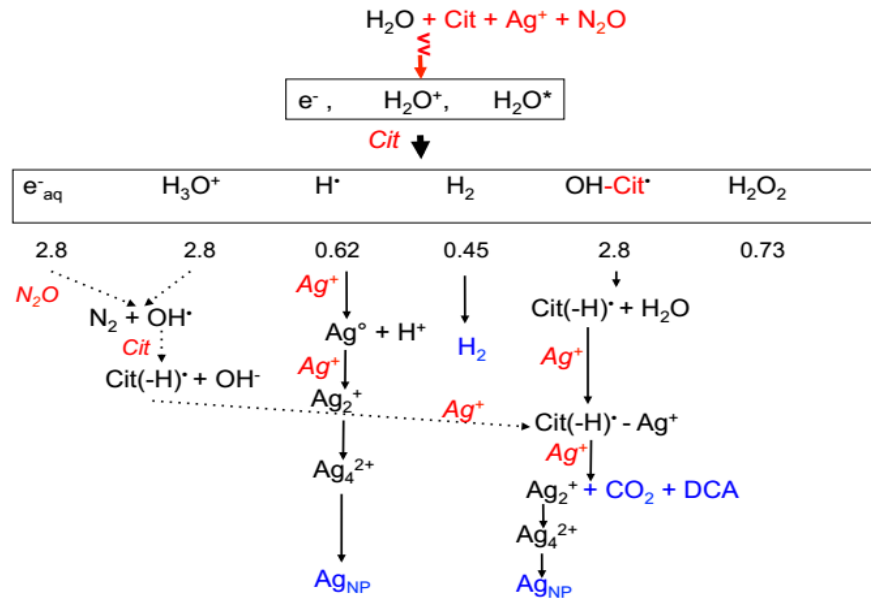


Figure 41: Schéma des mécanismes d'oxydation radiolytique des solutions de citrate et des ions d'argent correspondant aux valeurs du Tableau 3. Les gaz sont mesurés sous argon à : **a-** pH = 1,6. **b-** pH = 8. Le rendement de CO₂ est supposé égal à celui de DCA.

Ce comportement du citrate peut être comparé à la capture des radicaux OH• et H• par les alcools primaires et secondaires ou par les ions formiate qui sont des réducteurs faibles, incapables, comme le citrate, de réduire directement les ions d'argent libres à la température ambiante. Cependant, leur radical issu de l'oxydation par abstraction de H par OH•, est une espèce fortement réductrice. Il convient de noter que le citrate est un alcool tertiaire substitué, mais contrairement

au *ter*-butanol, son radical Cit(-H)[•] est paradoxalement un réducteur fort grâce à la décarboxylation.

Il est à noter aussi qu'aucun changement n'a été observé dans le spectre de Ag_{NP} après 60 minutes d'irradiation lorsque, quelle que soit la dose, il reste encore des ions d'argent. Aucune réduction thermique lente supplémentaire par les ions citrate en excès (ni par DCA déjà formé) ne se produit après la fin de l'irradiation, ce qui signifie qu'ils sont incapables de réduire à la température ambiante les ions d'argent adsorbés à la surface des nanoparticules et *a fortiori* les ions d'argent libres. Le premier potentiel standard de réduction du citrate est donc supérieur à celui des particules d'argent, $E^\circ(\text{Cit}(-\text{H})^\bullet / \text{Cit}) \geq E^\circ(\text{Ag}_{\text{NP}}^+ / \text{Ag}_{\text{NP}}) = + 0,4 V_{\text{ENH}}$.²⁵ Le citrate ne peut donc *a fortiori* pas réduire non plus directement les ions libres Ag⁺ en atomes ($E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^\circ = - 1,8 V_{\text{ENH}}$).

2.2. Radiolyse pulsée des solutions de perchlorate d'argent et citrate de sodium

Les concentrations de perchlorate d'argent (2×10^{-4} M) et de citrate de sodium (0,2 M) ont été choisies pour favoriser la capture des électrons hydratés par N₂O et celle de OH[•] par le citrate. Toutefois, en accord avec les valeurs des constantes de vitesse du Tableau 4, les atomes H[•] sont captés par Ag⁺ (réaction 18) plus efficacement que par N₂O (réaction 15) ou le citrate (réaction 12). La constante de vitesse de la capture de H par N₂O est très faible ($k_{15} = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et certains considèrent que cette valeur est surestimée.

Tableau 4 : Constantes de vitesse des réactions impliquées dans les solutions d'argent irradiées.

	Réaction	Constante de vitesse (M ⁻¹ s ⁻¹)	Références
(17)	$\text{Ag}^+ + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	$3,6 \times 10^{10}$	[12]
(18)	$\text{Ag}^+ + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{10}$	[13]
(19)	$\text{Ag}_{\text{Cit}} + \text{Ag}_{\text{Cit}}^+ \rightarrow \text{Ag}_{2,\text{Cit}}^+$		[52], [64], ce travail.
(20)	$\text{Ag}_{2,\text{Cit}}^+ + \text{Ag}_{2,\text{Cit}}^+ \rightarrow \text{Ag}_{4,\text{Cit}}^{2+}$		Ce travail
(21)	$\text{Ag}_{4,\text{Cit}}^{2+} \rightarrow \dots \rightarrow \text{Ag}_{\text{NP,Cit}}$		[52]
(22)	$\text{Ag}_{\text{cit}}^+ + \text{Cit}(-\text{H})^\bullet \rightarrow \text{Ag}_{\text{cit}}^+ - \text{Cit}(-\text{H})^\bullet$		Ce travail
(23)	$\text{Ag}_{\text{cit}}^+ - \text{Cit}(-\text{H})^\bullet + \text{Ag}_{\text{cit}}^+ \rightarrow \text{Ag}_{2,\text{Cit}}^+ + \text{DCA} + \text{CO}_2$	8×10^4	Ce travail
(24)	$\text{Ag}_{2,\text{cit}}^+ + \text{Cit}(-\text{H})^\bullet \rightarrow \text{Ag}_{2,\text{Cit}} + \text{DCA} + \text{CO}_2$		Ce travail
(25)	$\text{Ag}_{\text{n,Cit}}^+ + \text{Cit}(-\text{H})^\bullet \rightarrow \text{Ag}_{\text{n,Cit}} + \text{DCA} + \text{CO}_2$		Ce travail

Après l'impulsion, nous observons aussi une augmentation de l'absorbance autour de 350 nm (Figure 42 a). Mais maintenant, à 500 ns, le spectre transitoire est plus intense et le maximum de la bande est décalé à 360 nm (Figure 42a).

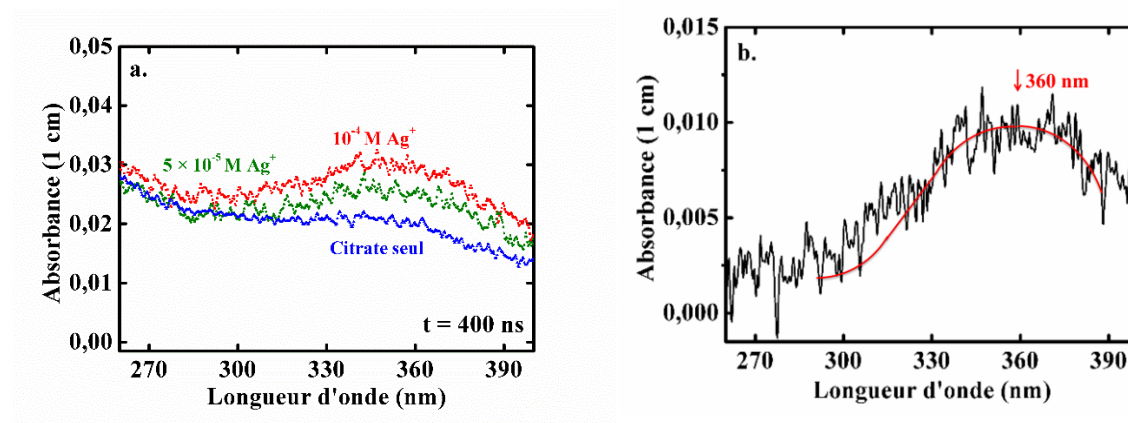


Figure 42 : **a-** Spectres transitoires mesurés à 400 ns par radiolyse pulsée dans une solution de citrate de sodium (0,1 M) sans et avec du perchlorate d'argent pour différentes concentrations sous N_2O . Dose 35 Gy. **b-** Spectre différentiel entre le spectre de 10^{-4} M en Ag^+ et celui sans argent. Il est identique au spectre normalisé de Ag^0 (en rouge).¹¹

Pour la même dose par impulsion, l'absorbance augmente avec la concentration des ions d'argent. Cette absorbance supplémentaire (Figure 42b) a le même maximum que le spectre d'atomes d'argent.^{13,52,79} Ensuite, en 5 μs (Figure 43a), le spectre transitoire change avec une décroissance autour de 360 nm et une augmentation autour de 300 nm qui correspond, en accord avec les études précédentes,^{52,64} à la réaction des atomes avec les ions d'argent en excès et à la formation du dimère chargé $Ag_2^+_{Cit}$, complexé par le citrate (Figures 43a et 44a). Les constantes de vitesse des réactions 19 et 20 (Tableau 4) sont peu influencées par la présence du citrate et la complexation.^{52,64} La Figure 44a présente le spectre transitoire à 15 μs de la solution de citrate sans les ions d'argent et avec 10^{-4} M et $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ d'argent. La différence entre les spectres correspond à celui de Ag_2^+ (Figure 44b).¹³ La différence entre l'absorbance avec les ions d'argent pour $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ à 300 nm est $\Delta A_{300 \text{ nm}} = 2,2 \times 10^{-2}$ (dose par impulsion : 35 Gy), qui correspond à la capture des atomes radiolytiques H^\bullet primaires avec un rendement $G(Ag_2^+) = G(H^\bullet) = 0,6 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ (Figure 44b).

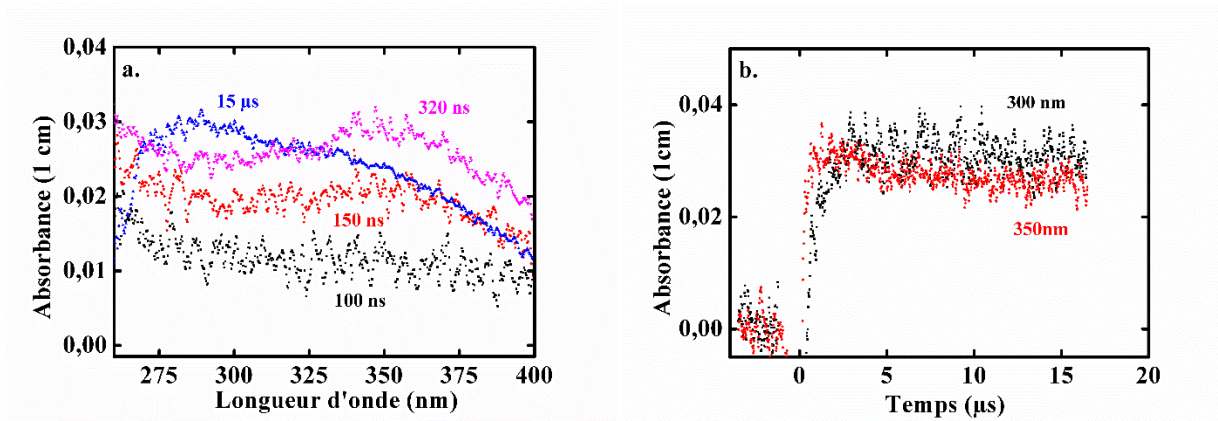


Figure 43 : Radiolyse pulsée de la solution de perchlorate d'argent (10^{-4} M) et de citrate de sodium (0,1 M) saturée par N_2O . **a-** Spectres transitoires de 100 ns jusqu'à 15 μ s. **b-** Cinétique de formation à 350 nm de Ag^0 et à 299 nm de Ag_2^+ , les deux en présence de $Cit(-H)^\bullet$.

Le spectre transitoire après 5 μ s est la somme de ceux de $Ag_2^+_{Cit}$ et $Cit(-H)^\bullet$. Au-delà de 15 μ s (Figure 44a), l'absorbance à 380 nm, principalement en raison de la présence du radical du citrate $Cit(-H)^\bullet$, commence à décliner plus rapidement qu'en absence des ions d'argent. La vitesse de décroissance augmente avec la concentration des ions Ag^+_{Cit} (Figure 44a).

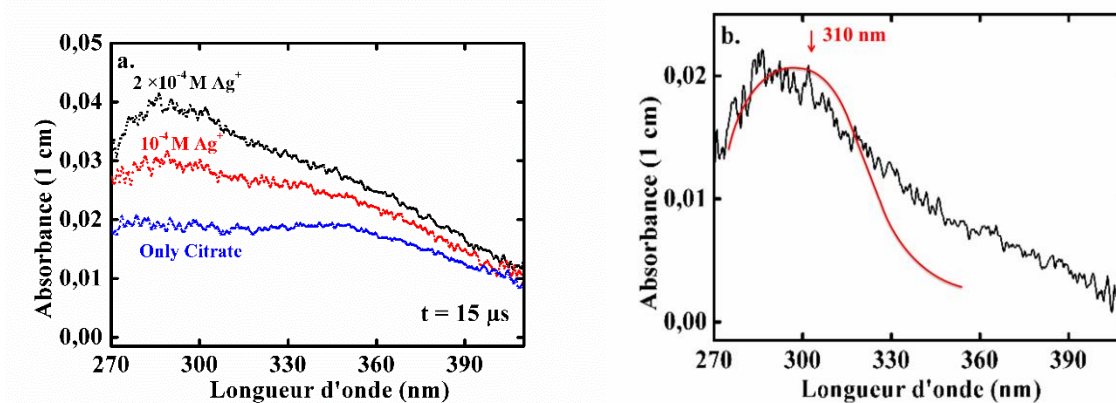


Figure 44 : **a-** Spectres transitoires mesurés à 15 μ s par radiolyse pulsée dans une solution de citrate de sodium (0,1 M) sans et avec du perchlorate d'argent pour différentes concentrations sous N_2O . Dose 35 Gy. **b-** Spectre différentiel à 15 μ s entre le spectre de 2×10^{-4} M en Ag^+ et celui sans argent. Il est très proche du spectre normalisé de Ag_2^+ (en rouge).¹¹ Notons qu'il comporte encore une faible composante de Ag).

Simultanément, le déclin à 300 nm, où Ag_2^+ absorbe également en plus de $Cit(-H)^\bullet$, est plus lente pendant 300 μ s qu'à 380 nm (Figure 45), malgré la dimérisation de $Ag_2^+_{Cit}$. À 1 ms, la forme du spectre transitoire est différente de celui à 15 μ s (Figure 45). Selon l'étude de Pillai et Kamat,⁵² où aucun radical $Cit(-H)^\bullet$ n'est formé, les dimères $Ag_2^+_{Cit}$ disparaissent par dimérisation (Tableau

4, réaction 20), et simultanément une augmentation de l'absorbance autour de 270 nm est attribuée à $\text{Ag}_4^{2+}\text{Cit}$.

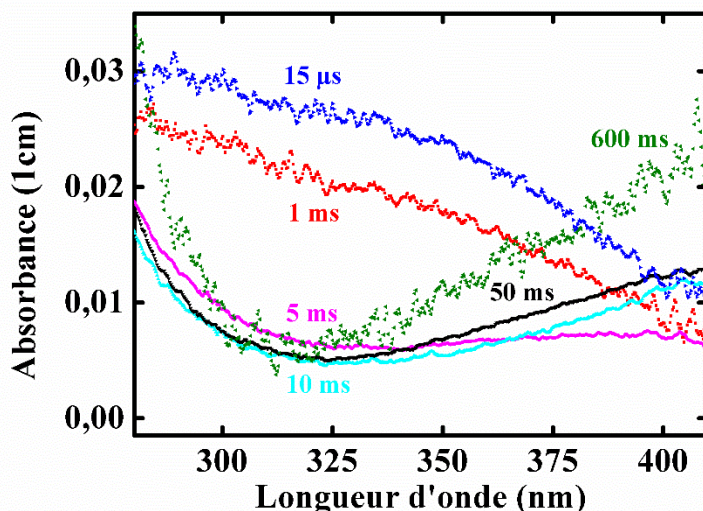


Figure 45 : Spectres d'absorption en fonction du temps entre 15 μs et 400 ms dans une solution de perchlorate d'argent ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) et de citrate (0,1 M) saturée par N_2O . Dose : 35 Gy.

À partir de 10 ms, le spectre de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ et de Ag_2^+Cit a disparu et est remplacé par une nouvelle large bande qui augmente très lentement avec un maximum à 410 nm (Figure 45). Elle est analogue à la bande de longue durée déjà observée par Pillai et Kamat,⁵² mais l'augmentation dure maintenant 300 ms (Figure 46). En fait, la vitesse de la formation de l'espèce à 410 nm est fortement ralentie lorsque la concentration du citrate augmente.⁵² Nous attribuons l'augmentation à 410 nm, qui est retardée par rapport à la dégradation de Ag_2^+ en Ag_4^{2+} , à la coalescence de Ag_4^{2+} en oligomères, tels que Ag_8^{4+} ou Ag_6^{2+} . De l'absorbance finale et du rendement dans cette étude, le coefficient d'absorption molaire peut être déterminé à 410 nm : $\varepsilon_{410\text{nm}} = 7,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ par atome.

Les oligomères continuent probablement de se développer très lentement par coalescence pour former des nanoparticules, mais dans un délai supérieur à notre limite de détection. L'absorbance finale à 410 nm et après 600 ms est $A_{410\text{nm}, 600\text{ms}} = 4,2 \times 10^{-2}$ pour $[\text{Ag}^+] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Le rendement des oligomères exprimé en atomes d'argent est $G = 1,67 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. C'est un rendement final de réduction d'argent supérieur à $G(\text{H}^\bullet) = 0,62 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ avec un rendement supplémentaire de $G = 1,05 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

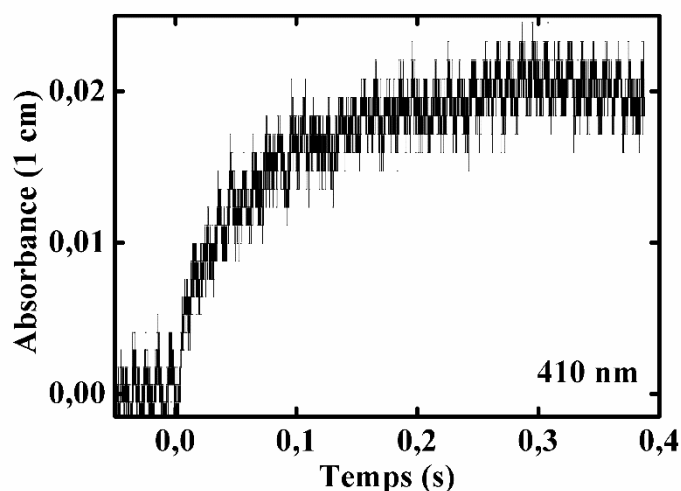


Figure 46 : Cinétique de l'augmentation d'absorbance à 410 nm en 400 ms. Dose 35 Gy.

La décroissance accélérée du radical du citrate $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ en présence des ions d'argent, comme représenté dans les Figures 47 a et b à 350 nm, et le rendement de réduction final des ions d'argent Ag^+ plus élevé que celui de $G(\text{H}^\bullet)$ indiquent qu'une partie de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$, égale à ce rendement supplémentaire, est aussi capable de contribuer à la réduction des ions d'argent. La décroissance de Ag_2^+ à 300 nm est plus lente que celle de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ à 380 nm (Figure 47a), ce qui suggère que les ions d'argent sont en fait réduits par $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ en Ag_2^+ .

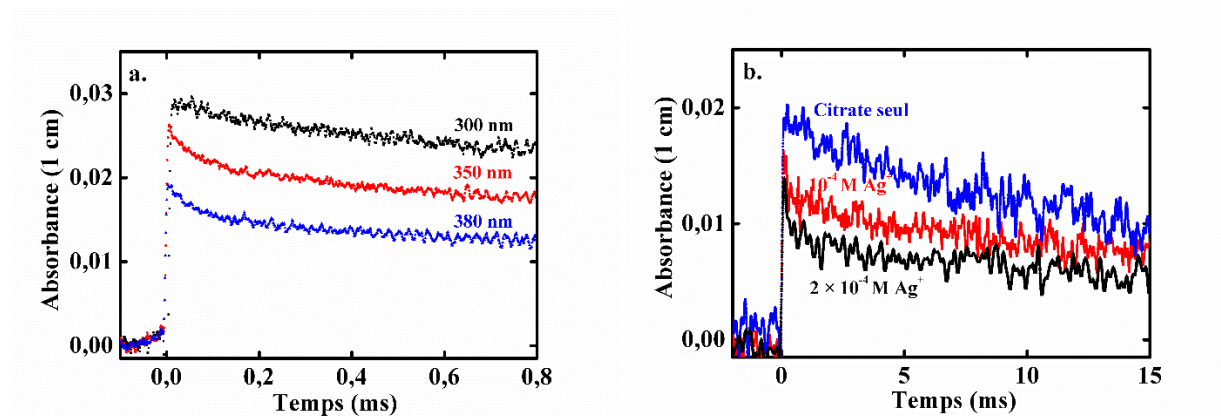


Figure 47 : a- Cinétique de la décroissance de l'absorbance à 300, 350 et 380 nm dans une solution de perchlorate d'argent ($2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$) et de citrate (0,1 M) saturée par N_2O . b- Influence de la concentration des ions d'argent Ag^+ sur le déclin à 350 nm. Dose : 35 Gy.

En radiolyse pulsée, le rendement final des atomes d'argent est égal seulement à $G(\text{Ag}_n^{x+}) = 1,67 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, ce qui est beaucoup plus faible que le rendement de réduction $G(\text{Ag}_{\text{NP}}) = 6,2 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ obtenu dans la radiolyse gamma. En effet, la concentration des radicaux $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ après

l'impulsion est beaucoup plus grande que celle de la radiolyse gamma. Donc, leur dismutation est favorisée par rapport à la réduction des ions d'argent Ag^+ .

Le processus le plus probable, par analogie avec la réduction bien documentée des ions d'argent par les radicaux 1-hydroxyalkyle,¹³ est la liaison des ions de Ag^+ avec $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$, puis la réduction d'un deuxième ion Ag^+ par ce complexe $\text{Ag}^+-\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ (Tableau 4, réactions 22 et 23).

Cette réduction des ions d'argent Ag^+ par une partie des radicaux du citrate aboutit à la formation des dimères Ag_2^+ simultanément avec la dismutation de l'autre partie de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$. Selon le rapport égal à $((5,6 - 1,06) \times 10^{-7}) / (1,06 \times 10^{-7}) = 4,3$ entre les facteurs de capture dans les réactions compétitives (Tableau 2, réaction 13 et Tableau 4, réaction 22), la constante de vitesse de la réaction 23 est évaluée à $k_{23} = (k_{13} \times [\text{Cit}(-\text{H})^\bullet]) / ([\text{Ag}^+] \times 4,3) = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La réaction est lente à cause des charges multiples des deux espèces. Les réactions 22 et 23 (Tableau 4) impliquent que le potentiel de réduction standard de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ ($E^\circ(\text{DCA} + \text{CO}_2 / \text{Cit}(-\text{H})^\bullet)$) est inférieur à $E^\circ(2\text{Ag}^+ / \text{Ag}_2^+) = -1,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$.¹³ Cette valeur est bien inférieure au potentiel du premier transfert électronique $E^\circ(\text{Cit}(-\text{H})^\bullet / \text{Cit})$, ce qui explique aussi la dismutation de $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ (Tableau 2, Réaction 13).

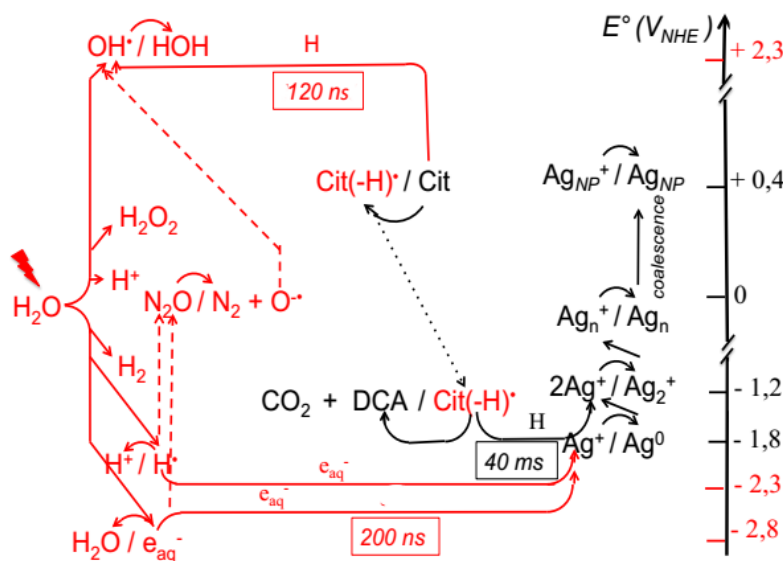


Figure 48 : Schéma du mécanisme du radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ issu de l'oxydation radiolytique du citrate et de la réduction des ions d'argent en nanoparticules. (en rouge, les espèces radiolytiques et leur potentiel de réduction). Ligne pointillé : en présence de N_2O . À droite, potentiels de réduction des espèces radiolytiques (en rouge), des agrégats, des atomes et des nanoparticules d'argent dépendant de la nucléarité (en noir). Les cadres indiquent les valeurs de $t_{1/2}$ des réactions.

Paradoxalement, le radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ d'un alcool tertiaire substitué ne devrait pas être un donneur d'électrons. Mais les particularités de l'oxydation du radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ sont la décarboxylation lors de la réduction des ions d'argent et la formation de la dicarboxyacétone. Les potentiels de

réduction et les étapes successives dépendantes du temps du mécanisme résultant de la discussion sont résumés dans le schéma de la Figure 48. En particulier, la nucléation des nanoparticules est gouvernée par la réduction initiale de Ag^+ en Ag^0 par H^\bullet (et e_{aq}^- en l'absence de N_2O), et plus lentement par le complexe $\text{Ag}^+\text{-Cit(-H)}^\bullet$ en Ag_2^+ .

3. RÉDUCTION DES IONS D'ARGENT EN NANOPARTICULES MÉTALLIQUES PAR LA MÉTHODE DE TURKEVICH

La méthode est beaucoup utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'or mais peu de travaux ont étudié la synthèse de Turkevich appliquée à des nanoparticules d'argent.

3.1. Spectres d'absorption des nanoparticules d'argent

Nous avons étudié en fonction du temps la réduction des ions d'argent réduits par la méthode de Turkevich⁴² afin de pouvoir faire une comparaison quantitative entre les spectres d'absorption avec les expériences utilisant la réduction radiolytique.

À l'occasion des nettoyages soigneux de la verrerie entre deux expériences afin d'éviter tout réamorçage de réduction, un dépôt noir d'argent métallique a été observé sur le verre et il disparaissait à l'eau régale. J'ai donc ensuite observé attentivement tous les changements apparaissant sur les parois dès qu'on ajoute le citrate. Deux minutes après l'addition du citrate de sodium sur la solution bouillante de nitrate d'argent, j'ai observé en effet un anneau d'un fin dépôt noir d'argent sur la paroi du verre en dessous du niveau du liquide. Et quelques minutes plus tard, la solution virait rapidement au jaune, couleur typique des nanoparticules d'argent et le dépôt d'argent devenait plus intense (Figure 49).

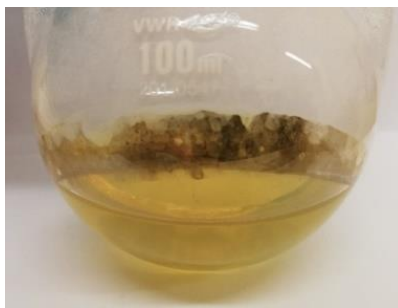


Figure 49 : Anneau de miroir d'argent déposé sur le verre au début de la synthèse de Turkevich à 100 °C ($5,5 \times 10^{-4}$ M AgClO_4 et $4,4 \times 10^{-3}$ citrate).

Afin de mesurer le spectre d'absorption optique en fonction du temps, j'ai effectué plusieurs prélèvements de petits volumes de solution dans des flacons après des périodes croissantes. Les spectres d'absorption optique présentent le maximum de longueur d'onde à 420 nm qui est spécifique de la bande de plasmon de surface des nanoparticules d'argent avec une très faible absorbance pendant les premières 5 minutes (Figure 50).

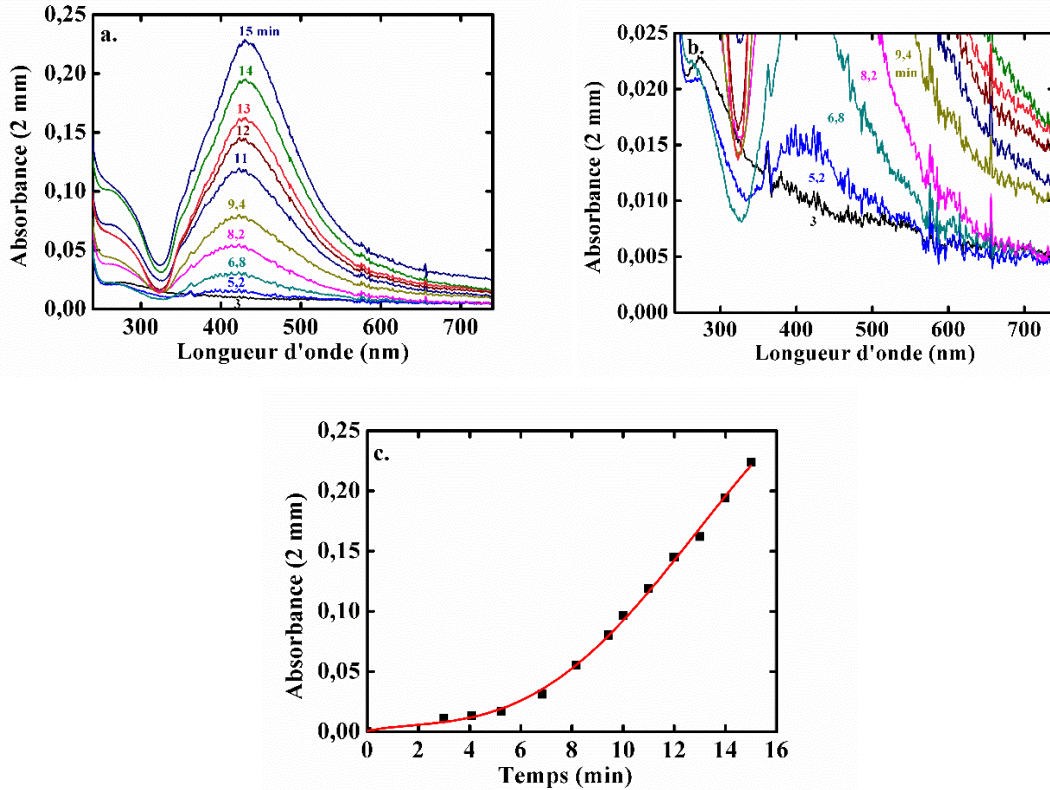


Figure 50 : *a-* Spectres d'absorption des nanoparticules d'argent obtenus par la méthode de Turkevich en fonction du temps dans une solution de $5,5 \times 10^{-4}$ M de AgNO_3 et $4,4 \times 10^{-3}$ de citrate de sodium à 100°C (à l'obscurité). Référence : eau. *b-* Spectres d'absorption transitoires de nanoparticules d'argent synthétisées par la méthode de Turkevich aux temps courts dans les conditions précédentes. Parcours optique 2 mm. *c-* Augmentation de l'absorbance à 420 nm en fonction du temps.⁴⁴

Mais, comme dans le cas de la radiolyse γ , la forme des spectres est légèrement différente pour des périodes courtes, ce qui indique qu'au début de petits oligomères peuvent être stabilisés. Ensuite, l'absorbance augmente de façon linéaire entre 5 et 15 minutes. Au contraire, si avant l'ajout du citrate, des nanoparticules d'une autre expérience sont ajoutées à la solution chaude, aucun dépôt n'est observé et la couleur jaune des nanoparticules est rapidement observée. Dans ce cas, la période d'induction est supprimée, comme il a été observé lors de la synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de Turkevich.

Des résultats similaires à AgNO_3 ont été obtenus avec AgClO_4 (Figure 51).

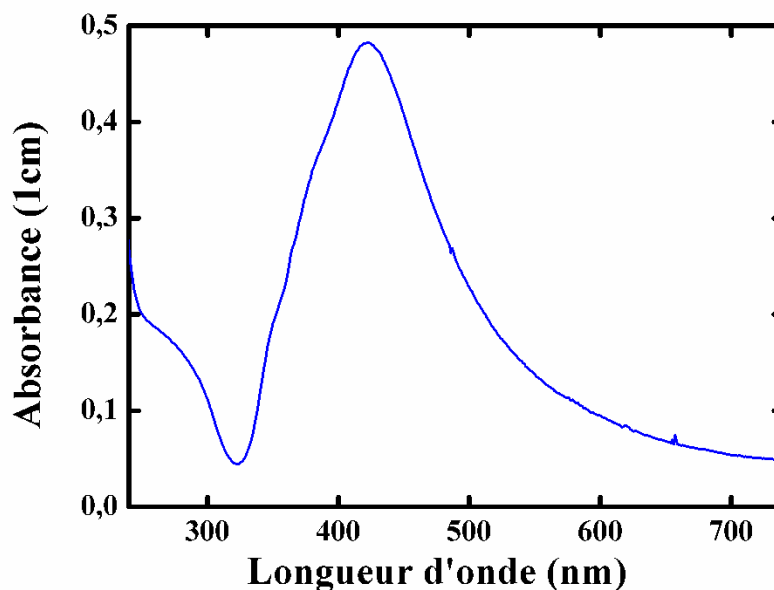


Figure 51 : Spectre d'absorption des nanoparticules d'argent préparées par la méthode de Turkevich après 15 min à 100 °C dans $5,5 \times 10^{-4}$ M de AgClO_4 et $4,4 \times 10^{-3}$ M de citrate de sodium.

Donc, à chaud, le citrate peut réduire les ions Ag^+ adsorbés sur les particules, ce qui ne se produit pas en radiolyse à froid. Le potentiel $E^\circ(\text{Cit}/\text{Cit}(-\text{H})^\bullet)$ est donc très proche de celui des particules $E^\circ(\text{Ag}^+_{\text{NP}}/\text{Ag}_{\text{NP}}) = +0,4 \text{ V}_{\text{ENH}}$ et la réaction est fortement accélérée par la température.

Il est clair que l'absorbance dans la synthèse de Turkevich est cinq fois moindre qu'en radiolyse γ (Figure 34). De plus, la bande est plus large, ce qui est la signature de particules plus grosses avec une diffusion et un déplacement du maximum vers le rouge. L'absorbance moins intense est expliquée d'une part par le faible coefficient d'extinction pour de grandes particules, et d'autre part par le dépôt d'argent sur la paroi qui contient une grande partie des ions réduits d'argent.

3.2. Mécanisme de réduction durant la synthèse des nanoparticules d'argent par la méthode de Turkevich

L'étude radiolytique, basée sur les rendements stœchiométriques mesurés en régime stationnaire ou sur l'évolution du spectre d'absorption des espèces transitoires obtenus par la radiolyse pulsée, nous a permis de constater que le citrate lui-même est incapable à température ambiante de réaliser la réduction d'ions d'argent associés à des nanoparticules avec un potentiel de $0,4 \text{ V}_{\text{NHE}}$.²⁴ *A fortiori* le citrate ne peut pas réduire les ions d'argent libres en atomes ayant un potentiel beaucoup plus bas ($-1,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$), alors qu'ils le sont par $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$. Donc, dans la méthode de Turkevich où aucune espèce radiolytique n'est produite, comment $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ est-il formé?

Notons d'abord qu'une solution de citrate seul sous chauffage ne subit aucun changement dans son spectre. Donc, la réduction de Ag^+ n'est pas due à la décomposition par chauffage du citrate, par exemple en H^\bullet et en $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$.

Assez vite après l'addition du citrate, on observe qu'un dépôt de métal apparaît sur les parois du réacteur par réduction à chaud par le citrate des ions d'argent adsorbés sur le verre (Tableau 5, réactions 26 et 27). La réaction ressemble à celle de la réduction chimique des ions Ag^+ dans les technologies industrielles des miroirs d'argent. En effet, le potentiel des ions d'argent $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0)$ est bien plus positif qu'en solution grâce à l'adsorption (Figure 52). Simultanément, le radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ est produit et libéré dans le cœur de la solution par la convection, facilitée par l'ébullition. Comme le montre la radiolyse pulsée, $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ est un réducteur fort ($E^\circ(\text{DCA} + \text{CO}_2 / \text{Cit}(-\text{H})^\bullet) \leq -1,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$). Il est ainsi capable de réaliser par réduction (Tableau 5, réactions 26 et 27) la formation des atomes (associés à Ag^+) qui sont strictement nécessaires pour initier dans le cœur de la solution la nucléation puis la croissance en nanoparticules (Figure 52).

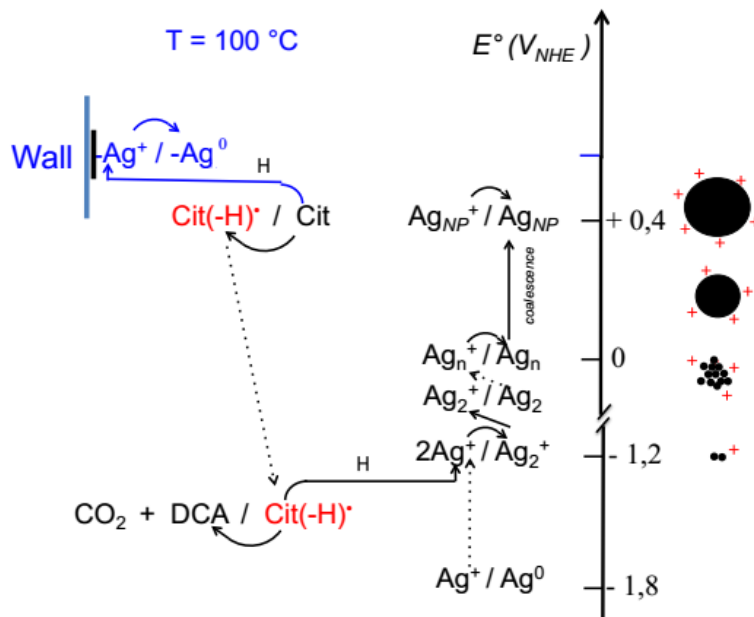


Figure 52 : Mécanisme général des étapes transitoires dans la synthèse de Turkevich de nanoparticules d'argent. L'initiation de la synthèse au cœur de la solution provient des radicaux $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ issus de la réaction du citrate avec les ions Ag^+ adsorbés sur le verre. La suite du mécanisme est le même qu'en radiolyse.

Le Tableau 5 résume les constantes de vitesse des réactions impliquant les ions Ag^+ et les molécules de citrate sous haute température. Notons que, comme dans la radiolyse gamma, la concentration constante en radicaux libres est très faible et la réaction 13 de la dismutation radicalaire, en concurrence avec la réduction, est donc négligeable. Cependant, chaque radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ formé suppose une première réduction de Ag^+ sur le verre, au moins à l'origine. Le rendement en nanoparticules est donc égal au plus à un seul équivalent de réduction par le citrate.

Tableau 5 : Constantes de vitesse des réactions impliquées dans les solutions d'argent chauffées.

	Réaction	Références
(26)	100 °C $\text{Ag}_{\text{Cit}}^+ + \text{paroi} \rightarrow \text{Ag}_{\text{Cit}}^+ \text{-paroi}$	Ce travail
(27)	100 °C $\text{Ag}_{\text{Cit}}^+ \text{-paroi} + \text{Cit} \rightarrow \text{Ag}^0 \text{-paroi} + \text{Cit}(-\text{H})^\bullet + \text{H}^+$	Ce travail

De plus Cit(-H)[•] est formé près de la paroi de verre et peut réduire un second ion de Ag⁺ sur les parois. Au final, le rendement de Cit(-H)[•] est beaucoup plus faible qu'en radiolyse (Figures 33 et 50). La croissance des particules se produit soit par coalescence (réaction 21), soit par accrétion successive d'ions et réduction *in situ* par le radical Cit(-H)[•] de Ag_n⁺ dont le potentiel augmente avec *n* (réactions 24 et 25) (Figure 52). Cependant, la taille finale des particules est plus petite en radiolyse. Ceci est favorisé par une concentration élevée en citrate car les radicaux se produisent plus rapidement (réaction 23) et peuvent générer plus d'atomes isolés (réactions 22 et 23). Il est possible que le citrate puisse contribuer à la réduction dans la solution sur les grandes particules, mais seulement sous haute température en accélérant les constantes des vitesses.

Pour la même concentration d'argent, la bande d'absorption finale des nanoparticules est moins intense et la largeur est plus grande dans la synthèse de Turkevich que dans la radiolyse stationnaire γ (Figure 33), ce qui confirme les résultats précédents.⁵² En microscopie à force atomique, il a été constaté en effet par Pillai et Kamat avec le citrate comme ligand,⁵² que le diamètre des nanoparticules est de 3 à 4 fois plus grand que par radiolyse (c'est-à-dire une nucléarité 27-64 fois plus grande et une concentration de nanoparticules 27-64 fois moindre). Lors de mesures SAXS résolues dans le temps, il a été observé que la dispersion due aux grosses particules n'apparaissait qu'après une période d'induction.⁴⁴ La polydispersité atteint alors 30%.

En radiolyse, la réduction rapide des ions Ag⁺ libres par les réducteurs puissants tels que les électrons hydratés (e⁻_{aq}) ou les atomes H[•] se produit à chaque rencontre, créant ainsi beaucoup plus d'atomes pour la croissance, qui se produit principalement par coalescence et celle-ci est assez bien contrôlée par les ligands chargés. Dans la synthèse de Turkevich, la diffusion du radical Cit(-H)[•] à partir des parois, où il est formé par la réduction par le citrate de Ag⁺ adsorbé, favorise la réduction *in situ* sur des noyaux préexistants. Cette croissance par accrétion sur un plus petit nombre de noyaux est moins inhibée par les ligands et conduit à des particules finales plus grandes que dans la radiolyse.

Le schéma ci-dessous (Figure 53) montre les réactions intermédiaires en compétition avec la réduction des ions d'argent à 100 °C afin d'expliquer le rendement bien plus faible des nanoparticules dans la synthèse de Turkevich.

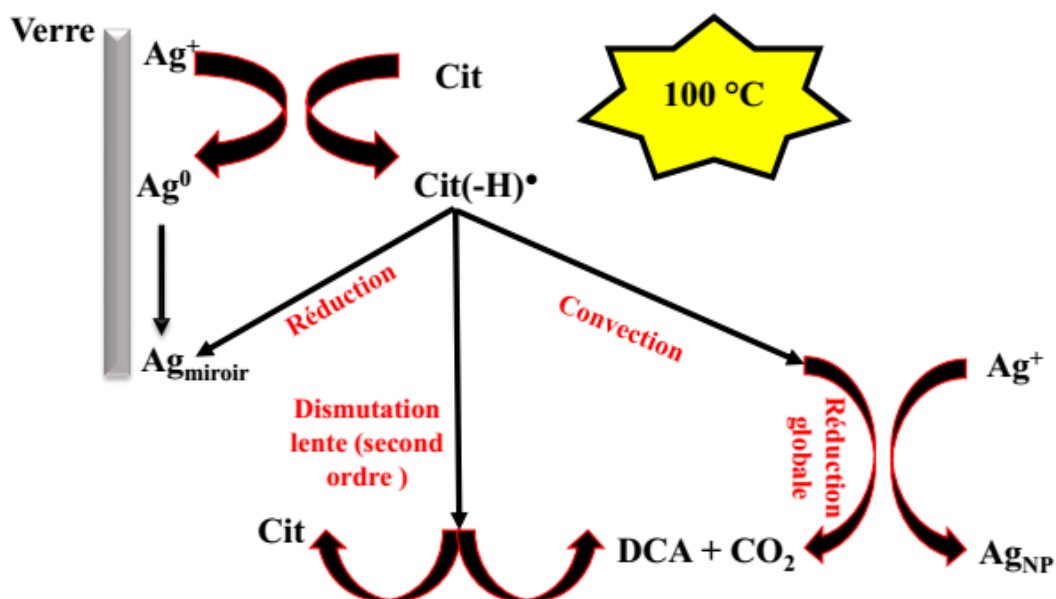


Figure 53 : Mécanisme général des étapes transitoires entre les ions d'argent et le citrate dans la synthèse de Turkevich.

Il est clair que le citrate réduit Ag^+ adsorbé sur le verre en donnant Ag^0 et $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$. Par la suite, ce radical est capable de subir trois mécanismes différents. Premièrement, il peut poursuivre la réduction de Ag^+ sur le verre en formant $\text{Ag}_{\text{miroir}}$. Deuxièmement, ces radicaux se dismutent rapidement entre eux pour donner à la fin de nouveau le citrate, DCA et CO_2 . Finalement, ce radical passe au cœur de la solution par convection (favorisée par l'ébullition de la solution dans le ballon) afin d'initier la nucléation des nanoparticules d'argent.

Afin de vérifier si DCA joue un rôle dans la réduction des ions d'argent ou non dans la méthode de Turkevich, j'ai poursuivi les mêmes étapes du chauffage à reflux, mais au lieu d'ajouter du citrate de sodium, j'ai ajouté goutte à goutte une solution de DCA. J'ai préparé à froid une solution de DCA (10^{-2} M) et de perchlorate d'argent (10^{-3} M). Les concentrations finales étaient de $5,5 \times 10^{-4}$ M en AgClO_4 et de $4,4 \times 10^{-3}$ M en DCA. De même que le citrate, DCA est incapable de réduire les ions d'argent à froid. Mais aucune réaction entre les ions d'argent et DCA n'a lieu même à chaud (à 100°C), contrairement aux ions d'or,⁴⁷ pour lequel une réaction partielle a été observée.

Le citrate peut être considéré comme un *ter*-butanol tri-substitué caractérisé par trois groupes carboxyle et un groupe hydroxyle (Figure 54a). Grâce à la décarboxylation, le radical de citrate, au contraire des autres alcools tertiaires, est un réducteur fort. Donc il est intéressant de savoir si d'autres alcools peuvent initier la nucléation dans la synthèse de Turkevich.

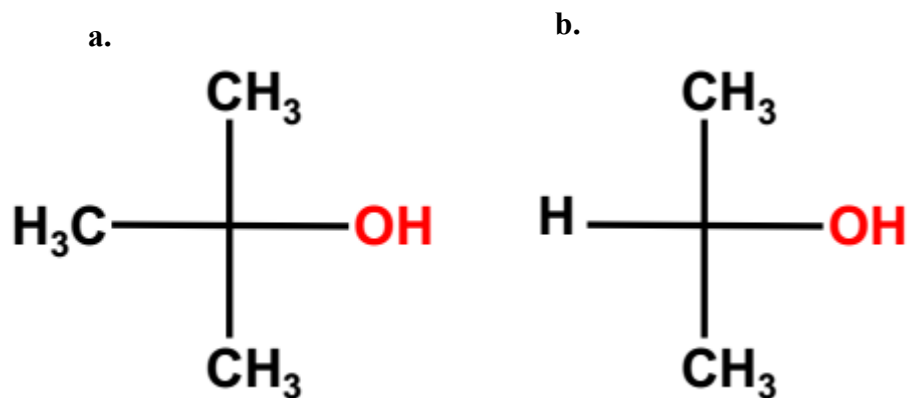


Figure 54 : a- Molécule du *ter*-butanol. b- Molécule de l'*isopropanol*.

Nous savons d'après les résultats de radiolyse pulsée que le radical de l'*isopropanol* (Figure 54b), alcool secondaire, est un réducteur fort, contrairement au radical du *ter*-butanol, alcool tertiaire, qui est un réducteur faible. Afin de comparer le comportement de ces alcools dans la réduction des ions d'argent et pour savoir s'ils sont capables de réduire également l'argent, j'ai suivi la même procédure de la méthode de Turkevich mais au lieu de citrate j'ai ajouté du *ter*-butanol ou de l'*isopropanol*.

Pour aucun des deux alcools, je n'ai observé la formation d'un dépôt d'argent comme dans le cas du citrate. Ni l'*isopropanol*, ni le *ter*-butanol ne sont capables d'initier la réduction des ions d'argent même à chaud. L'*isopropanol* n'est donc pas assez réducteur pour amorcer la réduction de Ag^+ même à 100 °C sur le verre et ainsi produire le radical qui a été démontré capable de réduire Ag^+ .¹³ Ce qui place le premier potentiel de réduction de ces alcools plus haut que les ions d'argent adsorbés sur le verre.

4. IMPACT DU MÉCANISME DE Cit(-H)• POUR LA RÉDUCTION DES IONS D'OR

4.1. Étapes transitoires et mécanisme de la réduction des ions d'or dans la méthode de Turkevich

La réduction des ions d'or trivalents par la synthèse de Turkevich en tant que précurseurs de nanoparticules a été étudiée de manière beaucoup plus approfondie^{44,49,80-82} que la réduction des ions d'argent. La réduction des ions d'or trivalents $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ en or zéro-valent nécessite trois transferts électroniques. Récemment il a été montré⁵³ que sous irradiation γ , la réduction des ions d'or trivalents dans une solution de 2×10^{-4} M est achevée en présence de citrate pour une dose de 1 kGy. Nous pouvons ainsi obtenir un rendement de réduction total de $3 \times G(\text{Au}_{\text{NP}}) = 6 \times 10^{-7}$ mol

J^{-1} , qui est proche du rendement $G(\text{Ag}_{\text{NP}})$ trouvé dans le présent travail. Dans les deux systèmes, la réduction résulte donc des atomes e^-_{aq} et H^\bullet et du radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ issu de l'oxydation du citrate par OH^\bullet . Le Tableau 6 résume les réactions des étapes successives de la réduction des ions d'or étudiée par radiolyse pulsée et leurs constantes de vitesse.^{20,50,56,83,84} Après une réduction rapide de Au^{III} en Au^{II} par les atomes H^\bullet et e^-_{aq} (Tableau 6, réactions 28 et 29), Au^{II} subit une dimérisation rapide,⁸³ puis le dimère se dismute en $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ et $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ (Tableau 6, réaction 30).⁸⁴

Contrairement à l'argent, la variation du potentiel de réduction des ions d'or avec la nuclearité des agrégats d'or est inconnue. Mais on sait que celui des atomes est plus élevé que celui de l'argent ($E^\circ(\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^0) = -1,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$),⁵⁶ ainsi que le potentiel à toute nuclearité car le déplacement des atomes de Ag par les ions de Au a été observé.³⁷ La réduction catalysée sur les noyaux radio-induits a été utilisée pour contrôler le développement de la croissance de nanoparticules d'or.⁸⁵

Tableau 6 : Réactions de réduction des ions d'or dans une solution aqueuse.

	Réaction	Constante de vitesse ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Références
(28)	$\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_3^-$	$5,7 \times 10^9$	[⁸⁶]
(29)	$\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^- + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_3^- + \text{H}^+$	$5,7 \times 10^9$	[⁸⁶]
(30)	$\text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_3^- + \text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_3^- \rightarrow [\text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_3^-]_2 \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^- + \text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$	$2,9 \times 10^8$ 10^2 s^{-1}	[⁸³],[⁸⁴]
(31)	$\text{Au}^{\text{I}}\text{CN}_2^- + \text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Au}^0\text{CN}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Au}^0 + 2\text{CN}^- + \text{H}_2$	$1,4 \times 10^{10}$ $5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	[⁵⁶]
(32)	$\text{Au}^0 + \text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}} + \text{Au}^{\text{II}}$		[⁸³]
(33)	100 °C $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^- + \text{Cit} \rightarrow [\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \text{Cit}]^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_3^- + \text{Cit}(-\text{H})^\bullet + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$		[³⁷]
(34)	$\text{Au}^{\text{I}}_{\text{cit}} + \text{Cit}(-\text{H})^\bullet \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}_{\text{cit}}\text{-Cit}(-\text{H})^\bullet$		Ce travail
(35)	$\text{Au}^{\text{I}}_{\text{cit}}\text{-Cit}(-\text{H})^\bullet + \text{Au}^{\text{I}}_{\text{cit}} \rightarrow \text{Au}_{2,\text{cit}}^+ + \text{DCA} + \text{CO}_2$		Ce travail
(36)	$\text{Au}_{2,\text{cit}}^+ + \text{Cit}(-\text{H})^\bullet \rightarrow \text{Au}_{2,\text{Cit}} + \text{DCA} + \text{CO}_2$		Ce travail
(37)	$\text{Au}_{2,\text{Cit}} \rightarrow \dots \rightarrow \text{Au}_{\text{NP,Cit}}$		Ce travail

Dans la synthèse de Turkevich à température ambiante, le citrate est un réducteur doux qui ne peut réduire les ions d'or Au^{III} qu'après plusieurs heures.³⁷ Le potentiel de réduction de $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ en $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ monovalent est égal à $E^\circ(\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{I}}) = +1,4 \text{ V}_{\text{ENH}}$ et le potentiel de réduction de $\text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_3^-$ en $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ est égal à $E^\circ(\text{Au}^{\text{II}}/\text{Au}^{\text{I}}) = +1,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$.⁸⁷ Par conséquent, le potentiel de réduction de $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ est égal à $E^\circ(\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{II}}) = 2 E^\circ(\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{I}}) - E^\circ(\text{Au}^{\text{II}}/\text{Au}^{\text{I}}) = +1,0 \text{ V}_{\text{ENH}}$. En se basant

sur les résultats déjà obtenus sur l'argent, le premier potentiel de réduction du citrate est proche de celui des nanoparticules d'argent (+ 0,4 V_{ENH}). Il est donc suffisamment faible pour réduire Au^{III} à haute température en quelques minutes, en donnant ainsi Au^{II} et Cit(-H)[•] (Tableau 6, réaction 33 et Figure 55). Dans une modélisation moléculaire récente par DFT,⁸⁰ l'un des ligands Cl⁻ de l'ion Au^{III}Cl₄⁻ est tout d'abord remplacé par un ligand citrate lié par le carboxy en position α du groupe hydroxy. Ensuite, Au^{III} est réduit en Au^{II}Cl₃⁻ par un transfert d'électrons interne de l'hydroxy. Le radical Cit(-H)[•] est formé et un proton H⁺ est libéré. Ensuite, comme démontré par radiolyse, la dismutation de Au^{II} en Au^{III} et Au^I s'effectue.^{83,84}

Il est généralement admis dans la littérature^{44,80,88} que les ions monovalents d'or se dismutent en or zérovalent et en ions trivalents. Cependant, le potentiel standard de réduction des ions monovalents d'or comme celui des ions monovalents d'argent est très négatif : $E^\circ(\text{Au}^I / \text{Au}^0) = -1,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$.⁵⁶ Thermodynamiquement (et en absence de ligand Cl⁻ concentré ou d'adsorption sur les nanoparticules d'or),⁸⁸ la dismutation des ions Au^I est donc exclue dans le cœur de la solution. Au contraire, la remutation de l'état zérovalent avec l'état trivalent a été montrée en solution aqueuse ou alcoolique (Tableau 6, réaction 32) et implique en effet que $E^\circ(\text{Au}^I / \text{Au}^0) \ll E^\circ(\text{Au}^III / \text{Au}^II) < E^\circ(\text{Au}^II / \text{Au}^I)$.²⁰

Cependant, par la même réaction qu'avec Ag⁺, le radical Cit(-H)[•], issu de la réduction de Au^{III}, est capable de complexer Au^I et de réduire un second ion Au^I en atome car le potentiel est encore plus favorable pour Au^I que pour Ag⁺ : $E^\circ((\text{DCA} + \text{CO}_2) / \text{Cit}(-\text{H})^\bullet) < E^\circ(2\text{Au}^I / \text{Au}^0, \text{Au}^I)$ (Tableau 6, réactions 33,34 et 35, et Figure 55b). De même, la nucléation et la croissance des particules se produisent alors par coalescence d'atomes et d'oligomères ou par réduction *in situ* par Cit(-H)[•] des ions adsorbés sur des particules (Tableau 6, réaction 36 et Figure 55b). C'est donc la dismutation de Au^{II} en Au^I et Au^{III} (au lieu des réductions par Cit(-H)[•]) qui permet d'accéder aux ions Au^I, sans que ces radicaux ne soient consommés aussitôt et qu'ils puissent finalement réduire Au^I en Au⁰.

En se basant sur tout ce qui précède, le schéma de la Figure 55 présente le mécanisme de nucléation des nanoparticules d'or dans la synthèse de Turkevich qui diffère de celui de l'argent seulement au début par la formation en solution de Cit(-H)[•] au cours de la réduction de Au^{III}.

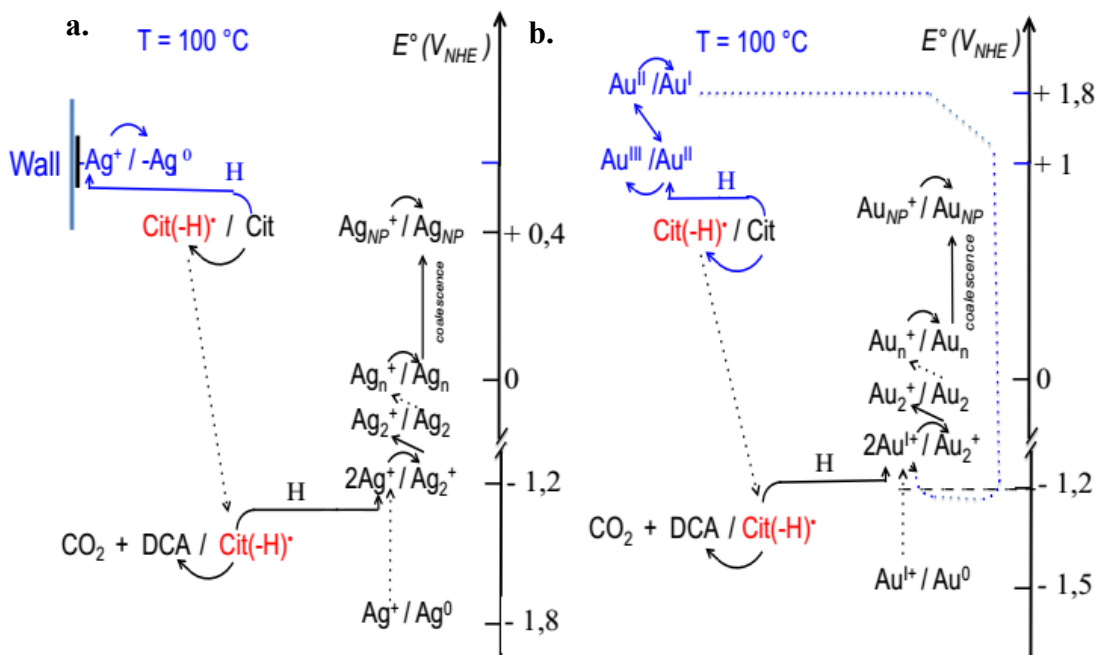


Figure 55 : Comparaison des mécanismes généraux des étapes transitoires dans la synthèse de Turkevich de nanoparticules d'argent (a) et d'or (b). À droite : le potentiel de réduction dépendant de la nucléarité des agrégats d'argent ou d'or.

La taille finale des nanoparticules d'or dépend fortement du pH initial,^{52,89} et diminue avec l'augmentation du rapport de concentration $[Au^{III}] / [Cit]$.^{44,89} En fait, la concentration initiale des noyaux augmente avec la vitesse de réaction de leurs précurseurs Au^I et $Cit(-H)^\bullet$, elle-même augmentant avec la concentration initiale du citrate. Compte tenu de la concentration des ions d'or, la réduction *in situ* sur des noyaux plus abondants se traduit par des tailles plus petites de nanoparticules. De plus, comme pour les autres stabilisants,⁸⁵ la croissance des nanoparticules est contrôlée plus efficacement par une augmentation de la concentration en citrate.

4.2. Propriétés antioxydantes du citrate

Un antioxydant est une molécule qui ralentit ou empêche l'oxydation d'autres substances chimiques à leur contact. L'oxydation est une réaction dans laquelle sont transférés des électrons à partir d'une substance vers un agent oxydant. Cette réaction peut produire des radicaux qui entraînent des réactions en chaîne très destructrices. Les antioxydants sont capables d'arrêter ces réactions en chaîne en réduisant les radicaux oxydants et en annihilant ainsi leur action.

Dans le cas présent, le citrate est bien connu et largement utilisé pour ses propriétés comme agent chélatant. En chélatant (ou complexant) des ions métalliques, le citrate empêche qu'ils catalysent des réactions d'oxydation.

Mais, en se basant sur nos résultats, on montre que le citrate est également par lui-même un antioxydant (Figure 56).

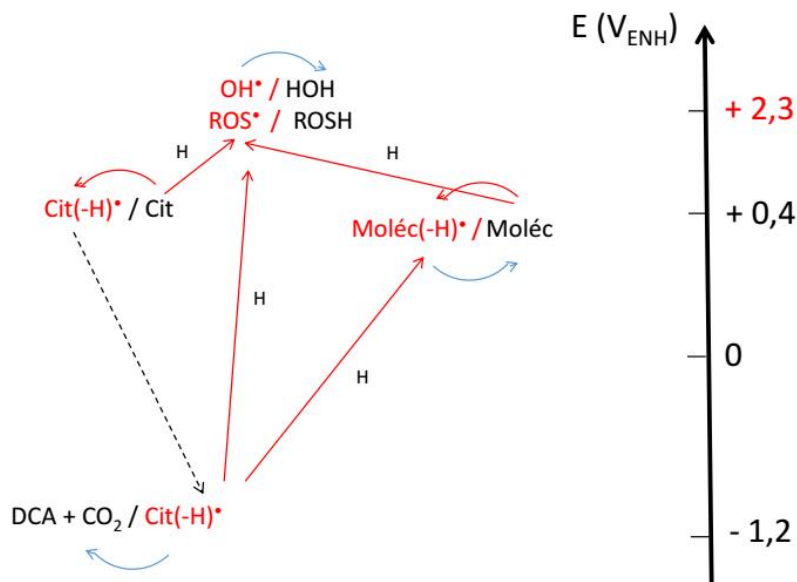


Figure 56 : Mécanisme proposé pour le rôle antioxydant du citrate.

Les valeurs très particulières que nous avons déterminées du premier potentiel de réduction du citrate, qui le place comme réducteur faible ($E^\circ(\text{Cit}(-\text{H})^\bullet / \text{Cit}) \approx 0,4 \text{ V}_{\text{ENH}}$), et du deuxième potentiel de réduction du radical, qui est un réducteur fort ($\text{DCA} + \text{CO}_2 / \text{Cit}(-\text{H})^\bullet \leq -1,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$), expliquent une partie des propriétés du citrate en tant qu'antioxydant. En effet, le citrate lui-même est un réducteur faible et est inerte vis-à-vis de la plupart des molécules. Cependant, il peut être oxydé par tout oxydant de potentiel plus élevé, tel que les espèces radicalaires et réactives de l'oxygène (ROS), y compris les radicaux OH^\bullet photo-induits comme nous l'avons démontré par la radiolyse pulsée. Ces réactions sont souvent très rapides. En conséquence, le citrate peut protéger de l'oxydation les molécules organiques ou biologiques voisines. De plus, le radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ produit par l'abstraction de H du citrate est un donneur puissant d'électrons, capable de régénérer les molécules organiques qui auraient pu être oxydées par l'oxydant fort.

CHAPITRE IV : CONCLUSION ET PERSPECTIVES*

La synthèse par la méthode de Turkevich est l'une des méthodes de réduction chimique la plus utilisée pour préparer les nanoparticules métalliques, en particulier les nanoparticules d'argent et d'or. Malgré toutes les études concernant la synthèse de Turkevich, les étapes transitoires du mécanisme de réduction des ions d'or ou d'argent et du mécanisme d'oxydation du citrate n'étaient pas comprises. En effet, toutes ces études n'ont aucun accès aux radicaux libres de durée de vie courte résultant de l'oxydation du citrate. C'est pour cela que les radiolyses gamma et pulsée ont été utilisées dans ce travail pour étudier les étapes transitoires du citrate comme un agent réducteur et stabilisant dans les solutions d'argent et pour étudier les espèces intermédiaires instables.

Nous nous sommes focalisés sur la réduction des ions d'argent qui sont monovalents, et se réduisent en atomes en une seule étape. Les connaissances concernant la cinétique et la thermodynamique dépendantes de la nucléarité des atomes d'argent, oligomères et nanoparticules en solution ainsi que les rendements radiolytiques des radicaux primaires de l'eau dans diverses conditions ont été utilisées pour déterminer le mécanisme de réduction et pour encadrer la valeur des potentiels de réduction standard du premier et du deuxième transfert électronique du citrate observé par radiolyse. Notons que le potentiel de réduction des agrégats d'argent Ag_n^+ augmente avec la nucléarité n . Le rôle réducteur, ainsi que le rôle stabilisant du citrate, sont essentiels pour expliquer le mécanisme de réduction de la synthèse des nanoparticules d'argent. Surtout la réduction des ions d'argent en atomes, indispensable comme première étape de la formation des nanoparticules, nécessite un agent réducteur fort, compte tenu du potentiel très négatif ($E^\circ(Ag^+ / Ag) = -1,8 V_{ENH}$).²⁴

En se basant sur les résultats d'*irradiation gamma*, on a montré que l'oxydation radiolytique du citrate seul conduit à $G(CO_2) = G(DCA)$ et que la première étape d'oxydation du citrate est l'abstraction de H en donnant le radical $Cit(-H)^\bullet$ et non pas la décarboxylation qui se produit pendant la deuxième étape de la dismutation. Une partie des radicaux H^\bullet réduit le peroxyde d'hydrogène et produit des radicaux OH^\bullet supplémentaires.

Le rendement de réduction des ions d'argent en nanoparticules par radiolyse gamma en présence de citrate de sodium, $G(Ag) = (6,3 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, correspond à la capture totale de la somme des radicaux réducteurs ($G(e^-_{aq}) + G(H^\bullet)$) et des radicaux $G(Cit(-H)^\bullet)$ formés par les radicaux oxydants ($G(OH^\bullet)$). En se basant sur les rendements des produits de l'oxydation du citrate, mesurés par chromatographie, on trouve $G(CO_2) = G(DCA) = G(OH^\bullet) = G(Cit(-H)^\bullet)$. Nous en concluons que l'agent réducteur n'est pas l'ion citrate lui-même, mais que les ions d'argent sont réduits avec un seul transfert d'électron par les radicaux $Cit(-H)^\bullet$ issus de l'oxydation du citrate par OH^\bullet . Ceci confirme aussi que Ag^+ n'est pas réduit ensuite par DCA. Ce comportement peut être comparé à la capture de OH^\bullet et H^\bullet par des alcools primaires et secondaires ou par des ions

formiate. Ce sont des réducteurs faibles, incapables de réduire les ions d'argent à température ambiante. Mais, lorsqu'ils sont oxydés par OH^\bullet et H^\bullet , leur radical issu de l'abstraction de H est également une espèce réductrice forte. Contrairement aux autres radicaux provenant des alcools tertiaires auxquels il peut être comparé, le radical Cit(-H)^\bullet , qui est produit par l'abstraction H du groupe hydroxyle du citrate, est un réducteur puissant en raison de la décarboxylation en position α et de la formation de dicarboxyacétone. De plus, le citrate est incapable de réduire des ions sur des nanoparticules déjà formées, ce qui place son premier potentiel de réduction à environ à $E^\circ(\text{Cit(-H)}^\bullet / \text{Cit}) \geq E^\circ(\text{Ag}_{\text{NP}}^+ / \text{Ag}_{\text{NP}}) = + 0,4 V_{\text{ENH}}$. Il ne peut donc pas réduire non plus directement les ions libres Ag^+ en atomes ($E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0) = - 1,8 V_{\text{ENH}}$).

Selon les résultats de *radiolyse pulsée*, la réaction entre OH^\bullet et le citrate sans Ag^+ passe par une étape transitoire qui est le produit d'addition Cit-OH^\bullet . Il aboutit à la formation de Cit(-H)^\bullet , qui décline selon un second ordre par dismutation en donnant à la fin DCA et CO_2 .

Le déclin du radical Cit(-H)^\bullet en présence des ions d'argent est accéléré. Ce qui confirme la réduction des ions d'argent non seulement par H^\bullet ($G(\text{H}^\bullet) = 0,6 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$) mais aussi par Cit(-H)^\bullet ($1,05 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$). Donc, la nucléation des nanoparticules est gouvernée par la réduction initiale de Ag^+ en Ag^0 par H^\bullet (et e_{aq}^- en l'absence de N_2O), et plus lentement par le complexe $\text{Ag}^+ - \text{Cit(-H)}^\bullet$ en Ag_2^+ . Ceci place le deuxième potentiel de réduction du citrate à au moins $E^\circ((\text{CO}_2 + \text{DCA}) / \text{Cit(-H)}^\bullet) < -1,2 V_{\text{ENH}}$. Cit(-H)^\bullet est donc le responsable de l'initiation de la réduction des ions métalliques et de la nucléation des nanoparticules, car il est capable de surmonter la barrière thermodynamique du potentiel de réduction très négatif des ions monovalents d'argent ou d'or en atomes.

Les caractéristiques déterminées pour les potentiels de réduction du premier et du second transfert mono-électronique expliquent également le rôle du citrate en tant qu'antioxydant efficace plutôt qu'agent réducteur.

Le rôle de Cit(-H)^\bullet concernant la réduction des ions d'argent en radiolyse est essentiel pour expliquer le mécanisme de réduction de la synthèse de Turkevich des nanoparticules d'argent et d'or. Dans la *synthèse de Turkevich* de Ag_{NP} , la première étape est la formation d'un miroir mince d'argent par réduction à chaud de Ag^+ sur le verre par le citrate. Des radicaux Cit(-H)^\bullet sont formés, et grâce à l'ébullition, ces radicaux sont relargués au cœur de la solution plutôt que de réduire un deuxième ion sur le miroir. Comme leur dismutation est très lente, ils peuvent alors réduire Ag^+ en solution en atomes et ainsi initier la formation des nanoparticules. Notons que pour la même concentration en argent, la bande d'absorption finale des nanoparticules est moins intense qu'en radiolyse γ . La largeur de la bande est également plus large dans la synthèse de Turkevich car les tailles finales des nanoparticules sont plus grandes en raison d'une croissance *in situ* sur les noyaux initiaux.

Le mécanisme de réduction des ions d'or trivalents dans la synthèse de Turkevich est différent au début seulement, pour la formation de Cit(-H)^\bullet dans la solution, de celui des ions d'argent. Cit(-H)^\bullet est produit par la réduction de Au^{III} en Au^{II} qui se dismute ensuite en Au^{I} et Au^{III} . Donc, Cit(-H)^\bullet

H)[•] n'est pas consommé par une réduction de Au^{II}, ce qui lui permet de réduire Au^I en Au⁰ et initier ainsi la formation des nanoparticules d'or comme dans le mécanisme de réduction de l'argent.

Dans la synthèse de Turkevich, le rôle des ions citrate est donc d'abord celui d'un inhibiteur de la coalescence des particules. Mais, malgré leur faible potentiel de réduction, ils sont aussi source du radical Cit(-H)[•] diffusé dans la solution après la réduction respectivement des ions d'argent adsorbés sur les parois, ou des ions trivalents Au^{III} directement dans le cœur de la solution. Le radical Cit(-H)[•], très réducteur, joue alors le rôle crucial de réduire en solution les ions monovalents en atomes et d'initier la nucléation.

En se basant sur nos résultats, il serait intéressant d'utiliser pour la synthèse de Turkevich un autre réducteur et d'en étudier le mécanisme par radiolyse gamma et pulsée. Par exemple, l'acide formique est déjà assez bien connu en radiolyse mais pas l'acide ascorbique. Il faudrait notamment étudier si le mécanisme de réduction des ions d'argent passe d'abord par la formation du miroir comme avec le citrate. Mais ces réducteurs n'ayant pas de propriétés de stabilisant au contraire du citrate, on devra ajouter un stabilisant (non réducteur), par exemple du PVA.

Il serait aussi intéressant d'étudier par la méthode de Turkevich la réduction par le citrate d'autres ions monovalents (comme ceux de talium) ou des ions bivalents (de nickel ou cuivre), et leur mécanisme de réduction par radiolyse gamma et pulsée.

* Al Gharib, Sarah; Marignier, Jean-Louis; El Omar, Abdel Karim; Naja, Adnan; Le Caer, Sophie; Mostafavi, Mehran; Belloni, Jacqueline. Key Role of the Oxidized Citrate-Free Radical in the Nucleation Mechanism of the Metal Nanoparticle Turkevich Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **123**:22624–22633 (2019)

RÉFÉRENCES

- 1 Belloni, J.; Mostafavi, M.; Radiation chemistry of clusters and nanocolloids. *In Studies in physical and theoretical chemistry, radiation chemistry: Present status and future trends.* Jonah, C.D.; Rao, M. (eds), Elsevier, **2001**, 87, 411-452.
- 2 Belloni, J.; Mostafavi, M.; Les agrégats, précurseurs des nanoparticules. *L'Act.Chim.*, **2011**, 348, 13.
- 3 Buxton G.V.; An overview of the radiation chemistry of liquids. *In Radiation chemistry. From basics to applications in material and life sciences.* Spothem-Maurisot, M.; Mostafavi, M.; Douki, T.; Belloni, J. (eds) **2008**, 3-16.
- 4 Belloni, J.; Marignier, J-L.; Mostafavi, M.; Mechanisms of metal nanoparticles nucleation and growth studied by radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.*, **2018**.
- 5 Mie, G.; Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys*, **1908**, 330, 377-445.
- 6 Haïssinsky, M.; La chimie nucléaire et ses applications. Masson et Cie, **1957**.
- 7 Koulkes-Pujo, A. M.; Rashkov, S.; Effet chimique des rayons γ de ^{60}Co sur des solutions aqueuses de chlorure d'or-II.—Effet de la température. *J. Chem.Phys.*, **1967**, 534-539.
- 8 Buxton, G.V.; Radiation chemistry of the liquid state:(1) Water and homogeneous aqueous solution. *In Radiation Chemistry-Principles and Applications* Farhataziz *et al.*, (eds.), VCH Publishers, Inc., New York, **1987**, 322-348.
- 9 Boag, J.W.; Hart, E.J.; Absorption spectra in irradiated water and some solutions: Absorption spectra of 'hydrated' electron. *Nature*, **1963**, 197, 45-47.
- 10 Keene, J.P.; Absorption spectra in irradiated water and some solutions. Part II. Optical absorptions in irradiated water. *Nature*, **1963**, 197.
- 11 Janata, E.; Henglein, A.; Ershov, B.G.; First clusters of Ag^+ ion reduction in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10888-10890.
- 12 Von Pukies, J.; Roebke, W.; Henglein, A.; Pulse Radiolysis of Some Elementary Processes of Silver Reduction. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, 72, 842-847.
- 13 Tausch-Treml, R.; Henglein, A.; Lilie, J.; Reactivity of Silver Atoms in Aqueous Solution. II. A Pulse Radiolysis Study. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1335-1343.
- 14 Baxendale, J.H.; Fielden, E.M.; Keene, J.P.; Pulse radiolysis of Ag^+ solutions, *In Pulse Radiolysis*, Ebert, M.; Keene, J.P.; Swallow, A.; Baxendale, J.H. (eds.) Acad. Press, London, **1965**, 207-220 and discussion 285.
- 15 Haïssinsky, M.; Radiolysis of aqueous solutions of silver sulphate. *In Radiation Chemistry.* Dobó, J.; Hedvig, P. (eds), Ak. Kiadó, Budapest, **1971**, 1353-1365.
- 16 Delcourt, M.O. ; Belloni, J.; Capture de précurseurs de l'hydrazine par les ions Cu^+ au cours de la radiolyse de l'ammoniac liquide. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1973**, 13, 329-338.
- 17 Baxendale, J. H.; Busi, F.; The study of fast processes and transient species by electron pulse radiolysis. *NATO ASI Series*; D. Reidel: Dordrecht, Holland, Boston, **1982**.
- 18 Buxton, G. V.; Mulazzani, Q. G.; Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, 24, 1055. Ghosh-Mazumdar, A. S.; Hart, E.; *Adv. Chem. Ser.* **1968**, 81, 193-209.
- 19 Mostafavi, M.; Dey, G.R.; Francois, L.; Belloni, J.; Transient and stable silver clusters induced by radiolysis in methanol. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 10184-10194.
- 20 Dey, G.R.; El Omar, A.K.; Jacob, J.A.; Mostafavi, M.; Belloni, J.; Mechanisms of trivalent gold reduction and reactivity of transient divalent gold ions studied by gamma and pulse radiolysis. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 383-391.
- 21 Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Belloni, J.; Ionization potential of clusters in liquids. *Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters*, **1993**, 26, 82-86.

- 22 Mostafavi, M.; Marignier, J.-L.; Amblard, J.; Belloni, J.; Nucleation dynamics of silver aggregates. Simulation of the photographic development process. *Radiat. Phys.Chem.* **1989**, *34*, 605-617.
- 23 Belloni, J.; Delcourt, M.O.; Leclère, C.; Radiation-induced preparation of metal catalysts: iridium aggregates. *Nouv. J. Chim.*, **1982**, *6*, 507-509.
- 24 Henglein, A.; The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (A γ -radiolysis study). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 556-561.
- 25 Khatouri, J.; Mostafavi, M., Belloni J.; Kinetics of electron transfer in solution catalyzed by metal clusters. In *Photochemistry and radiation chemistry: Complementary methods for the study of electron transfer*. Wishart, J.; Nocera, D. (eds), *Adv. Chem. Seri.*, **1998**, *54*, 293.
- 26 Jackschath, C.; Rabin, I.; Schulze, W.; Electron impact ionization of silver clusters Ag_n , $n \leq 36$. *Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters*, **1992**, *22*, 517-520.
- 27 Alameddin, G.; Hunter, J.; Cameron, D.; Kappes, M. M.; Electronic and geometric structure in silver clusters. *J. Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *192*, 122-128.
- 28 Belloni, J.; Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Influence of solvation on the ionization potential of metal clusters. *AIP Conf. Proc.*, *AIP*, **1994**, *298*, 541-550.
- 29 Texier, I.; Remita, S.; Archirel, P.; Mostafavi, M.; Reduction of $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{NH}_3)^{2+}$ to $\text{Ag}^{\text{0I}}(\text{NH}_3)^2$ in solution. Redox potential and spectral study. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12472-12476.
- 30 Remita, S; Archirel, P.; Mostafavi, M.; Evaluation of the Redox Potential of $\text{Ag}_1^{\text{I}}(\text{CN})^2/\text{Ag}_1^{\text{0}}(\text{CN})^2$ - in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 13198-13202.
- 31 Joyes, P.; Les agrégats inorganiques élémentaires. Éditions de Physique, **1990**.
- 32 Haberland, H.; Clusters of atoms and molecules, *Springer Series in Chemical Physics. vol. I*, **1993**, *52* ; *vol. II*, **1994**, *56*.
- 33 (a) Henglein, A.; Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861-1873. (b) Belloni, J.; Amblard, J.; Marignier, J.L.; Mostafavi, M.; In *Clusters of Atoms and Molecules*; Haberland, H., (ed.); Springer-Verlag: New York, **1994**; *2*, 290. (c) Henglein, A.; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 903-913. (d) Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.L.; Delcourt, M.O.; *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1239-1255.
- 34 Wishart, J. F. In *radiation chemistry: Present status and future trends*; Jonah, CD; Rao, BSM, Eds. Elsevier Science: Amsterdam, **2001**, p. 293-314.
- 35 Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R.L.; Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 845-910.
- 36 Johnston, R.L.; Atomic and molecular clusters. *CRC Press*, **2002**.
- 37 Treguer, M.; de Cointet, C.; Remita, H.; Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Belloni, J.; Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold-silver bimetallic clusters in solution. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4310-4321.
- 38 Gachard, E.; Remita, H.; Khatouri, J.; Keita, B.; Nadjjo, L.; Belloni, J.; Radiation-induced and chemical formation of gold clusters. *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 1257-1265.
- 39 Hamilton, J.F.; The catalytic and physical properties of vacuum-deposited metal nuclei. In *Growth and Properties of Metal Clusters*. Bourdon, J.; (ed.), Elsevier, **1979**, 289-301.
- 40 Belloni, J.; Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis. *Catal. Today*, **2006**, *113*, 141-156.
- 41 Chettibi, S.; Wojcieszak, R.; Boudjennad, E.H.; Belloni, J.; Bettahar, M.M.; Keghouche, N.; Ni-Ce intermetallic phases in CeO_2 -supported nickel catalysts synthesized by γ -radiolysis. *Catal. Today*, **2006**, *113*, 157-165.
- 42 Türkevich, J.; Stevenson, P.C.; Hillier, J. A.; study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Disc. Faraday Soc.* **1951**, 55-75.
- 43 Türkevich, J.; Colloidal gold, parts I and II, *Gold Bull.*, **1985**, *18*, 125-131.

- 44 Wuthschick, M.; Birnbaum, A.; Witte, S.; Sztucki, M.; Vainio, U.; Pinna, N.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; Polte, J.; Turkevich in new robes: key questions answered for the most common gold nanoparticle synthesis. *ACS Nano*, **2015**, *9*, 7052-7071.
- 45 Ojea-Jimenez, I.; Campanera, J.M.; Molecular modeling of the reduction mechanism in the citrate-mediated synthesis of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 23682-23691.
- 46 Kumar, S.; Gandhi, K.S.; Kumar, R.; Modeling of formation of gold nanoparticles by citrate method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3128-3136.
- 47 Doyen, Ma.; Bartik, K.; Bruylants, G.; UV-Vis and NMR study of the formation of gold nanoparticles by citrate reduction: Observation of gold-citrate aggregates. *J. Coll. Interface Sci.* **2013**, *399*, 1-5.
- 48 Lee, P.C.; Meisel, D.; Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sol. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391-3399.
- 49 Pacioni, N.; Borsarelli, C.D.; Rey, V.; Alarcon, E.; Griffith, M.; Synthtic routes for the preparation of silver Particles. A mechanistic perspective. *In Silver nanoparticles and design of medical and biosensing devices.* Udekwu, K.I.; Veglia, A.V.;(eds). Springer Int. Pub. Switzerland, **2015**, 13-46.
- 50 Van Hoonacker, A.; Englebienne, P.; Revisiting silver nanoparticle chemical synthesis and stability by optical spectroscopy. *Current Nanosc.* **2006**, *2*, 359-371.
- 51 Turkevich, J.; Miner, J.; Robert, S.; Babenkova, L.; Further studies on the synthesis of finely divided platinum. *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 4765-4767.
- 52 Pillai, Z. S.; Kamat, P. V.; What factors control the size and shape of S. nanoparticles in the citrate ion reduction method? *J. Phys. Chem.*, **2004**, *108*, 945-951.
- 53 Hanzic, N.; Jurkin, T.; Maksimovic, A. ; Gotic, M.; The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, *106*, 77-82.
- 54 Henglein, A.; Giersig, M.; Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 9533-9539.
- 55 Thanh, N. T.K.; Maclean, N.; Mahiddine, S.; Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 7610-7630.
- 56 Mosseri, S.; Henglein, A.; Janata, E.; Reduction of dicyanoaurate (I) in aqueous solution: formation of nonmetallic clusters and colloidal gold. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6791-6795.
- 57 Belloni, J.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J.-P.; Demarque, A.; De Waele, V.; Lampre, I. ; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Bourdon, J.-C.; Bernard, M.; Borie, H.; Garvey, T.; Jacquemard, B.; Leblond, B.; Lepercq, P ; Omeich, M.; Roch, M.; Rodier, J.; Roux R.; ELYSE – A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis. *Res. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2005**, *539*, 527-539.
- 58 Marignier, J.-L.; De Waele, V.; Monard, H.; Gobert , F.; Larbre, J.-P.; Demarque, A.; Mostafavi, M.; Belloni, J.; Time-resolved spectroscopy at the picosecond laser-triggered electron accelerator ELYSE. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, *75*, 1024-1033.
- 59 Herren, R.; Bazouin, J. R.; Marignier, J.-L.; Light flash generator, absorption spectrometer including such a generator and method for generating light flashes. *European patent; Université Paris-Sud: France*, **2012**, EP No. 097068993.
- 60 Simic, M.; Neta, P.; Hayon, E.; Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. II. Hydroxy and polycarboxy acids. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4214-4219.
- 61 Belloni, J.; Crowell, R.A.; Katsumura, Y.; Lin , M.Z.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Muroya, Y.; Saeki, A ; Tagawa, S.; Yoshida, Y; De Waele, V.; Wishart, J.F.; Ultrafast pulse radiolysis methods. *In Recent trends in radiation chemistry.* Wishart, J.F.; Rao, B.S.M. (eds.), World scientific: Singapore, **2010**, 121-160.
- 62 Torche, F.; Marignier, J.-L.; Direct evaluation of the molar absorption coefficient of hydrated electron by the isosbestic point method. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 7201-7206.

- 63 Thomas, J.K; Bensasson, R.V.; Direct observation of regions of high ion and radical concentration in the radiolysis of water and ethanol. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 4147-4148.
- 64 Chadha, R.; Maiti, N.; Kapoor, S.; Reduction and aggregation of silver ions in aqueous citrate solutions. *Mater. Sci. Eng. C*, **2014**, *38*, 192-196. .
- 65 Kuyper, A. C.; The oxidation of citric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, *55*, 1722-1727.
- 66 Adams, R.; Chiles, H.M.; Ethyl acetonedicarboxylate. *Organic syntheses*, **1941**, 53-53.
- 67 Neta, P.; Schuler, R.H.; Rate constants for reaction of hydrogen Atoms with compounds of biochemical interest. *Radiat. Res.*, **1971**, *47*, 612-627.
- 68 Janata, E.; Schuler, R.H.; Rate constant for scavenging e^{-aq} in N_2O -saturated solutions. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2078-2084. .
- 69 Czapski, G.; Peled, E.; On the pH-dependence of greducing in the radiation chemistry of aqueous solutions. *Isr. J. Chem.* **1968**, *6*, 421- 436.
- 70 Sweet, J.P.; Thomas, J.K.; Absolute rate constants for H atom reactions in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1363-1368.
- 71 Pernot, P. ; SK-Ana: Basic Kinetic Modeling April 16 **2018**.
<http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.1218828>.
- 72 Adams, G.E; Boag, J.W.; Currant, J.; Michael, B.D.; Absolute rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with organic compounds. In *Pulse Radiolysis*. Ebert, M.; Keene, J.P.; Swallow, A.J.; Baxendale, J.H. (eds), Ac. Press, New York, **1965**, 131-43.
- 73 Thomas, J.K.; Rates of reaction of the hydroxyl radical. *Trans. Faraday Soc.*, **1965**, *61*, 702-707.
- 74 Neta, P.; Schuler, R.H.; Rate constants for reaction of hydrogen atoms with compounds of biochemical interest. *Radiat. Res.* **1971**, *47*, 612-27.
- 75 Buxton G. V.; Greenstock C.L; Helman W., Ross A. B.; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH^\cdot / O^\cdot) in aqueous solution. *J. Phys Chem. Ref. Data.* **1988**, *343*, 513-886.
- 76 Gordon, S.; Hart, E. J.; Matheson, M.S., Rabani, J.; Thomas, J.K.; Reactions of the hydrated electron. *Disc. Faraday Soc.* **1963**, *36*, 193-205.
- 77 Mostafavi, M.; Keghouche, N.; Delcourt, M.-O.; Belloni, J.; Ultraslow aggregation process for silver clusters of a few atoms in solution. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 193-197.
- 78 Mostafavi, M.; Delcourt, M.O.; Picq, G.; Study of the interaction between polyacrylate and silver oligomer clusters. *Radiat. Phys. Chem.* **1993**, *41*, 453-459.
- 79 Janata, E.; Early stages in the growth of small silver clusters in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, *81*, 1404-1406. .
- 80 Ojea-Jimenez, I.; Romero, F.M.; Bastus, N.G.; Puentes, V.; Small gold nanoparticles synthesized with sodium citrate and heavy water: Insights into the reaction mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1800-1804.
- 81 Nikoobakht, B.; Wang, ZL.; El-Sayed, MA.; Self-assembly of gold nanorods. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8635-8640.
- 82 Marignier, J.-L.; Belloni, J.; Delcourt, M.-O.; Chevalier, J.P.; Microaggregates of non-noble Metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction. *Nature*, **1985**, *317*, 344-345.
- 83 Baxendale, J.H.; Koulkes-Pujo, A.-M. Study by pulse radiolysis on transitory species Au(II). *J. Chim. Phys.*, **1970**, *67*, 1602-1607.
- 84 Ghosh-Mazumdar, A.S.; Hart, E.J.; A pulse radiolysis study of bivalent and zerovalent gold in aqueous solution. *Adv. Chem. Ser.*, **1968**, *81*, 193-209.
- 85 Belloni, J.; Mostafavi, M.; Charged particle and photon interactions in nanocolloids and photograhic systems studies. In *Charged particle And photon interaction with matter*. Hatano, Y.; Mozumder, A.; (eds), Marcel Dekker, Inc., **2003**, 579-618.

- 86 Tyagi, H.; Kushwaha, A.; Kumar, A.; Aslam, M. A.; Facile pH Controlled Citrate-Based Reduction Method for Gold Nanoparticle Synthesis at Room Temperature. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 362.
- 87 Lide, D.R.; Frederikse, H.P.R.; (eds). *CRC Handbook Chem. Phys.*, 75th edition, CRC Press, Inc., **1994-1995**.
- 88 Gammons, C.H.; Yu, Y.; Williams-Jones, A.E.; The disproportionation of gold (I) chloride complexes at 25 to 200 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1997**, *61*, 1971-1983.
- 89 Shi, L.; Buhler, E.; Boué, F.; Carn, F.; How does the size of gold nanoparticles depend on citrate to gold ratio in Turkevich synthesis ? Final answer to a debated question. *J. Coll. Interface Sci.*, **2017**, *492*, 191-198.

B : Dynamique anisotrope de la nucléation dans la transition de phase de solutions sursaturées. Cristallisation initiée par impulsion laser unique

CHAPITRE I : INTRODUCTION

1. ÉTAT DE L'ART

La cristallisation est le processus de la transition de phase d'atomes ou de molécules isolés, à l'état liquide, dissous ou gazeux, vers l'état solide ordonné d'un cristal (Figure 1).^{1,2}

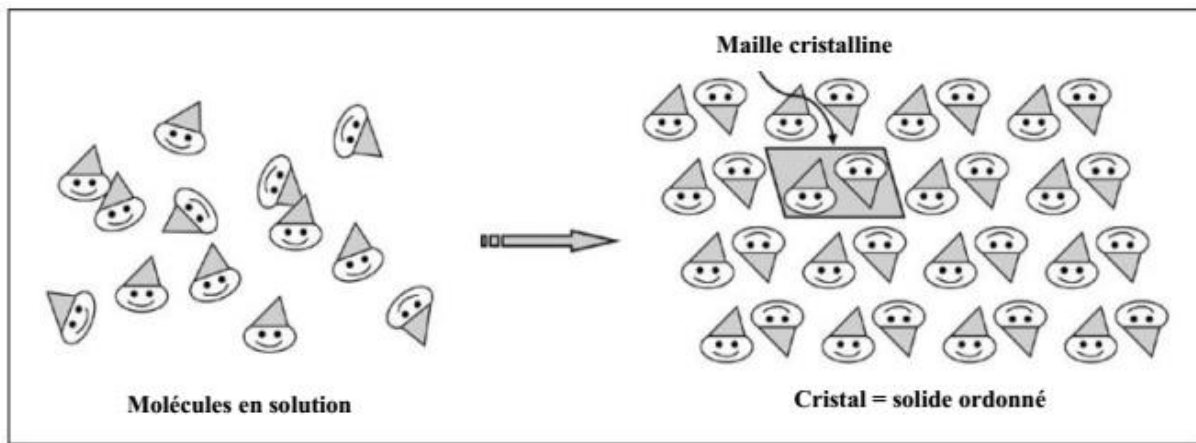


Figure 1 : La cristallisation est une transition de phase. L'atome ou la molécule quitte la solution (phase soluble) pour former une phase solide ordonnée, le cristal. Le motif moléculaire répété par translation le long du réseau cristallin est appelé maille cristalline.³

La croissance cristalline est une discipline éminemment transverse qui intéresse la chimie, la science des matériaux, la cristallographie, la thermodynamique, la physique de l'état solide, l'hydrodynamique ou le génie des procédés. À cela s'ajoute la complexité des phénomènes mis en jeu dans le passage de l'état désordonné en solution à l'état cristallin, au niveau de l'interface cristal/solution.

La cristallisation est un phénomène très répandu, que ce soit dans la nature où elle est présente dans de nombreux domaines tels que le climat (formation de la neige ou de la grêle (Figure 2)),^{4,5} la géologie (formation des géodes (Figure 3a), des roches (Figure 3b), et des concrétions par dépôt (Figure 3c)), ou dans les grottes (Figures 3d et e) et la biominéralisation (formation des os ou des coquillages (Figure 3f)), ou qu'elle soit exploitée dans l'industrie (métallurgie, purification par cristallisation fractionnée, formulation pharmacocinétique, synthèse de grands monocristaux purs, marais salants...).

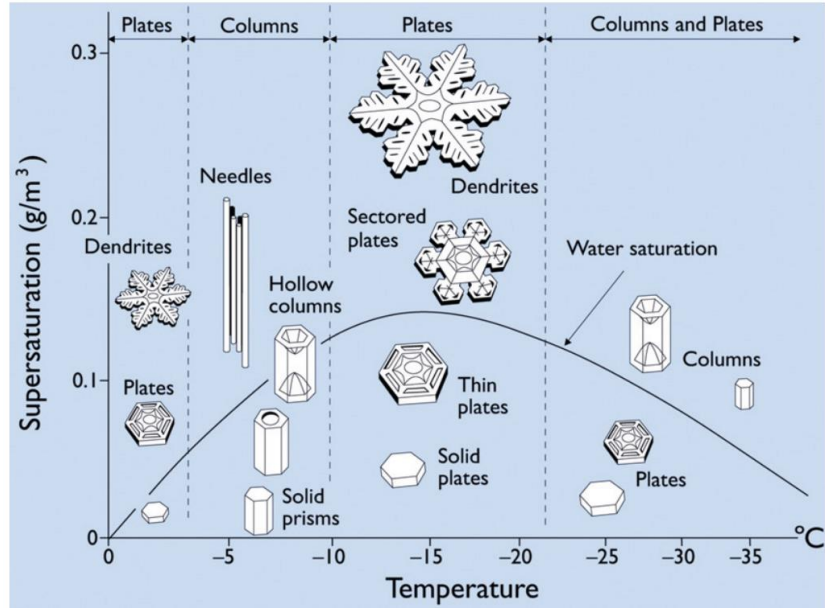


Figure 2 : Différents types morphologiques de flocons de neige formés dans l'air à pression atmosphérique en fonction de la température et de la sursaturation de l'eau, comparables aux conditions d'un nuage dense.⁵

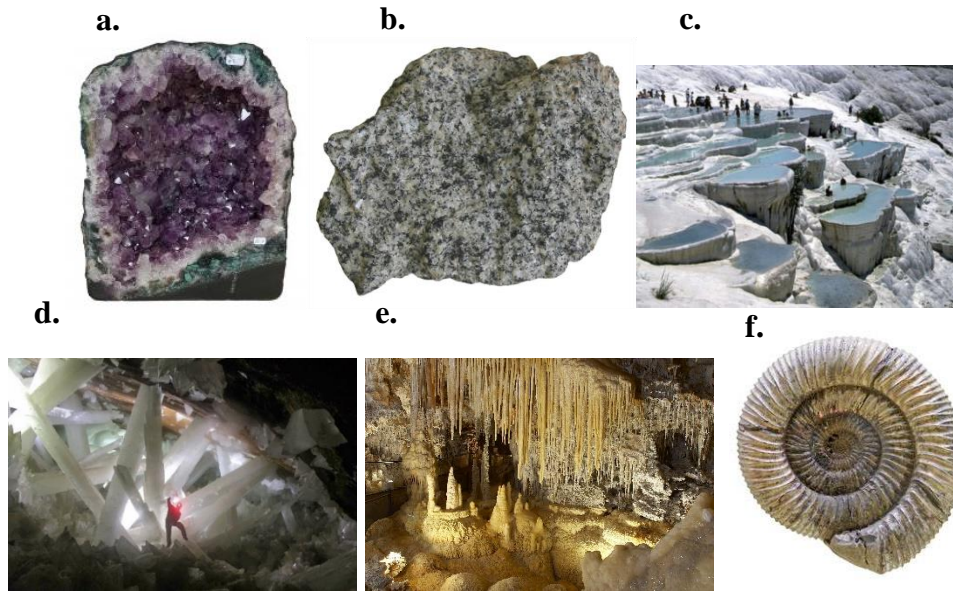


Figure 3 : **a-** Géode en quartz. **b-** Roche de granit (cristaux de quartz, feldspaths potassiques, plagioclases sodiques et micas). **c-** Vasques de Pamukalle en Turquie. Dépôts de carbonate de calcium provenant de sources thermales (photo J. Belloni). **d-** Grotte de Naica au Mexique avec des cristaux géants de sélénite, une variété de gypse (sulfate dihydraté de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)). **e-** Grotte de Jeita au Liban où se trouvent des stalactites et des stalagmites, qui sont principalement composées de calcite (carbonate de calcium (CaCO_3)). **f-** Coquille d'ammonite qui est à base de carbonate de calcium CaCO_3 .

Il est bien établi que la morphologie, la structure et la taille finale des cristaux dépendent essentiellement des conditions de sursaturation de leur naissance et de l'anisotropie des vitesses de leur croissance selon les différents axes du cristal, comme le montre par exemple la Figure 2 pour les flocons de neige.⁵

Dans la littérature, cette dynamique de la transition vers le cristal est provoquée le plus souvent par le refroidissement d'un liquide, l'évaporation du solvant d'une solution, l'addition d'un autre liquide (anti-solvant) ou d'un sel qui provoque la précipitation, ou par une réaction chimique formant un solide insoluble.

Cependant, le processus de la nucléation est lui-même beaucoup plus rapide que ces changements (de température, de mélange ou de réaction) qui imposent leurs vitesses plus lentes à l'ensemble. Dans ces conditions, il est impossible de mesurer la constante cinétique particulière du processus de cristallisation.

Le processus de transition de phase entre les états dissous et cristallin n'est pas réversible en température ou en concentration. En effet, lors du refroidissement ou de l'augmentation de la concentration par évaporation d'une solution, les cristaux apparaissent à une température ou une concentration avec une certaine différence par rapport à celles de la dissolution. Le début d'apparition des cristaux définit une courbe dite de sursaturation, distincte de la courbe de solubilité, dont la position exacte sur le graphique de solubilité dépend des conditions opératoires. La zone située entre la courbe de solubilité et la courbe de sursaturation s'appelle la zone de métastabilité. C'est une zone où on peut trouver ou non, selon les conditions, des cristaux en présence de la solution. La métastabilité est la propriété pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. Un état métastable est caractérisé en effet par un état qui correspond seulement à une énergie, plus élevée que l'état stable cristallisé, mais inférieure à celle d'un état intermédiaire qui n'est atteint que dans des conditions cinétiques favorables. Avant de basculer d'un état de molécules isolées, sans interactions entre elles, vers un état condensé ordonné d'énergie plus stable, le système doit donc passer par un état métastable d'énergie encore élevée et de durée plus ou moins longue, alors que la transition inverse est toujours spontanée. Ces systèmes métastables sont qualifiés de surfondus pour les milieux purs ou de sursaturés pour les solutions et ils sont caractérisés par l'indice de sursaturation S tel que :

$$S = c_0 / c_{sat} \quad (1)$$

où c_{sat} est la concentration de solution saturée et c_0 est la concentration de sursaturation métastable.

La nucléation est le point de départ d'une cristallisation, c'est-à-dire de la formation d'une nouvelle phase d'une substance à partir d'une autre, par exemple la formation de glace solide à partir d'eau liquide. Elle est le tout premier mécanisme ayant lieu lors de la cristallogénèse d'une

espèce chimique diluée en phase gazeuse ou en solution. Au cours de ce processus, les molécules vont s'agréger pour former les premiers noyaux, qui donneront naissance aux cristaux.

La théorie classique de la nucléation (CNT) de Zeldovitch⁶ (Figure 4) nous apprend que, dans un système sursaturé, l'étape de croissance d'un cristal ne devient spontanée qu'au-delà d'un nombre critique de monomères (atomes ou molécules) par noyau. Selon la théorie classique de la nucléation, il correspond à la constitution d'amas moléculaires qui, lorsqu'ils dépassent une taille critique, donnent naissance au cristal.³ Tant que cette taille n'est pas atteinte, les solutions sursaturées restent métastables.

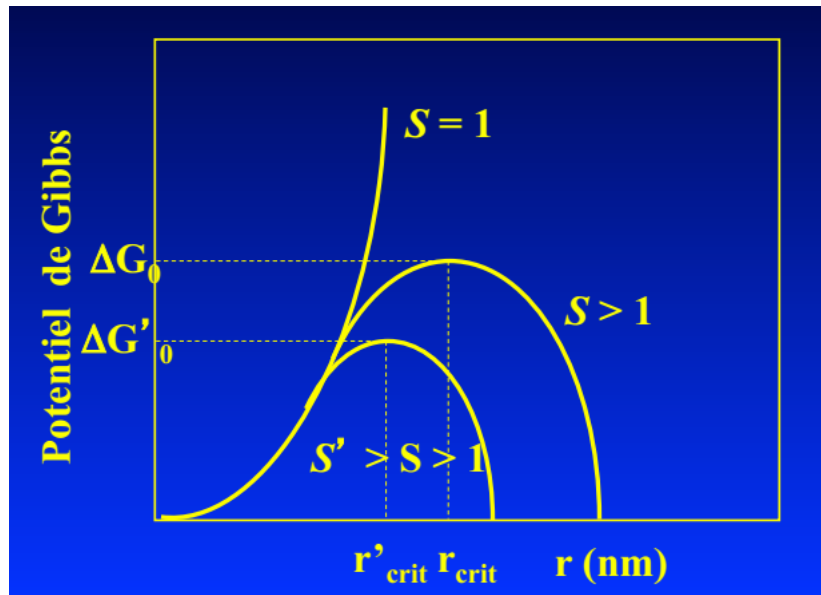


Figure 4 : Schéma thermodynamique décrivant la Théorie Classique de la Nucléation⁶ où S et S' représentent la sursaturation, c'est-à-dire les rapports entre la concentration de la solution sursaturée et celle de la solution saturée. La cristallisation ne se produit qu'au-delà d'un rayon critique r ou r' du noyau.

En effet, la croissance spontanée devient possible quand l'énergie gagnée par adjonction d'une molécule supplémentaire est supérieure à l'énergie perdue par évaporation à la surface. La variation du potentiel de Gibbs (ΔG_n) en fonction du rayon r_n est décrite par la relation 2 où r_n est le rayon du noyau, σ est la tension superficielle, k_B est la constante de Boltzman, T est la température, V_m est le volume molaire :

$$\Delta G_n = 4\pi r_n^2 \times \sigma - (4\pi r_n^3 / 3) k_B T / V_m \ln(c_{sat} / c_0) \quad (2)$$

Sur la Figure 4, on voit que, quand S augmente, le potentiel de Gibbs est croissant jusqu'à ce que le rayon critique r_{crit} soit atteint. Au-delà de ce rayon critique, le potentiel de Gibbs décroît et le cristal peut grossir spontanément. Le rayon critique à atteindre est d'autant plus petit que le coefficient de sursaturation S est grand. Mais la théorie n'explique pas comment ce rayon critique est cinétiquement atteint.

L'état métastable correspond à un phénomène d'hystérésis dans lequel la transition du cristal ordonné vers les molécules isolées est spontanée alors que la transition inverse de cristallisation ne se produit qu'au-delà d'une taille critique du noyau. Il a été montré récemment, dans un modèle moléculaire de la nucléation,^{7,8} que la métastabilité à l'état de monomères et la cinétique de cristallisation, qui est un phénomène d'hystérésis et qui est très décalé (en température ou en concentration) par rapport à la transition inverse de la dissociation de l'état condensé, résultaient à la fois :

- de l'augmentation de l'énergie moyenne de liaison entre les monomères en fonction de la nucléarité de l'agrégat en construction, qui ressort des calculs théoriques et des expériences sur les agrégats en phase gazeuse de ces dernières décennies. En effet, de nombreux travaux ont montré que l'énergie moyenne de liaison entre les molécules d'un agrégat M_n de n molécules augmentait avec le nombre n des molécules qu'il contient.
- de la nécessité cinétique de construire l'agrégat d'abord par une dimérisation initiale de monomères. Lorsque l'espèce chimique est dans un état métastable, les molécules doivent s'assembler d'abord une à une afin de former des noyaux. La probabilité pour que trois (*a fortiori* plus) molécules se retrouvent simultanément au même endroit et au même moment afin de s'assembler en ordre est extrêmement faible par rapport à la probabilité d'une rencontre bimoléculaire.

L'évolution du potentiel de Gibbs en fonction de la température pour des agrégats de nucléarité variable est représentée sur la Figure 5. Une transition d'un état isolé à l'état condensé exige que le potentiel de Gibbs du premier soit supérieur à celui du second. Or le potentiel de Gibbs d'un dimère M_2 est le plus élevé car l'énergie moyenne de liaison est la plus faible. Donc le point d'intersection entre le potentiel de monomère M_1 et du dimère M_2 est situé à une température $T_{1 \rightarrow 2}$ beaucoup plus faible que celle de la transition du cristal massif qui se dissocie en monomères ($T_{\infty \rightarrow 1}$).

Autrement dit, à la température $T_{1 \rightarrow 2}$, les potentiels du monomère M_1 et du dimère deviennent égaux, et la transition de la dimérisation est spontanée, ce qui entraîne la croissance du cristal puisque les potentiels des autres tailles sont tous inférieurs. La zone de métastabilité se trouve entre ces deux températures extrêmes $T_{1 \rightarrow 2}$ et $T_{\infty \rightarrow 1}$, et à $T < T_{1 \rightarrow 2}$, la cristallisation est toujours spontanée.

La même description s'applique pour les milieux purs (Figure 5) ou pour les solutions. À température intermédiaire entre $T_{1 \rightarrow 2}$ et $T_{\infty \rightarrow 1}$, la construction du noyau surcritique, qui commence donc toujours par une dimérisation, et est suivie de l'addition successive de molécules jusqu'à la nucléarité critique, dépend des fluctuations locales de concentration qui sont peu intenses sauf si le système est soumis à des vibrations.

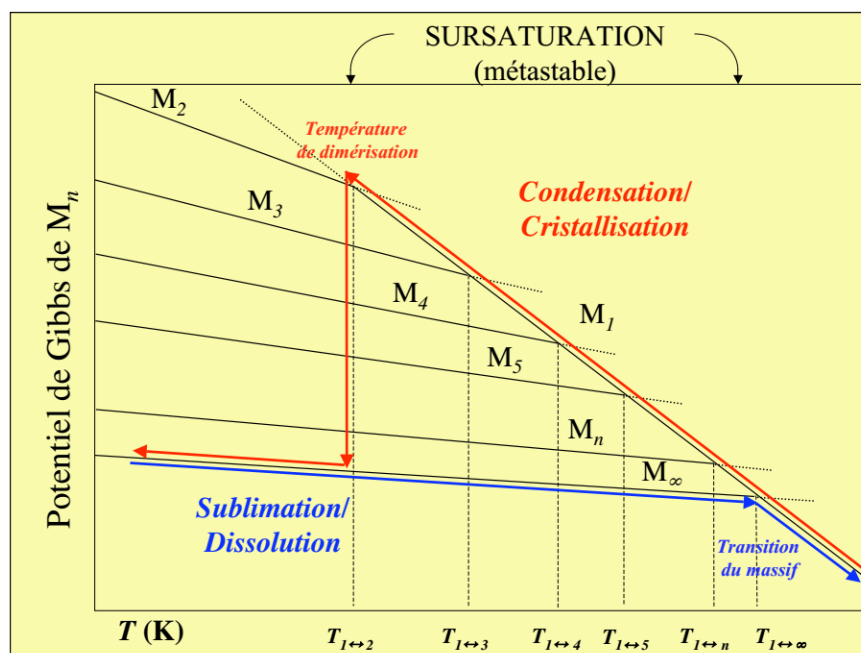


Figure 5 : Évolution du potentiel de Gibbs en fonction de la température (à pression constante) pour des agrégats de nucléarité n croissante. La nucléation est déclenchée quand ΔG_{M_1} devient supérieur à ΔG_{M_2} (trait rouge). La dissolution d'un macro-cristal se produit à $T_{\infty \rightarrow 1}$ (trait bleu). Le domaine de métastabilité est donc borné par les températures $T_{1 \rightarrow 2}$ et $T_{\infty \rightarrow 1}$.⁷

La durée de la métastabilité avant cristallisation spontanée dépend alors de la température et de la probabilité d'amorcer cette dimérisation, et de sa poursuite par addition de molécules sur le dimère jusqu'à la nucléarité critique requise par la Théorie Classique de la Nucléation. Il est bien connu que la métastabilité est extrêmement sensible à de nombreux facteurs, et même aux impuretés solides, parfois à certaines surfaces de récipients, qui servent de germes exogènes à la croissance des cristaux, mais surtout aux chocs ou vibrations qui favorisent les fluctuations locales de concentration pour former le dimère.

En étudiant la physico-chimie de la nucléation, nous nous efforçons de parvenir à un contrôle plus approfondi de ce processus essentiel. En général, il est difficile de contrôler le temps, l'emplacement ou la morphologie de la nouvelle phase qui est nucléée. Toute technique pour induire la nucléation qui peut offrir un certain degré de contrôle est donc très utile.⁹ Plusieurs méthodes qui utilisent des perturbations externes ont été développées pour provoquer la cristallisation, telles que les chocs mécaniques,¹⁰ les champs ou décharges électriques,^{11,12} les ultrasons à haute puissance,¹³ et plus récemment, les impulsions de faisceau laser.^{14,15} L'état de sursaturation est la force motrice qui apporte aux molécules l'énergie nécessaire pour s'associer et former des noyaux stables. Plus la sursaturation est élevée, plus l'énergie d'activation est faible et plus le nombre de noyaux dans la solution est élevé (CNT). L'apparition de ces cristaux peut être suivie par diffusion de lumière,¹⁶⁻¹⁸ diffusion des rayons X ou de neutrons aux petits angles.^{19,20} Ces techniques donnent accès à la taille des particules en solution et révèlent les interactions

qu'elles établissent. La cinétique de croissance dépend directement du degré de sursaturation. Plus ce dernier est élevé, plus la croissance est rapide.

Le processus de cristallisation est donc un sujet d'étude complexe. B.A. Garetz et son équipe ont montré, en 1996, qu'une onde de choc créée par des impulsions laser, sans aucune action photochimique, pouvait provoquer la cristallisation de solutions sursaturées d'urée¹⁴ et de glycine,²¹ Ils ont appelé cette méthode "*non-photochemical laser induced nucleation*" (NPLIN) et elle a été appliquée à d'autres molécules, notamment par les équipes de H. Masuhara,^{22,23} de A.J. Alexander,²⁴ et de A. Spasojevic-de Biré.²⁵ Le but était essentiellement d'étudier la forme finale des cristaux en fonction des conditions de l'expérience, dont la polarisation du faisceau. Mais les solutions étaient faiblement sursaturées et le nombre de noyaux critiques était petit afin que les cristaux obtenus soient d'assez grande taille. Les cristaux tombent donc au fond de la cellule durant la croissance et les conditions ne sont pas réunies pour mesurer leur cinétique selon une croissance homogène.

L'énergie libre des nanoparticules de CaCO_3 a été calculée et une formation initiale d'une phase amorphe avant cristallisation a été démontrée.²⁶ La simulation atomique de la cristallisation du liquide SiO_2 en β -cristobalite a utilisé les intensités des pics XRD comme variables collectives.²⁷ La dynamique de croissance d'un monocristal unique de KDP à partir d'un germe a été beaucoup étudiée car ces cristaux ont des propriétés optiques non linéaires très utiles pour les lasers. La croissance de grands monocristaux était observée optiquement pendant des heures.^{28,29} Les résultats ont été analysés par un modèle de transport rapide (RTM).²⁸ La cinétique de croissance de grands cristaux de nitrate de potassium sur un germe millimétrique préexistant a également été étudiée et les différentes vitesses ont été mesurées à différentes concentrations de sursaturation et sur diverses faces cristallines.³⁰ Les caractéristiques de la croissance à l'échelle micrométrique a été observée par microscopie à force atomique.³¹

En 2014, l'équipe de D. Carrière³² a étudié la dynamique de transition de l'état amorphe à l'état cristallin de nanoparticules luminescentes de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, formées par réaction après mélange microfluidique et observées par diffraction des rayons X résolue en temps au synchrotron SOLEIL. Ils ont constaté qu'au début la structure des particules est amorphe et que leur structure est indépendante de la vitesse de nucléation, contrairement à la théorie classique de la nucléation. Ensuite, ils ont commencé à observer la transition vers la structure cristalline.

2. RÉSULTATS ANTÉRIEURS SUR LA CRISTALLISATION DE KNO_3 PAR IMPULSION LASER

Une approche nouvelle développée dans notre Institut de Chimie Physique pour étudier la dynamique de la cristallisation, en absence de toute réaction chimique, et sans avoir recours à un

refroidissement ou un mélange, consiste à préparer des solutions sursaturées, donc thermodynamiquement métastables à une température fixée, mais qu'un choc par une impulsion laser unique suffit à faire cristalliser.³³ La croissance est suivie par mesure résolue en temps de la turbidité de la solution. Nous détaillons ici davantage les résultats obtenus précédemment car la présente étude en est un développement pour étudier l'influence des conditions sur la cristallisation homogène.

2.1. Principe de l'expérience

L'étude a porté précisément sur la cinétique de la cristallisation de solutions sursaturées suite à un choc provoqué de manière homogène dans le volume par une impulsion unique de laser très brève et très puissante, couplée avec un système de détection résolue temporellement de la transmission de la lumière. La longueur d'onde de l'impulsion laser est choisie de telle sorte qu'elle n'est pas absorbée par l'état métastable qui est transparent pour celle-ci. Aucune réaction photochimique n'est donc produite. En revanche, les cristaux diffusent la lumière et la suspension devient trouble. Contrairement aux études précédentes utilisant le laser et observant le produit final, le but était d'observer la cinétique de nucléation/croissance des cristaux en temps réel. Pour cela il était nécessaire de former un très grand nombre de germes surcritiques, donc de cristaux très petits qui demeurent en suspension jusqu'à leur taille finale, de sorte qu'on puisse appliquer les lois de la cinétique homogène et en déduire les constantes de vitesse absolues.

Notons que le domaine de la métastabilité est limité supérieurement par la courbe correspondant à l'équilibre thermodynamique entre les molécules isolées et les dimères qui forment la première étape de la cristallisation (Figure 6).^{7,8,33} Au-delà, la cristallisation est spontanée et immédiate. Cette courbe est représentée en tirets rouges sur la Figure 6, mais seule une valeur par défaut peut être connue (c'est-à-dire la température la plus basse à laquelle la métastabilité a été observée expérimentalement).

Lors de ces expériences, le système de détection de transmission de la lumière résolue temporellement permettait d'étudier la cinétique du phénomène de cristallisation. Pour ce faire, il était nécessaire d'étudier la concentration au cours du temps des molécules constituant les cristaux en suspension formés après le choc laser, en exploitant la propriété des cristaux de diffuser la lumière, alors que les molécules en solution sont transparentes.

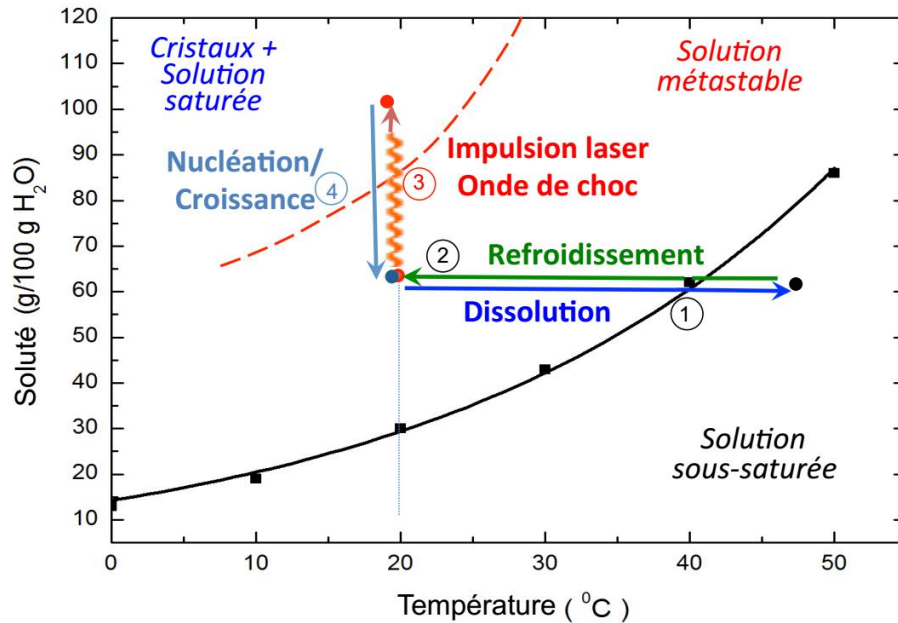


Figure 6 : Principe des expériences menées sur des phases métastables de solutions de KNO_3 .³³ **En noir :** Courbe de solubilité de KNO_3 . La courbe **en tirets rouges** représente l'équilibre de dimérisation entre molécules isolées et dimères qu'il faut franchir pour amorcer la nucléation. **1)** Dissolution par chauffage au-delà de la courbe de solubilité des cristaux en excès par rapport à la saturation. **2)** Refroidissement jusqu'à la température ambiante, sans vibration, de cette solution qui devient sursaturée et métastable. **3)** Absorption à température ambiante d'une impulsion unique de laser dont l'onde de choc provoque localement une augmentation de concentration suffisante pour créer les noyaux surcritiques. **4)** Très rapidement, ces noyaux grossissent et la concentration de la solution en excès revient à l'état stable de saturation en présence de cristaux en excès.^{2,33}

Ainsi, à l'aide d'un banc d'analyse optique, constitué d'une lampe, d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur et d'un oscilloscope, l'échantillon était éclairé et la variation rapide d'intensité lumineuse, avant et après l'impulsion, était mesurée au cours du temps (Figure 7).

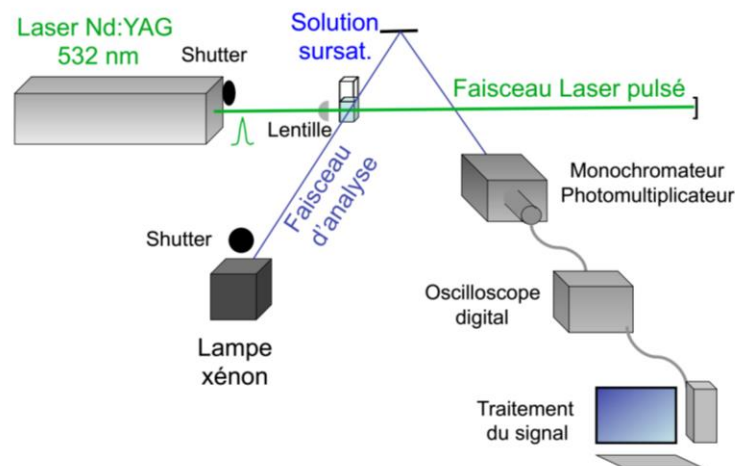


Figure 7 : Schéma du montage expérimental utilisé dans l'étude précédente.³³

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en solides qui le troublent. En effet, la lumière transmise à travers un milieu turbide dépend de la concentration en objets diffusants (particules en suspension dans la solution). D'après le rapport entre l'intensité lumineuse I_0 (intensité maximale avant la présence des particules en suspension) et l'intensité I_t (intensité lumineuse transmise au cours du temps), il est alors possible de suivre la variation du rapport de transmittance de la solution I_t/I_0 et par conséquent celle de la turbidité. La turbidité Tu_t est donnée par :

$$Tu_t = Ln (I_0 / I_t) \quad (3)$$

où I_0 et I_t sont respectivement l'intensité de lumière transmise avant impulsion et au temps t .

La turbidité d'une solution est proportionnelle à la concentration totale des molécules dans les cristaux et à la longueur du trajet optique l :

$$Tu_t = \gamma \times l \times c_t \quad (4)$$

avec γ le coefficient molaire de turbidité par molécule dans les cristaux de la solution (Annexe 1). Ce coefficient est indépendant de la longueur d'onde et il est déterminé expérimentalement à la fin de la cristallisation.³³

L'avantage important de l'approche originale de ces expériences est que les étapes de la nucléation (produite pendant l'impulsion très brève), et de la croissance qui suit, se déroulent selon une cinétique homogène, et qu'elles sont découplées dans le temps, contrairement aux observations habituelles de nucléation lente/ croissance de la littérature.³³

2.2. Influence de la sursaturation

Toutefois, les conditions ne sont réunies que si le choc de l'impulsion laser est suffisamment puissant pour générer une masse homogène de petits cristaux en très grand nombre. En effet, si le choc induit n'est pas suffisamment fort, les germes critiques alors peu nombreux grossissent donc beaucoup, et précipitent pendant la croissance vers le fond de la cellule optique, ce qui entraîne la formation de grands cristaux en forme d'aiguilles depuis la base de la cellule optique vers le haut (Figure 8a). Leur distribution au sein de la solution n'est alors pas homogène.¹⁴ Dans l'étude de 2012, il a été observé dans ce cas sur le signal d'analyse (Figure 8a) un retard par rapport à l'impulsion laser, car le faisceau d'analyse était situé au-dessus de la zone de croissance du fond de la cellule, puis détectait une croissance progressive mais non homogène de la turbidité dans tout le volume.³³ C'est également à ce type de croissance sur un nombre faible initial de noyaux surcritiques qu'était due une certaine lenteur de la cristallisation.

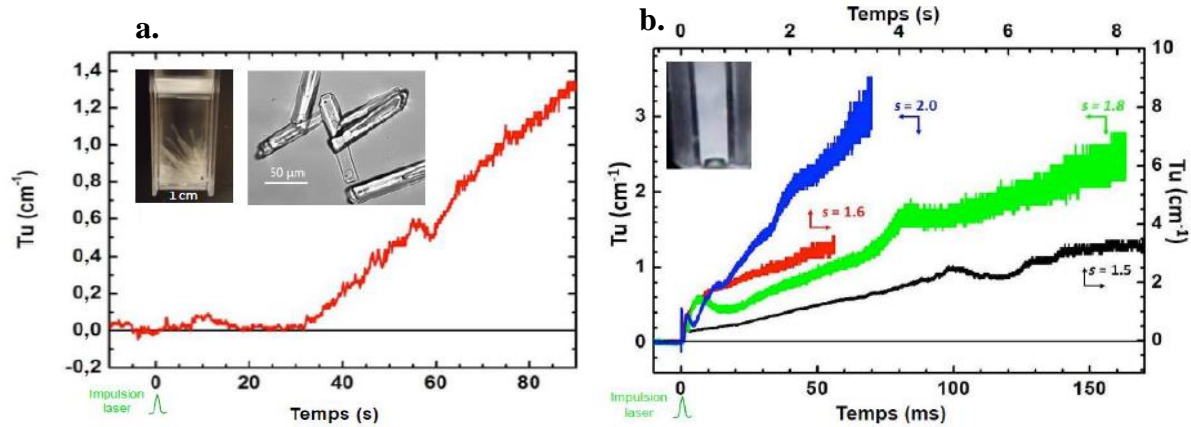


Figure 8 : **a-** Variation de la turbidité en fonction du temps dans une solution sursaturée de KNO_3 à $4,35 \text{ mol/l}$ ($S = 1,6$) après une impulsion laser de faible puissance. Insert : photo d'aiguilles de KNO_3 de $100 \mu\text{m}$ formées finalement, et image en microscopie optique.³³ **b-** Évolution en fonction du temps de la turbidité des cristaux de KNO_3 après l'onde de choc d'une impulsion laser de $1,5 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ dans des solutions sursaturées avec divers indices de sursaturation S . On note que l'échelle des temps est 50 fois plus longue pour $S = 1,5$ ou $1,6$ que pour $S = 1,8$ ou 2 . Insert : Photo de la suspension figée homogène de petits cristaux à $S = 2$ à l'état final.

En revanche, si le choc a été suffisamment puissant, la concentration de germes critiques, et donc des cristaux, est très grande et ils sont formés très rapidement juste après l'impulsion.³³ Les nombreux petits cristaux restent en suspension jusqu'à leur taille finale et épuisement de la sursaturation (Figure 8b insert), en formant une sorte de gel car ils ne peuvent pas beaucoup grossir et ils ne précipitent pas. Le phénomène de la cristallisation est donc homogène et les lois de la cinétique homogène ont pu être ainsi appliquées (Figure 8b insert).

Le résultat principal de cette étude est que la turbidité augmente proportionnellement au temps et la vitesse de croissance augmente avec S .³³ Nous pouvons constater sur la Figure 8b que si la concentration initiale de sel en sursaturation est plus importante (coefficient de sursaturation plus élevé), l'énergie à fournir pour atteindre la courbe de dimérisation est plus faible. Ainsi, après avoir optimisé la puissance du laser au maximum, en augmentant progressivement la masse de sel à dissoudre, on augmente la probabilité de former des germes critiques et de provoquer la cristallisation sous l'effet du choc laser.

L'équipe a tout d'abord privilégié les temps très courts, proches de la nucléation. Donc des cellules de parcours optique de $l = 10 \text{ mm}$ ont été utilisées. En revanche, la limite supérieure de détection correspondait à seulement 3,5 % de la croissance totale des cristaux.

La croissance linéaire résulte d'une concentration constante de cristaux c_n , elle-même égale à la concentration initiale des germes surcritiques après l'impulsion. Cette concentration c_n est déterminée d'après le nombre n_f de molécules par cristal qui lui-même est obtenu par mesure AFM du diamètre final des petits cristaux en fin de croissance.

$$c_n = (c_0 - c_{sat}) / n_f \quad (5)$$

Il a été alors possible de déterminer la constante de vitesse de cristallisation et la concentration de noyaux critiques formés en fonction de la sursaturation. La constante d'accrétion des molécules sur un cristal est de $k_{acc} = (3 \pm 0,6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Elle correspond à une molécule ajoutée à chaque cristal toutes les 3 ns. Compte tenu que cette constante reste la même alors que le cristal grossit, on a conclu que l'accrétion avait lieu sur un nombre fixe de sites par cristal, par conséquent sur les sommets des cristaux. Cette étude est la seule à avoir été publiée jusqu'ici grâce à cette méthode.³³

3. OBJECTIF DE MON TRAVAIL

Afin de comprendre le mécanisme de cristallisation et de pouvoir contrôler les spécificités du cristal final, il serait intéressant de déterminer cinétiquement le processus et de déterminer l'influence de chacun des paramètres. Le but de mon travail est d'observer en temps réel, après un choc induit par une impulsion laser unique de puissance élevée comme dans l'étude précédente, la dynamique homogène de croissance des cristaux. L'avantage essentiel de cette méthode est que la croissance se déroule indépendamment de la nucléation extrêmement rapide et intense qui est provoquée par l'impulsion, et qu'elle est indépendante aussi de la nucléation spontanée qui est beaucoup plus lente. À cet effet, j'ai étudié dans des conditions très variées des solutions hautement sursaturées, quoique leur métastabilité soit très courte et limitée à seulement quelques minutes. Dans de telles solutions de très forte concentration, des noyaux peuvent être soudainement créés en très grand nombre par le choc induit par l'impulsion laser et ainsi des conditions homogènes de croissance sont assurées dans tout le volume de l'échantillon jusqu'à l'équilibre final avec la solution saturée. Dans ce cas, nous pouvons appliquer les lois de la cinétique homogène pour déterminer le mécanisme de croissance des cristaux. Cependant, alors que les travaux précédents s'étaient concentrés sur le début de la croissance (3,5%), nous nous intéresserons ici à la suite de la cinétique de la croissance. Pour cela, compte tenu de la limite supérieure de détection de la turbidité ($Tu_t \approx 2,5 \text{ cm}^{-1}$), nous devons adapter la méthode pour étudier des échantillons de parcours optiques beaucoup plus courts. Ainsi, nous pourrions observer si la cinétique se poursuit linéairement ou pas, observer l'influence du parcours optique sur cette cinétique, en déduire le mécanisme de croissance par le modèle de la cinétique homogène (MCH) et déterminer les facteurs ambiants qui agissent sur les cinétiques de cristallisation des échantillons.

CHAPITRE II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS DE SOLUTIONS SURSATURÉES

1.1. Choix du soluté

Pour étudier le phénomène de cristallisation, il est nécessaire de préparer des solutions sursaturées métastables dont la cristallisation sera déclenchée par le choc d'une impulsion laser. Il est donc important de déterminer quel sel pourrait convenir pour ces expériences.

Le sel KNO_3 , ou salpêtre, offre l'avantage d'être très soluble (Figure 6) et ses molécules sont en outre incolores dans le visible. La variation de sa solubilité avec la température permet de préparer des solutions à chaud qui deviennent sursaturées à T ambiante.

1.2. Propriétés des solutions de KNO_3

Notre étude portera sur la nucléation homogène induite par impulsion laser dans des solutions de KNO_3 . Pour ce faire, je me suis familiarisée avec la préparation de solutions sursaturées de nitrate de potassium KNO_3 comme dans l'article déjà publié.³³ Nous voyons sur la Figure 9 que la structure est orthorhombique et que les mailles ont des dimensions différentes dans les trois axes. À l'échelle macroscopique, les cristaux de KNO_3 sont en forme d'aiguilles ($\rho = 2,109 \text{ g cm}^{-3}$, $M = 101,1 \text{ g mol}^{-1}$, température de fusion : 333 °C , solubilité (eau, 20 °C) : 300 g L^{-1} , structure cristalline : orthorhombique). Le sel provient du fournisseur Sigma-Aldrich (pureté : 99,99 %).

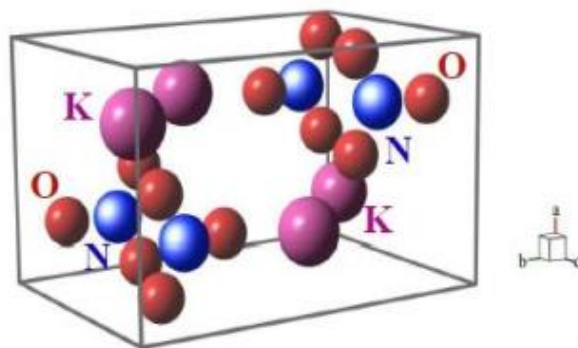


Figure 9 : Maille orthorhombique du nitrate de potassium KNO_3 . Les paramètres de maille de KNO_3 sont : $a = 5,4142 \text{ Å}$, $b = 9,1659 \text{ Å}$, $c = 6,4309 \text{ Å}$.³⁴

2. SPECTRES D'ABSORPTION OPTIQUE DES SOLUTIONS SURSATURÉES

Il a été nécessaire d'étudier par spectrophotométrie les spectres d'absorption de solutions sursaturées avant cristallisation. En effet, la cristallisation devant être déclenchée uniquement par le choc de l'impulsion laser, il est nécessaire de vérifier que la solution n'absorbe pas à la même longueur d'onde que le laser et qu'il n'y a pas de risque de réaction photochimique possible.

La solution sursaturée de KNO_3 est transparente dans une large gamme de longueur d'onde depuis la limite de la bande d'absorption du nitrate de potassium à 350 nm jusqu'au-delà de 800 nm, en particulier à la longueur d'onde du laser à 532 nm (Figure 10). Aucune nucléation photochimique ne peut donc se produire.

En se basant sur la Figure 10, la turbidité est proportionnelle à la concentration des molécules incluses dans les cristaux avec un coefficient $\gamma = Tu_t / (\Delta c \times l) = 5 / 1,65 \times 0,1 = 30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Il correspond à la valeur publiée précédemment.³³

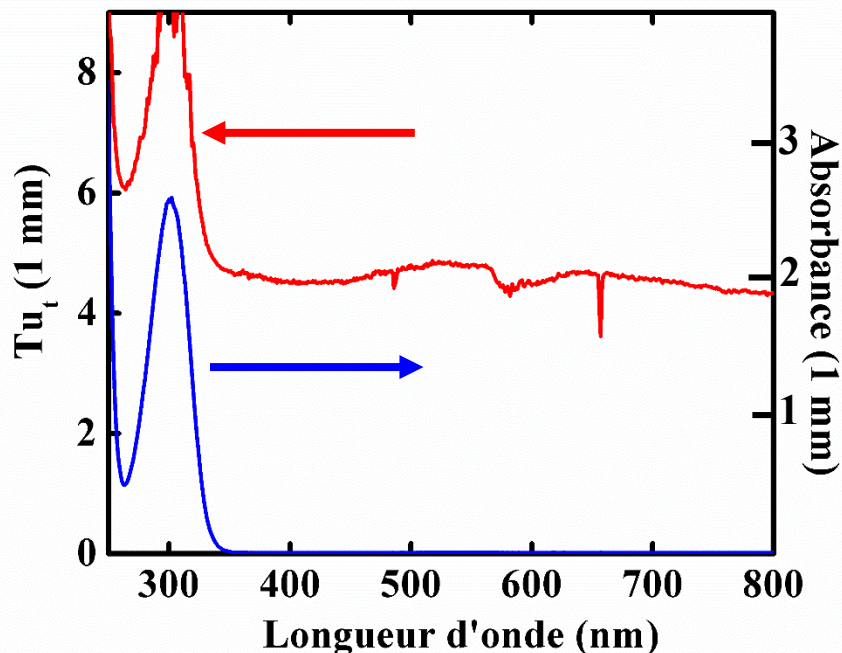


Figure 10 : Spectre de turbidité de la solution sursaturée de KNO_3 après cristallisation par ultrasons. En rouge, ordonnée à gauche : $c_0 = 4,35 \text{ M}$ et $S = 1,6$ dans une cellule en quartz de parcours optique 1 mm. En bleu, ordonnée à droite : avant le choc. Le sel soluble absorbe à 300 nm.

3. PRÉPARATION DES STOCKS DE SOLUTIONS SURSATURÉES METASTABLES

Après avoir vérifié que le sel choisi n'absorbe pas la longueur d'onde émise par le laser (532 nm) (Figure 10), nous devons préparer les échantillons qui seront utilisés afin d'étudier la cristallisation.

La préparation des solutions sursaturées métastables nécessite des précautions particulièrement strictes. En effet, toute impureté peut déclencher le phénomène de cristallisation en agissant diversement sur la nucléation. La présence de particules étrangères (impuretés) ou le contact de surfaces (parois du récipient, surface d'un cristal) diminuent l'énergie d'activation et augmentent la probabilité de nucléation : c'est le phénomène de nucléation hétérogène. Il est donc nécessaire de veiller à ne pas faire entrer d'autres substances dans les échantillons de façon directe (poussière qui tombe directement dans l'échantillon) ou indirecte (poussière introduite dans le flacon contenant le sel à peser, contaminant de ce fait tout le contenu). Pour éviter les contaminations, nous utilisons d'abord des sels très purs (de pureté 99,99 %) en s'assurant dans les données du fournisseur que ces derniers ne présentent pas non plus de traces d'espèces peu solubles. De plus, il est nécessaire, lors de la préparation d'un nouveau flacon faisant office de stock, de le nettoyer soigneusement avec de l'eau désionisée extrêmement pure Millipore (résistance $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Le protocole expérimental pour la préparation des stocks de solutions sursaturées de KNO_3 et l'étude de leur métastabilité est le suivant :

- On prélève une masse préalablement calculée de sel très pur. Pour cela on utilise une balance de précision où l'on pose une coupelle neuve à usage unique en plastique et tarée, en s'assurant qu'il n'y a pas d'impuretés.
- On transfère le sel dans un flacon en prenant soin de choisir un flacon n'ayant pas déjà servi pour un sel différent. On prend la précaution de le laver au préalable plusieurs fois, afin d'éviter tout risque de contamination.
- À l'aide d'une propipette sur laquelle on place un embout à usage unique, on prélève 1 mL d'eau désionisée que l'on verse dans la coupelle sans la toucher. On récupère ainsi les dernières traces de sel versées dans le flacon.
- On change d'embout pour éviter toute trace de contamination. Puis on prélève 3 mL d'eau désionisée que l'on verse dans le flacon pour compléter le volume.
- Le flacon reste bouché pour éviter l'évaporation et les poussières.
- Après la préparation de ce stock, le flacon bouché est placé dans un cristallisateur dans lequel nous avons versé de l'eau désionisée pour faire office de bain marie (Figure 11). Ce cristallisateur est lui-même placé sur une plaque chauffante. Le stock est ainsi chauffé à une température contrôlée à l'aide d'un thermomètre et en agitant le flacon de temps en temps de sorte que l'ensemble du sel soit totalement dissous (Figure 11).

- Lorsque le sel est dissous, on laisse refroidir le flacon jusqu'à température ambiante en absence de toute vibration. La solution est alors métastable, et sa longévité est un bon test de pureté.

Même en absence d'impuretés ou de vibrations, les fluctuations locales de concentration entraînent à la longue la formation spontanée de dimères, qui à leur tour fixent une troisième molécule et finalement atteignent une taille critique pour former des cristaux. C'est pourquoi la solution de ce stock est toujours chauffée dans le bain marie avant qu'une fraction ne soit transférée à chaud dans les cellules optiques où elles se refroidissent avant qu'elles soient choquées par l'impulsion.

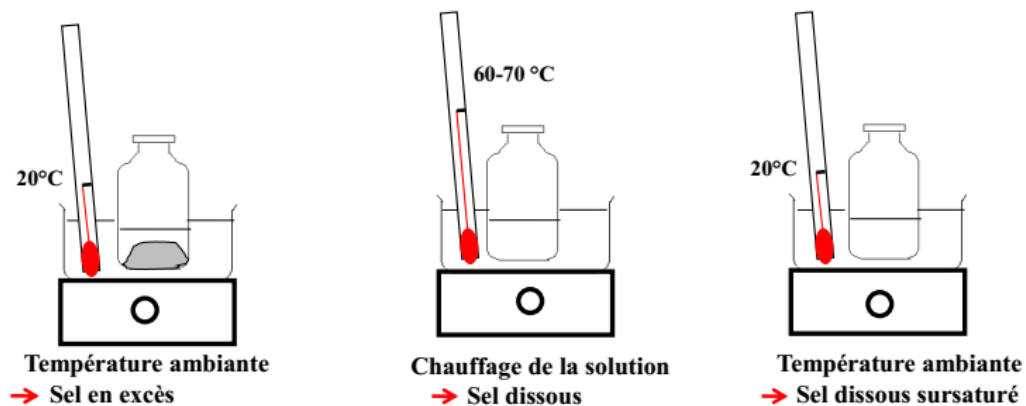


Figure 11 : Préparation du stock de solution sursaturée.

4. PRÉPARATION DES CELLULES ET ÉTUDE DE LA MÉTASTABILITE DES SOLUTIONS SURSATURÉES

Après la préparation du stock des solutions sursaturées, un petit volume de la solution du stock encore chaude est transvasé à l'aide d'une propipette dans une cellule optique de section donnée. Les cellules à usage unique sont en polystyrène car les cellules en quartz seraient trop souvent brisées par le choc laser. L'autre avantage des cellules en polystyrène est leur très faible prix, ce qui permet de pouvoir les renouveler à chaque expérience en évitant ainsi la présence accidentelle de germes de cristallisation. La solution est ensuite refroidie sans vibration jusqu'à la température ambiante de la pièce climatisée (20°C) (Figure 11).

Avant de procéder à l'expérience de la cristallisation induite par l'impulsion, nous avons dû mesurer le temps disponible avant la cristallisation spontanée. Ce temps correspond à la durée de métastabilité de la solution qui est d'autant plus long que la sursaturation est faible. Si la durée de métastabilité est trop longue (S faible), l'énergie fournie par l'impulsion du laser risque de ne pas être suffisante pour provoquer un nombre assez grand de noyaux, et si le temps de métastabilité est trop court (S élevé), la cristallisation risque de se déclencher spontanément avant que le choc du laser ne soit appliqué. Compte tenu de la puissance du laser employé, nous estimons une durée optimale de métastabilité d'environ 4 à 5 min (en tenant compte du volume dans chaque cellule utilisée), temps suffisant pour la mise en place de l'échantillon dans le système d'analyse optique avant le choc laser.

Nous testons ensuite ces échantillons sous l'effet de deux types de choc. Le premier type est une vibration en continu délivrée à l'aide d'une cuve à ultrasons pendant au plus quelques secondes. Le deuxième type est un choc manuel unique (choc de l'échantillon sur la table). S'il y a cristallisation dans les deux cas, nous pouvons alors essayer d'étudier l'échantillon en condition réelle de l'expérience avec le choc d'une impulsion laser. Si la cristallisation n'a pas eu lieu dans l'un de ces tests, nous augmentons alors la concentration du soluté et la sursaturation afin de réduire l'énergie du choc nécessaire à la cristallisation.

5. CELLULES DE DIFFÉRENTS PARCOURS OPTIQUES

L'étude antérieure³³ avait été effectuée en utilisant des cellules optiques toutes de section de 10 mm (pour le parcours optique du faisceau d'analyse) et 4 mm (pour le faisceau laser).

Au cours de ma thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du phénomène de cristallisation et de croissance dans des cellules de différents parcours optiques (Figure 12). Pour le parcours optique d'analyse sur 4 mm, nous avons utilisé les mêmes cellules que précédemment,³³ mais orientées à 90° par rapport à l'étude de 2012 et le faisceau laser traverse donc la cellule sur 10 mm (Figure 12b). Les cellules de parcours 2 mm sont représentées sur la Figure 12c. Il n'existe pas de cellules disponibles à usage unique et 4 faces transparentes de parcours optique plus court que 2 mm. Nous avons donc fait découper des lames transparentes en verre (Figure 12d). Leur épaisseur est de 1 mm. Elles sont introduites à l'intérieur de la cellule ($10 \times 2 \text{ mm}^2$) pour réduire le parcours optique jusqu'à 1 mm en veillant bien à leur positionnement parallèle aux faces de la cellule (Figure 12d).

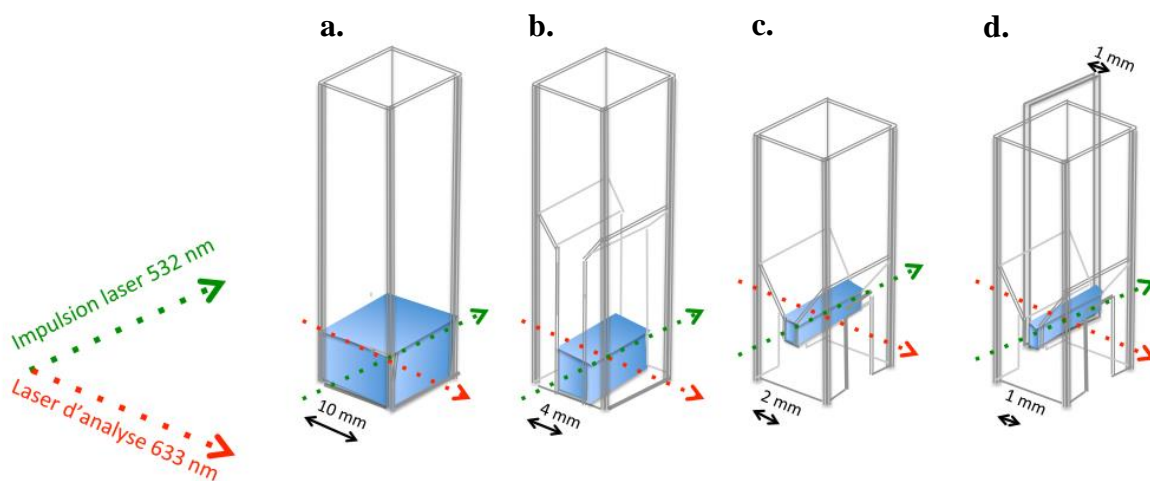


Figure 12 : Schémas des cellules optiques employées d'épaisseur 10 mm pour le passage de l'impulsion laser et de parcours optique du faisceau d'analyse de : **a-** 10 mm. **b-** 4 mm. **c-** 2 mm. **d-** 2 mm avec une lame en verre d'épaisseur 1 mm. Les flèches indiquent la direction du faisceau laser pulsé (en vert) et du faisceau laser d'analyse (en rouge).

Notons que le volume de la solution sursaturée dans la cellule de $l = 1\text{ mm}$ est très petit (0,065 mL) et la durée du refroidissement de la solution est très courte. L'apparition spontanée de la première cristallite se produit entre 1 et 3 min selon la concentration (pour $c_0 = 5,5, 5,3, 4,9$ et $4,35$ M).

Le choc laser est délivré immédiatement après l'étape de refroidissement, afin de diminuer le risque d'une nucléation spontanée. La concentration possible des noyaux spontanés est alors négligeable par rapport à la grande concentration de noyaux induits par l'impulsion laser.

6. DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS

À cause de la sursaturation, une expansion du volume du stock se produit. Nous désirons connaître précisément les concentrations c_0 de KNO_3 dans les solutions pour pouvoir déterminer plus tard les constantes de vitesses associées au phénomène de cristallisation. Pour ce faire, nous devons donc mesurer le volume total de la solution pour une masse de sel ajouté. J'ai utilisé une pipette graduée que j'ai nettoyée à l'eau désionisée avec beaucoup de soins pour éviter la cristallisation et dans laquelle a été aspirée la solution chaude du stock déjà préparée.

Pour chaque concentration, on récapitule dans le Tableau 1 pour chaque masse utilisée le volume final de la solution et la concentration associée. En connaissant la concentration associée, nous pouvons déterminer le coefficient de sursaturation S (équation 1).

Tableau 1 : Échantillons des solutions saturée et sursaturée de KNO_3 à $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ avant le choc laser.

Masse de KNO_3/ 4 cm³ H₂O (g)	Volume final de l'échantillon (cm³)	Concentration de la solution sursaturée c_0 (mol L⁻¹)	Indice de sursaturation $S = c_0 / c_{sat}$
1,2	4,4	2,7	1
2,2	5	4,35	1,6
2,52	5,1	4,9	1,8
2,8	5,2	5,3	2
3,03	5,5	5,5	2,04

7. DÉTECTION DE LA TURBIDITÉ EN FONCTION DU TEMPS

7.1. Montage de l'expérience

Dès mon arrivée au laboratoire, le laser utilisé précédemment pour la cristallisation est tombé en panne. J'ai donc été obligée de remonter une nouvelle installation (Figure 13) à partir d'un laser utilisé par l'équipe de Bio-Physique avec une nouvelle ligne d'analyse optique résolue en temps afin d'étudier la cinétique de cristallisation des échantillons. Il était important de retrouver les conditions optimales pour la meilleure cinétique, et d'arriver à la cristallisation homogène dans des conditions de bonne reproductibilité. La Figure 13 montre le montage de la présente étude.

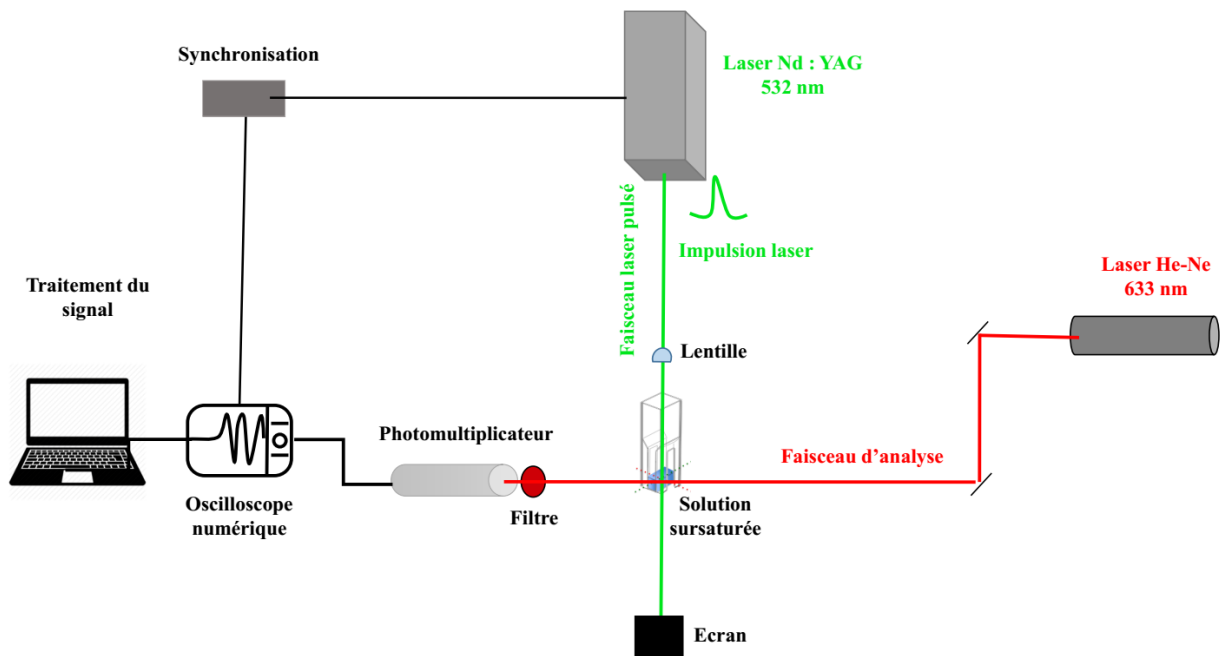
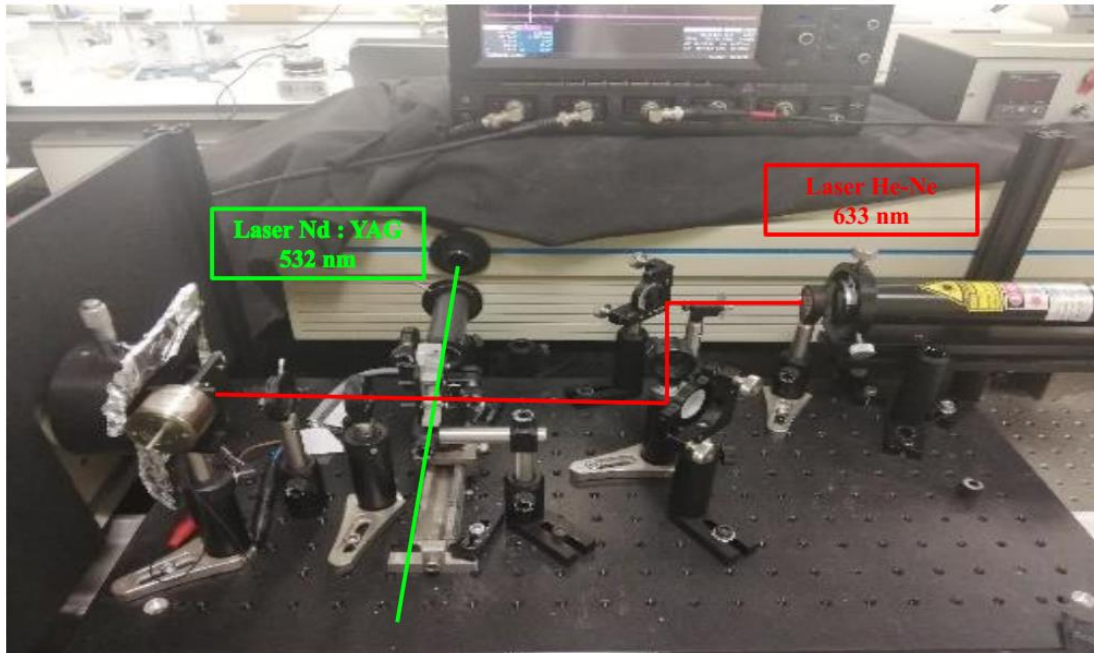


Figure 13 : Photo et schéma du montage expérimental. Un dispositif spectrophotométrique résolu en temps permet d'observer directement la croissance rapide de la turbidité. Celle-ci est provoquée par la formation de cristaux dans une solution sursaturée métastable soumise à l'onde de choc de l'impulsion laser intense.

7.2. Laser

Afin de mesurer la vitesse de fixation des molécules sur un cristal en croissance, la spécificité de ce montage est basée sur l'observation par des mesures optiques rapides d'une nombreuse population de petits cristaux. Pour cela, le laser doit être capable de générer, en une impulsion unique, une onde de choc suffisamment énergétique pour produire une grande concentration de noyaux qui épuisent ensuite dans leur croissance l'excès de molécules sursaturées sans jamais devenir des cristaux de taille trop grande qui les ferait sédimenter. Ainsi, ils restent distribués d'une manière homogène dans tout le volume.

Le montage est basé sur un laser Nd : YAG fourni par Quanta-Ray de Spectra Physics avec un doubleur de fréquence délivrant des impulsions à 532 nm. Comme le montre la Figure 13, on envoie une impulsion unique à l'aide du laser Nd:YAG. On utilise le mode « single » pour produire une impulsion unique et la position de la lentille a été bien réglée pour focaliser le faisceau laser au centre de la cellule optique.

Avant de soumettre les solutions sursaturées à l'impulsion laser afin de les cristalliser, il a été nécessaire de régler sa puissance pour transférer l'énergie la plus élevée possible à l'échantillon. L'augmentation de la puissance a été obtenue après plusieurs réglages très délicats et différents matériels optiques renouvelés. En effet, la lentille qui est juste devant la cellule optique joue un rôle important dans la focalisation de la puissance du laser : ce réglage se fait par une mise au point critique du support de la lentille selon les 3 directions de l'espace et de plus par réglage fin du support de la cellule optique, particulièrement sur sa hauteur, pour que les deux faisceaux du laser et d'analyse se croisent au cœur de la cellule. Ces réglages ont été obtenus grâce à deux nouveaux supports de la lentille et de la cellule, fabriqués par l'atelier de mécanique de l'ICP pour les besoins de ce travail.

Par ailleurs, l'impulsion unique du laser est synchronisée (Figure 13) avec un montage spectrophotométrique résolu en temps qui permet de mesurer l'évolution temporelle de l'intensité de lumière transmise à travers les cristallites en croissance.

7.3. Montage du circuit de détection optique résolue en temps

La source de la lumière d'analyse est un faisceau de lumière rouge émis par un laser He-Ne (633 nm), dont le faisceau est dirigé sur une lentille pour éclairer toute la largeur de l'échantillon (Figure 13).

Le faisceau de lumière traverse l'échantillon et arrive sur la fente d'un photomultiplicateur (PM) qui permet de mesurer la variation de la transmission de la lumière provoquée par la diffusion des cristaux. Il convertit l'intensité du signal lumineux en intensité de courant, puis à travers une

résistance donne une tension sur l'oscilloscope. On fixe un filtre juste à l'entrée du photomultiplicateur pour éviter l'entrée de la lumière parasite émise par le laser Nd : YAG (532 nm). La réponse du photomultiplicateur n'est linéaire que sur une tension appliquée < 800 V. L'intensité de lumière arrivant sur le photomultiplicateur doit être telle que sur l'oscilloscope la tension de sortie transmise reste inférieure à 400 mV. Notons que la limite de détection du PM correspond à une limite de turbidité d'environ $Tu_t = 2,5$ au-delà de laquelle le bruit est très important.

Nous avons remplacé les miroirs abîmés par des miroirs nouveaux, renvoyant le faisceau laser vers l'échantillon et ayant des qualités spécifiques pour supporter l'attaque du faisceau laser de haute puissance. Nous avons réglé les miroirs, et les matériels optiques pour qu'on puisse focaliser le faisceau laser et celui d'analyse au même endroit au centre de la cellule optique. Ces 2 faisceaux sont perpendiculaires et dans un même plan. Nous avons collimaté la tache du laser d'analyse afin de bien couvrir la plus grande partie de l'échantillon dans toute sa largeur.

Au cours de l'expérience, une impulsion du laser vert ($\lambda = 532$ nm) est isolée. Lorsque l'onde de choc produite par l'impulsion du laser atteint la cellule, la solution cristallise et se trouble, ce qui diminue l'intensité lumineuse transmise I_t qui est convertie par le PM en une tension de sortie de plus en plus faible.

Avant chaque série d'expériences, nous procédons au réglage critique du zéro (faisceau d'analyse coupé) et de 100 % de transmission en présence du faisceau. La tension de sortie du PM, proportionnelle à I_t , est transmise à l'oscilloscope digital. Le rapport I_0/I_t est égal au rapport des tensions correspondantes.

Le déclenchement de l'oscilloscope pour acquérir le processus de croissance homogène des cristaux de la cellule optique est synchronisé avec celui de l'impulsion laser.

Le signal obtenu par l'oscilloscope est ensuite capturé par un ordinateur grâce au logiciel Scope Explorer pour son acquisition et son traitement informatique. Nous enregistrons alors les données obtenues en fichier ".txt" que nous pouvons traiter ensuite. En mesurant le rapport entre les intensités lumineuses obtenues avant et au cours de la cristallisation, la turbidité Tu_t de la solution est calculée en fonction du temps (équation 3).

Pour des parcours optiques courts, la solution se refroidissait rapidement et le temps entre la préparation et le choc était très court, surtout pour $l = 1$ mm (on doit chauffer la lame avant de la disposer dans la cellule, pour éviter le choc thermique et la cristallisation spontanée immédiate dès qu'on y injecterait la solution).

Par ailleurs, la cellule devait être fermement maintenue dans le support pour éviter qu'elle ne saute lors du choc, et pour que l'énergie de l'impulsion soit entièrement transférée à la solution. Il s'agit donc d'une difficulté supplémentaire dans la reproductibilité du confinement du choc pour une comparaison significative entre les résultats sur les différents échantillons.

Afin de produire une concentration élevée de cristaux, la sursaturation des solutions préparées doit être élevée. La concentration à saturation est de $c_{sat} = 2,7$ M, et la sursaturation étudiée la plus élevée est de $c_0 = 5,5$ M (Tableau 1). Compte tenu des concentrations étudiées, les ions K^+ et NO_3^- du sel sont appariés en molécules neutres KNO_3 .

Dans les conditions de sursaturation la plus élevée, la métastabilité ne dure que quelques minutes. Chaque échantillon est donc préparé juste avant de le soumettre à l'impulsion, alors que tous les appareils sont déjà mis au point. L'onde de choc produite par l'impulsion unique du laser provoque la formation d'un très grand nombre de noyaux qui croissent rapidement en très petits cristaux sous la forme d'un gel.

8. MICROSCOPIES

La taille finale des cristaux est reliée d'une façon univoque à leur concentration qui elle-même contrôle la cinétique de croissance. Il est donc important de déterminer la taille finale des cristaux (par AFM ou MET) afin d'analyser les cinétiques obtenues par les expériences. En effet, la mesure de leur taille finale, et donc du nombre n_f de molécules par cristal, nous permettent de déterminer la concentration des cristaux c_n (équation 5).

8.1. Microscopie à force atomique (AFM)

Dès la fin d'une expérience, une très petite quantité du gel contenant les cristaux est largement étendue sur la lamelle de verre, en vue des observations en microscopie optique ou par force atomique (AFM). Ces dépôts sont effectués immédiatement après le choc. Sinon, au contact de la solution saturée, une très lente « maturation d'Ostwald » tendrait à faire progresser la taille de quelques cristaux sous forme d'aiguilles à travers le gel (cette maturation a en effet été observée en quelques heures et a remplacé les cristallites du gel par des aiguilles millimétriques). Ces dépôts sont rincés et séchés rapidement à la fois pour éliminer la solution saturée et pour disperser le gel en cristaux isolés sans toutefois dissoudre les cristaux. Mais cette opération est délicate et la mesure de la taille finale peut être entachée d'une incertitude.

Les observations en microscopie optique par AFM ont été réalisées avec un NanoIR1 (Anasys Instruments, CA USA). Le mode tapping dans l'air a été utilisé (fréquence du levier = 325 kHz rigidité = 40 N/m). Au moins 3 différentes régions de chaque échantillon ont été étudiées en utilisant une fréquence de balayage de 0,1 Hz, une fenêtre de balayage de $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ et 500 points par ligne.



Figure 14 : Montage du microscope à force atomique de l'ICP. À gauche : vue générale de l'appareil nanoIRTM (@Ansys Instruments). À droite : Position de l'échantillon au-dessus du levier.

8.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission et ses équipements permettent d'obtenir des données sur l'organisation multi-échelles (morphologie, micro- et nano-texture, structure). Les échantillons doivent être minces afin d'être transparents aux électrons. Ceci nécessite donc des méthodes de préparation et d'observation adaptées et spécifiques à ces matériaux complexes.



Figure 15 : Montage du microscope électronique à transmission MET STEM JEOL 1400 au laboratoire du CNRS de GIF- sur-Yvette.

Dès la fin d'une expérience de cristallisation, une goutte de gel des cristaux est déposée sur une grille spécifique pour ce genre d'études. Puis, la grille est exposée pendant quelques minutes à l'air pour sécher la goutte. Les observations microscopiques ont été effectuées sur la plateforme IMAGERIE-GIF : Cytométrie, Microscopie Électronique et Microscopie Photonique du CNRS à Gif-sur-Yvette.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans les solutions d'indice de sursaturation très élevé, l'onde de choc laser produit la formation de très petits cristaux en forte concentration. Afin d'obtenir une cristallisation homogène, un grand nombre de germes doit être formé, donc par un laser très puissant et une sursaturation élevée. Durant le choc, la concentration des noyaux induite par le laser est beaucoup plus grande que celle de la lente nucléation spontanée qui est négligeable. Pendant la croissance, la distribution des molécules sursaturées sur un grand nombre de noyaux se traduit par de petites particules qui restent en suspension homogène jusqu'à la taille finale. L'étude précédente³³ de 2012 avait démontré la nécessité de mesurer par AFM la taille finale des nanocristaux afin d'en déduire la concentration des noyaux et de déterminer la constante de vitesse d'accrétion initiale à partir des signaux cinétiques.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet des différents paramètres, notamment le dépôt de l'énergie laser, le volume d'échantillon, la concentration de sursaturation et finalement le parcours optique, sur la cinétique de nucléation et systématiquement aussi sur la taille finale des cristaux, mesurée par AFM. De plus, dans quelques cas, non seulement la taille mais également la forme des cristaux ont été déterminées par microscopie électronique à transmission. Ainsi, les signaux résolus en temps ont pu être analysés selon un modèle de cinétique homogène (MCH) et donner accès aux constantes de vitesse absolues de la croissance par accrétion de molécules sursaturées sur les noyaux.

1. INFLUENCE DE L'ÉNERGIE DE L'IMPULSION

Dans la littérature sur la cristallisation, il est déjà souvent mentionné que la cinétique de la croissance et la taille finale des cristaux sont très sensibles aux conditions expérimentales. Parmi elles, la plus importante est l'énergie déposée, ici par l'onde de choc laser, qui génère une certaine concentration en noyaux. De temps en temps, l'énergie absorbée de l'impulsion laser sélectionnée est beaucoup plus faible ou plus élevée qu'en moyenne. Cependant, pour une expérience donnée, le signal cinétique et la taille finale du cristal résultent tous deux de la concentration en noyaux produite et sont donc liés de manière univoque. La Figure 16 présente les exemples de deux signaux cinétiques, l'un typique et l'autre particulièrement intense, et les images des cristaux finaux correspondants pour ces deux impulsions différentes, les autres conditions étant égales par ailleurs : la concentration de la solution sursaturée est $c_0 = 5,5 \text{ M}$ ($S = 2,04$), le volume dans la cellule est $V = 0,5 \text{ mL}$ et le parcours optique est $l = 10 \text{ mm}$.

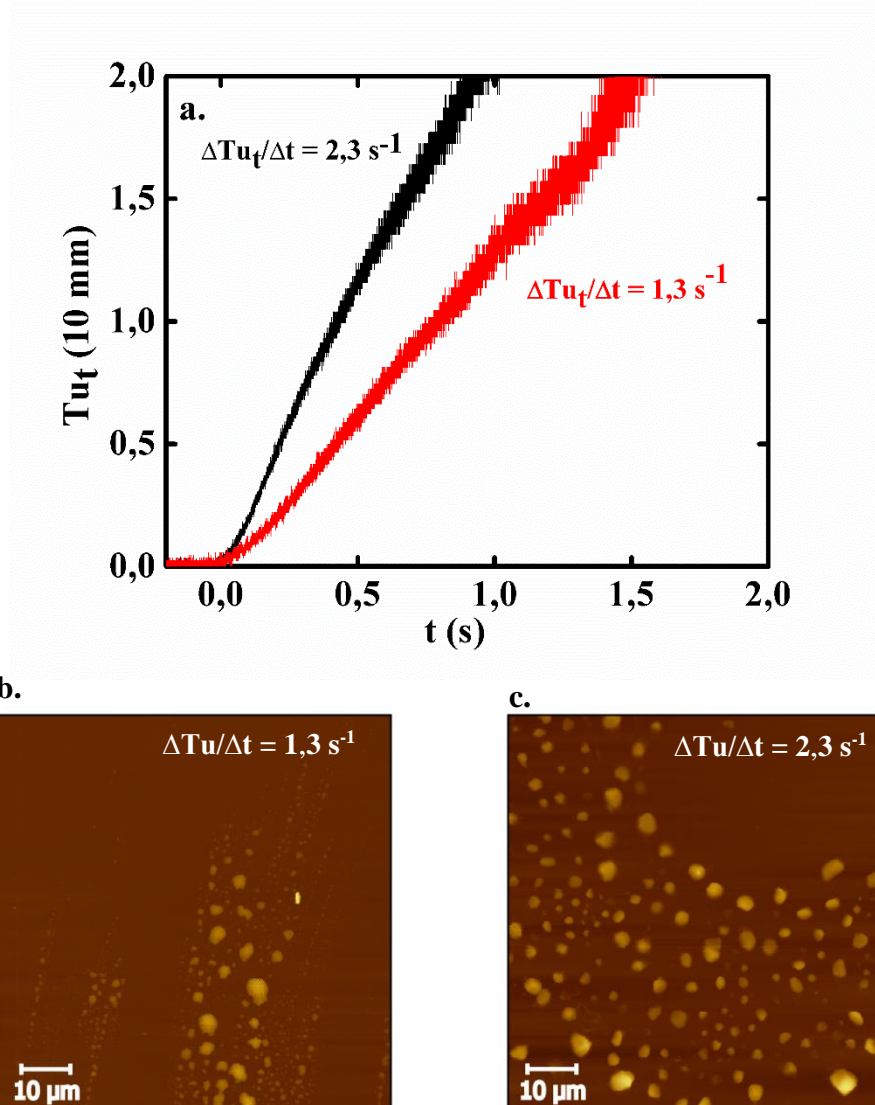


Figure 16 : *En haut :* Variation de la turbidité en fonction du temps pour deux impulsions différentes ($c_0 = 5,5 \text{ M}$, $V = 0,5 \text{ mL}$ et cellule $10 \times 10 \text{ mm}^2$) montrant l'effet de l'énergie absorbée. *En bas :* Images correspondantes en AFM des cristaux fins (gauche : signal rouge, droite : signal noir).

Plus la turbidité augmente rapidement, plus petits sont les cristaux : pour $\Delta Tu_t / \Delta t = 2,3 \text{ s}^{-1}$, le diamètre est $d_f = 1,8 \text{ }\mu\text{m}$ et pour $\Delta Tu_t / \Delta t = 1,3 \text{ s}^{-1}$ le diamètre est $d_f = 1,92 \text{ }\mu\text{m}$.

En se basant sur les images d'AFM, on peut s'assurer que si le choc de l'impulsion laser est suffisamment puissant, on peut générer de petits cristaux homogène en très grand nombre à côté de quelques paquets de cristaux encore groupée.

La principale caractéristique des signaux cinétiques observés sur un parcours optique de 10 mm est que la turbidité est proportionnelle au temps jusqu'à la limite de détection. Cette particularité a déjà été observée dans l'étude précédente.³³ Cependant, dans les mêmes conditions de $c_0 = 5,3 \text{ M}$ et $l = 10 \text{ mm}$ (Figure 17), la vitesse de la turbidité dans notre étude est significativement plus faible

($0,7 \text{ s}^{-1}$) et le diamètre final du cristal plus grand ($d_f = 2 \text{ }\mu\text{m}$) que dans le travail précédent (20 s^{-1} et $d_f = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$, respectivement).

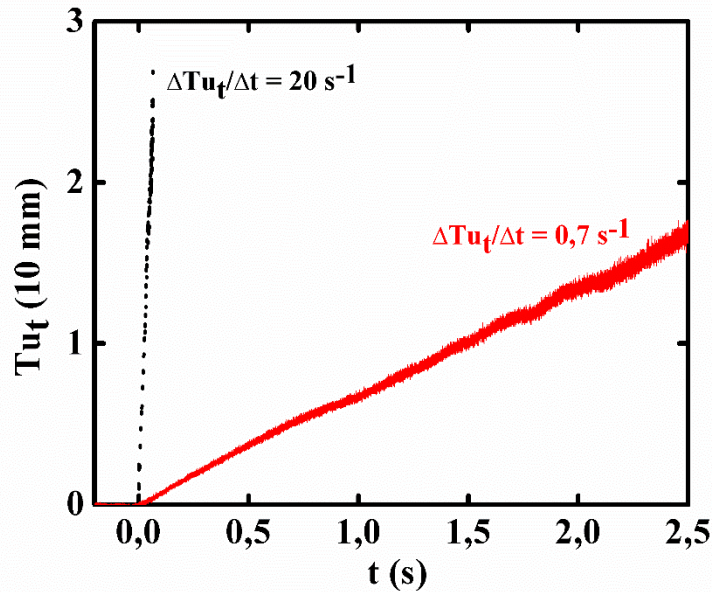


Figure 17 : *En rouge :* Variation de la turbidité en fonction du temps pour $c_0 = 5,3 \text{ M}$, $V = 0,5 \text{ mL}$. *En pointillés noirs :* signal observé dans l'étude précédente³³ sous les mêmes conditions que la présente étude mais avec une énergie absorbée beaucoup plus grande.

Le processus de croissance est essentiellement une réaction d'accrétion auto-catalytique des molécules M de la solution sursaturée d'abord sur un noyau supercritique qui se développe en un cristallite M_n agissant comme catalyseur :



La vitesse de croissance est donc contrôlée par l'augmentation de la concentration du catalyseur M_n avec l'énergie du choc déposée par l'impulsion dans la solution. De toute évidence, l'énergie déposée par les impulsions dans la configuration actuelle est beaucoup plus faible qu'auparavant (Figure 17).³³

La taille finale des cristaux est atteinte lorsqu'ils sont en équilibre avec la solution saturée. La turbidité finale correspondrait à $Tu_f = \gamma_{Tu} \times l \times (c_0 - c_{sat})$. Notons que la limite de détection supérieure étant autour de $Tu_t = 2,5$, la mesure de Tu_t dans des cellules de 10 mm de parcours optique n'est que de quelques % (dans l'exemple de la Figure 17, où Tu_f est égal à 78, elle est de 3,2 %).

2. INFLUENCE DU VOLUME DE SOLUTION

Le faisceau laser est focalisé dans un petit volume où les noyaux supercritiques sont créés, puis la convection provoquée par le choc propage aussitôt ces germes à travers tout le volume de l'échantillon qui est plus grand.

Afin d'estimer l'influence de cette dispersion précoce des noyaux, nous avons comparé la vitesse de la turbidité sur différents volumes de la solution sursaturée $5,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figure 18a). Deux types de cellules avec un parcours optique différent (10 mm et 4 mm) ont été utilisés. En raison de leurs géométries différentes, les séries de volumes possibles étudiés n'étaient pas les mêmes (Figure 18b et c).

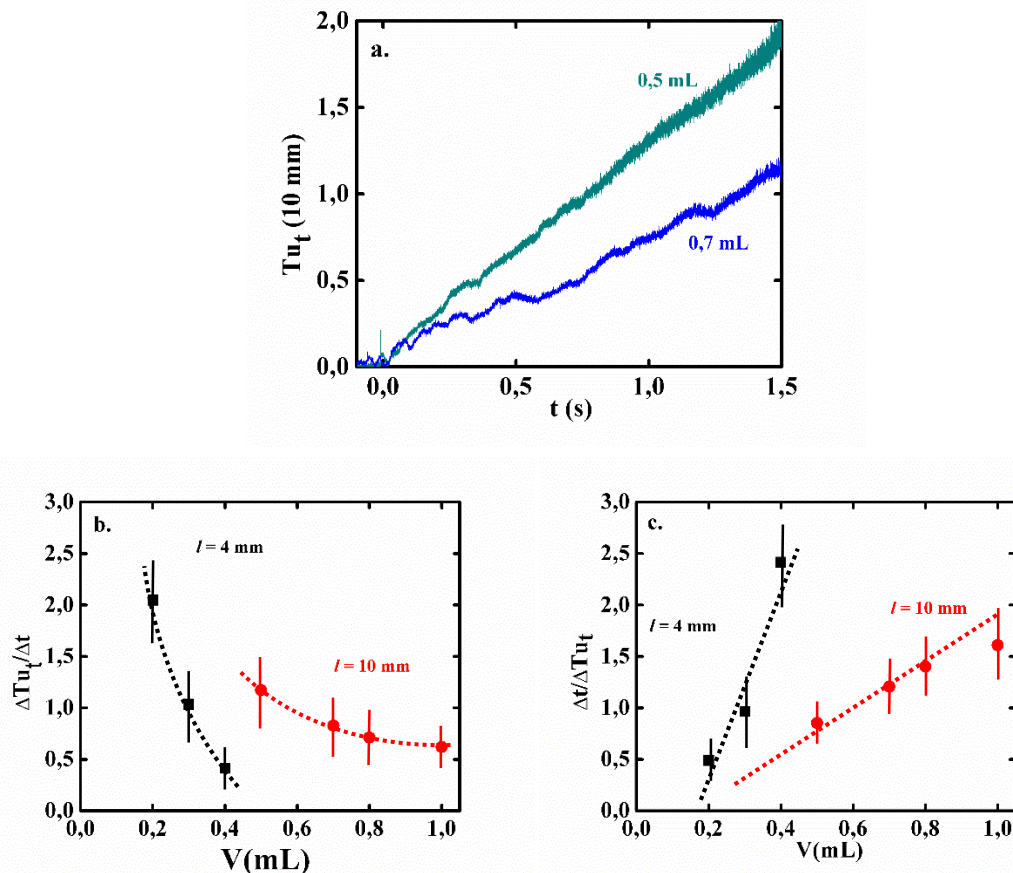


Figure 18 : *a- Variation de la turbidité en fonction du temps et du volume de l'échantillon ($c_0 = 5,5 \text{ M}$, $V = 0,5 \text{ mL}$ (en vert) et $0,7 \text{ mL}$ (en bleu), $l = 10 \text{ mm}$). b- Variation de la vitesse de la turbidité initiale en fonction du volume de l'échantillon de solution de $5,5 \text{ M}$ (en rouge : $l = 10 \text{ mm}$ dans une cellule $10 \times 10 \text{ mm}^2$, en noir : $l = 4 \text{ mm}$ dans une cellule $10 \times 4 \text{ mm}^2$). c- Variation de l'inverse de la vitesse initiale de la turbidité en fonction du volume (données de la Figure 18b).*

De toute évidence, pour les deux types de cellules, la vitesse de la turbidité diminue lorsque le volume augmente. Notons que c'est le même nombre de germes qui est créé par le laser, mais ils sont rapidement dilués dans des volumes variables. De plus, malgré l'incertitude des mesures, inhérente au phénomène de cristallisation, la vitesse augmente comme l'inverse du volume V (Figure 18), comme attendu d'une dilution précoce des noyaux par convection immédiatement après le choc à partir du même volume de focalisation du laser. On note aussi que les pentes de la Figure 18c sont dans le même rapport que les trajets optiques.

3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SURSATURÉE DE KNO_3

Nous avons été obligé de faire plusieurs tests sur différentes concentrations afin de trouver la meilleure concentration correspondant à l'énergie du laser et possédant une durée de métastabilité suffisante pour qu'on puisse faire l'expérience. Après réglage de tous ces paramètres, j'ai réussi finalement à déterminer les conditions qui permettaient une cristallisation homogène.

Nous avons pu observer la formation homogène complète de cristallites uniquement pour des concentrations sursaturées égales ou supérieures à $c_0 = 4,3 \text{ M}$ (Figure 19).

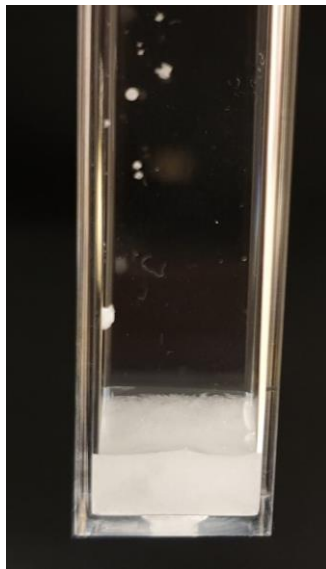


Figure 19 : Photographie d'une suspension figée de petits cristaux à l'état final produits par une impulsion laser puissante et focalisée par la lentille ($c_0 = 5,5\text{M}$, $l = 10\text{mm}$).

En dessous de cette valeur, la concentration de noyaux et de cristaux est beaucoup plus faible, et ils grandissent jusqu'à des tailles plus grandes, précipitent et continuent de croître dans le fond

de la cellule, dans des conditions non homogènes. Ils acquièrent finalement la forme spécifique de cristaux en forme de longues aiguilles millimétriques de KNO_3 , qui grandissent à partir de ces premiers cristaux comme dans le cas de faible impulsion laser à cause d'un mauvais réglage de la focalisation de la lentille (Figure 20). La cinétique n'est pas homogène dans tout le volume et les signaux ne sont pas exploitables.

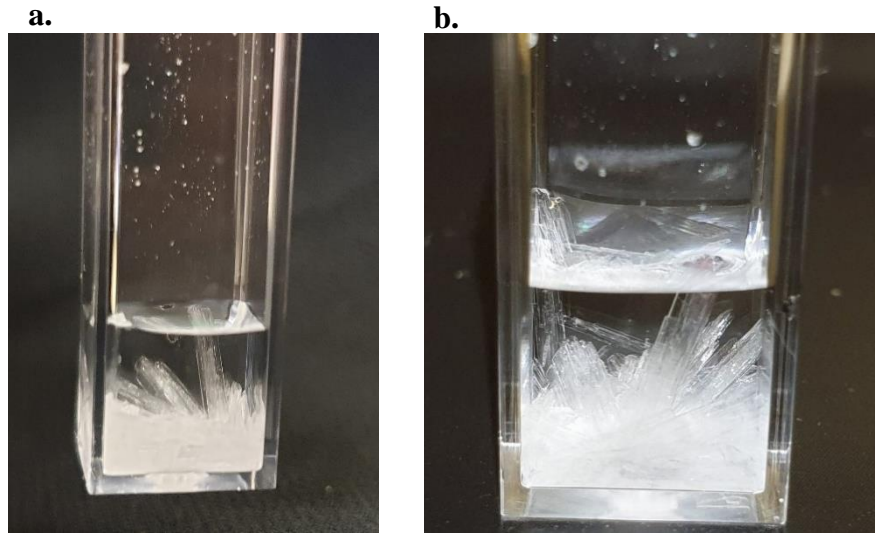


Figure 20 : Photographies d'un échantillon cristallisé ($l = 10 \text{ mm}$) contenant une masse de cristaux en aiguilles : **a-** par une impulsion laser faible ($c_0 = 5,3 \text{ M}$), **b-** par une impulsion laser puissante mais une concentration de sursaturation faible ($c_0 = 4 \text{ M}$).

La Figure 21 (en haut) présente des signaux cinétiques pour les concentrations 4,9, 5,3 et 5,5 M avec le même volume d'échantillon (0,5 mL) et le même parcours optique ($l = 10 \text{ mm}$).

Pour chaque signal, le diamètre des cristaux finaux est mesuré par AFM (Figure 21 en bas). On voit que la concentration de sursaturation a une influence très importante sur la vitesse (Figure 21b). La taille des cristaux finaux observée par AFM augmente légèrement lorsque la concentration diminue : $d_f = 1,8 \mu\text{m}$ à 5,5 M, $1,9 \mu\text{m}$ à 5,3 M et $2 \mu\text{m}$ à 4,9 M, (mais notons que le nombre de molécules par cristal augmente comme le cube du diamètre).

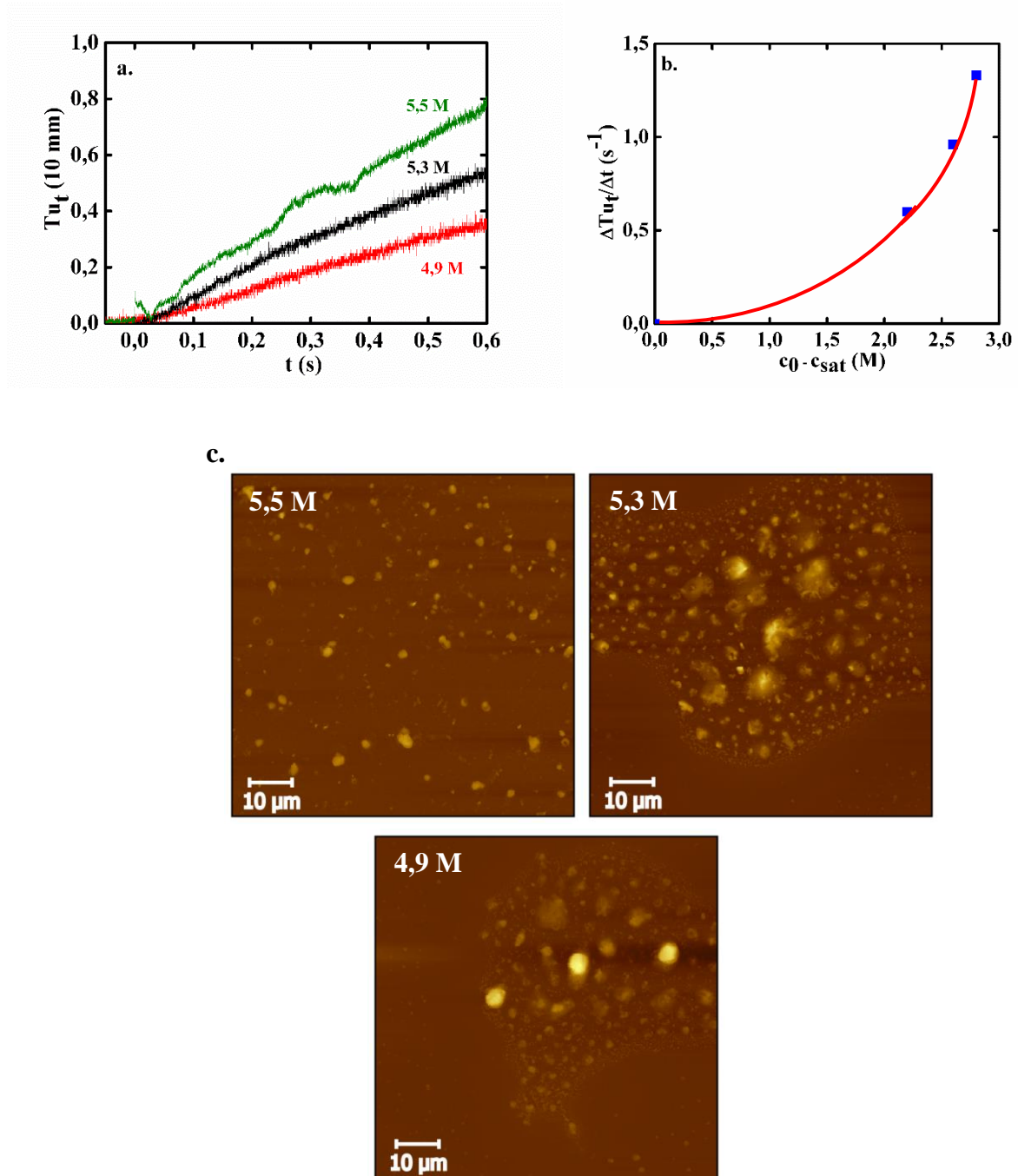


Figure 21 : **a**- Signaux cinétiques pour trois différentes solutions (5,5 M, 5,3 M et 4,9 M) pour $l = 10$ mm et $V = 0,5$ mL. **b**- Variation de la pente initiale en fonction de la différence entre les concentrations de KNO_3 sursaturées et saturées. **c**- Images d'AFM correspondant aux cinétiques de la **Figure 21a**.

4. INFLUENCE DU PARCOURS OPTIQUE

Nous souhaitons observer la croissance dans une zone de temps plus étendue et pour une fraction de cristallisation totale plus grande que dans les travaux précédents. Or la turbidité maximale mesurable par le montage de détection est de $Tu_{max} = 2,5$. J'ai donc irradié des solutions sursaturées dans des cellules de parcours optiques plus courts que précédemment. Comme dans les cellules de 10 mm (Figure 19), une impulsion laser provoque l'apparition d'une suspension opaque et figée, composée de petits cristaux serrés les uns contre les autres et séparés par un léger film de solution saturée.

A volume égal, le phénomène de croissance doit se dérouler de la même façon quel que soit le parcours optique, mais il est nécessaire de diminuer l pour observer pour la courbe de croissance des fractions de plus en plus importantes de la cristallisation totale. Cette influence ne peut être étudiée qu'avec trois cellules de différentes formes (Figure 12). Sur la Figure 22, la concentration de sursaturation est $c_0 = 5,5$ M. La cinétique de croissance avec un parcours optique de 4 mm ou 2 mm est observée avec le même volume $V = 0,3$ mL. Le signal pour 10 mm a été obtenu avec un volume différent ($V = 0,5$ mL) et a été normalisé selon la loi inverse de la Figure 21. À chaque instant, la turbidité est proportionnelle au parcours optique, donc la vitesse initiale l'est aussi aux incertitudes près (Figure 22b), malgré la différence dans les géométries des cellules qui, à volume égal V influence donc peu l'énergie transférée par l'impulsion et donc la concentration en noyaux C_n .

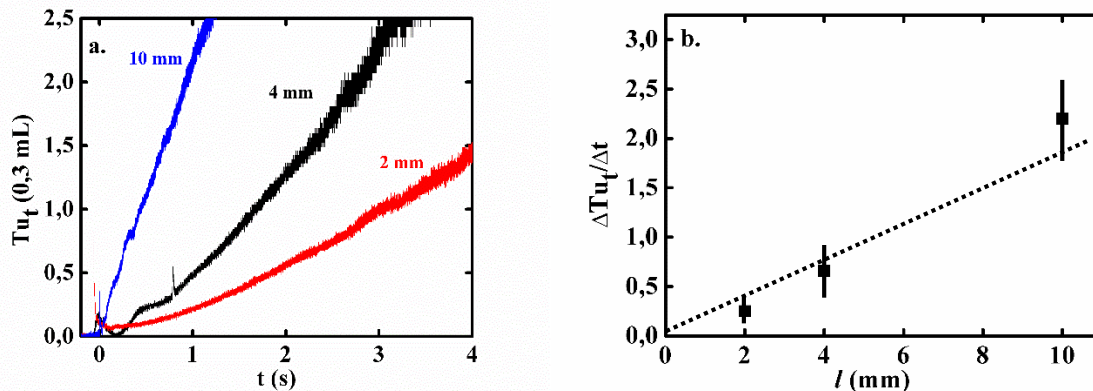


Figure 22 : Influence du parcours optique sur l'évolution temporelle de la turbidité. **a-** La concentration de sursaturation initiale est $c_0 = 5,5$ M et le volume d'échantillon est $V = 0,3$ mL. Le signal à $l = 10$ mm ($V = 0,5$ mL) est normalisé pour le volume 0,3 mL en accord avec la Figure 21. **b-** Variation de la vitesse initiale de la turbidité en fonction du parcours optique.

Lorsque le même phénomène de croissance cristalline se produit dans des cellules de parcours optique encore plus court, c'est-à-dire 1 mm obtenu en introduisant une lame de verre d'épaisseur 1 mm dans la cellule 10×2 mm², le signal cinétique est observé pendant un temps encore plus

long comme dans l'exemple de la Figure 23. Dans la partie initiale, bien que beaucoup moins intense que pour les trajets optiques plus longs, la turbidité $Tu_{t, 1 \text{ mm}}$ augmente également proportionnellement au temps comme dans le signal pour $Tu_{t, 10 \text{ mm}}$ (Figure 23). Mais, étant donné que le volume dans ces cellules minces n'est que de $V = 0,065 \text{ mL}$, une normalisation de la vitesse $\Delta Tu_{t, 1 \text{ mm}} / \Delta t$ comme sur la Figure 22 pour le même volume $0,3 \text{ mL}$ entraînerait une valeur inférieure à celle interpolée (Figure 23). En fait, une partie de l'énergie de l'onde de choc est perdue car elle est également transférée aux parois et à la lame en verre servant d'espaceur. Ceci est confirmé par le diamètre final des cristaux (Figure 23b) qui est systématiquement un peu plus grand dans les cellules de 1 mm que dans les cellules de parcours optique plus grand.

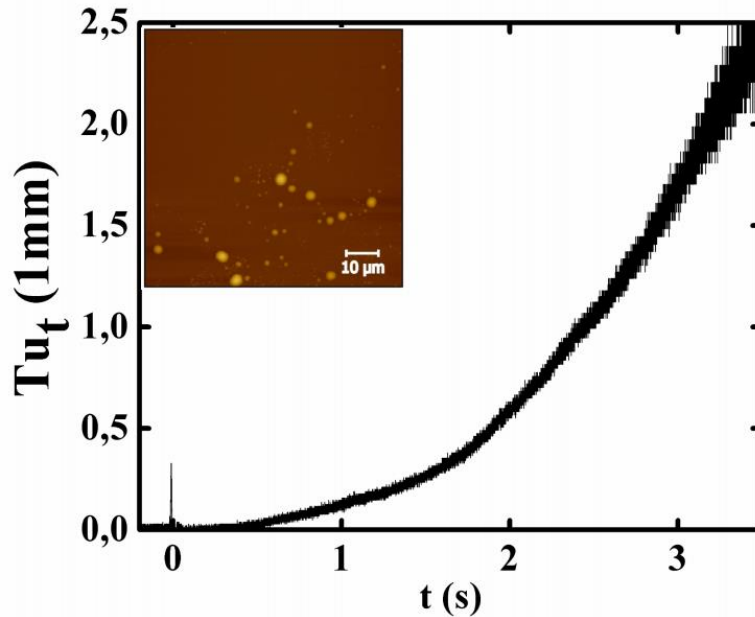


Figure 23 : Signal cinétique de la solution de concentration $c_0 = 4,9 \text{ M}$ pour un parcours optique de 1 mm . La valeur de la concentration cristalline c_n est calculée à partir du diamètre final d_f observé par AFM (en insert).

Cependant, dans la deuxième partie du signal, la caractéristique importante est que la vitesse de la turbidité est continuellement accélérée. Un phénomène similaire, mais moins marqué, est observé à 4 et 2 mm (Figure 22). Du fait que la concentration en noyaux est fixée immédiatement après le choc de l'impulsion et que la nucléation spontanée est indétectable jusqu'à quelques minutes, il est exclu que l'accélération résulte d'une augmentation de la concentration en noyaux. En revanche, pendant la croissance, le nombre de sites d'accrétion possibles sur chaque cristal peut rapidement augmenter avec la surface cristalline.

Comme dans le cas du parcours optique de 10 mm , quand la concentration de la solution est plus élevée, la cinétique est plus rapide et la taille des cristaux finaux, observée par AFM, est légèrement plus petite (Figure 24 en bas). La vitesse étant liée à la concentration en noyaux et cette concentration pouvant être déduite de la taille finale des cristaux, il existe en effet une relation univoque entre la vitesse et le diamètre final des cristaux. Mais comme l'énergie déposée par

impulsion dans une cellule de $l = 1$ mm est plus faible que dans une cellule de $l = 10$ mm, les diamètres finaux sont en général plus grands.

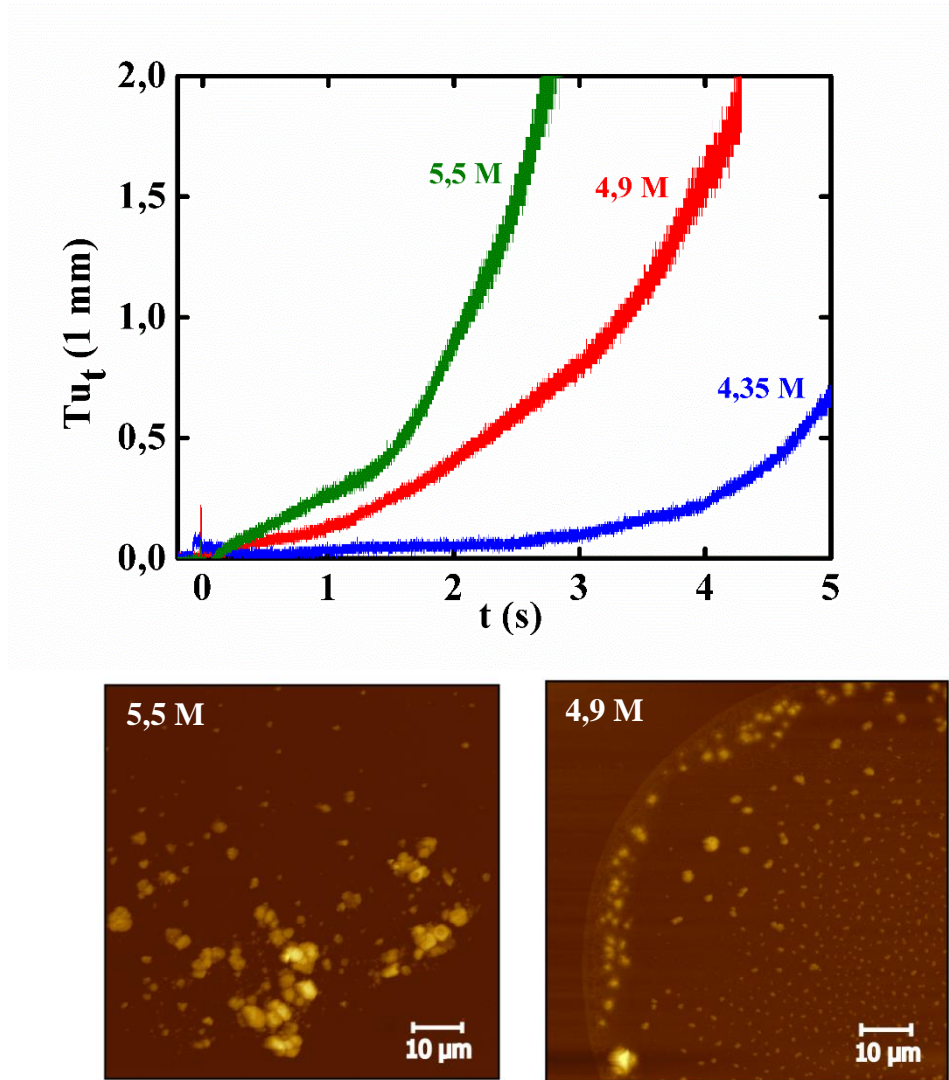


Figure 24 : Signaux cinétiques pour trois différentes solutions (5,5, 4,9 et 4,35 M) pour $l = 1$ mm (en haut) et images d'AFM correspondantes des cristaux finaux (en bas).

La Figure 25 présente les images de MET d'un échantillon de concentration 5,3 M avec une meilleure résolution que par AFM, permettant de découvrir aussi la forme des cristaux. Les diamètres des cristaux sont environ $d_f = 1,8 - 2,2 \mu\text{m}$. Certains cristaux isolés et d'autres, encore groupés, sont souvent légèrement allongés et présentent des facettes et parfois deux sommets pyramidaux opposés avec des facettes à angles spécifiques de 60° comme des cristaux naissants orthorhombiques.

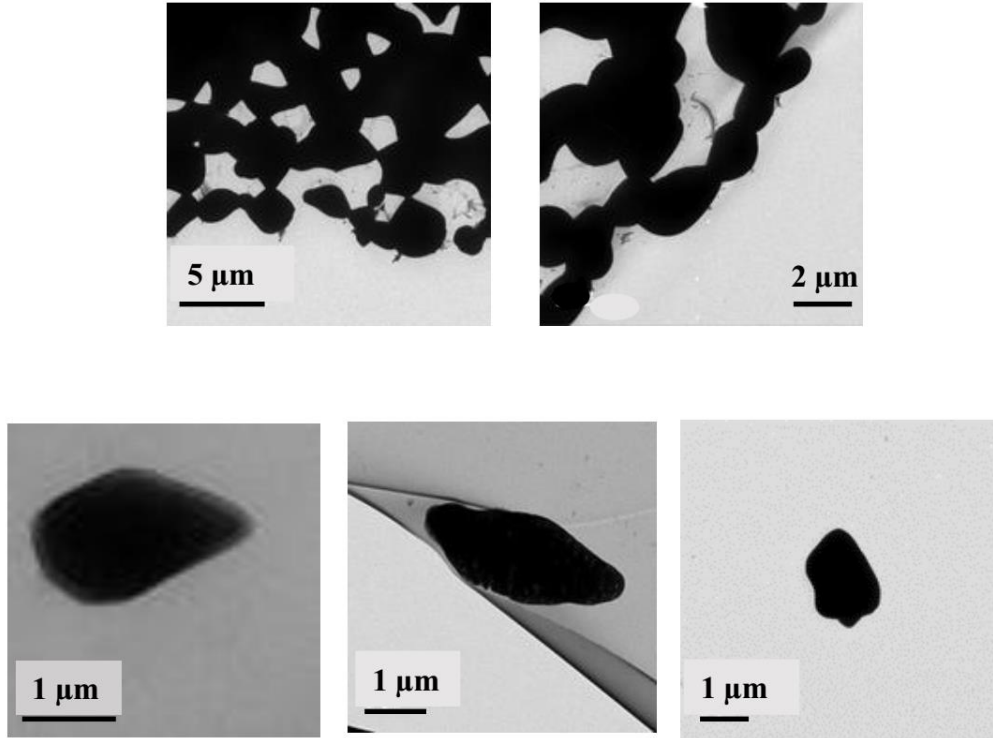


Figure 25 : Images par MET de cristaux fins à la concentration de sursaturation $c_0 = 5,3 M$ avec un volume d'échantillon $V = 0,065 mL$ et un parcours optique de $l = 1 mm$. **En haut :** Groupes de cristaux. **En bas :** Cristaux isolés. Dans toutes les images, on observe que certains cristaux présentent des pointes pyramidales (parfois deux opposées) avec des facettes avec des angles à 60° .

En raison de la résolution, la forme observée par AFM est en moyenne presque sphérique. Cependant, sur certaines lamelles préparées pour l'imagerie AFM, dans des zones où la suspension de cristaux est dense malgré la dispersion avant séchage, nous observons que les cristallites sont organisées en suprastructures bidimensionnelles, ce qui implique d'abord une certaine homodispersité des diamètres (Figure 26). Ils sont alignés en lignes courtes et en branches à des angles également proches de 60° qui correspondent aux angles observés par MET. D'autres suprastructures ressemblent à des flocons de neige mais elles sont constituées de plusieurs monocristaux individuels. Apparemment, lors du séchage, les cristaux sont attirés fortement par leurs sommets pyramidaux et leurs facettes (111) suivant des orientations privilégiées comme l'illustre le schéma de la Figure 26d. Ce schéma s'inspire des formes pyramidales des cristaux individuels observés par MET et des superstructures observées par AFM.

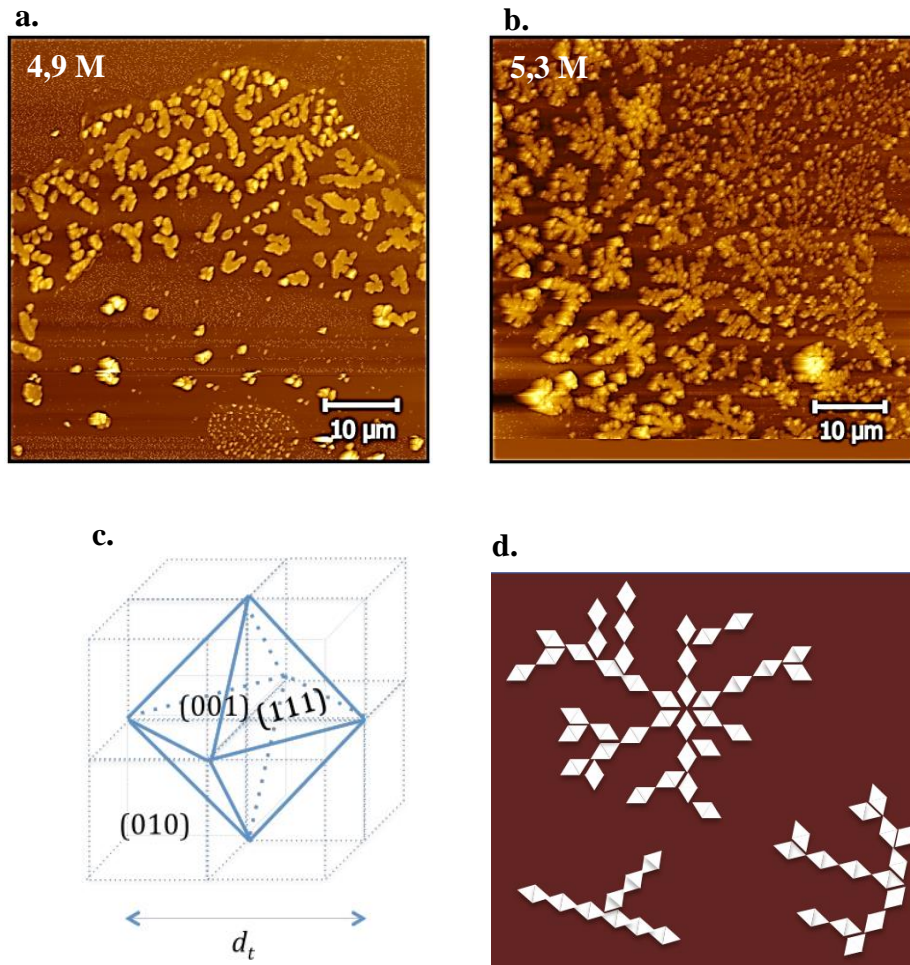


Figure 26 : Images en AFM de groupes de cristaux de KNO_3 après dépôt sur la lame, dilution partielle et séchage ($l = 1 \text{ mm}$). Ils sont organisés en suprastructures hexagonales avec des angles de 60° : **a-** $c_0 = 4,9 \text{ M}$. **b-** $c_0 = 5,3 \text{ M}$. **c-** Cristal bipyramidal de KNO_3 avec la facette (111). **d-** Reconstitution des assemblages : bien que les cristaux réels ne soient pas de forme parfaite, le schéma présente des suprastructures ordonnées de cristaux bipyramidaux contrôlés par l'interaction entre leurs sommets le long d'orientations préférentielles en lignes droites selon l'axe 100 et entre leurs facettes (111) en dendrites à 60° .

5. MÉCANISMES DE CROISSANCE SUIVANT UN MODÈLE EN CINÉTIQUE HOMOGÈNE (MCH)

On observe que sous des conditions données d'indice de sursaturation, de volume d'échantillon et de parcours optique, la cinétique de croissance est nettement sensible à l'énergie déposée. Cependant, les paramètres expérimentaux du signal cinétique et de la taille finale des cristaux sont en relation univoque. La mesure du diamètre final peut nous permettre de déterminer la concentration des noyaux et les constantes de vitesse du processus.

Il est clair que les signaux cinétiques présentent deux composantes : i) une composante initiale à vitesse constante, observée en particulier avec un parcours optique de 10 mm, et ii) une seconde composante à vitesse accélérée en continu, particulièrement observée avec le parcours optique très court de 1 mm. Une telle cinétique de croissance composite avec une période d'induction est souvent rapportée dans la littérature lorsque les cristaux sont produits par réaction chimique, mélange avec un anti-solvant, ... Parce que la Théorie de la Nucléation Classique explique que la formation de noyaux supercritiques est nécessaire avant de commencer la croissance en cristaux, la période d'induction initiale est systématiquement attribuée à la formation spontanée de noyaux supercritiques. Cependant, malgré une certaine ressemblance des courbes cinétiques que nous avons obtenues en deux zones, notre méthode produit les germes critiques de nucléation extrêmement rapidement pendant et juste après l'impulsion de 7 nanosecondes. Les noyaux supercritiques sont induits presque instantanément, sans aucune post-réaction chimique et en grand excès par rapport à la nucléation spontanée, qui est beaucoup plus lente et négligeable.

Par conséquent, l'attribution dans la littérature de la composante initiale de la vitesse à un processus de nucléation est exclue et nous concluons que ce processus initial est dû à une première croissance sur les noyaux induits par les impulsions. Nous allons considérer comment interpréter les signaux cinétiques obtenus dans des conditions de cinétique homogène (MCH).

5.1. Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse, et un nombre fixe de sites

Lors de la transition rapide entre la solution sursaturée et les cristaux, la cascade de processus auto-catalytiques d'accrétion d'une molécule dissoute M sur les noyaux, puis sur les cristaux M_n se développant en M_{n+1} avec une constante de vitesse k (équation 6), coexiste avec une cascade de réactions de dissolution de M_n en M_{n-1} avec une constante de vitesse du premier ordre $k_{diss} = k \times c_{sat}$ (équation inverse de 6). La concentration des cristaux en croissance M_n est $c_{n,t}$ et chaque cristal contient n_t molécules. Comme déjà indiqué,³³ la dérivée de la concentration à l'instant t de toutes les molécules incorporées dans les cristaux de M_n ($d(n_t \times c_{n,t}) / dt$) est globalement égale à la dérivée de l'appauvrissement de la concentration en molécules dans la solution c_t et est proportionnelle à $k (c_t - c_{sat})$ et à la concentration des sites d'accrétion $N \times c_{n,t}$ sur les cristallites en croissance (avec N par cristal) :

$$d(n_t \times c_{n,t}) / dt = - dc_t / dt = k \times (c_t - c_{sat}) \times N \times c_{n,t} \quad (7)$$

$$\text{et } dTu_t / dt = \gamma_{Tu,t} \times l \times d(n_t \times c_{n,t}) / dt \quad (8)$$

À des temps très courts, quelles que soient les conditions, c_t reste proche de c_0 et, comme illustré notamment pour les parcours optiques $l = 10$ mm, 4 mm, et 1 mm (Figures 16-24), la turbidité est initialement proportionnelle au temps. Ce processus de croissance d'ordre zéro implique que la

concentration des cristallites en croissance est également constante en tant que c_n , et égale à la concentration des noyaux supercritiques initiaux créés par l'impulsion laser. En fait, l'augmentation de la concentration cristalline par création spontanée de noyaux supercritiques est négligeable car elle est beaucoup plus lente que la nucléation initiale induite par l'impulsion laser et que la croissance complète. Enfin, le coefficient de turbidité par molécule de cristal γ_{Tu} est constant en fonction de temp, donc en fonction de la taille du cristal (Annexe 1). De plus, la concentration des noyaux ou des cristaux en croissance c_n ne diminue pas car elle est très faible par rapport à la concentration sursaturée c_0 , et la coalescence cristalline ($M_n + M_n$) est peu probable par rapport à l'accrétion auto-catalytique ($M_n + M$). Par conséquent, la croissance auto-catalytique (6) se produit à concentration constante c_n , uniquement par accrétion sur M_n d'une molécule supplémentaire M à partir de la phase sursaturée. De plus, la variation proportionnelle au temps de la turbidité implique que le nombre de sites d'accrétion N sur chaque cristallite en croissance est également indépendant de sa taille dans cette plage de temps. Parmi les différents sites capables de fixer une prochaine molécule supplémentaire, seuls les sommets ($N = 6$ pour un cristal bipyramidal) présentent cette caractéristique, et, au moins dans la première plage de temps, ce sont donc les sites d'accrétion prédominants (Figure 27a).

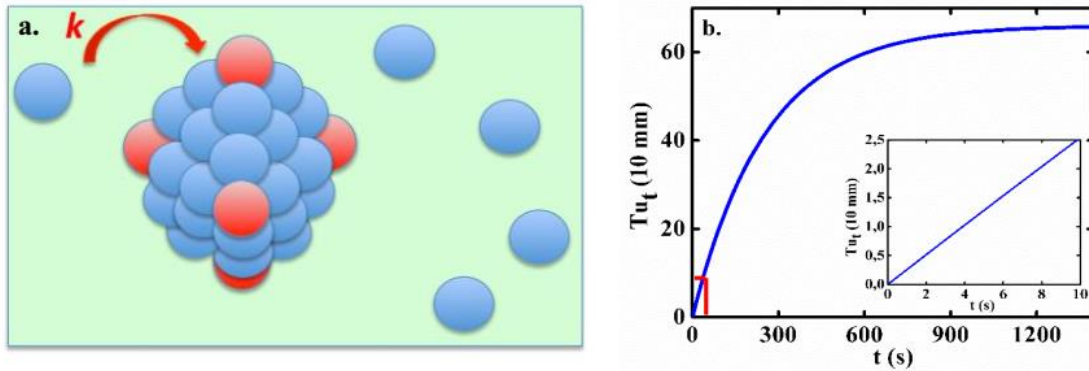


Figure 27 : a- Modèle de mécanisme d'accrétion auto-catalytique sur une concentration fixe de noyaux. b- Augmentation de la turbidité correspondante jusqu'à l'équilibre final ($c_0 = 4,9 M$, $Tu_f = 66$, $c_n = 1,4 \times 10^{-11} M$). Accrétion uniquement sur les sommets avec une constante de vitesse $N \times k = 2,8 \times 10^8 L mol^{-1} s^{-1}$, $l = 10 mm$. Le cadre rouge correspond à la limite de détection du système pour $l = 10 mm$, agrandi en insert.

À temps plus long cependant, la concentration de la solution c_t diminuerait progressivement de c_0 à la concentration d'équilibre c_{sat} . L'intégration générale de (8) avec une valeur constante de $N \times c_n \times k$ conduirait à une diminution exponentielle de c_t à c_{sat} et à une augmentation exponentielle de $(n_t \times c_n)$ à $(c_0 - c_{sat})$. Donc :

$$Tu_t = \gamma_{Tu} \times l \times (n_t c_n) = \gamma_{Tu} \times l \times (c_0 - c_{sat}) \times (1 - \exp(-N \times c_n \times k \times t)) \quad (9)$$

Le plateau de la Figure 27b, correspond à la transition complète de la solution sursaturée en cristaux avec la taille finale et la solution saturée :

$$Tu_f = \gamma_{Tu} \times l \times (c_0 - c_{sat}) \quad (10)$$

Notons que la limite supérieure de la turbidité détectée par le photomultiplicateur (en rouge dans l'insert de la Figure 27) n'est que de 3,8% de la valeur finale pour $l = 10$ mm et 4,9 M.

La partie initiale du signal de Tu_t ($c_t c_0$) est en effet proportionnelle au temps comme dans l'encadré de la Figure 27b, avec une vitesse :

$$dT_u_t / dt = \gamma_{Tu} \times l \times (c_0 - c_{sat}) \times N \times c_n \times k. \quad (11)$$

Selon les résultats expérimentaux et la relation (11), la vitesse à une concentration sursaturée c_0 et un parcours optique l donnés est en effet proportionnelle à la concentration en noyaux c_n , qui varie comme l'inverse du volume de l'échantillon (Figure 18c). La vitesse augmente avec la concentration sursaturée c_0 (Figure 22). Cependant, la variation en fonction de c_0 est complexe, comme déjà observé dans l'étude précédente,³³ car c_0 régit la force du choc de laser et donc aussi c_n .

Le Tableau 2 présente, pour une série d'expériences avec un parcours optique de 10 mm, les valeurs correspondantes de la pente initiale du signal cinétique et du diamètre final du cristal, toutes deux dépendant univoquement de la concentration des noyaux, donc de l'énergie du choc déposée. Le nombre de molécules par cristal n_f est calculé à partir de d_f par la relation (12) et c_n par la relation (5)). Le nombre final de molécules par cristal n_f est dérivé de la masse spécifique ρ de KNO_3 , du poids moléculaire M , du diamètre final du cristal d_f et du nombre d'Avogadro N_A :

$$n_f = \pi \times d_f^3 \times N_A \times \rho / 6 M_w \quad (12)$$

Rappelons que la concentration constante de cristaux c_n est :

$$c_n = (c_0 - c_{sat}) / n_f \quad (5)$$

Remarquons que le diamètre des cristaux d_f , et donc n_f (équation 5), varie peu avec la concentration de sursaturation c_0 car la concentration des noyaux c_n augmente aussi dans le même sens que $(c_0 - c_{sat})$.

Tableau 2 : Valeurs de la constante de vitesse k calculées d'après l'équation (11), la vitesse $\Delta Tu_t / \Delta t$ et le diamètre final du cristal d_f . Le volume de l'échantillon est de 0,5 mL et $N = 6$.

c_0 (M)	$c_0 - c_{sat}$ (M)	l (mm)	$\Delta Tu_t / \Delta t$	d_f (nm) $\pm 10\%$	$V_{cristal}$ (10^9 nm ³)	n_f (10^{10} moléc./cristal) $\pm 30\%$	c_n (10^{-11} M) $\pm 30\%$	k (10^7 M ⁻¹ s ⁻¹) $\pm 30\%$
5,5	2,8	10	1,15	2000	4,2	5,3	5,3	4,5
5,5	2,8	10	1,38	1920	3,7	4,7	6,0	4,8
5,5	2,8	10	2,3	1800	3,1	3,8	7,3	6,6
5,3	2,6	10	1,38	2000	4,2	5,3	4,9	5,9
5,3	2,6	10	0,759	1800	3,1	3,8	6,8	2,3
4,9	2,2	10	0,667	2000	4,2	5,3	4,2	3,3

La constante de vitesse d'accrétion k doit être indépendante des conditions expérimentales, et l'incertitude sur sa valeur provient principalement de l'incertitude sur la détermination du diamètre. L'incertitude sur les valeurs de n_f et c_n , ainsi que sur la valeur de k , résulte directement de l'incertitude sur d_f^3 , soit $\pm 30\%$.

La valeur moyenne est $k = (4,7 \pm 1,4) \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Elle correspond assez bien à la valeur publiée précédemment ($k = (5 \pm 1,5) \times 10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)³³ avec $N = 6$ pour un cristal bipyramidal, alors que les conditions du déclenchement du choc laser vers les échantillons sont maintenant très différentes comme le montre la concentration des noyaux c_n .

Cependant, grâce à l'observation sur des cellules de 1 mm de la croissance jusqu'à 35 % de la croissance totale, nous avons pu remarquer qu'après la partie linéaire initiale, la courbe ne continue pas selon une forme exponentielle mais qu'elle s'accélère (Figure 23). Ceci ne correspond donc pas à l'approximation proposée selon laquelle la croissance se fait sur des sites préférentiels en nombre fixe (comme les sommets seulement) avec une seule constante de vitesse, ce qui élimine ce premier modèle simple envisagé (Figure 27).

5.2. Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse et un nombre croissant des sites

Pour un parcours optique aussi court que $l = 1 \text{ mm}$ (Figure 25), $Tu_t, 1 \text{ mm}$ à chaque instant est bien inférieur à $Tu_t, 10 \text{ mm}$. Par conséquent, selon la relation (11), la vitesse de croissance de $Tu_t, 1 \text{ mm}$ est aussi plus faible et l'augmentation de la turbidité est observée pendant un temps plus long avant d'atteindre la limite de détection. Il est à noter que la forme de la cinétique expérimentale obtenue est très différente de l'exponentielle de la Figure 27. Après la composante initiale à vitesse constante (Figures 24 et 29), la vitesse expérimentale est continuellement accélérée, ce qui implique qu'à plus long terme, d'autres sites d'accrétion sont désormais efficacement actifs.

Si l'on suppose que l'accrétion se produit de façon isotrope avec la même constante de vitesse k' non seulement sur les sommets mais aussi sur les sites des arêtes et des facettes, le nombre de sites par cristal augmente rapidement avec la taille au cours de la croissance. Si la forme cristalline est bipyramidale avec des facettes équilatérales (111) comme observé par MET, le nombre de sites augmente comme $N' = 4,04 n_t^{2/3}$ (Figure 28, calcul en détail dans l'Annexe). La vitesse de l'augmentation de la turbidité est donc :

$$dT_u_t / dt = \gamma_{Tu} d(n_t \times c_n) / dt = \gamma_{Tu} \times l \times c_n \times k' \times 4,04 \times n_t^{2/3} \times (c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)) \quad (13)$$

L'évolution temporelle de Tu_t résultant de l'intégration numérique de (13) est présentée sur la Figure 28b. La croissance de Tu_t est accélérée, tout au moins tant que la concentration n'approche pas la concentration d'équilibre de saturation. Notons que la limite supérieure de la turbidité détectée (en rouge sur la Figure 28b et dans l'insert) est de 38 % pour $l = 1 \text{ mm}$ et 4,9 M.

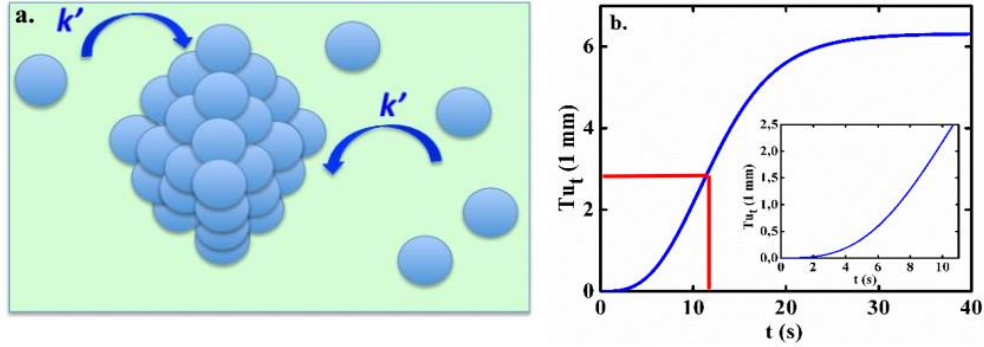


Figure 28 : **a-** Modèle du mécanisme d'accrétion auto-catalytique isotrope avec une même constante d'accrétion k' sur tous les sites. **b-** Augmentation de la turbidité correspondante jusqu'à l'équilibre final ($c_0 = 4,9 M$, $Tu_f = 66$, $c_n = 1,4 \times 10^{-11} M$). Accrétion sur tous les sites d'une cristallite bipyramidale avec la même constante de vitesse $k' = 140 L mol^{-1} s^{-1}$, et $l = 1 mm$. Le cadre rouge correspond à la limite de détection du système, agrandi en insert. Notons qu'à l'origine la courbe est tangente à l'axe des x .

Cependant, il est à noter qu'à $t = 0$ où $n_t = 0$, la dérivée (13) est également égale à zéro. La tangente à l'origine du signal simulé est donc l'axe des abscisses (Figure 28b, en insert). Cette caractéristique particulière, basée sur une accrétion isotrope de molécules sur n'importe quel site de la cristallite, est en désaccord marqué avec les observations expérimentales d'une croissance proportionnelle de la turbidité à temps courts où la pente n'est pas nulle (Figure 21). Notons qu'avec l'hypothèse isotrope de cristallites naissantes autres que bipyramidales, la dérivée en $n^{2/3}$ serait également nulle à $t = 0$. Ce modèle d'accrétion sur tous les sites de surface avec la même constante k' est donc insuffisant.

5.3. Modèle d'accrétion anisotrope avec deux constantes de vitesse d'accrétion

Nous devons donc considérer que l'accrétion est définitivement un processus anisotrope, avec deux constantes de vitesse différentes, soit k sur un nombre fixe de sites (les sommets) qui est responsable de l'augmentation proportionnelle initiale, et k' sur les autres sites (les arêtes et facettes), dont le nombre augmente rapidement avec l'augmentation du diamètre des particules et qui sont responsables de l'augmentation accélérée de la turbidité tant que c_0 n'approche pas c_{sat} (Figure 29). Le nombre de sites est de $N_t' = 4,04 n_t^{2/3}$ (Annexe). Dans l'hypothèse de deux constantes de vitesse d'accrétion distinctes sur les sommets et sur les autres sites d'un cristal bipyramidal, la dérivée de la turbidité est :

$$dT_{ut} / dt = \gamma_{Tu} \times l \times d(n_t \times c_n) / dt = \gamma_{Tu} \times c_n \times (N \times k + 4,04 \times k' \times n_t^{2/3}) \times (c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)) \quad (14)$$

L'intégration par ordinateur de l'équation (14) est présentée sur la Figure 29b.

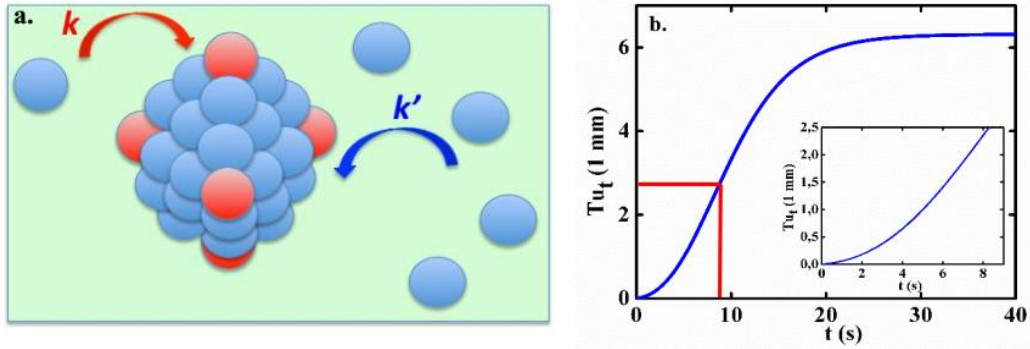


Figure 29 : a- Modèle de mécanisme d'accrétion auto-catalytique anisotrope sur une concentration fixe de noyaux avec deux constantes de vitesses k sur les sommets et k' sur les autres sites. b- Augmentation de la turbidité correspondante jusqu'à l'équilibre final ($c_0 = 4,9 \text{ M}$, $Tu_f = 66$, $c_n = 1,4 \times 10^{-11} \text{ M}$). Accrétion avec une constante de vitesse $N \times k = 2,8 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sur les sites des sommets et avec la constante de vitesse $k' = 140 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sur les autres sites, et $l = 1 \text{ mm}$. Le cadre rouge correspond à la limite de détection du système, agrandi en insert. Notons que la tangente de la courbe à l'origine n'est pas nulle.

La valeur de Tu_f au plateau est indépendante des vitesses : $Tu_f = \gamma_{Tu} \times l \times (c_0 - c_{sat})$. Parce que le chemin optique n'est que de $l = 1 \text{ mm}$, la limite de détection supérieure de Tu_f correspond à près de 38% de Tu_f pour 4,9 M. La spécificité du signal cinétique intégré par ordinateur de la Figure 29b est à la fois de croître linéairement à temps court dans la première partie (et de ne pas être tangent à l'axe des abscisses) et d'être continuellement accéléré dans la deuxième partie, avant de tendre vers l'asymptote quand $c_0 = c_{sat}$. C'est donc le modèle le plus proche des résultats expérimentaux.

Afin d'obtenir la valeur de la constante de vitesse k' , nous avons d'abord calculé la concentration cristalline c_n à partir du diamètre final d_f des cristaux (équation 12), puis ajusté par simulation numérique la courbe de croissance qui correspond à l'équation différentielle complexe (équation 14) (Figure 30) avec les différents signaux expérimentaux. L'ajustement des signaux simulés aux signaux expérimentaux a été effectué en prenant la valeur déterminée ci-dessus de $k = 4,7 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $N = 6$, et en prenant pour chaque signal la valeur de c_n . Des exemples d'ajustement entre les signaux expérimentaux et simulés sont présentés sur les Figures 30 et 31 avec leurs AFM.

Sur la Figure 30 ($c_0 = 5,3 \text{ M}$, $d_f = 1950 \text{ nm}$), la valeur de n_t , qui est donnée sur l'axe des ordonnées à droite, est proportionnelle à Tu_t , mais d_t augmente comme $\sqrt[3]{Tu_t}$. Par exemple, à 1 s, c'est-à-dire à la fin de la partie linéaire, le diamètre est $d_{1s} = 720 \text{ nm}$.

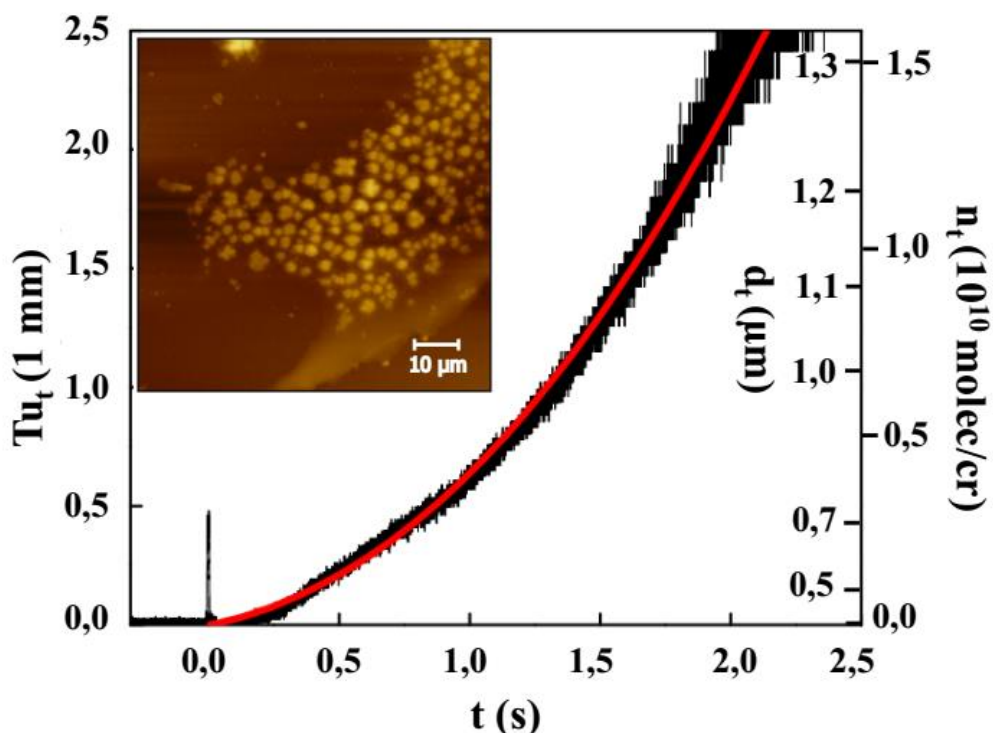


Figure 30 : Ajustement de l'évolution temporelle de Tu_t , d'après la fonction intégrée par ordinateur de l'équation (14) avec le signal cinétique expérimental ($l = 1$ mm, $c_0 = 5,3$ M). L'accrétion de molécules sursaturées est supposée se produire de manière anisotrope avec la constante de vitesse d'accrétion $k = 4,7 \times 10^7$ M⁻¹ s⁻¹ sur les sites des sommets ($N = 6$) et $k' = 127$ M⁻¹ s⁻¹ sur les autres sites. La valeur de la concentration cristalline c_n est calculée à partir du diamètre final $d_f = 1950$ nm observé par AFM (en insert).

Le Tableau 3 présente les résultats de la valeur simulée ajustée sur plusieurs signaux. Malgré la variété des conditions expérimentales et l'incertitude sur les valeurs de cinétique et de diamètre mesurées, la valeur ajustée de la constante de vitesse d'accrétion des molécules sur les facettes et les arêtes k' est en assez bon accord pour tous les échantillons. La moyenne est : $k' = (100 \pm 40)$ M⁻¹ s⁻¹.

Tableau 3 : Valeurs ajustées de la constante de vitesse k' pour différents signaux cinétiques expérimentaux et diamètres finaux correspondants d_f (parcours optique $l = 1$ mm).

c_0 (M)	$c_0 - c_{sat}$ (M)	l (mm)	d_f (nm) ± 10%	$V_{cristal}$ (10 ⁹ nm ³)	n_s (10 ¹⁰ moléc./cristal) ± 30%	c_n (10 ⁻¹¹ M) ± 30%	k' (M ⁻¹ s ⁻¹) ± 30%
5,5	2,8	1	2210	5,6	7,1	3,9	34
5,5	2,8	1	2700	10	13	2,2	111
5,3	2,6	1	1950	3,9	4,9	5,3	127
4,9	2,2	1	2100	4,8	6,1	3,6	48
4,9	2,2	1	2900	13	16	1,4	192

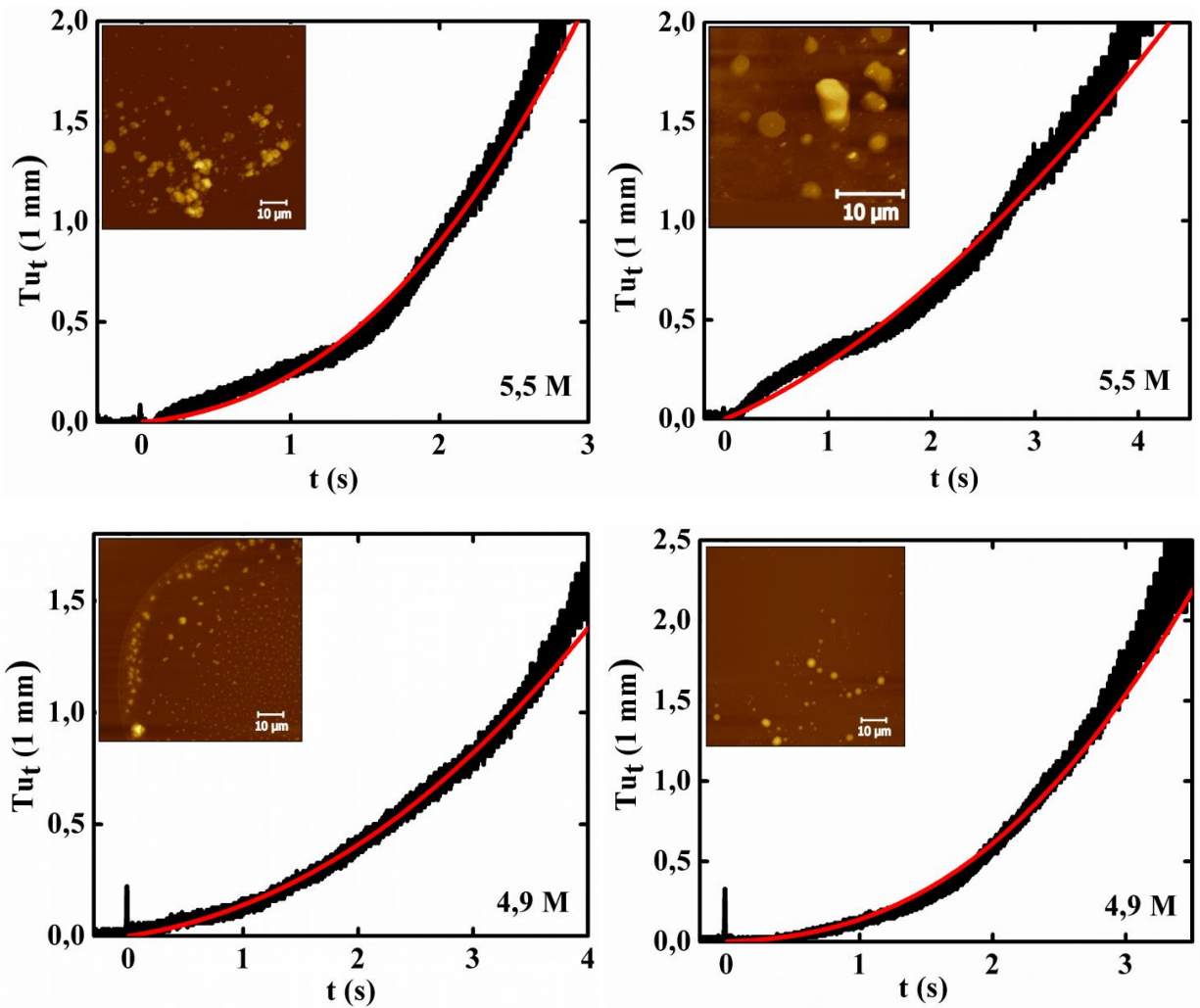


Figure 31 : Ajustement de l'évolution temporelle de Tu_t , d'après la fonction intégrée par ordinateur de l'équation (14) avec le signal cinétique expérimental ($l = 1$ mm) pour $c_0 = 5,5$ et $4,9$ M. La valeur de la concentration cristalline c_n est calculée à partir du diamètre final d_f observé par AFM (en insert).

Le résultat principal de la simulation montre que la courbe expérimentale et ses deux composantes, avec une croissance linéaire puis une accélération, peuvent être reproduites en supposant un double mécanisme d'accrétion avec une constante de vitesse sur chaque sommet presque 10^5 fois plus importante que la constante de vitesse sur les sites de surface. Mais le nombre de sites sur les facettes et les arêtes augmente rapidement avec le diamètre, expliquant ainsi que la vitesse d'accrétion du cristal devient prédominante. Il s'agit donc d'une croissance très anisotrope. Remarquons que dans nos conditions, la solution sursaturée ne contient que KNO_3 et que la croissance n'est pas influencée par une quelconque adsorption de solutés à la surface qui pourraient gouverner les directions de croissance. L'anisotropie que nous avons observée et quantifiée pour la première fois est donc due essentiellement à l'orientation des molécules dans la structure orthorhombique du cristal.

Il est intéressant de comparer nos résultats dans des solutions hautement sursaturées avec la structure de grands cristaux uniques de KNO_3 obtenue par la méthode de croissance sur un germe unique à une concentration sursaturée faible et stationnaire.³¹ Dans les deux études, la croissance commence par la construction de pyramides avec des faces (111) sur une base (100), spécifiques de la structure orthorhombique (Figure 26c et calcul dans l'Annexe 2). La cinétique de la croissance sur le germe unique a été observée pendant des heures et les épaissements de diverses faces ont été évalués au-delà de $200 \mu\text{m}$.^{30,31} Mais dans notre cas les noyaux sont libres dans la solution et deux pyramides se forment sur chaque côté de la base. Par ailleurs, la présente étude en cinétique homogène se concentre sur une période précoce de la croissance qui s'arrête à environ 5 s ($d_f \leq 2 \mu\text{m}$). Elle a fait apparaître une constante de vitesse précoce attribuée à l'accrétion sur les sommets, donnant d'abord une vitesse constante avant une vitesse accélérée augmentant avec la concentration des sites superficiels, et attribuée à l'accrétion sur les faces.

CHAPITRE IV : CONCLUSION ET PERSPECTIVES*

Durant mon travail sur les stades très précoces de la cristallisation, je me suis familiarisée tout d'abord avec la manipulation de solutions sursaturées métastables qui exigent une grande pureté et une rapidité des tâches pour éviter toute cristallisation éventuelle indésirable. Puis, j'ai mis au point un système de détection optique, synchronisé avec l'impulsion laser, permettant d'effectuer l'acquisition de la variation de la turbidité en fonction du temps. L'avantage essentiel de notre méthode est que la croissance se déroule indépendamment de la nucléation extrêmement rapide et intense qui est provoquée par l'impulsion, et qu'elle est indépendante aussi de la nucléation spontanée qui est beaucoup plus lente.

L'étude de 2012 avait obtenu le début de la croissance totale des petits cristaux de KNO_3 .³³ Les auteurs avaient observé que dans ce domaine initial, la variation de la turbidité était proportionnelle au temps. J'ai d'abord montré comment dans chaque condition cette vitesse constante était liée d'une manière univoque au diamètre final des cristaux, et que leur forme est bipyramidale avec des facettes équilatérales à 60° . De plus, les cristaux peuvent se grouper sur les lamelles microscopiques en suprastructures à symétrie hexagonale.

En diminuant le parcours optique des cellules, j'ai pu obtenir une grande partie de la courbe de croissance (38 %) et constater que la courbe ne continue pas linéairement. En effet, elle s'accélère par rapport à la pente constante de l'origine. Dans des conditions de solutions hautement sursaturées, l'onde de choc provoquée par l'impulsion laser induit un grand nombre de noyaux surcritiques. Parce qu'ils recueillent chacun une petite partie des molécules environnantes et ne croissent jamais assez pour précipiter, l'augmentation de leur turbidité obéit à une cinétique homogène. Une analyse détaillée de ces signaux cinétiques et la mesure de la taille finale cristalline correspondante pour différents parcours optiques, volumes d'échantillons ou indices de sursaturation, a permis de proposer une interprétation de cette dynamique de croissance en examinant et en comparant divers modèles de cinétique homogène. Nous avons conclu à une croissance anisotrope avec une constante de vitesse d'accrétion des molécules beaucoup plus élevée aux sommets des cristaux que sur les autres sites d'arêtes et de facettes. Les constantes de vitesse pour les deux types de sites ont été déterminées pour la première fois. La constante de vitesse d'accrétion par site sur les sommets est de cinq ordre de grandeurs plus grande que sur les sites de surface, ce qui indique une très grande anisotropie de croissance. Ceci peut expliquer que dans des conditions de faible concentration de germes (faible sursaturation) les cristaux peuvent continuer à croître jusqu'à la forme caractéristique d'aiguilles de KNO_3 .

Nous avons pu étudier la cinétique de croissance anisotrope de KNO_3 . Il serait intéressant d'étendre la méthode du choc par impulsion laser à des solutions très sursaturées d'autres molécules de structure cristallographique différente. Nous pourrions en particulier comparer les

résultats obtenus sur KNO_3 , où la croissance est anisotrope, avec des systèmes de cristallisation, par exemple cubiques, où la vitesse serait *a priori* isotrope. On pourrait aussi essayer de cristalliser par la même méthode des solutions sursaturées de molécules qui avaient été étudiées par NPLIN seulement pour la structure finale des cristaux et non leur cinétique de croissance. Les protéines connues pour donner des solutions métastables, ou certains liquides ioniques connus pour exister à l'état surfondu seraient aussi d'autres candidats possibles intéressants.

Les mesures optiques de turbidité en fonction du temps nous ont permis de comprendre à quelle vitesse les molécules s'agrégeaient sur la surface et les sommets des noyaux critiques. Mais, il serait également important d'observer la structure des cristaux depuis le début de leur croissance. Pour cela, la même expérience de cristallisation par choc rapide pourrait être installée face à une ligne du synchrotron SOLEIL qui analyserait en fonction du temps la structure par spectroscopie de rayons X aux petits angles. Mais le sel KNO_3 , de poids moléculaire trop faible, ne convient pas. Nous pourrions alors étudier le sel $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pour lequel nos expériences préliminaires de choc sur des solutions sursaturées ont été prometteuses. Il serait aussi intéressant de réaliser un système mécanique pouvant produire un choc très court, commandé à distance, pour déclencher la cristallisation, en remplacement de l'impulsion d'un laser, très encombrant, surtout pour l'installer au synchrotron SOLEIL.

* Al Gharib, Sarah ; El Omar, Abdel Karim; Naja, Adnan ; Deniset-Besseau, Ariane ; Denisov, Sergey ; Pernot, Pascal ; Mostafavi, Mehran ; Belloni, Jacqueline. Anisotropic Time-Resolved Dynamics of Crystal Growth. Single Laser Pulse Induced Nucleation. *J. Cryst. Growth*. Article en préparation.

RÉFÉRENCES

- 1 Chernov, A. A.; Ed. *Modern crystallography: Crystal growth*, Springer: Berlin, **1984**, Vol. III.
- 2 Belloni, J.; Spasojević-de Biré, A.; Sorgues, S.; Mostafavi, M.; Scoufflaire, P.; Ghermani, N.E.; Nucléation/croissance des cristaux déclenchée par impulsion laser. *L'Act. Chim.*, **2014**, 387-389.
- 3 Sauter, C.; Giegé, R.; La cristallogenèse des macromolécules biologiques. *Regard sur la biochimie*, **2001**, 21-31.
- 4 Furukawa, Y.; Fascination of Snow Crystals : How is their beautiful patterns created? (www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/english/aletter.html). *Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University*.
- 5 Libbrecht, K.G.; The physics of snow crystals. *Rep. Prog. Phys.*, **2005**, 68, 855.
- 6 Zeldovich, Y.B.; On the theory of new phase formation: cavitation. *Acta Physicochem., USSR*, **1943**, 18, 1.
- 7 Belloni, J.; Pernot, P.; Role of nuclearity-dependent properties of small clusters in the nucleation process and thermal hysteresis at the phase transition. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 7299-7302.
- 8 Belloni, J.; Mostafavi, M.; Les agrégats, précurseurs des nanoparticules. *L'Act. Chim.*, **2011**, 348, 13-20.
- 9 Alexander, A.J.; Camp, P.J.; Non-photochemical laser-induced nucleation. *J. Chem. Phys.*, **2019**, 150, 040901.
- 10 Young, S.W.; Mechanical stimulus to crystallization in super-cooled liquids. *J. Am. Chem. Soc.*; **1911**, 33, 148-162.
- 11 Hammadi, Z.; Veessler, S.; New approaches on crystallization under electric fields. *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **2009**, 101, 38-44.
- 12 Dubinov, A. E.; Kozhayeva, J.P.; L'vov, I.L.; Sadovoy, S.A.; Selemir, V.D.; Vyalykh, D. V.; Rapid crystallization of natural sugars in bee's honey under the influence of nanosecond microdischarges. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 15, 4975-4978.
- 13 De Castro, M.D.L.; Priego-Capote, F.; Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrasonics Sonochem.*, **2007**, 14, 717-724.
- 14 Garetz, B.A.; Aber, J.E.; Goddard, N.L.; Young, R.G.; Myerson, A.S.; Nonphotochemical, polarization-dependent, laser-induced nucleation in supersaturated aqueous urea solutions. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3475.
- 15 Sugiyama, T.; Yuyama, K.I.; Masuhara, H.; *Acc. Chem. Res.*, 45, **1946** (2012).
- 16 Kam, Z.; Shore, H.B.; Feher, G.; On the crystallization of proteins. *J. Mol. Bio.*, **1978**, 123, 539-555.
- 17 Georgalis, Y.; Zouni, A.; Eberstein, W.; Saenger, W.; Formation dynamics of protein precrystallization fractal clusters. *J. Cryst. Growth*, **1993**, 126, 245-260.
- 18 Durbin, S.D.; Feher, G.; Protein crystallization. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1996**, 47, 171-204.
- 19 Ducruix, A.; Guilloteau, J.P.; Riès-Kautt, M.; Tardieu, A.; Protein interactions as seen by solution X-ray scattering prior to crystallogenesis. *J. Cryst. Growth*, **1996**, 168, 28-39.

- 20 Bonneté, F.; Malfois, M.; Finet, S.; Tardieu, A.; Lafont, S.; Veessler, S.; Different tools to study interaction potentials in γ -crystallin solutions: relevance to crystal growth. *Acta Cryst. Section D: Biological Crystallography*, **1997**, *53*, 438-447.
- 21 Zaccaro, J.; Matic, J.; Myerson, A.S.; Garetz, B.A.; Nonphotochemical, laser-induced nucleation of supersaturated aqueous glycine produces unexpected γ -polymorph. *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 5-8.
- 22 Masuhara, H.; Sugiyama, T.; Rungsimanon, T.; Yuyama, K.I.; Miura, A.; Tu, J.-R.; Laser-trapping assembling dynamics of molecules and proteins at surface and interface. *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 869-883.
- 23 Yoshikawa, H.Y.; Murai, R.; Adachi, H.; Sugiyama, S.; Maruyama, M.; Takahashi, Y.; Takano, K.; Matsumura, H.; Inoue, T.; Murakami, S.; Laser ablation for protein crystal nucleation and seeding. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 2147-2158.
- 24 Alexander, A.J.; Camp, P.J.; Single pulse, single crystal laser-induced nucleation of potassium chloride. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *9*, 958-963.
- 25 Ikni, A.; Clair, B. S.; Philippe, V., S.; Gillet, J. M.; El Hassan, N.; Dumas, F.; Spasojevic-de Biré, A. Experimental demonstration of the carbamazepine crystallization from Non-Photochemical LASER-Induced Nucleation in acetonitrile and methanol. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 3286-3299.
- 26 Quigley, D.; Rodger, P.M.; Free energy and structure of calcium carbonate nanoparticles during early stages of crystallization. *Am. Inst. Phys.*, **2008**, *128*, 221101.
- 27 Niu, H.; Piaggi, P.M.; Invernizzi, M.; Parrinello, M.; Molecular dynamics simulations of liquid silica crystallization. *Proc. Nat. Ac. Sci.*, **2018**, *115*, 5348-5352.
- 28 Leroudier, J.; Zaccaro, J.; Ildefonso, M.; Veessler, S.; Baruchel, J.; Ibanez, A.; Nucleation control and rapid growth of KDP crystals in stationary conditions. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 2592-2598.
- 29 Manomenova, V.; Rudneva, E.; Baskakova, S.; Voloshin, A.; Growth of KDP: Fe³⁺ Crystals from Oversaturated Aqueous Solutions. *Crystals*, **2019**, *9*, 646.
- 30 Rolfs, J.; Lacmann, R.; Kipp, S.; Crystallization of potassium nitrate (KNO₃) in aqueous solution I. Growth kinetics of the pure system. *J. Cryst. Growth*, **1997**, *171*, 174-182.
- 31 Kipp, S.; Kämmer, S.; Lacmann, R.; Rolfs, J.; Tanneberger, U.; Beckmann, W.; Imaging crystal growth features using scanning force microscopy (SFM). *Cryst. Res. Technol.*, **1994**, *29*, 1005-1011.
- 32 Fleury, B.; Neouze, M.A.; Guigner, J.M.; Menguy, N.; Spalla, O.; Gacoin, T.; Carriere, D.; Amorphous to crystal conversion as a mechanism governing the structure of luminescent YVO₄: Eu nanoparticles. *ACS nano*, **2014**, *8*, 2602-2608.
- 33 Jacob, J.A.; Sorgues, S.; Dazzi, A.; Mostafavi, M.; Belloni, J.; Homogeneous nucleation-growth dynamics induced by single laser pulse in supersaturated solutions. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 5980-5985.
- 34 American Mineralogist Crystal Structure Database (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php?mineral=Niter>).

ANNEXES

ANNEXE 1

COEFFICIENT DE TURBIDITÉ

Il est remarquable que le coefficient de turbidité par molécule incluse dans les cristaux γ_{Tu} est indépendant de la taille du cristal. En effet, si l'on compare les deux cinétiques de la Figure 17 obtenues avec des énergies déposées très différentes qui correspondent à des tailles finales de cristaux très différentes, et en prenant $\gamma_{Tu} = 30 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (calculé en 2012), on trouve que le rapport $\Delta Tu/\Delta t$ dans les expériences présentes devrait être égal à $0,66 \text{ s}^{-1}$, alors que la valeur mesurée est $\Delta Tu/\Delta t = 0,7 \text{ s}^{-1}$. Cela confirme que γ_{Tu} est indépendant de la taille.

Cependant, si l'on tient compte que le nombre de molécules par cristal n_t varie comme le cube du diamètre d_t :

$$n_t = \pi \times d_t^3 \times N_A \times \rho / 6 M_w \quad (12)$$

on peut décomposer n_t en :

$$n_t = n_t^{2/3} \times n_t^{1/3} = \alpha \times d_t^2 \times d_t$$

L'expression de la turbidité devient donc :

$$Tu_t = \gamma_{Tu} \times l \times c_n \times n_t$$

$$Tu_t = (\gamma_{Tu} \times \alpha \times d_t^2) \times l \times c_n \times d_t$$

avec :

$$\Gamma = \gamma_{Tu} \times \alpha \times d_t^2$$

et Γ représente alors le coefficient de turbidité par cristal de diamètre d_t . On voit que Γ varie comme le carré du diamètre d_t^2 . Par conséquent, contrairement au coefficient de turbidité par molécule γ_{Tu} qui est constant, le coefficient de turbidité par cristal Γ augmente très rapidement en fonction du diamètre.

ANNEXE 2

DIFFÉRENTIELLES COMPLÈTES POUR LA CROISSANCE

Notations et hypothèses :

c_0 = Concentration sursaturée initiale de molécules isolées M_1 dans la solution.

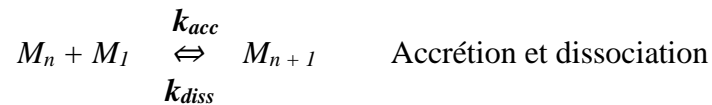
c_t = Concentration sursaturée de molécules isolées M_1 dans la solution, décroît avec la croissance.

c_{sat} = Concentration des molécules à saturation (= solubilité).

n_t = Nombre de molécules dans un cristal.

c_n = Concentration des noyaux puis cristallites M_n , supposée constante tout au long de la croissance (calculée d'après la variation linéaire initiale).

k_{acc} et k_{diss} = Constantes de vitesse d'accrétion ou de dissociation.



avec $k_{diss} = k_{acc} \times c_{sat}$

Si l'on considère le noyau en croissance comme une seule cible (quel que soit le site) :

$$- d[M_1] / dt = d(n_t \times c_n) / dt = c_n \times d(n_t) / dt = k_{acc} \times c_t \times c_n = k_{acc} [c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)] \times c_n$$

Après simplification par c_n :

$$d(n_t) / dt = k_{acc} [c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)]$$

Au départ, $(n_t \times c_n)$ est négligeable devant $(c_0 - c_{sat})$ (au plus quelques %). C'est pourquoi, si k_{acc} est également constant, quelle que soit la taille grandissante des cristaux, on obtient une variation proportionnelle de n_t , en fonction de t tant que $c_t \approx c_0$:

$$n_t = k_{acc} \times [c_0 - c_{sat}] \times t$$

À taille croissante des cristaux, k_{acc} ne peut être constant que si le nombre de sites de fixation par cristal est indépendant de la taille (pour un cristal orthorhombique bipyramidal observé expérimentalement, ce sont les $N = 6$ sommets).

$$k_{acc} = N \times k$$

avec k : Constante de vitesse d'accrétion par sommet.

Donc à temps court :

$$Tu_t = \gamma_{Tut} \times l \times c_n \times n_t = \gamma_{Tut} \times l \times c_n \times 6 k \times [c_0 - c_{sat}] \times t$$

avec

Tu_t = Turbidité à t

γ_{Tut} = Coefficient de turbidité en $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$

l = Parcours optique

Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse, et un nombre fixe de sites

Mais les deux conditions ci-dessus ne seront plus valables lorsque c_t se rapproche de c_{sat} : $(n_t \times c_n)$ est de moins en moins négligeable avec la croissance, et on doit en tenir compte pour la variation de la concentration résiduelle c_t de M_l .

$$d(n_t)/dt = N \times k \times [c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)]$$

$$d(n_t)/N \times k \times [c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)] = dt$$

Après intégration :

$$Tu_t = \gamma_{Tu} \times l \times (n_t \times c_n) = \gamma_{Tu} \times l \times (c_0 - c_{sat}) \times (1 - \exp(-N \times c_n \times k \times t))$$

La fonction est exponentielle et la variation est proportionnelle à l'origine. Mais les courbes expérimentales sont accélérées dans la seconde partie. Donc le modèle 1 ne convient pas.

Modèle d'accrétion isotrope avec une seule constante de vitesse et un nombre croissant des sites

Cependant la vitesse d'appauvrissement de M_l dans la solution (ou de croissance de n_t) varie comme le produit d'une constante de vitesse par le nombre de sites, et à taille croissante les sites sur les arêtes et les faces deviennent de plus en plus nombreux. Donc, même si la Constante de vitesse d'accrétion par ces sites était plus faible que k , les vitesses cumulées sur l'ensemble de ces sites, négligeables à petite taille, peuvent devenir comparables puis supérieures à celle sur les sommets.

$$dT_u/dt = \gamma_{Tu} \times l \times N_t' \times k' \times c_n \times [c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)]$$

Calcul du nombre de ces sites superficiels par cristal N_t' :

Les cristaux sont supposés bipyramidaux (comme on le voit pour beaucoup sur les images MET en fin de croissance), de diamètre d_t (côté $d_t / \sqrt{2}$) et ils contiennent n_t molécules cubiques de côté a :

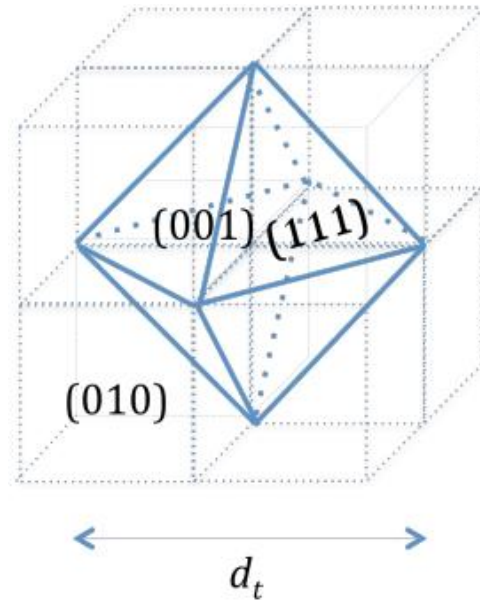


Figure 32 : Cristal bipyramidal de KNO_3 avec la facette (111).

Volume total de la bipyramide : $V = 2 (1/3 \times d_t / 2 \times d_t^2 / 2) = 1/6 \times d_t^3$

Volume de la molécule : $v = a^3$

$n_t = V / v = 1/6 \times (d_t / a)^3$

$d_t / a = (6 n_t)^{1/3}$

Surface totale (111) de la bipyramide : $S = 8 \times 1/2 (2\sqrt{3}/8) \times d_t \times d_t / 2\sqrt{2} = 2\sqrt{3} \times d_t^2$

Surface (101) d'une molécule cubique : $s = 2\sqrt{2} \times a^2$

Nombre de molécules en surface par cristal : $N_t' = S / s = 2\sqrt{3}/2\sqrt{2} \times (d_t/a)^2 = 2\sqrt{3}/2\sqrt{2} \times (6 n_t)^{2/3}$

$N_t' = 4,04 \times (n_t)^{2/3}$

$$dT_{ut}/dt = \gamma_{Tut} \times l \times c_n \times 4,04 \times (n_t)^{2/3} \times k' \times [c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)]$$

La forme du cristal supposée n'influe que sur le coefficient devant $(n_t)^{2/3}$. Pour une sphère, il serait de 4. Pour un même ajustement, cette variation du coefficient changerait k' , mais moins que les incertitudes.

La dérivée à $t = 0$ est nulle ($n_t = 0$). Le modèle 2 ne convient donc pas non plus pour ajuster des courbes expérimentales qui sont toutes proportionnelles au temps à l'origine (tangente dT_{ut}/dt non nulle).

Modèle d'accrétion anisotrope avec deux constantes de vitesse d'accrétion

Il faut tenir compte à la fois de la croissance proportionnelle à l'origine et de la vitesse accélérée dans la deuxième composante :

$$dT_{u}/dt = \gamma_{T_{ut}} \times l \times c_n \times (6 \times k + 4,04 \times (n_t)^{2/3} \times k') \times [c_0 - c_{sat} - (n_t \times c_n)]$$

Titre : Dynamique de nucléation/croissance avec et sans réaction chimique

Mots clés : nucléation, Turkevich, nanoparticules, cristallisation

Résumé : Dans la première partie, l'étude concerne les étapes élémentaires de la dynamique de nucléation dans le processus de réduction des ions métalliques, en particulier le double rôle du citrate de sodium en tant que réducteur et stabilisant dans la synthèse des nanoparticules d'argent à chaud par la méthode de Turkevich. Pour cela, nous avons utilisé les techniques de radiolyse gamma et pulsée afin de découvrir l'étape critique de la formation initiale des atomes d'argent qui nécessite un potentiel de réduction de l'agent réducteur (le citrate) inférieur à celui du couple Ag^+/Ag^0 fortement négatif. Le rendement radiolytique et le spectre transitoire du radical oxydé du citrate $Cit(-H)^\bullet$ (par capture de OH^\bullet) ont été établis. Les solutions contenant à la fois des ions d'argent et du citrate sont stables, même contenant déjà des particules d'argent. La réduction de Ag^+ libre ou de Ag_n^+ n'est donc pas due au premier transfert électronique du citrate et le citrate lui-même est un réducteur faible ($(E^\circ Cit(-H)^\bullet/Cit) > 0,4 V_{ENH}$). Mais elle est due aux espèces radiolytiques très réductrices telles que les électrons hydratés et les atomes H^\bullet . Ag_2^+ est ensuite réduit par le deuxième transfert électronique du citrate, c'est-à-dire par le radical $Cit(-H)^\bullet$ en $CO_2 + DCA$. Le potentiel de réduction de $Cit(-H)^\bullet$ est donc calibré en $E^\circ(Ag^+/Ag^0) = -1,8 V_{ENH} < E^\circ((CO_2+DCA)/Cit(-H)^\bullet) < E^\circ(Ag_2^+/Ag_2) = -1,2 V_{ENH}$. Nous concluons que le mécanisme de la synthèse de Turkevich est initié par la réduction partielle à chaud de Ag^+ en miroir d'argent sur la paroi, suivie de la réduction par le radical $Cit(-H)^\bullet$ ainsi formé après diffusion dans le cœur de la solution.

Dans la deuxième partie, la nucléation et la croissance des cristaux sont induites par un choc d'impulsion laser unique très puissante dans des solutions sursaturées de nitrate de potassium. La cinétique de la turbidité résultant de la diffraction de la lumière par la croissance des cristaux est observée par spectroscopie optique résolue en temps.

L'étude se focalise d'abord sur la partie initiale de la croissance avec un parcours optique de 1 cm, mais elle est limitée par le système de détection à seulement 3,5% de la croissance totale. Dans ce domaine et pour toutes les concentrations de sursaturation étudiées ($s = 1,6$ à $2,05$), l'augmentation de la turbidité est proportionnelle au temps. Ce processus d'ordre zéro implique que non seulement la vitesse d'accrétion est constante, mais que la concentration des cristaux en croissance issus des noyaux reste également constante. Cette concentration peut être déterminée à partir de la taille finale du cristal, mesurée par microscopie. En outre, le nombre de sites d'accrétion par cristal doit être constant et ils sont identifiés comme les sommets. En revanche, les cinétiques détectées avec des parcours optiques plus courts permettent d'observer des parties plus étendues de la croissance totale (jusqu'à 38 % avec un parcours optique de 1mm). Après la partie linéaire, l'augmentation de la turbidité est maintenant nettement accélérée, comme si les sites des arêtes et des facettes, dont le nombre augmente rapidement avec la taille du cristal, fixaient également les molécules. L'analyse complète de la cinétique indique une croissance anisotrope des cristaux avec une constante de vitesse d'accrétion sur les sites des bords et des facettes 10^5 fois plus petite que sur les sommets. Cependant, cette contribution devient prédominante lorsque les cristaux se développent à une taille plus grande. La croissance anisotrope expliquerait en particulier la forme aciculaire naturelle des grands cristaux de nitrate de potassium.

Title : Nucleation/growth dynamics with and without chemical reaction

Keywords : nucleation, Turkevich, nanoparticles, crystallization

Abstract : In the first part, the study addresses the elementary steps of the nucleation dynamics in the processes of metal ion reduction, in particular the double role of the sodium citrate as the reducing species and the stabilizer also played in the Turkevich method of nanoparticles hot synthesis. For that purpose, we used the techniques of the gamma and pulse radiolysis in order to find out the initiating step of the silver atom formation requiring a reduction potential of the reducing agent (citrate), lower than the strongly negative one of the couple Ag^+/Ag^0 . The radiolytic yield and the transient spectrum of the citrate oxidized radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ (from the OH^\bullet scavenging) have been established. The silver ion-citrate solutions, even containing already nanoparticles are stable. From the yields values and kinetics obtained under irradiation, the free Ag^+ or Ag_n^+ reduction is thus not due to the first electronic transfer from the citrate and citrate itself is a weak reducing species ($E^\circ\text{Cit}(-\text{H})^\bullet/\text{Cit} > 0.4 V_{\text{NHE}}$), but to the strongly reducing radiolytic species hydrated electron and H^\bullet atoms. Then Ag_2^+ is reduced by the second electron transfer, i.e. from the radical $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ to CO_2+DCA . The reduction potential of $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ is thus calibrated as $E^\circ\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = -1.8 V_{\text{NHE}} < E^\circ(\text{CO}_2+\text{DCA})/\text{Cit}(-\text{H})^\bullet < E^\circ(\text{Ag}_2^+/\text{Ag}_2) = -1.2 V_{\text{NHE}}$. We conclude that the corresponding reactions in the Turkevich synthesis mechanism is initiated by the partial reduction of Ag^+ as a silver mirror on the walls, followed by the diffusion of the $\text{Cit}(-\text{H})^\bullet$ radical so formed to the solution and the reduction in the bulk. In the second part, Nucleation and growth of crystallites are induced by the shockwave of a single laser nanosecond pulse in highly supersaturated solutions of potassium nitrate.

The kinetics of the turbidity resulting from the light diffraction by the growing crystals is observed by time-resolved optical spectroscopy. With an optical path of 1 cm, we first focus on the initial part of the increase but it is limited by the detection system to only 3;5% of the total growth. Remarkably, in this domain and for all supersaturation concentrations studied ($s = 1.6$ to 2.05) the turbidity increase is proportional to time. This zero order process with a constant accretion rate constant implies that not only the solution concentration decay is negligible, but that the nuclei and growing crystals concentration also remain constant. This concentration may be determined from the final crystal size, measured at the end of the growth by microscopy. Moreover, the number of accretion sites per crystal should be constant and they are identified as the apexes. In contrast, the kinetics detected with shorter optical paths enable us to observe larger parts of the total growth (up to 38% with 1 mm of optical path). After the linear part, the turbidity increase is now markedly accelerated, as if the edges and facets sites, the number of which increases rapidly with the crystal size, were also fixing the molecules. The complete analysis of the kinetics concludes to an anisotropic growth of the crystals with an accretion rate constant on these edges and facets sites much lower than on the apexes. However, this contribution becomes predominant when the crystals develop to a larger size. The anisotropic growth would explain in particular the natural acicular shape of large potassium nitrate crystals.